



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

ROBSON DE FRANÇA SILVA

Inserção simultânea de cátions de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  na estrutura cristalina do ZnO e seu impacto nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotocatalíticas

Cabo de Santo Agostinho - PE

2023

ROBSON DE FRANÇA SILVA

Inserção simultânea de cátions de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  na estrutura cristalina do ZnO e seu impacto nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotocatalíticas

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco para obtenção do título de mestre em Engenharia Física

Área de concentração: Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia

Coorientador: Luciano Costa Almeida

Cabo de Santo Agostinho – PE

2023

## FICHA CATALOGRÁFICA

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

---

- S586i Silva, Robson de França  
Inserção simultânea de cátions de Er<sup>3+</sup> e Cr<sup>3+</sup> na estrutura cristalina do ZnO e seu impacto nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotocatalíticas / Robson de França Silva. - 2023.  
76 f.
- Orientador: Ramon Raudel Pena Garcia.  
Coorientador: Luciano Costa Almeida.  
Inclui referências.
- Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo Agostinho, 2023.
1. ZnO. 2. Artêmia Salina.. 3. Fotocatálise. 4. Terra-raras. 5. Defeitos estruturais. I. Garcia, Ramon Raudel Pena, orient. II. Almeida, Luciano Costa, coorient. III. Título

ROBSON DE FRANÇA SILVA

Inserção simultânea de cátions de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  na estrutura cristalina do ZnO e seu impacto nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotocatalíticas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física

Aprovada em: 25 de agosto de 2023

Banca Examinadora

---

Orientador

---

Coorientador

---

Examinador externo

---

Examinador interno

---

## **DEDICATÓRIA**

Há muitas pessoas as quais gostaria de dedicar esse trabalho, em especial dedico esse trabalho a minha mãe, Maria do Carmo de França Silva, que sempre foi e sempre será a maior incentivadora de todos os meus sonhos, aos meus poucos, mas sinceros amigos, em especial a minha prima, irmã e melhor amiga, Ariane Amarali, pelo suporte à cada surto emocional durante toda minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela dádiva da vida e pela saúde para superar mais esse obstáculo. A minha família pela compreensão. Ao Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia, meu antigo orientador, agora um amigo que levarei para vida, com quem tive a satisfação de aprender muito e torna-me um verdadeiro pesquisador.

Agradeço à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Francisca Pereira Araújo e ao Prof. Dr. Adriano Santana Soares por todo suporte prestado durante minha passagem pela UFPI -Universidade Federal do Piauí no LIMAV- Laboratório de Interdisciplinar de Materiais Avançado, e a toda equipe da UFPI que de alguma forma, diretamente e indiretamente me ajudaram para a realização deste trabalho de mestrado.

Por último, mas não menos importante gostaria de agradecer a todos aqueles que estiveram comigo durante mais essa jornada de aprendizagem, que atuaram comigo de forma direta ou indireta

## RESUMO

O crescimento desenfreado da população e o aumento exponencial das atividades industriais e do agronegócio promoveram a exploração demasiada dos recursos naturais resultando em danos irreparáveis ao meio ambiente. Um exemplo disso é a disponibilidade de água potável, pesquisas apontam que nos próximos 30 anos grande parte da população não terá acesso a água potável. Essa situação é decorrente ao descarte indevido de efluente em rios, lagos e córregos. Uma solução para tratamento eficiente de água são os AOPs ( Processos Oxidativos Avançados), nesses processos os poluentes são quebrados pela interação de radicais oxigenados com as moléculas da cadeia carbônica dos contaminante, dentre os AOPs destaca-se a fotocatalise heterogênea, no qual o catalisador está em fase distinta da solução. O Óxido de Zinco (ZnO) é um catalisador que vem despertando interesse dos cientistas pelas suas propriedades de estabilidade física e química, baixo custo, facilidade de obtenção e alta atividade fotocatalítica, por outro lado, a rápida recombinação de par elétron-buraco tornar o uso do ZnO limitante, para prolongar a recombinação do par os pesquisadores vêm estudando a dopagem do Óxido de Zinco e dois grupos se destacam, as terra-raras e os metais de transição. No presente trabalho, investigamos o efeito da inserção simultânea de cátions de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  na estrutura cristalina do ZnO e seu impacto nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotocatalíticas. O composto  $\text{ZnO}_{(1-x-y)}\text{Er}_x\text{Cr}_y$ , no qual  $[(x; y) = (0,00; 0,00), (2,00; 1,00), (2,00; 2,00), (2,00; 3,00) \text{ e } (2,00; 4,00)]$  foi obtido pelo método de coprecipitação. Os compostos foram caracterizados pelas técnicas de difração de Raio-X (DRX), espectroscopia Raman, fotoluminescência (FL), UV-Vis, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e adsorção e dessorção de gás de nitrogênio a 77K. Através do estudo estrutural notou-se que as concentrações de cátions dopantes promoveram variações nos parâmetros de rede, tamanho do cristalito e deformação da rede da estrutura hexagonal do ZnO. A partir do estudo por espectroscopia Raman e fotoluminescência foi comprovado que as vacâncias de oxigênio ( $V_o$ ,  $V_o^+$  e  $V_o^{++}$ ) provocaram desordem atômica na estrutura do ZnO. As amostras apresentaram diferentes morfologias à medida que a concentração de cátions de  $\text{Cr}^{3+}$  aumentaram; apresentando formatos semelhantes a placas, partículas hemiesferas irregulares e estruturas octaédricas ou semelhantes a pirâmides. No teste de fotocatalise usando o azul de metileno como contaminante modelo, as amostras codopadas com 3% e 4% de  $\text{Cr}^{3+}$  e 2% de  $\text{Er}^{3+}$  promoveram os maiores teores de degradação do corante, apresentando respectivamente 37,4% e 42,3%. Visando otimizar a fotocatalise foi adicionado peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), resultando no aumento do teor de degradação, respectivamente para 85% e 90,1%. Devido apresentar a maior capacidade de remoção de contaminante, foram realizados testes de inibidores com a amostra codopada com 4% de  $\text{Cr}^{3+}$  e 2% de  $\text{Er}^{3+}$ . Do estudo, foi sugerido que o radical  $\bullet\text{OH}$

aparece como o principal agente degradante do contaminante, sem provocar produtos intermediários tóxicos. Finalmente, todas as amostras foram submetidas ao teste de *Artêmia Salina* que garantiu que nenhum dos compostos codopados apresentara produtos intermediários tóxicos.

Palavras-Chaves: ZnO; terras-raras; defeitos estruturais; fotocatalise; Artêmia Salina.

## ABSTRACT

Unbridled population growth and the exponential increase in industrial and agribusiness activities have led to overexploitation of natural resources, resulting in irreparable damage to the environment. An example of this is the availability of drinking water. Research shows that in the next 30 years a large part of the population will not have access to drinking water. This situation is due to the improper disposal of effluent into rivers, lakes and streams. One solution for efficient water treatment is AOPs (Advanced Oxidative Processes). In these processes, pollutants are broken down by the interaction of oxygen radicals with the molecules of the contaminant's carbon chain. Among the AOPs, heterogeneous photocatalysis stands out, in which the catalyst is in a different phase of the solution. Zinc oxide (ZnO) is a catalyst that has aroused the interest of scientists due to its physical and chemical stability, low cost, ease of obtaining and high photocatalytic activity. On the other hand, the rapid recombination of electron-hole pairs makes the use of ZnO limiting. In order to prolong the recombination of the pair, researchers have been studying the doping of zinc oxide and two groups have emerged: rare earths and transition metals. In the present work, we investigated the effect of simultaneous insertion of  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  cations in the crystal structure of ZnO and its impact on structural, morphological, optical and photocatalytic properties. The compound  $\text{ZnO}(1-x-y)\text{Er}_x\text{Cr}_y$ , in which  $[(x; y) = (0.00; 0.00), (2.00; 1.00), (2.00; 2.00), (2.00; 3.00) \text{ and } (2.00; 4.00)]$  was obtained by the co-precipitation method. The compounds were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, photoluminescence (PL), UV-Vis, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Through the structural study it was noted that the concentrations of dopant cations promoted variations in the lattice parameters, crystallite size and lattice strain of the hexagonal structure of ZnO. From the study by Raman spectroscopy and photoluminescence it was proven that the oxygen vacancies ( $\text{V}_o$ ,  $\text{V}_o^+$  and  $\text{V}_o^{++}$ ) caused atomic disorder in the structure of ZnO. The samples showed different morphologies as the concentration of  $\text{Cr}^{3+}$  cations increased; presenting plate-like shapes, irregular hemispherical particles and octahedral or pyramid-like structures. In the photocatalysis test using methylene blue as a model contaminant, the samples co-doped with 3% and 4%  $\text{Cr}^{3+}$  and 2%  $\text{Er}^{3+}$  promoted the highest degradation rates of the dye, showing 37.4% and 42.3%, respectively. In order to optimize the photocatalysis, hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) was added, resulting in an

increase in the degradation content, respectively to 85% and 90.1%. Due to presenting the highest contaminant removal capacity, inhibitor tests were carried out with the sample codoped with 4% Cr<sup>+3</sup> and 2% Er<sup>+3</sup>. From the study, it was suggested that the -OH radical appears as the main degrading agent of the contaminant, without causing toxic intermediate products. Finally, all the samples were submitted to the Artemia Salina test which ensured that none of the codoped compounds had presented toxic intermediate products.

Keywords: ZnO; rare earths; structural defects; photocatalysis; Artemia Salin

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>1.1 Objetivo geral.....</b>	<b>13</b>
<b>1.2 Objetivo específico.....</b>	<b>14</b>
<b>2 ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Estrutura cristalina do óxido de zinco e defeito.....</b>	<b>15</b>
<b>2.2 Efeitos da inserção do érbio e do cromo na estrutura do óxido de zinco.....</b>	<b>17</b>
<b>2.3 Fotocatálise.....</b>	<b>20</b>
<b>2.4 Ecotoxicidade.....</b>	<b>24</b>
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>3.1 Matérias primas e procedimento experimental para a síntese do composto <math>ZnO(1-x-y)Er_xCr_y</math> (<math>0,00 \leq x \leq 0,02</math>) e (<math>0,00 \leq y \leq 0,04</math>).....</b>	<b>25</b>
3.1.2 Procedimento experimental para a sínteses dos compostos.....	25
<b>3.2 Técnicas de caracterização.....</b>	<b>27</b>
3.2.1 Difrátômetro de raio-X (DRX).....	27
3.2.2 A espectroscopia Raman.....	28
3.2.3 Espectroscopia por fotoluminescência.....	28
3.2.4 Espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa.....	28
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva.....	28
3.2.6 Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	29
3.2.7 Atividade fotocatalítica.....	29
3.2.8 Ecotoxicidade.....	31
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>33</b>
<b>4.1 Propriedades estruturais, morfologias, óticas e fotocatalíticas do composto <math>ZnO_{1-x-y}Er_xCr_y</math>, no qual, (<math>0,00 \leq x \leq 0,02</math>) e (<math>0,00 \leq y \leq 0,03</math>).....</b>	<b>33</b>
4.1.1 Estudo por DRX da adição dos cátions $Cr^{+3}$ e $Er^{+3}$ na estrutura cristalina do ZnO.....	33
4.1.2 Análise do espectro Raman em temperatura ambiente do composto $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$ ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,03$ ).....	36
4.1.3 Impacto da adição de $Cr^{+3}$ e $Er^{+3}$ na distribuição de defeitos estruturais do ZnO.....	38
4.1.4 Estudo da banda de energia do composto $ZnO_{1-x-y}Er_xCr_y$ , no qual, ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,03$ ) por refletância difusa.....	40
4.1.5 Influência da codopagem dos íons $Cr^{+3}$ e $Er^{+3}$ na morfologia do composto $ZnO_{1-x-y}Er_xCr_y$ .....	40

$y\text{Er}_x\text{Cr}_y$ , no qual, $(0,00 \leq x \leq 0,02)$ e $(0,00 \leq y \leq 0,03)$ .....	42
4.1.6 Avaliação por BET da mudança da área superficial da superfície das partículas e do tamanho de poros do composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Cr}_y\text{O}$ $(0,00 \leq x \leq 0,02)$ e $(0,0 \leq y \leq 0,03)$ .....	43
4.1.7 Resposta fotocatalítica do composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Cr}_y\text{O}$ $(0,00 \leq x \leq 0,02)$ e $(0,0 \leq y \leq 0,03)$ na presença do mb como contaminante.....	44
4.1.7 Avaliação da ecotoxicidade das soluções irradiadas na fotocatalise com o composto $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Cr}_y\text{O}$ $(0,00 \leq x \leq 0,02)$ e $(0,0 \leq y \leq 0,03)$ .....	47
<b>4.2 Propriedades estruturais, morfologias, óticas e fotocatalíticas do composto <math>\text{ZnO}_{0,96}\text{Er}_{0,02}\text{Cr}_{0,04}</math>.....</b>	<b>48</b>
4.2.1 Caracterização estrutural por DRX do composto $\text{Zn}_{0,96}\text{Er}_{0,02}\text{Cr}_{0,04}\text{O}$ .....	48
4.2.2 Estudo do espectro raman em temperatura ambiente do composto $\text{Zn}_{0,94}\text{Er}_{0,02}\text{Cr}_{0,04}\text{O}$ .....	50
4.2.3 Influência da dopagem de $\text{Cr}^{+3}$ e $\text{Er}^{+3}$ na distribuição de defeitos estruturais da amostra ZEC24.....	51
4.2.4 Avaliação da adição dos dopantes na banda de energia do composto $\text{Zn}_{0,94}\text{Er}_{0,02}\text{Cr}_{0,04}\text{O}$ por refletância difusa.....	53
4.2.5 Influência da inserção de íons de $\text{Er}^{+3}$ e $\text{Cr}^{+3}$ na morfologia das partículas da amostra ZEC24.....	54
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>60</b>
<b>5.1 Perspectivas futuras.....</b>	<b>60</b>
<b>REFERENCIAS</b>	

## 1 INTRODUÇÃO

Desde o princípio da história, o homem apresenta grande ambição por conquistar território e exploração dos recursos naturais para sua sobrevivência, no entanto tal exploração cresceu exponencialmente com o aumento populacional, assim como os números de indústrias e comércio por todo o mundo. O aumento produtivo de bens de consumo juntamente com uma política incorreta de descartes de resíduos gerados, tanto industriais como de atividade humana, resultaram na poluição dos recursos naturais a nível mundial, sendo a água o principal recurso afetado (HAKEEM; BHAT; QADRI, 2020). A principal consequência da poluição água é sua escassez, visto que em 2050 cerca de 65% da população mundial não acesso a água potável (AYUB et al., 2022). Os maiores vilões para o desperdício e poluição d'água são o agronegócio e a indústria, dentro do ramo industrial se destaca a indústria têxtil, os principais contaminantes desses ramos são: os pesticidas, corantes e branqueadores (GUPTA; TANDON; SHUKLA, 2019; SANAKOUSAR et al., 2022). Tais contaminantes possuem cadeias carbônicas complexas, que impossibilitam sua degradação natural no meio ambiente e não podem retiradas pelos processos convencionais de tratamento de água aplicadas nas indústrias (KABRA; CHAUDHARY; SAWHNEY, 2004).

Uma alternativa para solucionar esse problema são os Processos de Oxidação Avançados (OAPs), nesses processos ocorre a interação das cadeias carbônicas com radicais oxigenados que provem a quebra das cadeias carbônicas complexas em cadeias mais simples, resultando satisfatoriamente na recuperação da água (ARAÚJO et al., 2016; WANG; XU, 2012). Um dos exemplos de AOP's é a fotocatalise heterogênea, esse método apresenta diversas vantagens como: baixo custo; alta eficiência de remoção de contaminante e pode ser aplicada para diferentes contaminantes encontrado em águas poluídas (CHEN et al., 2020; KABRA; CHAUDHARY; SAWHNEY, 2004). Nessa técnica, emprega-se um semicondutor que quando absorve energia promovem saltos dos elétrons da camada de condução para camada de valência, gerando assim uma par elétron-buraco, esse par é responsável por formar os agentes oxigenados que iram desestabilizar as cadeias carbônicas complexas (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018; MORAIS et al., 2019; SERPONE; EMELINE, 2012).

Um dos semicondutores que vem se destacando nos estudos de purificação de água é o óxido de zinco (ZnO), devido as diversas característica desse semicondutor, como: ser atóxico, de baixo custo, banda de energia vasta e estabilidade química e física (ARAUJO et al., 2020a; LEMOS et al., 2022; MÁYNEZ-NAVARRO; SÁNCHEZ-SALAS, 2017;

MOOSAVI; BAHROLOLOOM; KAMJOU, 2021). Além disso, o ZnO pode apresentar diversas morfologias a depender dos parâmetros de sínteses, como: pH; temperatura; impurezas; precursores, dentre outros (AIT ABDELOUHAB et al., 2019; CHANG et al., 2020; FIEDOT et al., 2017; KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; PRABAKAR; MUTHUKUMARAN; RAJA, 2020; RINI et al., 2021). Por outro lado, a rápida recombinação do par elétron-buraco diminui a eficiência da capacidade fotocatalítica desse semicondutor (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018a; TRUONG et al., 2019a).

Visando aumentar a eficiência fotocatalítica do óxido de zinco, aumentando o tempo para ocorrer a recombinação do par elétrons-buraco, aplica-se a dopagem da estrutura hexagonal do ZnO, dentre os dopantes, se destaca os metais de transições, uma vez que esses elementos irão alterar a banda de energia criando níveis intermediários dentro da banda de energia e assim dificultando o retorno do elétrons da camada de condução para a camada de valência (AHMAD et al., 2020; DEVI et al., 2021; MUKTARIDHA et al., 2021). Um dos fatores que facilitam a dopagem é a semelhança dos raios iônicos, entre os metais de transição o  $\text{Cr}^{+3}$  apresenta raio iônico semelhante ao do  $\text{Zn}^{+2}$ , íon central do semicondutor ZnO, no qual o  $\text{Zn}^{+2}$  apresenta  $0,72\text{\AA}$  e o  $\text{Cr}^{+3}$  apresenta  $0,62\text{\AA}$  (TRUONG et al., 2019a).

Segundo Alkalas (2022) a inclusão do  $\text{Cr}^{+3}$  como dopante favoreceu a formação de vacância de oxigênio na estrutura do ZnO, esse defeito atua como retardante da recombinação do par elétron-buraco, promovendo assim um aumento da resposta fotocatalítica do composto. Já Truong (2019) demonstrou que a dopagem do ZnO com cátions de  $\text{Cr}^{+3}$ , promoveu mudanças na banda de energia, expandindo a energia de absorção do semicondutor, tal alteração promoveu um aumento da degradação do contaminante alaranjado de metila.

Outro grupo de elementos que vem despertando atenção dos pesquisadores, é o grupo das terras-raras. Essa classe de metais de transição, promove um nível intermediário próximo da banda de valência do semicondutor, além de promover um aumento de adsorção de contaminante na superfície do semicondutor, a junção dessas duas características da dopagem com terra-raras promove um aumento na resposta fotocatalítica do semicondutor, pois a primeira característica inibir a recombinação do par elétrons-buraco e a segunda aumenta a quantidade de contaminante com os agentes oxidantes gerado na fotocatalise (AHMAD, 2019; AHMAD et al., 2021; PASCARIU et al., 2019).

Mediante a isso, estudos apontam que dopagem com dois ou mais cátions na estrutura cristalina do ZnO simultaneamente demonstrou ser eficaz para as aplicações fotocatalíticas desse semicondutor (AHMAD, 2019; AHMAD et al., 2021). Nesse contexto, Akhtar et. al. (2020) constataram uma melhor resposta fotocatalítica em ZnO codopado com Gd e Nd em

solução de corante, devido à diminuição da recombinação de portadores de carga. De maneira semelhante, Costa-Silva et al (2022) também observaram que a codopagem de ZnO usando Ce e Ni resultou em um material com atividade fotocatalítica satisfatória.

## 1.1 Objetivo geral

Investigar o efeito da inserção simultânea de cátions de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  na estrutura cristalina do ZnO e seu impacto sobre as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotocatalíticas. Para isto, foi sintetizado pelo método de coprecipitação o composto  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Cr}_y\text{O}$ , no qual  $[(x; y) = (0,00; 0,00), (0,02; 0,01), (0,02; 0,02), (0,02; 0,03) \text{ e } (0,02; 0,04)]$ .

## 1.2 Objetivo específico

Sintetizar pelo método de co-precipitação o composto  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Cr}_y\text{O}$ , para  $(0,00 \leq x \leq 0,02)$  e  $(0,00 \leq y \leq 0,04)$ .

Avaliar a atividade fotocatalítica do composto  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Cr}_y\text{O}$ ,  $[(x; y) = ((0,00; 0,00), (0,02; 0,01), (0,02; 0,01), (0,02; 0,03) \text{ e } (0,02; 0,04)]$ , utilizando o azul de metileno como contaminante modelo;

Investigar as principais espécies envolvidas nas reações de degradação pelo teste de supressores;

Avaliar a ecotoxicidade das soluções irradiadas no teste de fotocatalise;

Realizar testes de reuso para o composto  $\text{Zn}_{0,96}\text{Er}_{0,02}\text{Cr}_{0,04}\text{O}$ .

O presente trabalho está dividido em V capítulos. O capítulo I apresenta a introdução, demonstrando de forma sucinta a importância do aprimoramento das características do ZnO visando sua aplicação em fotocatalise heterogênea. No capítulo II estão expostas de forma mais detalhada as generalidades do ZnO, assim como informações dos dopantes ( $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ ) e o método de síntese. O capítulo III expõe detalhe da metodologia adotada para obtenção dos compostos, assim como das técnicas utilizada para a caracterização morfológica, estruturais e ópticas das amostras estudadas, além de apresentar os métodos para determinação da atividade fotocatalítica e ecotoxicidade. Em seguida, o capítulo IV, apresenta os principais resultados obtidos a partir da inserção simultânea dos cátions  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  na estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. Por fim, o capítulo V expõe as conclusões e perspectiva futuras.

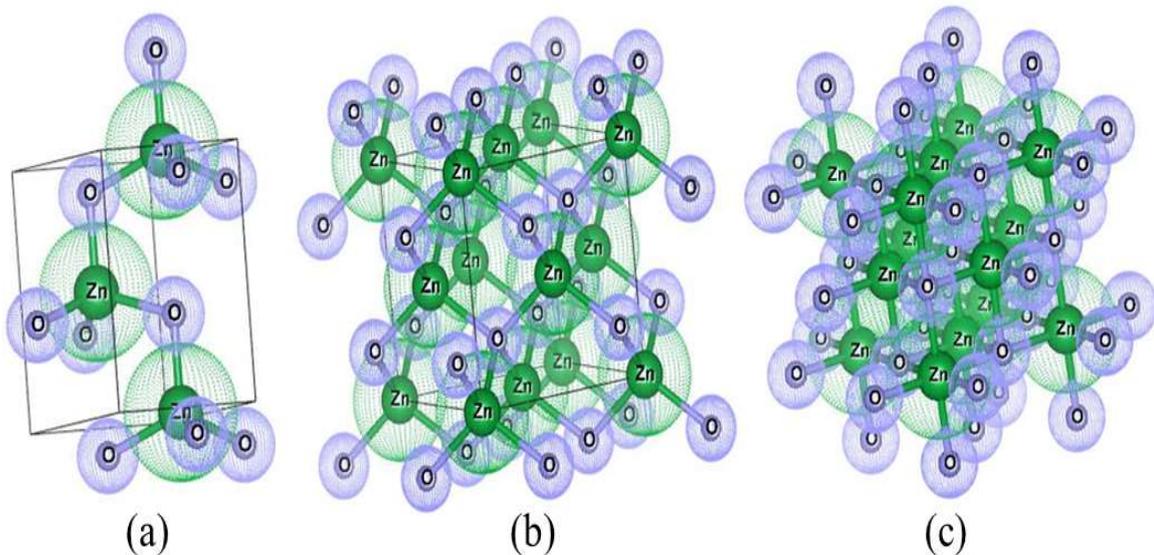
## 2 ESTADO DA ARTE

### 2.1 Estrutura cristalina do óxido de zinco e defeito.

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor binário pertencente ao grupo II-VI, a classificação do grupo dá-se através dos elementos que constituem o semicondutor, no caso do óxido de zinco, o elemento Zinco (Zn) pertence ao grupo II e o Oxigênio (O) pertence ao grupo VI (KARTHIK et al., 2022). A magnitude de ligação (7,52 eV) juntamente com a hibridização de ligação ( $sp^3$ ) contribuem para a formação de uma banda de energia de 3,4 eV resultando em um range espectral dentro da região de ultravioleta ( $UV > 380$  nm) dentro do espectro da luz, correspondente a 5% da luz solar, sendo esse o principal fator para despertar o interesse por pesquisas (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018b; SUWANBOON et al., 2022).

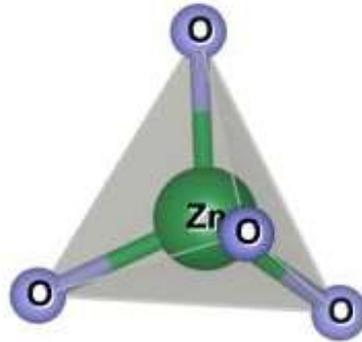
Esse semicondutor pode apresentar diferentes estruturas cristalinas mediante as condições no qual o cristal do mesmo for gerado, podendo ser Wurtzita (Figura 2.1.a), blenda de zinco (Figura 2.1.b) ou *rocksalt* (Figura 2.1.c) (KLINGSHIRN et al., 2010). Quando a obtenção do cristal de óxido de zinco é através de condições ambiente, ocorre a formação da Wurtzita, como estrutura termodinamicamente estável. Nessa estrutura tanto o oxigênio quanto zinco apresentam tetraedros como geometria de ligação (Figura 2.2) que quando combinados resulta numa rede cristalina que tem célula unitária na forma hexagonal compacta (KLINGSHIRN et al., 2010)(RAHMAH; QASIM, 2022).

Figura 2.1- Estruturas do Óxido de Zinco (a) Wurtizita (b) Blenda de zinco (c) *Rocksalt*



Fonte: Adaptado de Klingshirn, 2010.

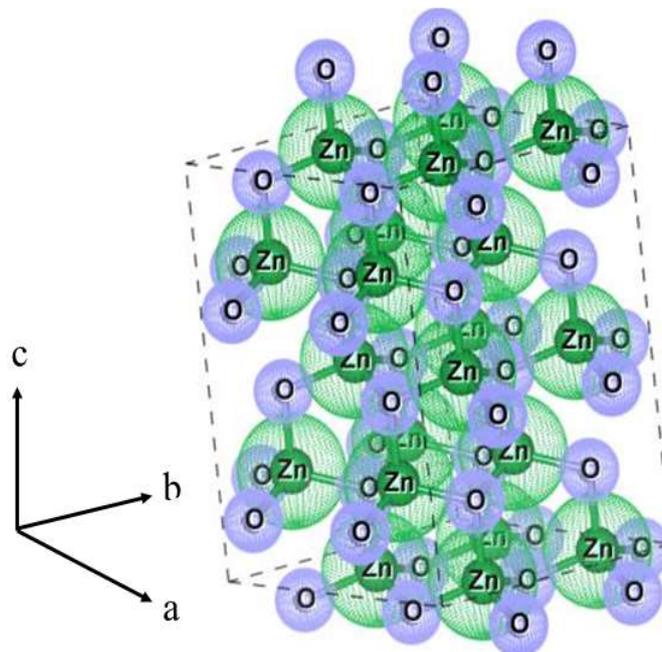
Figura 2.2- Geometria da Ligação Zn-O



Fonte: Adaptado de Klingshirn, 2010.

Fatores como temperatura, concentração e os raios iônicos dos dopantes, percentual de descontinuidades na rede cristalina e a concentração de elétrons livres, podem afetar os parâmetros de rede da Wurtzita (Figura 2.3), essa célula conta com basicamente dois parâmetros de rede “*a*” e “*c*”, pois, o tamanho do parâmetro “*b*” é igual ao “*a*”, para wurtzita do óxido de zinco ideal “*a*” = 0,3249 nm e “*c*” = 0,52042 nm, deve apresentar uma razão de  $c/a = \sqrt{8/3} = 1,633$  e apresenta uma densidade de 5,675 g/cm<sup>3</sup>. Além disso, essa estrutura faz parte do grupo espacial de  $C^4_{6v}$  (pela notação de Schoenflies) ou P63mc (pela notação de Herman-Mauguin) (NEUMARK; KUSKOVKSY; JIANG, 2009).

Figura 2.3 - Célula hexagonal da wurtzita

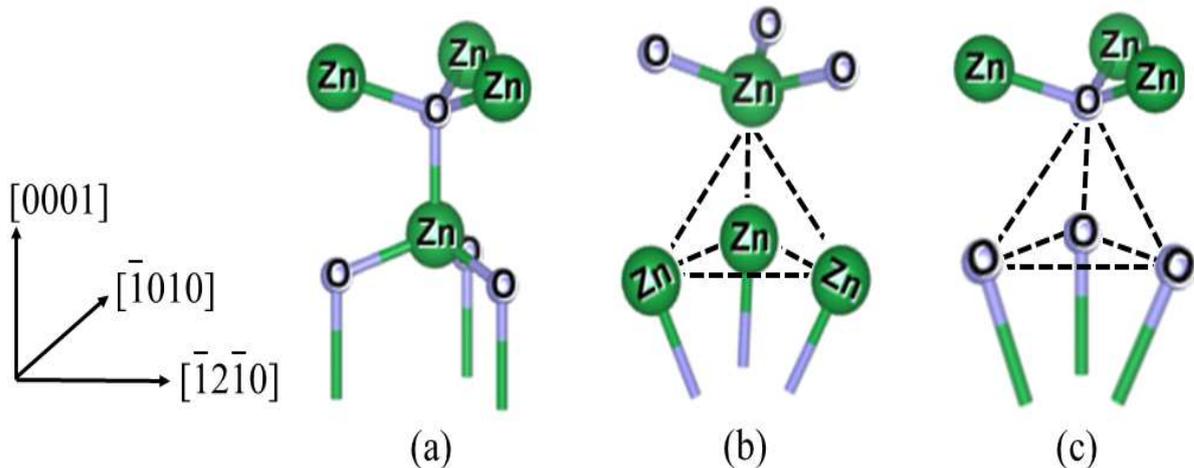


Fonte: Adaptado de Klingshirn, 2010.

O ZnO é comumente classificado como um semicondutor do tipo-n (a formação do tipo-p só ocorre sobre alta pressão e temperaturas) e devido a poucas possibilidades de defeitos intersticiais ocorrerem na estrutura desse semicondutor, podendo ocorrer em apenas duas posições (uma com coordenação tetraédrica e a outra com coordenação octaédrica), logo é mais comum ocorrer vacância como defeito no óxido de zinco, essas vacâncias podem ocorrer tanto no oxigênio quanto no zinco.

As vacâncias de oxigênio (Figura 2.4.b) podem ocorrer em três estados de energia sendo elas  $V^0_{\text{O}}$ ,  $V^+_{\text{O}}$  e  $V^{2+}_{\text{O}}$ , porém, apenas duas delas são os estáveis, os níveis 0 e 2+, o nível + é instável para qualquer posição do nível Fermi de energia, estudos mostram que esse tipo de defeito pode ser causado através da incidência de radiação de elétrons, a presença na estrutura aumenta a quantidade de elétrons portador de carga que resulta em um aumento da atividade fotocatalítica (ERHART; KLEIN; ALBE, 2005). Assim como as vacâncias de oxigênio as vacâncias de zinco ( $V_{\text{Zn}}$ ) (Figura 2.4.c) têm dois níveis, no entanto, negativos (-1 e -2), sendo mais comum ser encontrado com carga -2 no ZnO do tipo-n, no qual a transição entre os níveis ocorrem por volta de 0,87 eV após a banda de condução (KLINGSHIRN et al., 2010).

Figura 2.4 – Defeitos estruturais (a) célula ideal, (b) Célula com vacância de oxigênio ( $V_{\text{O}}$ ), (c) Célula com vacância de zinco ( $V_{\text{Zn}}$ ).



Fonte: Adaptado de Klingshirn (2010).

## 2.2 Efeitos da inserção do érbio e do cromo na estrutura do óxido de zinco

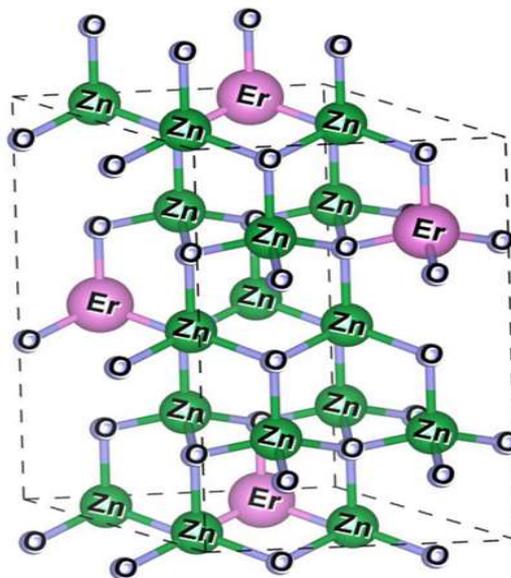
- Érbio

O érbio (Er) é um metal de transição localizado no sexto período da tabela periódica, pertencente à família dos lantanídeos, também comumente denominados de terra raras, apesar da denominação esses elementos não são difíceis de serem encontrados na natureza, as transições eletrônicas dos níveis 4f-4d e 4f-4f são diferentes dos outros elementos o que torna

um atrativo para estudos, o orbital 4f desses elementos são incompletos o que os tornam favoráveis para formação de complexos com várias espécies químicas (THI; LEE, 2017). O érbio apresenta 68 de número atômico, 167,28 u.m.a. de peso atômico, raio atômico de 0,175 Å, quando na forma metálica apresenta boa ductilidade, é maleável, resistente a corrosão e uma cor branca-prateada, já quando está em sais sua coloração muda para rosa-claro (Jr, W. Rethwisch, 2018).

Entre os elementos de terra raras, o érbio vem se destacando, (PASCARIU et al., 2019) investigou a dopagem de íons de terra raras ( $\text{La}^{+3}$ ,  $\text{Er}^{+3}$ ,  $\text{Sm}^{+3}$ ) na rede hospedeira de ZnO (Figura 2.5) e os resultados mostraram uma maior fotocatalise para o érbio quando comparado com os demais, chegando a degradar mais de 75% do contaminante. Outro estudo investigou as mudanças nas propriedade estrutural, ótica e resposta fotocatalítica na estrutura do óxido de zinco mediante a dopagem de terra rara ( $\text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Er}^{+3}$ ,  $\text{Tb}^{+3}$ ,  $\text{Yb}^{+3}$ ,  $\text{Ho}^{+3}$ ,  $\text{La}^{+3}$ ) no qual os resultados mostraram que o érbio ( $\text{Er}^{+3}$ ) e lantânio ( $\text{La}^{+3}$ ) apresentaram melhores resultados, com érbio chegando a degradar cerca de 90% do poluente, esses resultados ocorre devido a esse elemento melhorar as propriedades de absorção na superfície do semiconductor, facilita a excitação dos elétrons para banda de condução e conseqüentemente a resposta fotocatalítica (SOWIK et al., 2019).

Figura 2.5 - Estrutura hipotética do ZnO dopada com Er



Fonte: O autor, 2023.

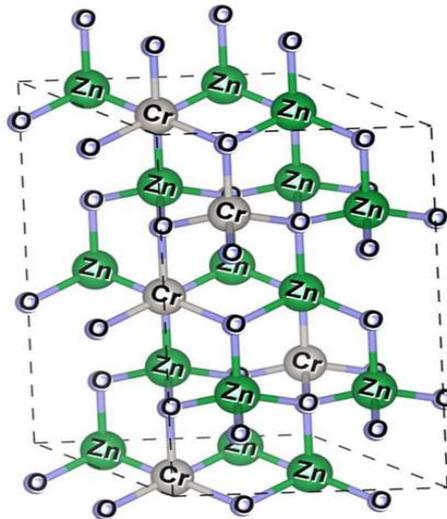
- Cromo

O Cromo (Cr) é um metal de transição localizado no quarto período da tabela periódica, esse elemento apresenta número atômico igual a 24, 52,00 u.m.a de peso atômico, raio atômico de 0.62 Å para o íon com carga +3, pode ser encontrado com três níveis de excitação (+2, +3 e +6), apresenta cor acinzentada, alta dureza e lustroso, a sua distribuição eletrônica é

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ , os múltiplos níveis de excitação encontrado pelo zinco é devido a esse elemento ser exceção da regra de Pauling, no qual no último deveria ser  $4s^2 3d^4$  (JR.; RETHWISCH, 2018; TRUONG et al., 2019a).

A inserção do Cr na rede hospedeira do ZnO (Figura 2.6) é facilitada devido ao fato de o  $Zn^{+2}$  apresentar raio iônico parecido com o  $Cr^{+3}$ , 0,72 Å e 0,62 Å respectivamente, o que resulta em menores tensões na rede cristalina devido à inserção desses íons, (TRUONG et al., 2019b) estudou o efeito da dopagem de Cr na atividade fotocatalítica de nanopartículas de Zinco e mostrou que a dopagem ocorreu com sucesso, além de ter promovido uma melhora na atividade fotocatalítica quando comparado com a amostra pura, isso ocorre devido o cromo promover um aumento no tempo de recombinação do par elétron-buraco (portadores de cargas), sendo essa a maior limitação do uso do ZnO, além de que a adição do dopante ter aplicação para remoção de diversos tipos de contaminantes.

Figura 2.6 - Estrutura hipotética do ZnO dopada com Cr



Fonte: O autor, 2023.

Assim como, (ALKALLAS et al., 2022) que obteve uma estrutura estável a partir da inserção de íons de cromo na estrutura do óxido de zinco, o composto resultante mostrou boa estabilidade e pode ser usado em vários ciclos apresentando boa atividade fotocatalítica para remoção de matéria orgânica do meio. Tais resultados promissores ocorrem pois o Cr cria um estado intermediário dentro da banda de energia do ZnO o que favorece para que ocorra a fotocatalise uma vez que a energia para promoção de salto será menor, além disso, esse dopante estabiliza as vacâncias de oxigênio, defeito esse que promove o aumento de elétrons portadores de carga (QI et al., 2020).

Os resultados promissores do Er e do Cr mostram que a adição desses íons na rede hospedeira do ZnO, melhora as propriedades fotocatalítica. Mediante a isso como a co-

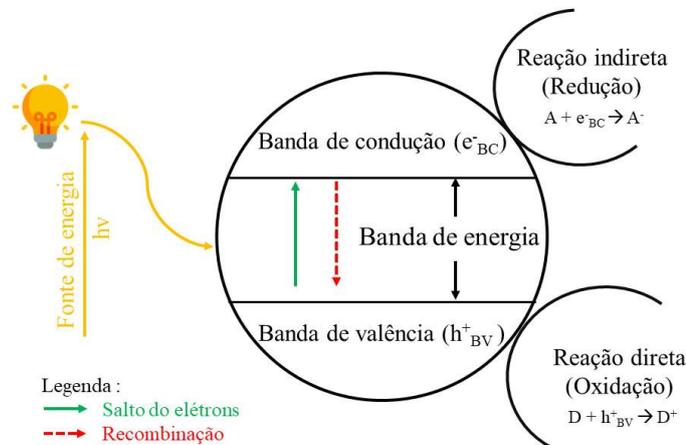
dopagem desses íons modificaria as propriedades morfológica, ótica e fotocatalítica.

### 2.3 Fotocatálise

Não há uma definição exata que descreve o termo fotocatalise, esse termo é comumente descrito como um processo, no qual utiliza a luz para ativar uma substância (fotocatalizador) que resulta em uma série de reações químicas sem que o fotocatalizador participe da reação, esse tipo de catálise é usada para degradação de diversas espécies químicas, por exemplo, corante, fármacos, aldeídos, fenóis dentre outros (ARAÚJO et al., 2016). A fotocatalise se divide em duas (a fotocatalise homogênea e a heterogênea), no primeiro caso o fotocatalizador se encontra na mesma fase da solução no qual ocorre a reação, tendo como principal exemplo a utilização do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) como fotocatalizador, já no segundo caso o fotocatalizador se encontra em fase distinta da solução em que ocorre a reação, tendo como principal fotocatalizador os semicondutores (GAYA; ABDULLAH, 2008).

A fotocatalise heterogênea foi descoberta através de pesquisa que estudavam células fotoeletroquímicas que visavam obter uma forma mais barata de converter a energia solar em energia química (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). O mecanismo de ativação desse tipo de reação está exemplificado na Figura 2.7, no qual, a partir da exposição de um semicondutor a uma fonte de luz que forneça energia superior à banda de energia, os elétrons da banda de Valência (BV) para a banda de condução (BC), esse salto resultará em par elétron-buraco, um elétron na banda de condução ( $e^-_{BC}$ ) e um buraco na banda de valência ( $h^+_{BV}$ ) (SARAVANAN et al., 2013).

Figura 2.7 - Esquema de fotocatalise

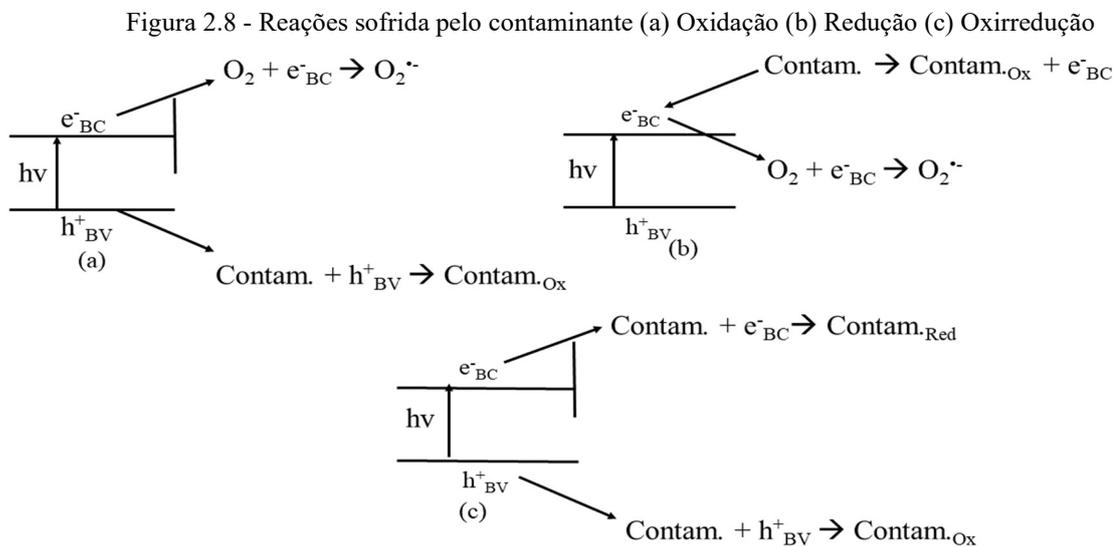


Fonte: Adaptado de Saravanan et.al, 2013.

A geração desse par ( $e^-_{BC}h^+_{BV}$ ) acaba desencadeando uma série de reações de químicas

que resulta na degradação do contaminante, tais reações estão descritas na Figura 5 e são divididas em três etapas, oxidação, formação de elétrons, oxidação e redução, respectivamente. No qual, a reação dominante irá depender da relação entre o fotocatalizador e o contaminante, essa relação dá-se através da BC e BV do semicondutor e do nível de redox do contaminante, podendo ocorrer mediante 3 possibilidade (AMETA; AMETA, 2017).

1. Se o nível redox do contaminante for menor que a BC do semicondutor, irá promover a redução do contaminante (Figura 2.8.a).
2. Em caso do nível redox do contaminante ser maior que BV do semicondutor, irá predominar a oxidação do contaminante (Figura 2.8.b).
3. Se o nível redox do contaminante estiver entre BC e BV, ocorrerá tanto oxidação quanto a redução do contaminante (Figura 2.8.c).

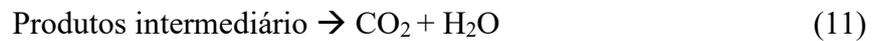
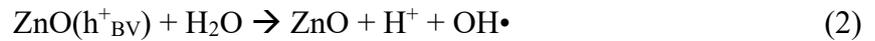
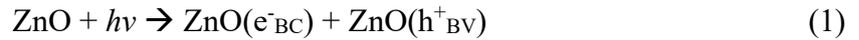


Fonte: Adaptado de Saravanan et.al, 2013.

A eficiência da fotocatalise está diretamente ligada a formação de espécies oxigenadas e a quantidades, as principais espécies oxigenadas são peróxidos, radical hidroxila ( $\bullet OH$ ) e ânion de superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ). Dentre essas espécies oxigenadas, o radical hidroxila apresenta a maior reatividade, pois, reage imediatamente com o contaminante formando radicais livre que propaga a quebra de cadeias complexas desses substratos (ZHAO et al., 2011).

A utilização do ZnO como fotocatalizador é viabilizado por diversos fatores, como: boa estabilidade química, baixo custo para obtenção, antibacteriano e antitóxica, facilidade para dopagem, diversos métodos de sínteses e quando comparado ao óxido de titânio apresenta maior atividade fotocatalítica (ARYA et al., 2021). Quando esse semicondutor é exposto à luz que forneça energia suficiente para promover o salto dos elétrons da banda condução para banda de valência e está em contato com uma solução, no qual o contaminante é um corante,

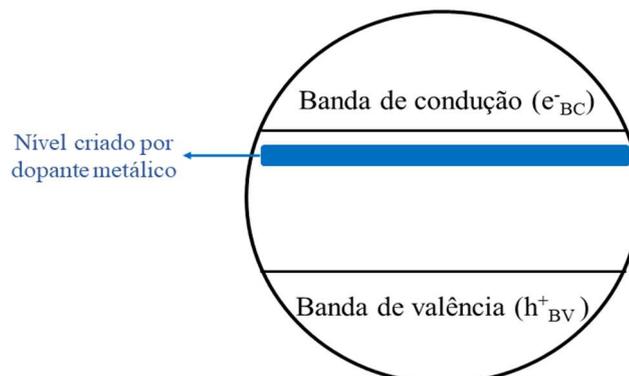
irá às reações descritas a seguir:



Por outro lado, o ZnO apresenta uma limitação do uso que é rápida recombinação do par  $e^-_{\text{BC}}-h^+_{\text{BV}}$ , visando solucionar isso, a dopagem com metais de transição na estrutura do óxido de zinco vem mostrando-se como uma solução promissora para esse problema, isso ocorre, pois ao dopar com íons desses elementos resulta no estreitamento da banda de energia, aumento do nível energético, formação de vacância de oxigênio, promover mudança na morfologia, área superficial, molhabilidade e porosidade, além de afetar a cristalinidade e propriedades óticas (Ameta & Ameta, 2017).

Além disso, a dopagem com metais de transição gera um novo nível energético dentro da banda de energia, que tem como consequência a diminuição da energia necessária para que os elétrons saltem da BC à BV (Figura 2.9). Outro fator que a dopagem afeta é a recombinação do par elétrons-buraco, essa ação retarda a recombinação do par e por consequência aumenta a eficiência da fotocatalise (KANEVA; DIMITROV; DUSHKIN, 2011).

Figura 2.9 - Nível gerado pela dopagem de um metal.



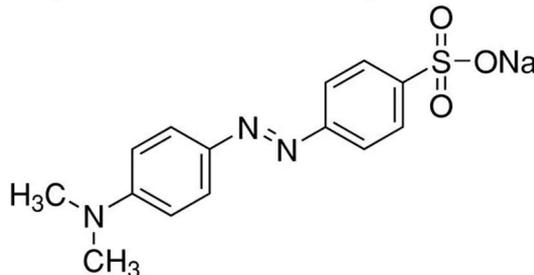
Fonte: Adaptado de Saravanan et.al, 2013.

A fotocatalise é classificado como um processo avançado de oxidação, esse tipo processo visa a redução e/ou eliminação de contaminante através de reações com espécies oxigenadas, que promove a quebra de cadeia carbônicas complexas que esses contaminantes apresentam (CHATZITAKIS et al., 2008; EL-KEMARY; EL-SHAMY; EL-MEHASSEB, 2010; KAUR; UMAR; KANSAL, 2016; MOHAMED et al., 2023), pesticidas (BRUCKMANN et al., 2022; KHAN; PATHAK, 2020; KONSTANTINOU; ALBANIS, 2002; LHOMME; BROSILLON; WOLBERT, 2007) e corantes, no qual esse último grupo é subdividido em corante aniônico e catiônico.

- Corantes aniônicos.

Os corantes aniônicos, também são conhecidos como corantes ácidos, são aqueles que apresentam um grupo funcional ácido carboxílico ou sulfônico, esses corantes são facilmente dissolvidos em água e meio ácido, além de possuir grande afinidade com superfície hidrofílica, o uso desses corantes facilita a fotocatalise. Os principais corantes aniônicos são Vermelho de Fenol (PR), Eosina Y (EY), Rosa Bengala (RB), ácido vermelho 14 (AR14) e laranja 7 (AO7) e o mais utilizado é o alaranjado de metila (MO) ilustrado na Figura 2.10 (BLÁZQUEZ-MORALEJA et al., 2022; DHANALAKSHMI; DENARDIN, 2023; JUM'H et al., 2023; KUMAR et al., 2023; RAZAVI et al., 2023; WU et al., 2023).

Figura 2.10 - Molécula de laranja de metila.



Fonte: Adaptado de Klingshirn , 2010.

- Corantes catiônico

Os corantes catiônicos são derivados da aminadas e apresentam coloração diversas, também denominados como corantes ácidos, esse tipo de corante dissolve em carga positiva quando contido em meio aquoso, entre esses corantes se destaca o Azul de Metileno (MB) (Figura 2.11) como principal modelo de poluente para degradação e o Rodamina B (Rh B) que é amplamente utilizado na indústria têxtil e alimentícia. Outros exemplos de corantes catiônicos são Rodamina 6G (Rh6G), Safranina O (SO) e

Violeta Cristal (CV) (CHANDRASEKAR et al., 2023; DEY; MISHRA; AHMARUZZAMAN, 2023; GANESH et al., 2023; MANCUSO et al., 2023; VANLALHMINGMAWIA et al., 2022).

Figura 2.11 - Molécula do Azul de Metileno.



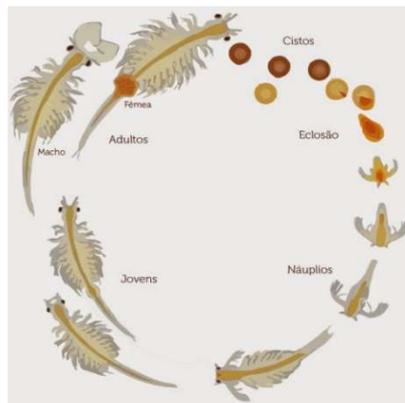
Fonte: Adaptado de Robson França, 2022.

## 2.4 Ecotoxicidade

A ecotoxicidade é um estudo que visa compreender como substâncias químicas ou despejo de atividade humana e industrial podem afetar o meio ambiente provocando danos ao ecossistema existente. Há diversas maneiras na qual, a ecotoxicidade pode ser medida, mas há um consenso no uso de *Artemia salina* para dimensionar a ecotoxicidade, pois, esse crustáceo apresenta boa sensibilidade para diversos contaminantes (ARAÚJO et al., 2020b).

A *Artemia salina* é encontrada facilmente ainda como ovo em *petshop*, comumente vendido como comida para peixe, para ser utilizada nesse teste, as *Artemia salina* precisam como náuplios, estágio larval (Figura 2.12) atingido pela *Artemia salina* após 48 horas em ambiente propício para o seu desenvolvimento e seu uso apresenta diversas vantagens como baixo custo, alta reprodutividade e sensibilidade. Além disso, pesquisas mostram o uso desse crustáceo em aplicação como dimensionar o teor cancerígeno de fenóis, resíduos de pesticida, toxicidade de óleos, dentre outros (RAJABI et al., 2015).

Figura 2.12 - Ciclo de vida da *Artemia salina*



Fonte: Adaptado de Meyer, 1982.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1 Matérias primas e procedimento experimental para a síntese do composto $\text{ZnO}_{(1-x-y)}\text{Er}_x\text{Cr}_y$ ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,04$ ).

##### 3.1.1 Matérias primas

Para síntese dos compostos  $\text{ZnO}_{(1-x-y)}\text{Er}_x\text{Cr}_y$  foram utilizadas as matérias-primas: acetato de Zinco [ $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 98% de pureza (Dinâmica)], Nitrato de Cromo (III) nonahidratado [ $\text{CrN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99% de pureza (sigma-Aldrich)] e Nitrato de Érbio (III) pentahidratado [ $\text{ErN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 99.9% de pureza (sigma-Aldrich)]. Além disso, foi utilizado água destilada como solvente na síntese e na lavagem, álcool etílico absoluto P.A [ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , 99,5% de pureza (Perfyl tech)] como solvente na etapa de lavagem e hidróxido de sódio 5M [NaOH] para alcalinizar o meio ( $\text{pH} = 9$ ), esse método foi aplicado para obter tanta amostra pura de óxido de zinco, denominada ZEC00, e para amostras de óxido de zinco co-dopadas com Érbio e Cromo, denominadas ZEC21, ZEC22, ZEC23 e ZEC24.

##### 3.1.2 Procedimento experimental para a sínteses dos compostos

Inicialmente foram pesados os precursores  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ , mediante os cálculos mostrados nas equações abaixo, visando obter uma concentração de 0,4 mol/L em 100 mL de água destilada. Para promover a homogeneização, as amostras foram agitadas por uma hora em temperatura ambiente. Em seguida, foi medido o pH e adicionado hidróxido de sódio (NaOH) até atingir o valor de 9, essa elevação de pH promoveu a precipitação do composto. Após isso, o sistema ficou em homogeneização por mais uma hora para garantir a precipitação total do sistema. Ao terminar o tempo de agitação o sistema foi transferido para tubos Falcon para ocorrer a lavagem do precipitado e para isso o precipitado foi centrifugado a velocidade 3.500 RPM durante 10 minutos em uma centrífuga da marca nova técnica e modelo NT812, em seguida o precipitado foi separado do sobrenadante através de uma pipeta de pasteu, após retirada de todo sobrenadante foi adicionado água destilada e dispersou-se o precipitado ( ocorrendo assim a 1ª lavagem), esse último processo, repetiu-se por mais 6 vezes, sendo 4 vezes com água e 2 vezes com álcool.



### 3.2 Técnicas de caracterização

#### 3.2.1 Difratorômetro de raio-X (DRX)

Com o objetivo de confirma a estrutura cristalina hexagonal do ZnO, as amostras foram submetidas a técnica de difração de raio-X, assim como investigar as modificações da co-dopagem dos íons de  $\text{Er}^{+3}$  e  $\text{Cr}^{+3}$ , no qual, tal dopagem pode influenciar em alguns parâmetros estruturais, como: constante da rede ( $a$ ), deformação da rede ( $\epsilon$ ), densidade de discordância ( $\delta$ ) e tamanho de cristalito. A partir dos dados obtido com essa técnica foram calculados os parâmetros de rede “ $a$ ” e “ $c$ ”, através da Equação de 22 que correlaciona a distância interplanar, os parâmetros de rede “ $a$ ” e “ $c$ ” e os índices de Miller ( $hkl$ ).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) \frac{l^2}{c^2} \quad (22)$$

Os tamanhos médios de cristalito ( $D$ ) e a deformação da rede ( $\epsilon$ ) foram obtidos pela equação de Scherrer (Equação 23) e pelo método de Williamson-Hall (Equação 24) respectivamente. O tamanho do cristalito ( $D$ ) é obtido pela razão da multiplicação do coeficiente de Scherrer ( $k$ ) e comprimento de onda incidente ( $\lambda$ ) pela multiplicação da largura de meia altura do pico localizado em  $2\theta$  ( $B$ ) e o cosseno de  $\theta$ . Já a deformação da rede é obtida relacionando os parâmetros da equação de Scherrer com a deformação da rede ( $\epsilon$ ).

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (23)$$

$$\frac{B \cos\theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \sin\theta \quad (24)$$

No presente trabalho, as medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro de raios-X da marca Bruker, modelo D8 Advance, radiação de  $\text{Cu-K}\alpha$  (1,5406Å) e filtro de níquel instalado. Todas as medidas foram feitas em amostras em pó usando a geometria Bragg-Brentano no range  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . O difratômetro está instalado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho.

### 3.2.2 A Espectroscopia Raman

Esse método visa identificar os modos vibracionais, rotacionais e outros de baixa frequências podendo ser aplicado em uma molécula ou em um conjunto de molécula, nesse tipo de espectroscopia vibracional a amostra pode ser reutilizada em outros testes, caracterizando essa técnica como não destrutiva. Para esse trabalho, as medições de Espectroscopia Raman foram obtidas em um Espectrômetro Raman, modelo Senterra da Bruker, com microscópio Olympus BX50 acoplado e um dispositivo de carga acoplada (CCD – “Charge-Coupled Device”) como detector. O Espectrômetro Raman está instalado no Laboratório de Física dos Materiais (FisMat) da Universidade Federal do Piauí.

### 3.2.3 Espectroscopia por fotoluminescência.

Com o objetivo de estudar a influência dos defeitos intrínsecos das amostras codopadas de ZnO, as amostras foram submetidas ao ensaio de espectroscopia por fotoluminescência. Para a realização desse teste foi utilizado um espectrofluorômetro do modelo Horiba-JobinYvon Fluorolog-3 e o ensaio ocorreu sob temperatura ambiente e uma fonte incidente com comprimento de onda de 340 nm, feito pelo Laboratório de Terras Raras (BSTR) localizado no departamento de química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

### 3.2.4 Espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa.

Com o objetivo de caracterizar o material através da absorção do espectro do fluxo incidente, essa técnica de caracterização não destrutiva. Os espectros de Refletância Difusa, para o presente trabalho, foram obtidos em um espectrofotômetro de UV-VIS marca Shimadzu, modelo UV-2700. O espectrofotômetro está instalado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho

### 3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de energia dispersiva

A Microscopia Eletrônica de Varredura tem como finalidade o aumento da imagem de

um objeto, revelando assim detalhes que não se pode ver a olho nu. Para o presente trabalho, as imagens de MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da TESCAN, modelo VEGA3, correspondente a um sistema de emissão termiônica de tungstênio e os espectros de energia dispersiva foram obtidos pelo detector de espectroscopia de energia dispersiva por Raio-X (EDS) acoplado ao MEV, da Oxford modelo 51-ADD0048. Todas as medidas foram feitas em amostras em pó. O microscópio está instalado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho.

### 3.2.6 Método Brunauer-Emmett-Teller BET

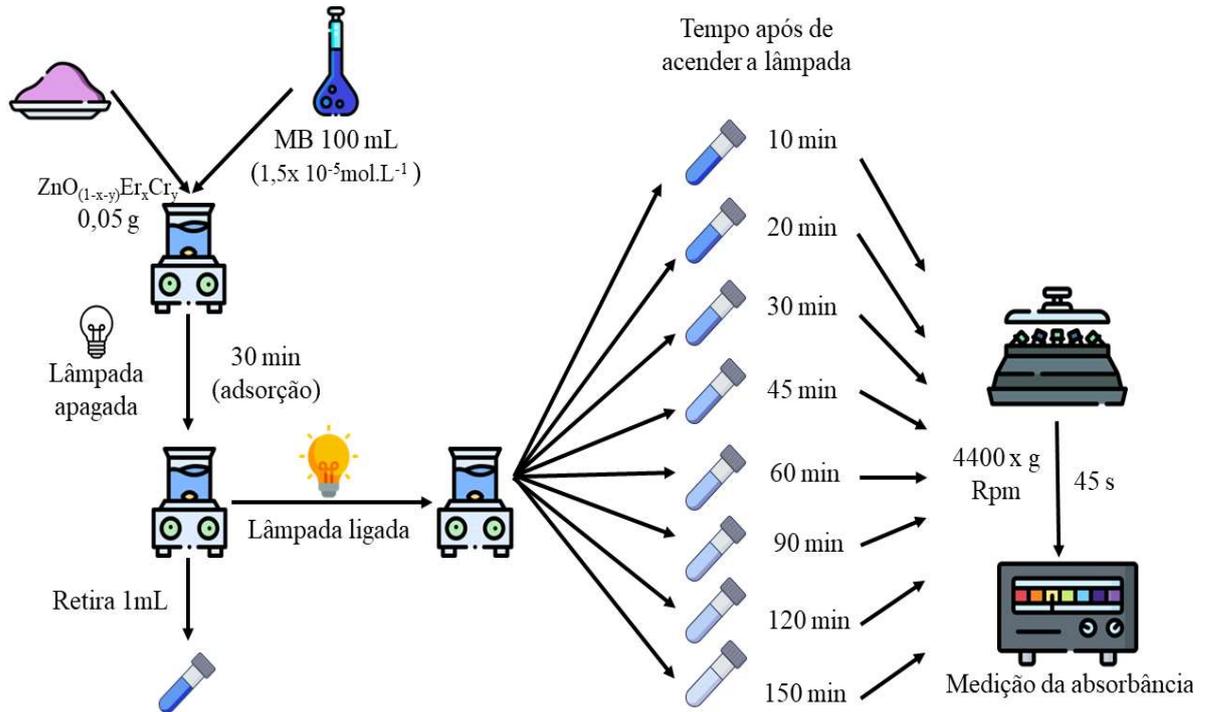
Visando obter dados quantitativos da porosidade dos materiais, foram obtidas as isotermas mediante o emprego de técnicas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a 77K. para determinação da área superficial foi empregado o método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T), enquanto que o volume e diâmetros de médio de poros foram estimado pelo método Barrett-Joyner-Halenda (B.H.J.) (NARAIN, 2020; ZOU et al., 2021).O equipamento está instalado no Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal de Pernambuco.

### 3.2.7 Atividade fotocatalítica.

Com o objetivo de determinar a atividade fotocatalítica do ZnO, foi realizado o teste de fotocatalise em um reator feito de borossilicato e a fonte de radiação ultravioleta foi uma lâmpada comercial sem o bulbo e com 160 Watts de potência. Em cada teste a concentração de fotocatalisador em solução de contaminante foi de  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ . Visando analisar a interação do ZnO com o Azul de Metileno (MB). Esse teste ocorreu em temperatura ambiente ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) e sob agitação magnética constante, além disso, a intensidade de radiação foi monitorada com auxílio de um radiômetro Hannah.

O início do teste dá-se no escuro, visando obter o equilíbrio da adsorção, no qual após 30 min no escuro tira-se uma alíquota de mL, em seguida, liga-se a lâmpada e inicia-se a fotocatalise e se retira alíquota nos seguintes tempos de teste 10 min; 20min; 30 min; 45min; 60min; 120 min e 150 min. As alíquotas retiradas de solução irradiada, foram centrifugadas duas vezes em  $4400 \times \text{g Rpm}$  durante 45 s. O fluxograma desse teste está ilustrado na Figura

Figura 14- Fluxograma do teste de fotocatalises



Fonte: O autor, 2023.

Após serem centrifugadas, foi monitorado a degradação do corante com a evolução da fotocatalise usando um espectrômetro da marca Agilent Technologies e do modelo Cary 60 UV–Vi em um range de 200 nm a 800 nm, o monitoramento ocorreu em 664 nm, para o MB, e 461 nm para MO. Para calcular o teor de degradação dos corantes foi calculado utilizando a equação abaixo.

$$\text{Degradação (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (25)$$

No qual,  $C_0$  e  $C$ , é a concentração inicial do corante e a concentração final do corante no tempo de 150 min. Visando otimizar o processo de fotocatalise foi adicionado peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), uma vez que esse aditivo aumenta a quantidade de espécies oxigenadas que por consequência aumenta a resposta fotocatalítica e para isso foi adicionado 30 $\mu$ L  $H_2O_2$  na solução ao iniciar a fotocatalise e seguiu o procedimento descrito acima (ASGARI et al., 2021).

Para que a degradação do corante ocorra de maneira satisfatória depende de alguns fatores como adsorção do corante na superfície do fotocatalisador (uma vez que essa reação ocorre na superfície do fotocatalisador), quantidade de espécies oxigenadas e o tipo de reação que provoca a degradação. Então visando entender a função desempenhada pelo par elétrons-

buraco e espécie oxigenada. Foram adicionados supressores desses radicais no início do teste de fotocatalise, no qual foi adicionado na solução contaminante junto com fotocatalisador 0,0075g de ácido etilenodiamino (EDTA) ( $2,4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ), 406  $\mu\text{L}$  de álcool metílico ( $3,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) e 0,0086 g de nitrato de prata ( $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ), usados como supressores respectivamente de buraco ( $\text{h}^+$ ), radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e elétrons ( $\text{e}^-$ ), respectivamente, e repetiu-se o procedimento como descrito acima.

Além do teste de atividade fotocatalítica e teste de supressores, também foi aplicado o teste para viabilizar o reuso do fotocatalisador, para isso foi realizado 3 fotocatalise, no qual mantendo a concentração de 0,5 g/L, inicialmente pesou-se 0,075 g de fotocatalisador para 150 mL de solução contaminante de MB e foi feito o teste de fotocatalise descrito anteriormente, após o termino dos 150 min, o sistema com a solução irradiada e ZnO foi levado para estufa a 100 °C até que toda a solução secasse, restando assim o ZnO, desse catalisador foi pesado 0,05g e adicionado a 100 mL de solução contaminante e realizado novamente o procedimento de fotocatalise e secagem do sistema e em seguida realizou mais uma fotocatalise com 0,03g de fotocatalisador (retirado da solução com 100mL de contaminante) e 60 mL da solução de contaminante.

Para esse trabalho, os ensaios de fotocatalise foram obtidas com auxílio de uma caixa de fotocatalise confeccionada pelo Laboratório de Interdisciplinar de Materiais Avançado (LIMAV), no interior da caixa há um reator de borosilicato acoplado a banho termostático e no topo da caixa há uma lâmpada com radiação no espectro do ultravioleta. Todo o sistema para realização dessa técnica está instalado no LIMAV da Universidade Federal do Piauí

### 3.2.8 Ecotoxicidade

Visando confirmar que os fotoprodutos gerados durante a fotocatalise não compromete a vida do meio, ou seja, os fotoprodutos não serem tóxicos ao meio, aplica-se o teste de ecotoxicidade. Para que essa técnica seja satisfatória e tenha uma alta sensibilidade foi utilizado *Artemia salinas*, sendo assim necessário antes de iniciar de fato o ensaio de ecotoxicidade, fazer o cultivo da *Artemia salina*, e para isso foi feita uma solução que simule a água do mar, habitat natural desse crustáceo, e os sais utilizados para fazer tal solução está na Tabela 1 e a massa utilizada foi para fazer 1L de solução (MEYER et al., 1982).

Tabela 1 - Sais para solução de cultivo

Sais	Massa (g)
<b>Sulfeto de Magnésio (MgS)</b>	1,880
<b>Cloreto de Cálcio (CaCl)</b>	0,652
<b>Cloreto de Magnésio (MgCl)</b>	1,398
<b>Carbonato de Sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)</b>	0,116
<b>Cloreto de Sódio (NaCl)</b>	15,153
<b>Cloreto de Potássio (KCl)</b>	0,414

Fonte: Meyer, 1982.

Após solução pronta, os ovos da *Artêmias Salinas* são adicionados nessa solução e são expostos a luz durante 48 h, tempo suficiente para que os ovos da *Artêmia Salina* entre na fase adulta, só nessa fase é as *Artêmias* salinas são utilizadas no teste de ecotoxicidade. Depois das 48h, 10 unidades desse crustáceo são adicionadas em um tudo de ensaio que contenha 10 ml de um sistema com 5 mL da solução salina e 5 mL da solução que foi irradiada no teste de fotocatalise, obtendo assim uma proporção de volume 1:1. Em seguida, as soluções com as *Artêmias salinas* permanecem sob iluminação e é medido a taxa de sobrevivência desses crustáceos após 24 h e 48 h (MEYER et al., 1982).

A viabilização do uso da *Artêmia salina* na utilização desse teste é devido ao seu baixo custo, facilidade de produção é alta e sensibilidade a composto tóxico. Pesquisam comprovam que esse crustáceo apresenta maior exatidão na classificação do seu habitat como toxico classificação de um meio tóxico, quando comparado com algas, por exemplo, e a classificação de um ambiente tóxico é dada quando a taxa de sobrevivência dos nauplii é menor que 50% (ARAUJO et al., 2020b; MEYER et al., 1982; RAJABI et al., 2015). Para esse trabalho, as medições de Ecotoxicidade foram obtidas com auxílio de uma lente de aumento, modelo CP608. Todo o sistema para realização dessa técnica está instalado no Laboratório de Interdisciplinar de Materiais Avançado (LIMAV) da Universidade Federal do Piauí.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O capítulo de resultados e discussões foi dividido em duas partes. Na primeira parte estão expostos detalhadamente os resultados das técnicas descritas anteriormente aplicada para os compostos nomeados ZEC21, ZEC22 e ZEC23. Na segunda parte estão discutidos os resultados obtidos para o composto ZEC24.

### 4.1 Propriedades estruturais, morfologias, óticas e fotocatalíticas do composto $\text{ZnO}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Cr}_y$ , no qual, $(0,00 \leq x \leq 0,02)$ e $(0,00 \leq y \leq 0,03)$ .

#### 4.1.1 Estudo por DRX da adição dos cátions $\text{Cr}^{+3}$ e $\text{Er}^{+3}$ na estrutura cristalina do ZnO

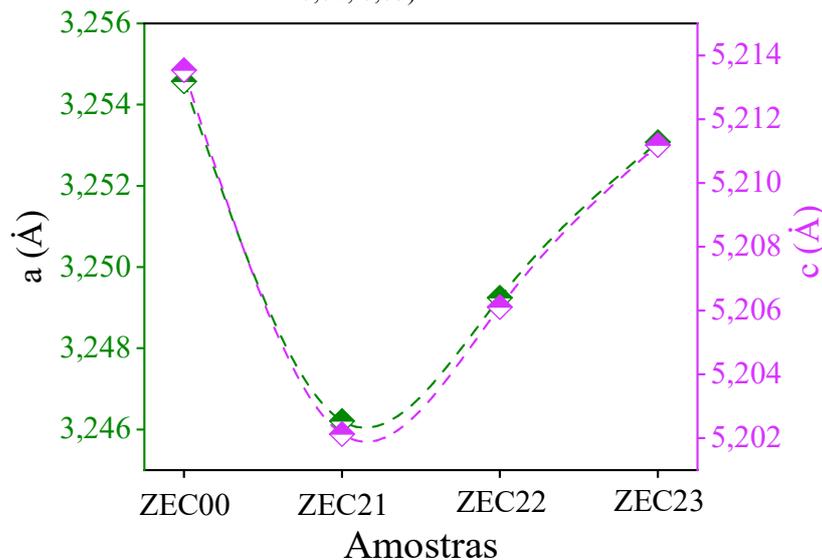
Na Figura 15 estão os padrões de difração de raio-X para as amostras ZEC00, ZEC21, ZEC22 e ZEC23. Ao comparar com o código de referência JCPDS N° 36-1451, foram evidenciados os picos associados aos planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1), (0 0 4) e (2 0 2), tais picos confirmam a estrutura cristalina wurtzita do Óxido de Zinco. Além disso, também foram identificados os picos referentes à fase  $\epsilon$ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$  através do código de referência JCPDS No. 38-0385, e a fase  $\beta$ - $\text{Zn}(\text{OH})_2$  através do código de referência JCPDS No. 20-1435, essas duas fases foram identificadas na Figura pelos símbolos (1) e (2) respectivamente. A presença das fases secundárias pode ser explicada pela literatura devido as condições no qual a sínteses ocorreu, uma vez que, as amostras só foram expostas a temperatura de secagem (100°C) e essa temperatura não é suficiente para promover mudança de fase na estrutura do ZnO (FRANÇA et al., 2023).

Na literatura, encontra-se os valores de 3,249 Å e 5,2042 Å para os parâmetros de rede para o ZnO, sendo o primeiro valor do parâmetro “a” e o segundo valor do parâmetro “c”, com o auxílio da Equação 22 foram obtidos os valores para os parâmetros de rede “a” e “c” para as amostras ZEC00, ZEC21, ZEC22 e ZEC23, evidenciados na Figura 16. A amostra ZEC00 apresentou valores próximo da literatura, foi mensurado 3,255 Å para o parâmetro “a” e 5.214 Å para o parâmetro “c” (CASTRO-LOPES et al., 2020; WOJNAROWICZ et al., 2018).



Sendo assim, as vacâncias catiônicas resultante da adição dos dopantes na estrutura do ZnO são comumente responsáveis pela redução dos parâmetros de redes. Esse fenômeno já foi evidenciado em outras pesquisas quando ocorre a dopagem da rede do ZnO com Ce (SINHA et al., 2014), Gd (SUBRAMANIAN et al., 2010), Er (PÉREZ-CASERO et al., 2005) e Nd (SUBRAMANIAN et al., 2009).

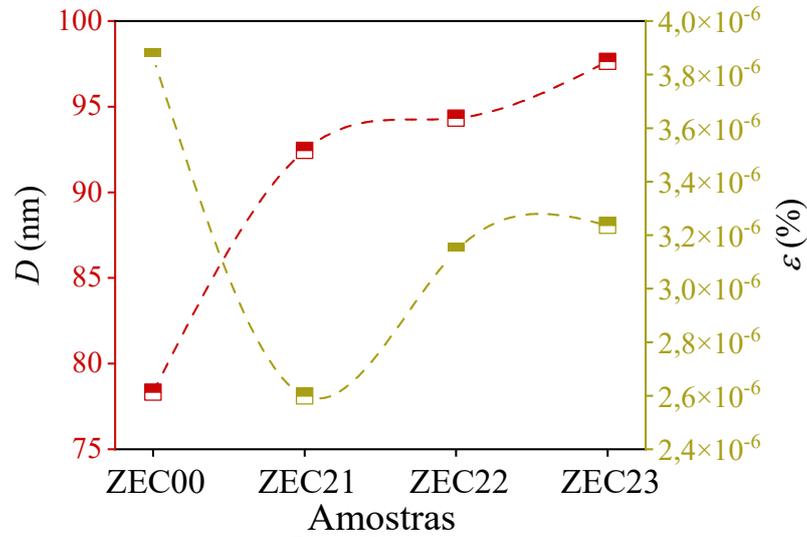
Figura 16 - Parâmetros de rede ("a" e "c") compostos  $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$  ( $x = 0,00 ; 0,02$  e  $y = 0,00; 0,01; 0,02; 0,03$ ).



Fonte: O autor, 2023

O valor médio do tamanho de cristalito ( $D$ ) quanto a deformação de rede ( $\epsilon$ ) foi obtido através da equação de Scherrer e Williamson-Hall, respectivamente, os gráficos desses parâmetros estão evidenciados na Figura 17. O valor médio do tamanho cristalino ( $D$ ) foi de 78, 92, 94 e 98 nm, para as amostras de ZEC00, ZEC21, ZEC22 e ZEC23, respectivamente (CASTRO-LOPES et al., 2020). O aumento desse parâmetro pode indicar a competição entre a diferenças entre os raios atômico, entre dopantes e elemento da rede hospedeira, e a saturação substitucional (SHANNON, 1976). Nota-se que para as amostras ZEC22 e ZEC23 existe uma diminuição dos parâmetros de rede, isso provavelmente ocorre devido à saturação substitucional provocado pela inserção dos dopantes nos sítios intersticiais. Hamidi (2021), demonstrou a dopagem de 3% da concentração de Mg na estrutura do ZnO, promoveu uma diminuição no parâmetro de rede hospedeira, devido ao dopante ocupar sítios intersticiais. Uma vez que, a partir dessa concentração, ocorre a saturação substitucional e os átomos de Mg começa a ocupar posições intersticiais, resultando na diminuição do parâmetro de rede (EL HAMIDI et al., 2021).

Figura 17 - Tamanho médio de grão ( $D$ ) e a deformação da rede ( $\epsilon$ ) para compostos  $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$  ( $x=0,00; 0,02$  e  $y=0,00; 0,01; 0,02; 0,03$ ).



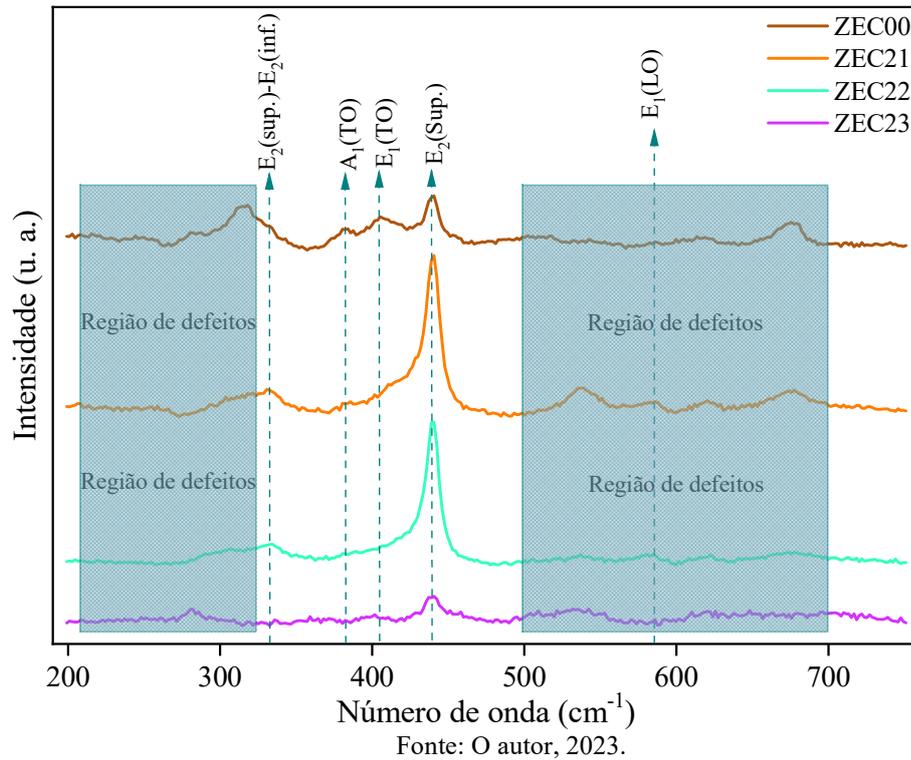
Fonte: O autor, 2023.

Além disso, é possível que ocorra a formação de vacância de oxigênio devido a diferença de estado de oxidação do  $Zn^{+2}$ ,  $Er^{+3}$  e  $Cr^{+3}$ , que resulta num aumento do parâmetro de rede. Uma vez que, os dopantes provocam a redução do estado de valência do Zn, então será necessária uma quantidade maior de elétrons para promover o equilíbrio elétrico. Tendo como principal resultado a formação de vacância de oxigênio eletricamente positiva para sanar a deficiência elétrica.

4.1.2 Análise do espectro Raman em temperatura ambiente do composto  $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,03$ ).

A Figura 18 apresenta os espectros Raman do composto  $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$  obtido à temperatura ambiente. No qual, os principais modos vibracionais da estrutura hexagonal do ZnO foram determinados para todas as amostras (SOARES et al., 2022) confirmando os resultados obtidos pela difração de raios X. O pico intenso localizado em  $439\text{cm}^{-1}$ , denominado  $E_2(\text{superior})$ , foi monitorado para todas as amostras e está associado à vibração dos átomos de oxigênio (RUSSO et al., 2014). As amostras ZEC21 e ZEC22 apresentaram as maiores intensidades, o que pode indicar um número maior de vacâncias de oxigênio. Além disso, esse modo vibracional fornece informações sobre a cristalinidade do material (ROCHA et al., 2023), evidenciando que as amostras ZEC21 e ZEC22 apresentam alta cristalinidade, o que é consistente quando comparado com os resultados observados nos padrões de XRD.

Figura 18 - Espectro Raman obtido a temperatura ambiente para as amostras ZEC00, ZEC21, ZEC22 e ZEC23.

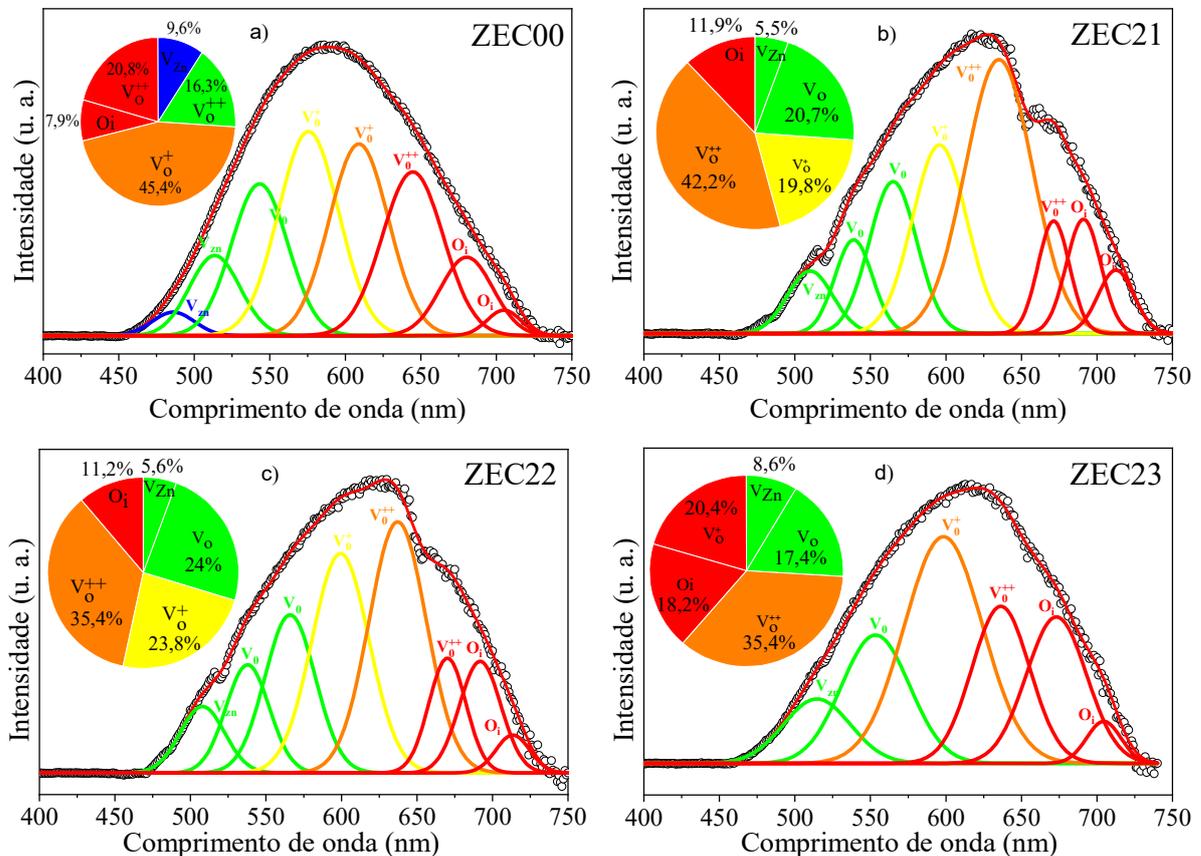


O pico  $E_2^{(\text{superior})}-E_2^{(\text{baixo})}$  localizado em aproximadamente  $333 \text{ cm}^{-1}$  está atribuído à desordem na estrutura cristalina do material (CHEN et al., 2008). Nota-se que esse pico apresentou menor intensidade nas amostras codopadas, o que é consistente com os valores de tensão de rede observados na Figura 3.b. Os picos em  $382$ ,  $405$  e  $586 \text{ cm}^{-1}$ , determinados respectivamente como  $A_1(\text{TO})$ ,  $E_1(\text{TO})$  e  $E_1(\text{LO})$ , estão ligados diretamente com os defeitos intrínsecos na estrutura cristalina do ZnO. Achehboune et al. (KUMAR; REDDY; REDDY, 2015) sugeriram que a dopagem da estrutura cristalina do ZnO com cátion de Er causa deformações na rede e desordem atômica, o que pode ser evidenciado por alterações no modo  $E_1(\text{TO})$ . Horzum et al (2019) relataram que o modo  $E_1(\text{LO})$  é indicativo da manifestação de vacâncias de oxigênio. Notavelmente, as amostras ZEC21 e ZEC22 mostraram maior intensidade nesse pico, possivelmente sugerindo uma quantidade maior de vacâncias de oxigênio. Outros modos anômalos observados em todos os espectros (identificados como região de defeito) são atribuídos ao espalhamento de segunda ordem, processos de múltiplos fônons ou espalhamento ativado por desordem (HORZUM et al., 2019). Pequenos deslocamentos e variações nas intensidades desses modos demonstram que a inserção simultânea dos cátions  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  promovem um aumento na desordem atômica na estrutura hospedeira do ZnO.

#### 4.1.3 – Impacto da adição de $\text{Cr}^{+3}$ e $\text{Er}^{+3}$ na distribuição de defeitos estruturais do ZnO.

A Figura 19 evidenciam os espectros de fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente sob um comprimento de onda de excitação de 340 nm para o composto  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Cr}_y\text{O}$ . Essa é uma técnica fundamental para avaliar como os dopantes influenciam o número de defeitos estruturais contidos na estrutura hexagonal do ZnO (SHARMA; SAHAY, 2023). Todas as amostras exibem um pico amplo na região visível, o que indica a existência de defeitos na estrutura cristalina do ZnO (PUNIA et al., 2021b). Para detalhar tais defeitos, os espectros de PL foram desconvoluídos usando a função Gaussiana (Figura 19). No qual, cinco tipos de defeitos foram identificados no espectro desconvolvido: vacâncias de zinco ( $V_{\text{Zn}}$ ), situadas entre 470-520 nm; vacâncias de oxigênio neutro ( $V_{\text{O}}$ ), localizadas entre 520-570 nm; vacâncias de oxigênio de carga única ( $V_{\text{O}}^+$ ), situadas entre 570-620 nm; vacâncias de oxigênio de carga dupla ( $V_{\text{O}}^{++}$ ), localizada entre 620-670 nm e oxigênio intersticial ( $O_i$ ), situada entre 670-720 nm.

Figura 19- Espectro de fotoluminescência para as amostras a) ZEC00, b) ZEC21, c) ZEC22 e d) ZEC23, e suas respectivas porcentagens de defeitos.



Fonte: O autor, 2023.

As inserções na Figura 19 a-d apresentam um gráfico de pizza que exhibe a porcentagem de cada tipo de defeito. A emissão azul é correlacionada à transição entre o zinco intersticial (doador superficial) e a vacância de zinco (rebedor profundo). A emissão verde está ligada a recombinação de pares elétrons-buracos em locais de defeito, devido à transição do zinco intersticial ( $Zn_i$ ) e  $V_O$  para a banda de valência ou banda de condução (LIU et al., 2013). A emissão amarelo-alaranjada está atribuída a um excesso de oxigênio na superfície do material (BANO et al., 2009). A emissão PL vermelha é atribuída a defeitos relacionados ao oxigênio ( $O_i$  e  $V_O^{++}$ ) na estrutura do ZnO (SHARMA; SAHAY, 2023).

Nota-se que, para todas as amostras, os defeitos  $V_O$ ,  $V_O^+$  e  $V_O^{++}$  aparecem em porcentagens altas, enquanto outros defeitos, como  $V_{Zn}$  e  $O_i$ , aparecem em porcentagens menores. Resultados semelhantes foram relatados na literatura para ZnO dopado com terras raras ou metais de transição (FRANÇA et al., 2023; PUNIA et al., 2019, 2021b; ROCHA et al., 2023). Evidencia-se que a inserção dos cátions  $Er^{3+}$  e  $Cr^{3+}$  na estrutura cristalina do ZnO promoveu um leve deslocamento da emissão da banda visível para o comprimento de onda mais alto. Achehboune et al (2016) mostraram que essa mudança se deve à presença de defeitos relacionados ao  $Er^{3+}$  na estrutura do ZnO, que pode interagir com os estados de defeito na superfície. Além disso, a maior concentração de  $V_{Zn}$ , aproximadamente em 9,6%, foi observada para a amostra ZEC00, enquanto as amostras codopadas ZEC21, ZEC22 e ZEC23 apresentaram menores concentrações de  $V_{Zn}$  de 5,5%, 5,6% e 8,6%, respectivamente. Tal comportamento fornece evidências de como a inserção de dopantes pode afetar o número de defeitos presentes na estrutura hospedeira do ZnO. Estudo relatara que, no sistema ZnO dopado com  $Cr^{3+}$ , os cátions  $Cr^{3+}$  que substituíram os cátions  $Zn^{2+}$ , promoveram a diminuição da quantidade de vacância de Zinco (LIU et al., 2014).

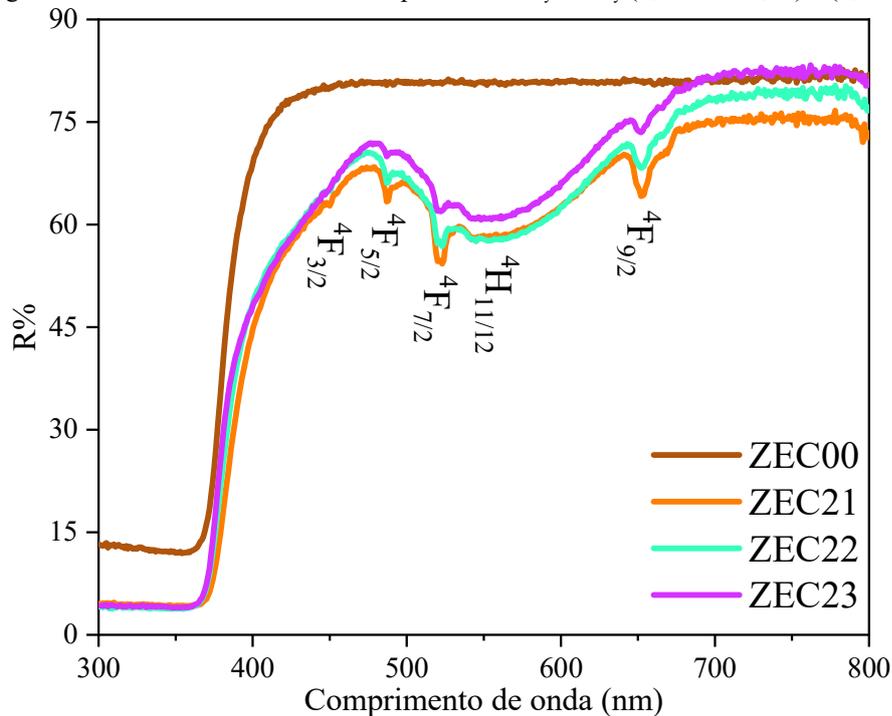
As formações de vacâncias de oxigênio desempenham papel importante na atividade fotocatalítica, visto que esse defeito atua como um agente de captura de elétrons (AL ABRI et al., 2019; SÁ et al., 2021). As concentrações de vacância de oxigênio, somando os tipos de vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ,  $V_O^+$  e  $V_O^{++}$ ), obtidas para as amostras ZEC00, ZEC21, ZEC22 e ZEC23 foram de 69,6%, 82,7%, 83,2% e 71,0%, respectivamente. O aumento nas vacâncias de oxigênio pode ser justificado pela substituição de íons divalentes ( $Zn^{2+}$ ) por íons trivalentes ( $Cr^{3+}$  e  $Er^{3+}$ ), que têm estados de oxidação e raios iônicos diferentes (FRANÇA et al., 2023). Esse resultado é significativo, pois corrobora os resultados obtidos pela análise Raman Figura 18 que sugeriu que as amostras ZEC21 e ZEC22 tinham um número maior de vacâncias de oxigênio. Para a amostra ZEC23, foi observada uma maior emissão na região vermelha, associada à presença de oxigênio na superfície do material (CHINNASAMY;

BALASUBRAMANIAN, 2020).

4.1.4- Estudo da banda de energia do composto  $ZnO_{1-x-y}Er_xCr_y$ , no qual,  $(0,00 \leq x \leq 0,02)$  e  $(0,00 \leq y \leq 0,03)$  por refletância Difusa

Em todas as amostras, os espectros de refletância difusa na faixa de comprimento de onda de 300 a 800 nm são apresentados na Figura 20. Nota-se que o ZnO não dopado apresentou alta refletância entre 450 e 800 nm, enquanto a inclusão dos íons de  $Er^{+3}$  e  $Cr^{+3}$  provocou uma diminuição na refletância e um deslocamento para o vermelho. Além disso, as amostras codopadas exibiram bandas em aproximadamente 450 nm, 487 nm, 521 nm, 550 nm e 652 nm, identificado como a transição entre os estados excitado ( $^4F_{3/2}$ ), ( $^4F_{5/2}$ ), ( $^4F_{7/2}$ ), ( $^4H_{11/12}$ ), ( $^4F_{9/2}$ ) e o estado fundamental ( $^4I_{15/2}$ ) dos íons  $Er^{3+}$  que substituíram os íons  $Zn^{2+}$  na estrutura do ZnO. Esses resultados são consistentes com estudos anteriores (JAYACHANDRAIAH; KRISHNAIAH, 2015; JI et al., 2009; PEÑA-GARCIA et al., 2019, 2020).

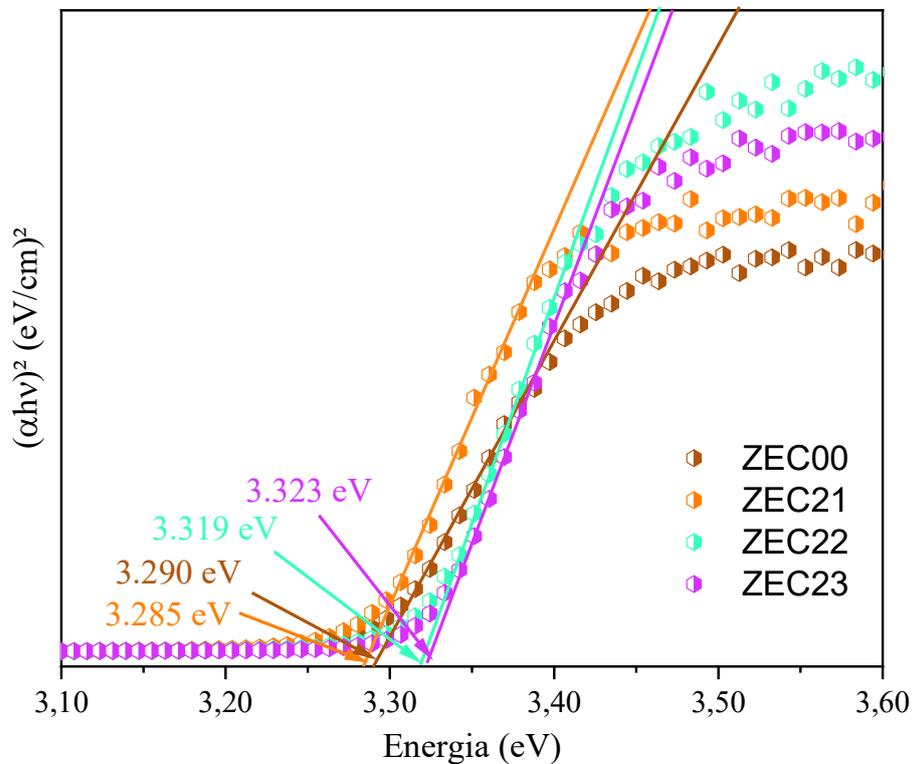
Figura 20 - Refletâncias difusa do composto  $ZnO_{1-x-y}Er_xCr_y$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,03$ )



Pelo uso do modelo de Kubelka-Munk e a função de Tauc, foi calculado a banda de energia (KUBELKA; MUNK, 1931; TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966), conforme apresentado na Figura 21. O valor do gap de energia para a amostra de ZEC00 foi  $E_g = 3,294$  eV, que é menor do que o valor reportado pela literatura para o ZnO em massa,  $E_g = 3,370$  eV

(JAFAROVA; ORUDZHEV, 2021). A diferença observada no valor do intervalo de banda de energia entre ZEC00 e ZnO em massa é devido à existência de defeitos na estrutura cristalina do ZnO, o que é consistente quando comparado com os resultados obtidos com PL. Por outro lado, o valor do intervalo de banda de energia obtido para a amostra ZEC00 está dentro dos valores relatados para nanopartículas de ZnO puro preparadas pelo método de coprecipitação,  $E_g = 3,300$  eV (DEVI; VELU, 2016)  $E_g = 3,320$  eV (FABBIYOLA et al., 2016) e  $E_g = 3,260$  eV (HE et al., 2013).

Figura 21 - Banda de Energia calculada pelo plot de Tauc para o composto  $ZnO_{1-x-y}Er_xCr_y$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,03$ )



Comparando as amostras ZEC00 e ZEC21 nota-se uma diminuição no valor do intervalo da banda de energia de 3,294 eV para 3,286 eV. Essa variação está ligada, principalmente, à interação de troca *sp-d* entre os elétrons localizados na camada *d* e os elétrons da banda de valência dos íons  $Er^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ , que substituem os íons  $Zn^{2+}$  (HE; HOCKING; TSUZUKI, 2012; PEÑA-GARCIA et al., 2020). Já as amostras ZEC22 e ZEC23, os valores de banda de energia foram respectivamente de 3,321 eV e 3,327 eV. A comparação das amostras ZEC22 e ZEC23 com amostras de ZnO não dopadas ( $E_g = 3,295$  eV) sugere claramente que o maior teor de  $Cr^{3+}$  aumenta o valor do gap de banda. Esse comportamento pode ser explicado pela tensão, deformações e expansão da rede causadas pela inclusão dos

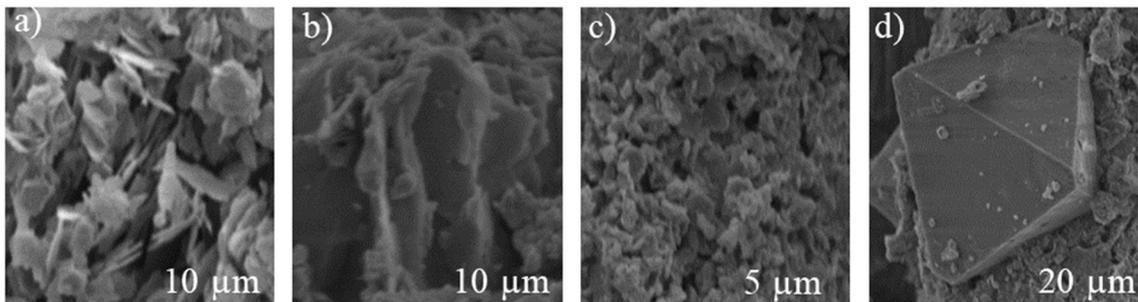
cátions  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , o que resulta na fusão do nível de Fermi com a banda de condução e no bloqueio de transições de baixa energia (FRANÇA et al., 2023; PEÑA-GARCIA et al., 2020). Por fim, observa-se que na Figura 16 e 4.3, podemos confirmar que há uma estreita relação entre os parâmetros da rede, a tensão da rede e as variações do intervalo de banda nos compostos de ZnO codopados com os cátions  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ .

#### 4.1.5 – Influência da codopagem dos íons $\text{Cr}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}$ na morfologia do composto $\text{ZnO}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Cr}_y$ , no qual, $(0,00 \leq x \leq 0,02)$ e $(0,00 \leq y \leq 0,03)$ .

Na Figura 22 estão as micrografias de MEV para as amostras ZEC00, ZEC21, ZEC22 e ZEC23. Os resultados mostraram que os dopantes influenciaram na formação de aglomerados com formas diferentes. As amostras ZEC00 e ZEC21 exibiram partículas aglomeradas semelhantes a placas, enquanto a amostra ZEC22 apresentou aglomerados de partículas semiesféricas irregulares e a amostra ZEC23 formou octaedros, provavelmente devido às agregações das partículas. Diferentes morfologias do ZnO foram relatadas e estão associadas aos parâmetros de síntese, pH, tratamento térmico e concentração de dopante (CASTRO-LOPES et al., 2020; JAYANTHI et al., 2009; LUO et al., 2019; SHARMA; SAHAY, 2023; SOARES et al., 2023; ZAINI ZANSAHDAN et al., 2010).

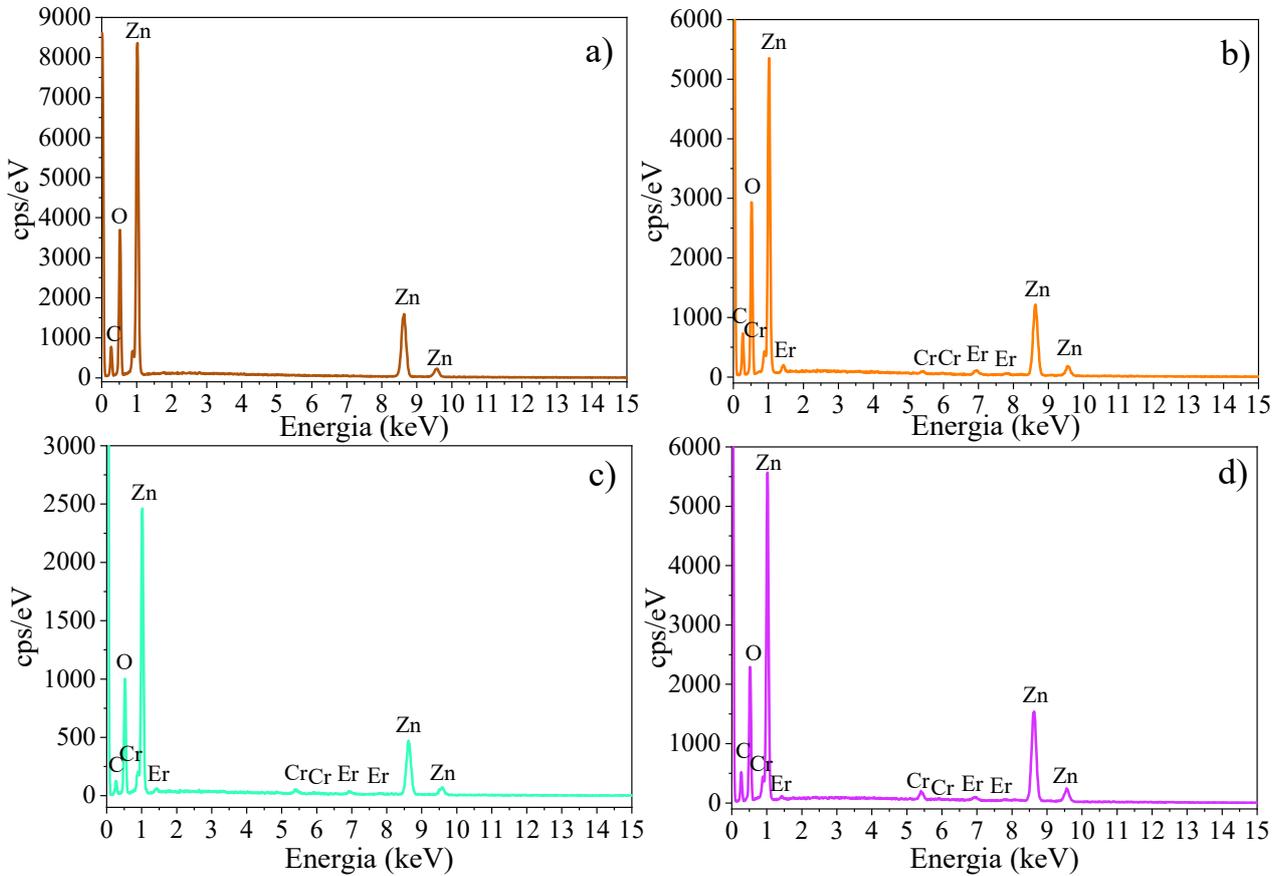
Por fim, para todas as amostras, foi realizado o mapeamento EDS (Figura 23). Tanto os elementos Zn e O foram observados no ZnO não dopado, quanto a inclusão dos elementos  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  na estrutura hexagonal é confirmada nas amostras codopadas. No qual, à medida que a concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  aumentava, os sinais desse elemento se tornavam mais evidentes. Nota-se também a presença de um pico característico do elemento carbono (C) em todas as amostras, esse pico surge é devido ao material que constitui o suporte da amostra utilizado no equipamento dessa técnica.

Figura 22 – Morfologia obtido por MEV para as amostras a) ZEC00, b) ZEC21, c) ZEC22 e d) ZEC23.



Fonte: O autor, 2023.

Figura 23 - Espectro EDS para o composto  $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$ , para as respectivas amostras a) ZEC00, b) ZEC21, c) ZEC22 e d) ZEC23.



Fonte: O autor, 2023.

#### 4.1.6 – Avaliação por BET da mudança da área superficial da superfície das partículas e do tamanho de poros do composto $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$ ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,0 \leq y \leq 0,03$ )

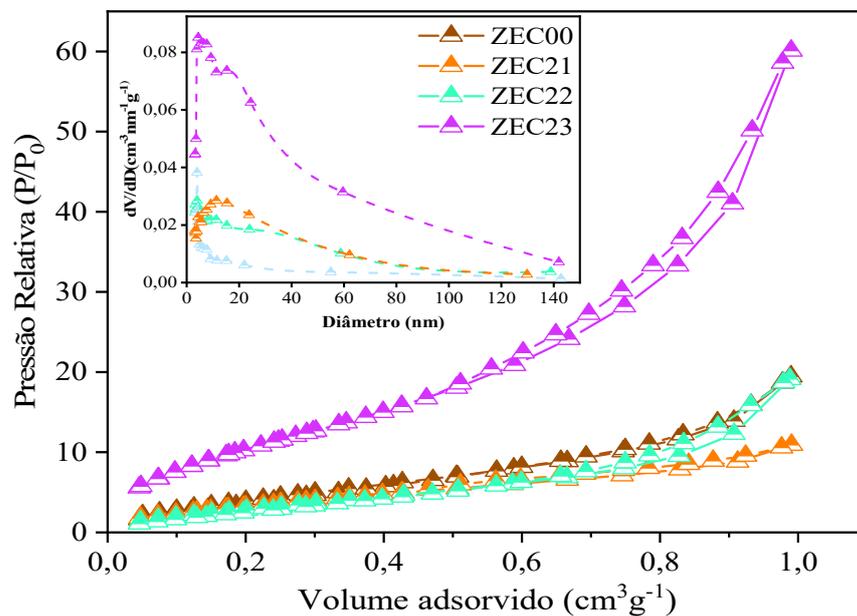
A Figura 24 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para as amostras. Mediante a classificação da IUPAC, a forma das curvas sugere que as isotermas são do tipo IV, acompanhadas por um loop de histerese do tipo H3, determinando a natureza mesoporosa do composto  $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$  (RYU et al., 1999). A inserção na Figura 24 exibe a curva de volume de poros  $dV/dP$  pelo diâmetro de poros para todas as amostras, enquanto a Tabela 1 facilita a comparação entre os parâmetros de variações na área de superfície, volume e diâmetro de poros para as amostras ZEC00, ZEC21, ZEC22, ZEC23 e ZEC24. Ao examinar os valores do diâmetro dos poros (Tabela 1), é possível confirmar a natureza mesoporosa das amostras, com valores de diâmetros entre 2-50 nm (HORVAT et al., 2022).

Tabela 2 - Resultados obtidos com análise de BET para o composto  $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,04$ )

.Amostras	Área superficial BET ( $m^2/g$ )	Volume de poros BJH ( $cm^3/g$ )	Diâmetro de poros BJH (nm)
ZEC00	16,8	0,028	3,282
ZEC21	13,6	0,014	3,938
ZEC22	12,4	0,029	3,164
ZEC23	42,5	0,089	3,927

Fonte: O autor, 2023.

Figura 24 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K das amostras ZEC00, ZEC21, ZEC22 e ZEC23



Fonte: O autor, 2023.

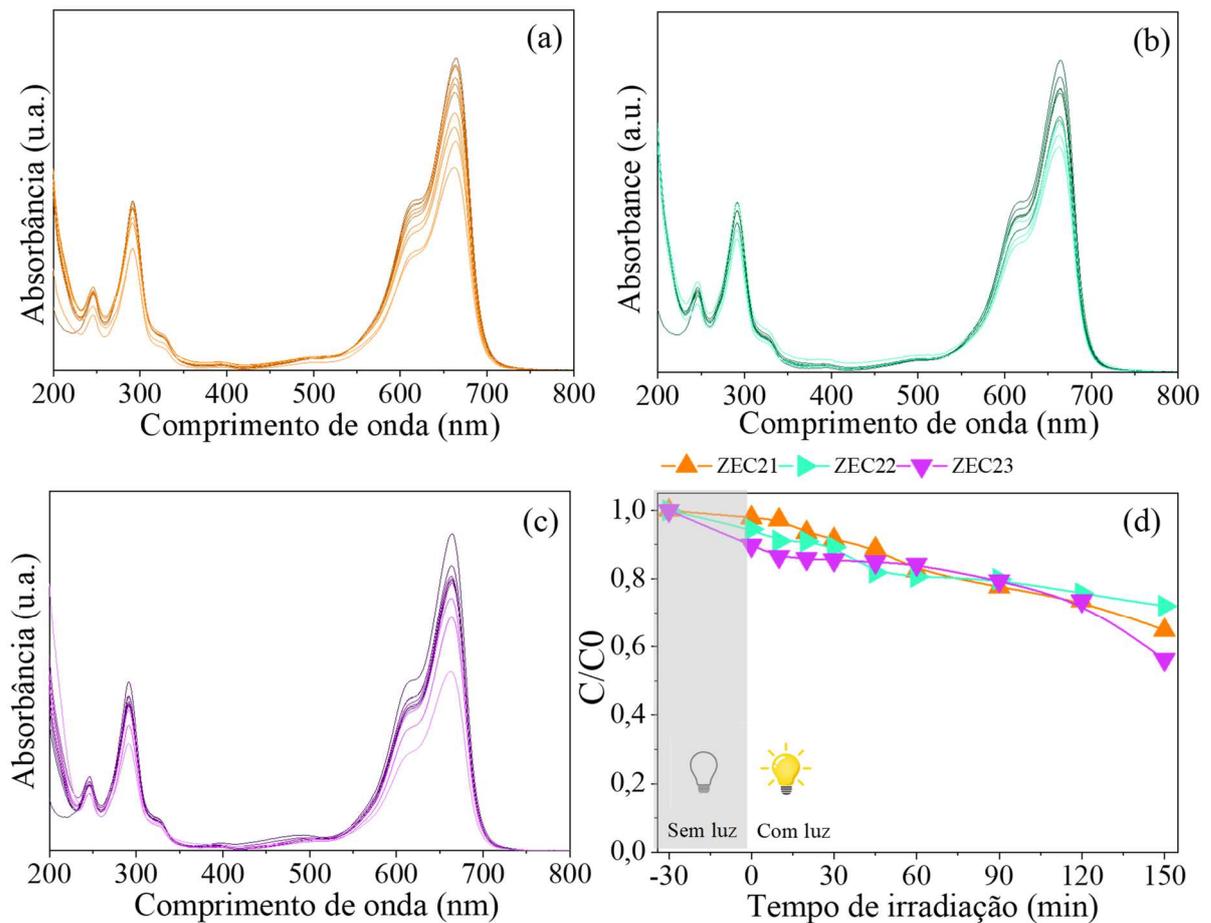
Dentre as amostras, ZEC23 foi a amostra que apresentou maior área superficial ( $42,5 m^2/g$ ), já as ZEC00, ZEC21 e ZEC22, apresentaram área de superfície com valores dentro da mesma faixa ( $12,4 - 16,8 m^2/g$ ). Esse resultado indica que, para o composto  $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$ , as concentrações mais altas de  $Cr^{3+}$  podem aumentar a quantidade de poros que resulta no aumento da área de superfície do material, o que pode favorecer à formação de aglomerados com maior área de superfície, conforme exemplificado na micrografia da Figura 22.d.

4.1.7 – Resposta fotocatalítica do composto  $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,0 \leq y \leq 0,03$ ) na presença do MB como contaminante.

Para investigar as respostas fotocatalíticas das amostras ZEC21, ZEC22 e ZEC23, o corante MB foi usado como poluente modelo. Para tal, a banda do espectro de absorção

máxima em 664 nm foi monitorada e os resultados são mostrados na Figura 25. Nota-se que a relação  $C/C_0$  foi afetada para os sistemas investigados, com um maior declínio da curva para a amostra ZEC23, indicando uma maior capacidade de degradação do MB. A taxa de degradação dos sistemas co-dopados foi investigada ao longo do tempo de irradiação, conforme mostrado na Figura 25 d.

Figura 25 - Espectro de absorção das amostras a) ZEC21, b) ZEC22, c) ZEC23 e d) a taxa de degradação para todas as amostras

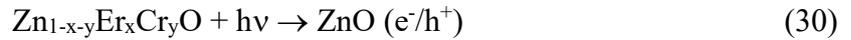


Fonte: O autor, 2023.

Ao fim do tempo de 150 minutos de irradiação, as taxas de degradação foram de 33,8%, 23,9% e 37,4% para as respectivas amostras ZEC21, ZEC22 e ZEC23. Nota-se que as taxas mais altas de degradação do corante foram observadas para a amostra com uma concentração maior de Cr (3%). A partir da análise óptica, a amostra ZEC23 apresentou maior emissão de vermelho, o que pode ser atribuído à presença de oxigênio na superfície do material. Além disso, essa amostra também apresentou um valor maior de área de superfície, um parâmetro importante para materiais fotocatalíticos.

As reações de fotocatalise ocorre na superfície do semiconductor e são do tipo redox,

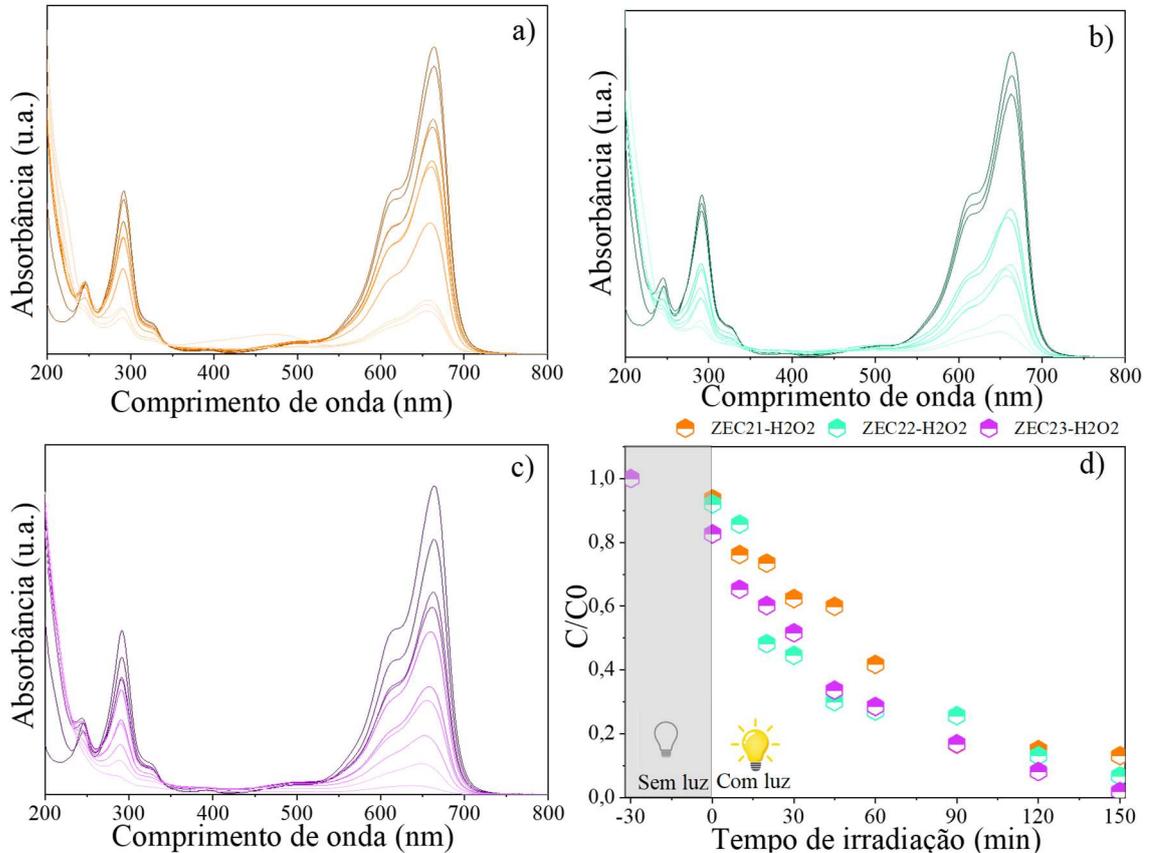
como as exemplificadas abaixo:



Os portadores de cargas, elétron ( $e^-$ ), na camada de valência, e buraco ( $h^+$ ), na camada de condução, são formados à medida que o ZnO absorve o fóton de energia (Equação 30) (ALKALLAS et al., 2022). Os elétrons da camada de valência reagem com o oxigênio molecular presente na atmosfera e na superfície do material, produzindo radicais de superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), em seguida em radicais de hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) (Equação 31) (IRTIQA; RAHMAN, 2022). Os buracos fotogerados na banda de condução reagem com moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidas no fotocatalisador, gerando outros radicais  $\cdot\text{OH}$  (KOTHA et al., 2022). Os radicais  $\cdot\text{OH}$  gerados participam ativamente da degradação do corante MB, resultando em fotoprodutos intermediários (Equação 33).

A aditivação com  $\text{H}_2\text{O}_2$  tem sido relacionada a melhorias no desempenho fotocatalítico do composto de ZnO (ASGARI et al., 2021). Mediante a isso, foi investigado o efeito da adição desse agente oxidante nos sistemas  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Cr}_y\text{O}$ . Analisando a Figura 26, após 150 minutos, a razão  $C/C_0$  ficou abaixo de 0,2, indicando uma degradação satisfatória do corante MB, sob condições otimizadas. No qual, as taxas de degradação para os sistemas investigados foram: 86,0, 92,6 e 97,70% para as amostras ZEC21, ZEC22 e ZEC23, respectivamente, (veja a Figura 26d). Sendo assim, a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  promoveu uma melhora da resposta fotocatalítica nos experimentos realizados. A literatura mostra que a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em compostos dopado de ZnO provou-se ser relevante para aprimorar os ensaios fotocatalíticos (SÁ et al., 2021; SOARES et al., 2023). Sabe-se que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é um acceptor de elétrons e, resultando no retardamento da recombinação de elétrons (NAVARRO et al., 2009). Além disso, a decomposição desse peróxido promove o aumento de radicais  $\cdot\text{OH}$ , aumentando assim a decomposição de MB nos sistemas investigados (ASGARI et al., 2021).

Figura 26 - Espectro de absorção das amostras a) ZEC21- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, b) ZEC22- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, c) ZEC23- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e d) taxa de degradação das amostras



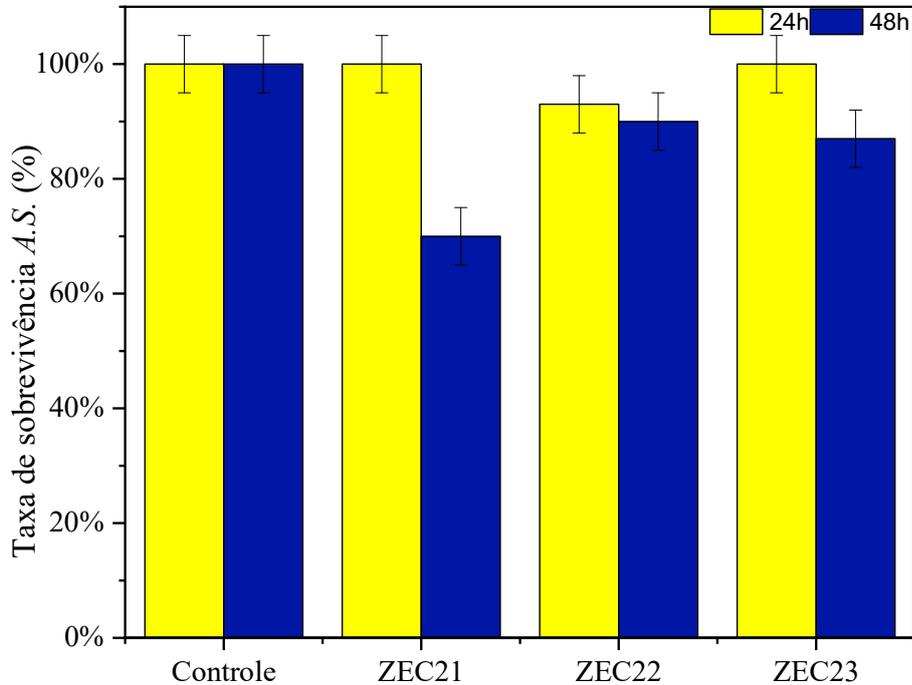
Fonte: O autor, 2023.

#### 4.1.7 – Avaliação da ecotoxicidade das soluções irradiadas na fotocatalise com o composto $Zn_{1-x-y}Er_xCr_y$ ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,0 \leq y \leq 0,03$ ).

Na fotocatalise heterogênea, os radicais hidroxilas podem provocar a mineralização total do poluente. Entretanto, há possibilidade de formação de fotoprodutos intermediários que seja solúvel em água e, às vezes, mais tóxica até do que o poluente inicial (SHEMER; LINDEN, 2007). Sendo assim, para investigar se os fotoprodutos intermediários originados durante a fotocatalise de MB são tóxicos, foram realizados testes usando *Artêmia salina* como bioindicador (SÁ et al., 2021). Uma vez que, os náuplios de *Artêmia salina* são muito sensíveis à presença de contaminantes (BORBA et al., 2019). Figura 27 mostra as porcentagens de sobrevivência desses microcrustáceos após 24 e 48 horas em contato com as soluções irradiadas. Nota-se que a taxa de sobrevivência dos náuplios é superior a 50% após 24 ou 48 horas de cultivo de microcrustáceos no meio contendo solução de MB irradiada de todas as amostras. Esses resultados apontam que a degradação do MB em todos os sistemas

estudados ocorreu sem a geração de fotoprodutos intermediários tóxicos.

Figura 27 – Taxa de sobrevivências de *Artêmias Salinas* nas soluções irradiadas com as amostras ZEC21, ZEC22 e ZEC23.



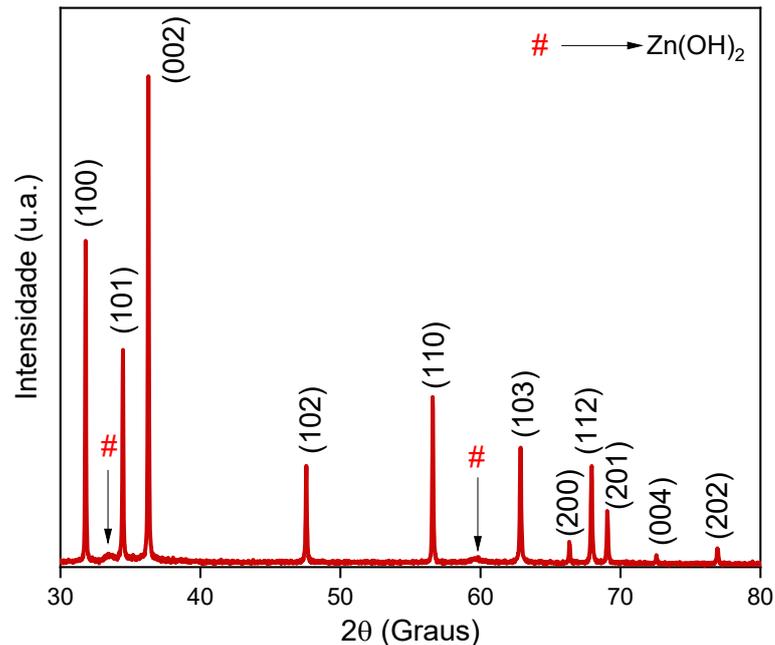
Fonte: O autor, 2023.

## 4.2 Propriedades estruturais, morfologias, óticas e fotocatalíticas do composto

### ZnO<sub>0,96</sub>Er<sub>0,02</sub>Cr<sub>0,04</sub>

#### 4.2.1 Caracterização estrutural por DRX do composto Zn<sub>0,96</sub>Er<sub>0,02</sub>Cr<sub>0,04</sub>.

Apresenta-se na Figura 28 o padrão difração de Raio-X para o composto ZnO<sub>0,94</sub>Er<sub>0,02</sub>Cr<sub>0,04</sub> (ZEC24). No qual, nota-se que através dos picos evidenciado na Figura 28 determina a estrutura Wurtzita hexagonal do ZnO e pertencente ao grupo espacial P6<sub>3</sub>mc, os picos foram determinados em comparação com a ficha cristalográfica JCPDS N° 36-1451. Além disso, há dois picos, identificado pelo símbolo “#”, localizados nos ângulos 33,5° e 59,5° situados no eixo 2 $\theta$  (graus), que em comparação com a ficha cristalográfica N° 38-0356, esses picos foram evidenciados pela formação da fase secundária Zn(OH)<sub>2</sub>, provavelmente a presença dessa fase secundária no composto foi devido o mesmo ter sido apenas secos à 100°C.

Figura 28 – Padrão de difração de Raio-x do composto  $Zn_{0,96}Er_{0,02}Cr_{0,04}$ 

Fonte: Adaptado de Robson França, 2022.

Os parâmetros de rede ( $a$  e  $c$ ) foram determinados com auxílio da equação que utiliza os índices de Miller, espaço interplanar e as constantes da estrutura hexagonal presente no arranjo cristalino do ZnO (CASTRO-LOPES et al., 2020). Os valores obtidos para os parâmetros de rede “ $a$ ” e “ $c$ ” são respectivamente  $3,24681\text{\AA}$  e  $4,94823\text{\AA}$ , quando comparados com a literatura, esses valores são menores dos valores reportados para o ZnO (ROCHA et al., 2023). Essa diminuição é resultado da diferença de tamanho entre os raios iônicos dos dopantes  $Cr^{+3}$  ( $0,62\text{\AA}$ ) e  $Er^{+3}$  ( $0,89\text{\AA}$ ) quando comparado com o íon iônico dos átomos da rede hospedeira  $Zn^{+2}$  ( $0,74\text{\AA}$ ) (SHANNON, 1976).

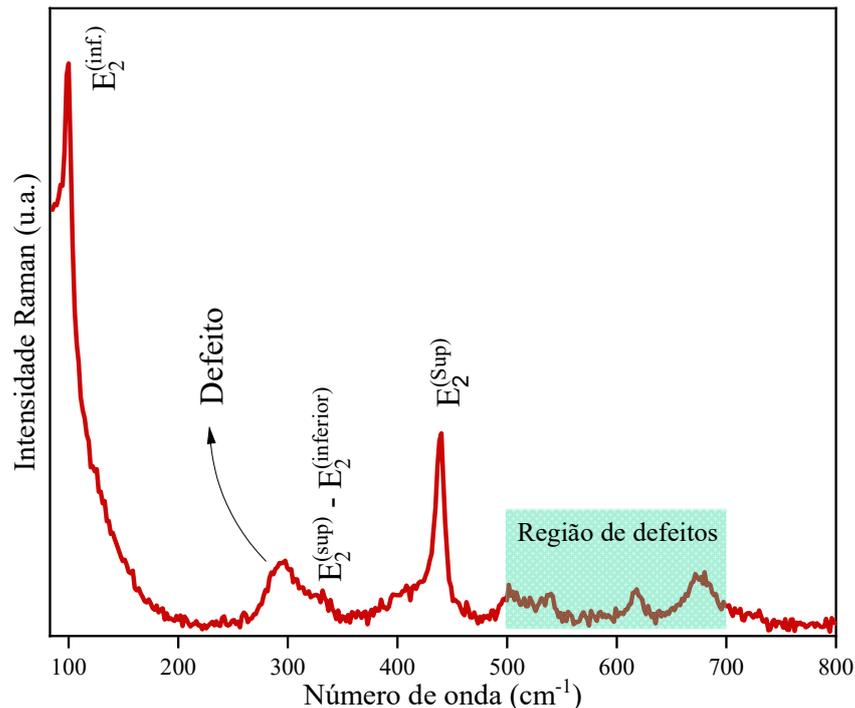
Também foi utilizado a equação de Scherrer para determinação do tamanho médio do cristalito ( $D$ ), obtendo um valor de  $86\text{ nm}$  (CASTRO-LOPES et al., 2020). Quando comparado com a literatura (ROCHA et al., 2023), nota-se que o valor encontrado é quatro vezes superior. Isso ocorre devido aos íons dopantes  $Cr^{+3}$  e  $Er^{+3}$ , atuarem como dopantes doadores de elétrons, sendo essa característica resultado de mais de um estado de oxidação dos dopantes quando comparado com os íons de  $Zn^{+2}$ . Essa diferença provoca o aumento de defeitos na estrutura cristalina hospedeira ou diminuir defeitos já existente na estrutura, esses defeitos são fundamente para mudanças estruturais, essa mudança no tamanho médio do cristalino pode ter sido provocada pela substituição dos cátions de  $Zn^{+2}$  pelos cátions de  $Cr^{+3}$  e  $Er^{+3}$ . Além disso, há uma competição energética entre os íons dopantes, devido os mesmos apresentar diferentes características como: raios iônicos, eletronegatividade, estados de oxidação, dentre outros. Mas também, contribuem com os mecanismos de nucleação e

crescimento, aumentando as forças internas que promovem o crescimento do grão (CASTRO-LOPES et al., 2020; PEÑA-GARCIA et al., 2019, 2020).

#### 4.2.2 Estudo do espectro Raman em temperatura ambiente do composto $Zn_{0,94}Er_{0,02}Cr_{0,04}O$ .

Já na Figura 29 está evidenciado o espectro Raman em temperatura ambiente para amostra ZEC24. Para a estrutura hexagonal wurtzita do óxido de zinco, as frequências do modo óptico da zona de Brillouin estão na região entre  $99$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  (CHEN et al., 2008; DA TRINDADE et al., 2018; FIFERE et al., 2018; MUSA; QAMHIEH; MAHMOUD, 2017; SONG et al., 2019). Os modos  $E_2^{(\text{inferior})}$  e o  $B_1^{(\text{inferior})}$  foram encontrados em baixas frequências, respectivamente em  $100\text{ cm}^{-1}$  e  $275\text{ cm}^{-1}$ , já os modos  $E_2^{(\text{superior})}$ ,  $E_1(\text{TO})$  e  $A_1(\text{TO})$ , foram encontrado em frequências entre  $370\text{ cm}^{-1}$  e  $440\text{ cm}^{-1}$ , enquanto os modos  $E_1(\text{LO})$ ,  $A_1(\text{LO})$  e  $B_1^{(\text{superior})}$  são comumente encontrados em alta frequências, entre  $500\text{ cm}^{-1}$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  (CHEN et al., 2008; DA TRINDADE et al., 2018; FIFERE et al., 2018; MUSA; QAMHIEH; MAHMOUD, 2017; SONG et al., 2019). Para o ZEC24, o modo  $E_2^{(\text{inferior})}$  foi encontrado na frequência de  $99\text{ cm}^{-1}$ , o modo  $E_2^{(\text{superior})} - E_2^{(\text{inferior})}$  está presente em  $331\text{ cm}^{-1}$ , já o segundo maior pico localizado em  $437\text{ cm}^{-1}$  pertence ao modo  $E_2$  (alto) (DA TRINDADE et al., 2018; MUSA; QAMHIEH; MAHMOUD, 2017; SONG et al., 2019).

Figura 29 - Espectro Raman para o composto  $Zn_{0,94}Er_{0,02}Cr_{0,04}O$



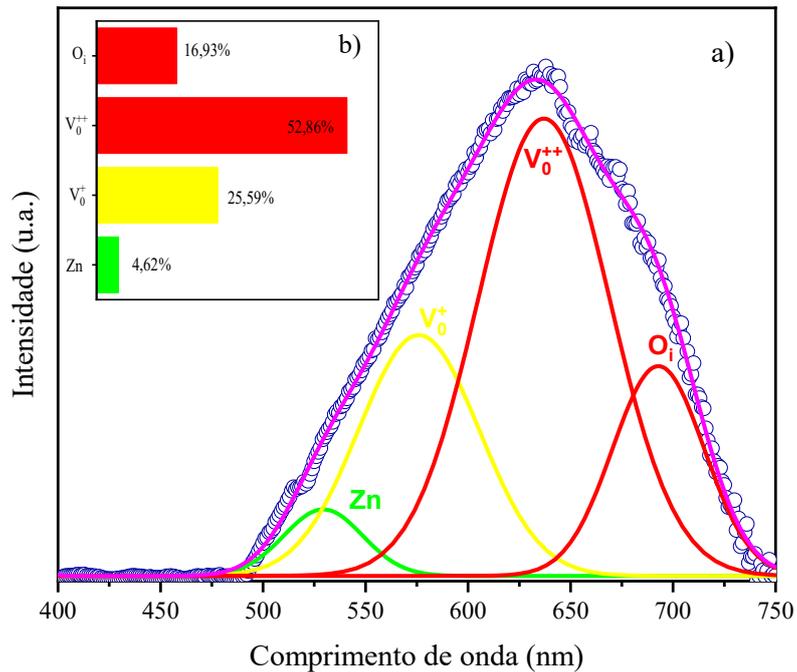
Fonte: Adaptado de Robson França, 2022.

Na Figura 29 também evidência um pico amplo centrado em  $294\text{ cm}^{-1}$ . Mediante a literatura, o modo  $B1^{(\text{inferior})}$  está localizado em aproximadamente  $275\text{ cm}^{-1}$  e está diretamente ligado aos defeitos estruturais dos átomos de  $\text{Zn}^{+2}$  localizados em sítios intersticiais vizinhos e vacâncias de oxigênio (CHEN et al., 2008; DA TRINDADE et al., 2018; FIFERE et al., 2018; MUSA; QAMHIEH; MAHMOUD, 2017; SONG et al., 2019). A inclusão dos dopantes  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Er}^{+3}$  na estrutura do ZnO teve como resultado a mudança para frequências mais altas ( $294\text{ cm}^{-1}$ ), devido a dopagem provocar um aumento de defeitos (SHANNON, 1976). Os picos evidenciados na Figura 29 nas frequências  $501$ ,  $539$ ,  $620$  e  $678\text{ cm}^{-1}$ , podem estar associados as vacâncias de oxigênio ( $V_o$ ), visto que esses defeitos aumentam devido a diferencia entre os estados de oxidação entre os dopantes e os átomos da rede hospedeira (DA TRINDADE et al., 2018; FIFERE et al., 2018; MUSA; QAMHIEH; MAHMOUD, 2017; SONG et al., 2019). Essa conclusão é baseada no estudo de (ROCHA et al., 2023), uma vez que, para a região em que os defeitos foram evidenciados, os autores não encontraram picos característicos das frequências do modo óptico da zona de Brillouin a estrutura hexagonal.

#### 4.2.3 – Influência da dopagem de $\text{Cr}^{+3}$ e $\text{Er}^{+3}$ na distribuição de defeitos estruturais da amostra ZEC24

Visando confirmar que a dopagem promoveu um aumento nas quantidades de defeito na estrutura do ZnO, obteve-se o espectro de fotoluminescência (PL), Figura 30.a, a temperatura ambiente no range de  $400 - 750\text{ nm}$  e uma excitação de  $340\text{ nm}$ . Nessa figura, há dois picos bem definidos, no qual o primeiro está centralizado em  $379\text{ nm}$  e localizado fora na região do visível, essa região é aproximada da banda de emissão característica do ZnO e está relacionada com a energia necessária para que ocorra a recombinação do par elétrons-buraco. Já o segundo pico na região do visível, está centralizado em  $635\text{ nm}$ , esse pico é característico de defeitos intrínsecos da rede cristalina (MA; WANG, 2012; POORNAPRAKASH et al., 2017; PUNIA et al., 2019, 2021a, 2021b). Sendo assim, para esse trabalho a diferença entre os raios iônicos e estados de oxidação entre os dopantes e a rede hospedeira, foram os pontos fundamentais para alta concentração de defeitos encontrado na estrutura.

Figura 30 - Espectro da fotoluminescência a) no range de 400 a 750 e b) porcentagem dos defeitos da estrutura



Fonte: Adaptado de Robson França, 2022.

Figura 30.b. No qual, os defeitos de  $V_o$  estão relacionados à origem da emissão verde; além disso, foi demonstrado que o  $VZn$  também contribui para a emissão de banda larga na região verde (GALDÁMEZ-MARTINEZ et al., 2020; MHLONGO et al., 2016; PUNIA et al., 2019). Para o ZEC24, a emissão verde está centrada em aproximadamente 510,9 nm (2,43 eV), que corresponde ao  $VZn$ . As bandas relacionadas aos defeitos de  $V_o$  aparecem em regiões de comprimento de onda mais alto. Geralmente, os defeitos de  $V_o$  relatados para as nanoestruturas de ZnO aparecem em três estados, ou seja, vacância de oxigênio neutro ( $V_o$ ), carga simples ( $V_o^+$ ) e carga dupla ( $V_o^{++}$ ) (GALDÁMEZ-MARTINEZ et al., 2020). Observe que, em nossa amostra, não foram evidenciadas as vacâncias de oxigênio neutro ( $V_o$ ). A emissão amarela próximo a 573,4 nm (2,16 eV) origina-se de  $V_o^+$ , já emissão laranja-avermelhada em situada cerca de 639,9 nm (1,94 eV) deriva de  $V_o^{++}$ . Por fim, o pico centrado na região vermelha em aproximadamente 694,3 nm (1,79 eV) pode ser atribuído ao  $O_i$  (ROCHA et al., 2023). A quantificação dos defeitos é mostrada no gráfico de apresentado na parte interna da Figura 30.b, que contém a porcentagem da área sob a curva gaussiana da área sob a curva gaussiana e mostra a concentração relativa de defeitos pontuais existentes no composto ZEC24.

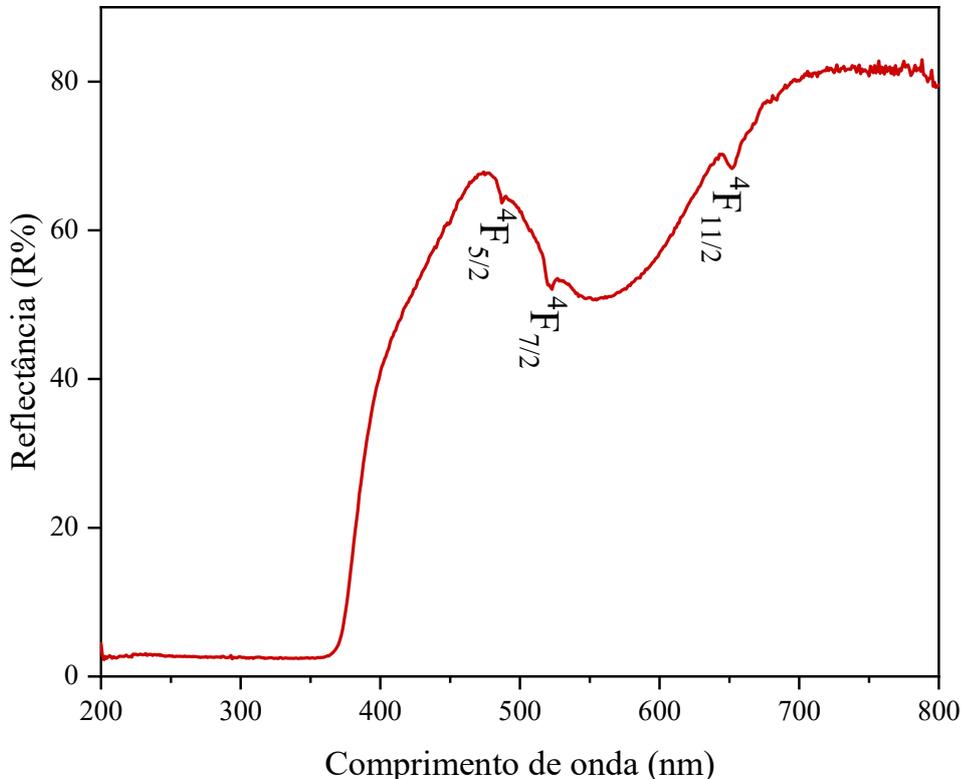
Ao analisar as porcentagens, nota-se que as vacâncias de oxigênios com carga um e dois são dominantes com porcentagem respectiva de 35% e 47%, isso evidencia que os íons dopantes  $Er^{+3}$  e  $Cr^{+3}$  substituíram os íons de  $Zn^{+2}$ . Além disso, outros defeitos também foram

evidenciados como consequências da dopagem, oxigênio intersticial ( $O_i$  14%) e vacâncias de Zinco ( $V_{Zn}$  4%), porém em porcentagem bem menores. Tais resultados, já foram reportados na literatura quando ocorre a inserção de íons de terra-raras ou metais de transição (MA; WANG, 2012; MHLONGO et al., 2016; POORNAPRAKASH et al., 2017; PUNIA et al., 2019, 2021a, 2021b).

#### 4.2.4 - Avaliação da adição dos dopantes na banda de energia do composto $ZnO_{0,94}Er_{0,02}Cr_{0,04}O$ por refletância Difusa.

Essa substituição fica evidenciada no espectro UV-Vis de reflectância difusa Figura 31, no qual, surge 3 picos bem definidos em 487, 521 e 650 nm, que certifica a troca dos íons de Zn pelos íons de Er na estrutura cristalina do ZnO. Em comparação com a literatura, esses pontos correspondem à transição do nível fundamental ( $^4I_{15/2}$ ) para os respectivos níveis excitados ( $^4F_{5/2}$ ), ( $^4F_{7/2}$ ) e ( $^4F_{9/2}$ ) (JAYACHANDRAIAH; KRISHNAIAH, 2015).

Figura 31 - Espectro de reflectância difusa da amostra ZEC24

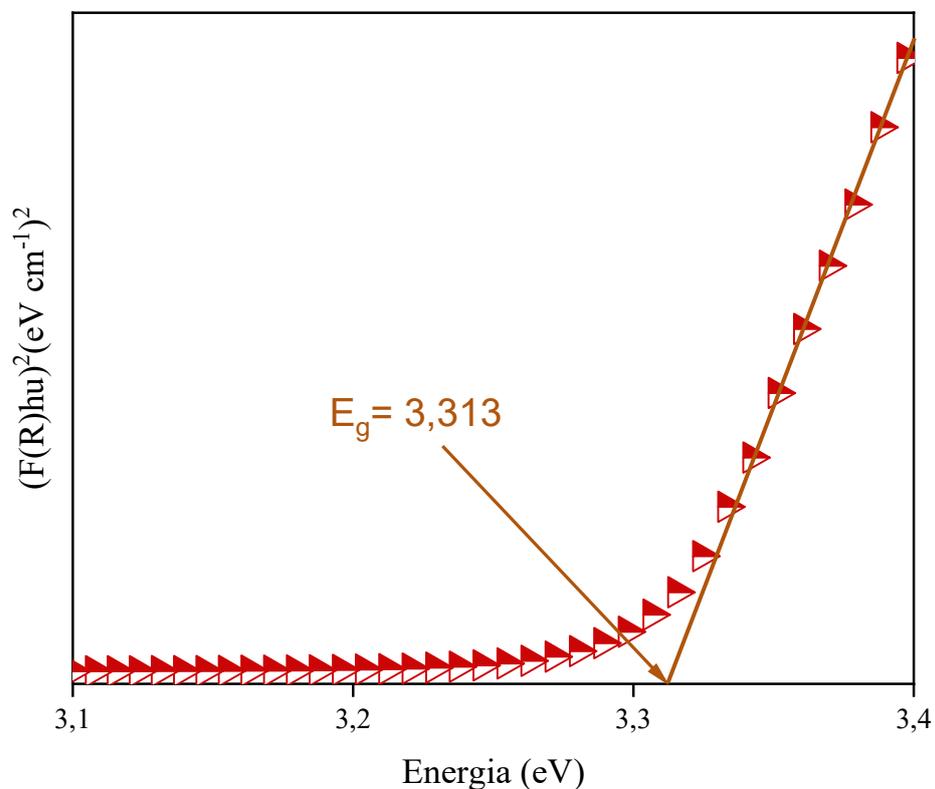


Fonte: Adaptado de Robson França, 2022.

Para determinação da banda de energia do composto ZEC24 foram utilizado o modelo de Kubelka-mulk e o plot de Tauc aplicado na Figura 32. Apresentando o valor calculado

( $3,323 \pm 0,001$  eV), quando comparado com a literatura, está de acordo com o valor relatado para o ZnO (3,35 eV) (PUNIA et al., 2021). Por outro lado, Rocha et al. (2023) relata que a inclusão de Er e Cr na rede hospedeira de ZnO pode causar uma competição energética, promovendo uma mudança no nível de Fermi para a banda de condução, causando um aumento na concentração de portadores, resultando assim no aumento da banda óptica (SOARES et al., 2022). Alguns autores já reportaram resultados semelhantes para estruturas de ZnO dopadas (PUNIA et al., 2021a; SOARES et al., 2022).

Figura 32 - Banda de energia do composto  $Zn_{0,94}Er_{0,02}Cr_{0,04}O$ .

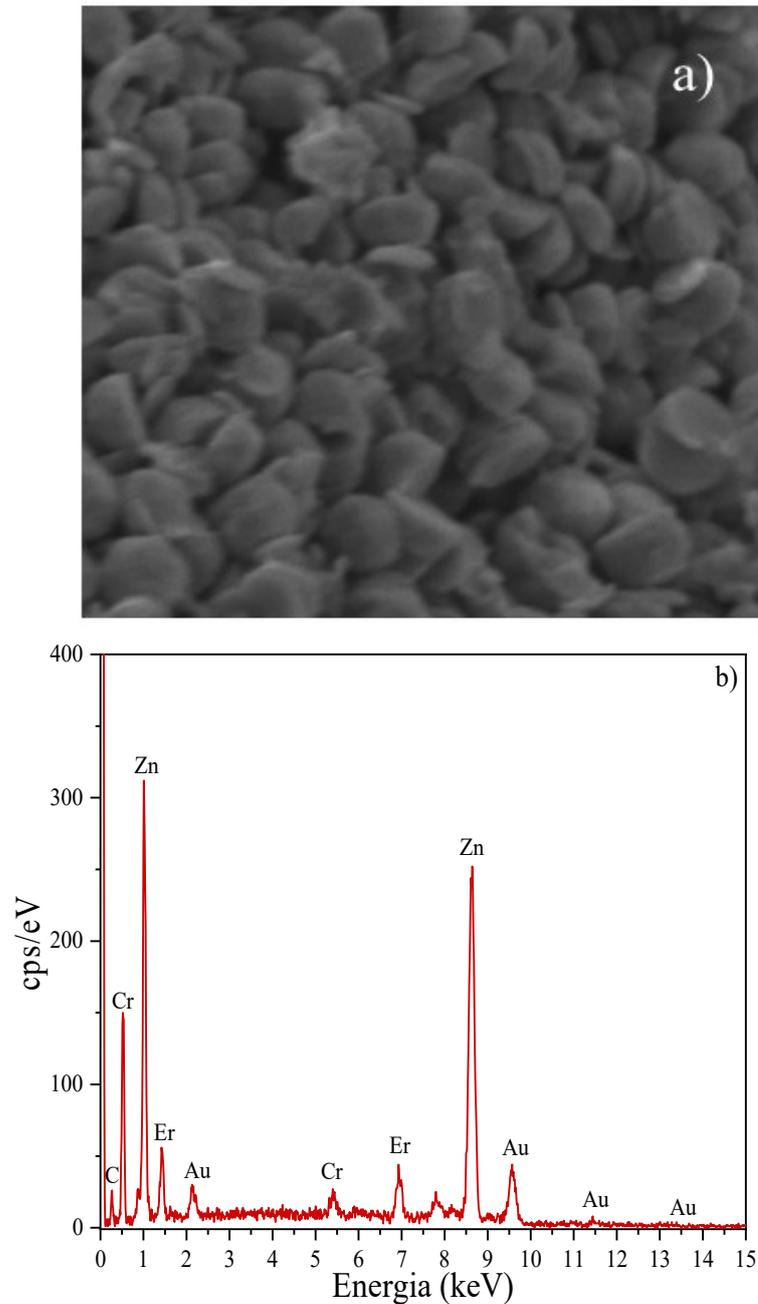


Fonte: Adaptado de Robson França, 2022.

#### 4.2.5 – Influência da inserção de íons de $Er^{+3}$ e $Cr^{+3}$ na morfologia das partículas da amostra ZEC24.

Com auxílio do MEV obteve-se a Figura 33 que mostra a morfologia da amostra ZEC24. Nota-se a mostra apresenta semiesferas aglomeradas como partículas, com tamanhos de partículas entre 80-100 nm e tamanho de cristalito de 86 nm, calculados a partir da equação de Scherrer (86 nm).

Figura 33 – Imagens de a) MEV e b) espectro EDS para o composto  $Zn_{0,94}Er_{0,02}Cr_{0,04}O$ .



Fonte: O autor, 2023.

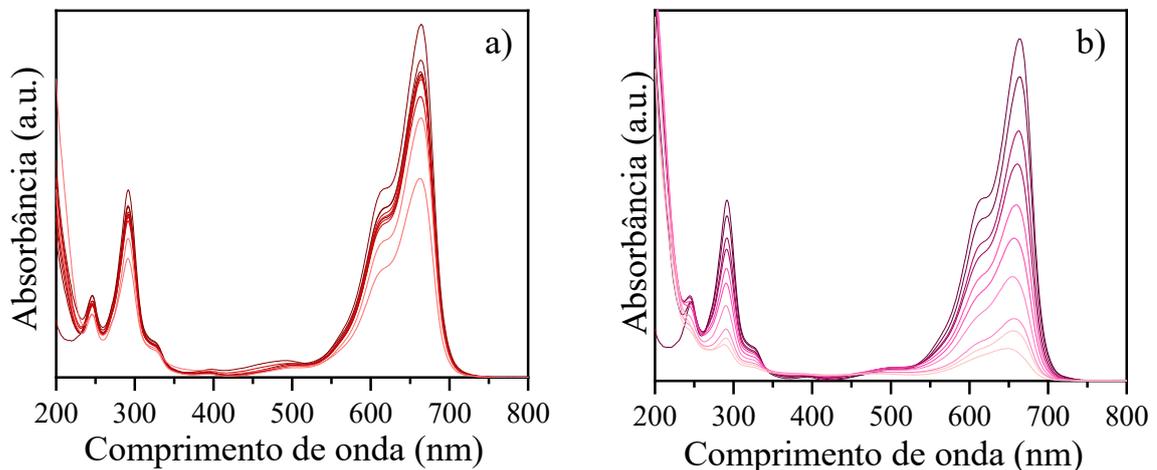
Os compostos de ZnO podem apresentar diferentes morfologias como: flores, bastões, discos, hexágonos dentre outros, que são altamente dependentes dos parâmetros e dos métodos de síntese (ARAUJO et al., 2020b; COSTA-SILVA et al., 2022). No entanto, a estrutura apresentada pela amostra ZEC24 não são muito comuns, o que nos leva a supor que existe uma influência da dopagem dos íons  $Er^{3+}$  e  $Cr^{3+}$  na morfologia do ZnO, possivelmente favorecendo os mecanismos de nucleação e crescimento. Por fim, a Figura 33.b evidencia o espectro EDS do composto  $Zn_{0,94}Er_{0,02}Cr_{0,04}O$ , no qual podem ser observados picos característicos dos elementos Zn, O, Er e Cr, que atestam a formação da estrutura hexagonal,

bem como a substituição de cátions  $Zn^{2+}$  por cátions  $Er^{3+}$  e  $Cr^{3+}$  na estrutura do hospedeiro. Os picos dos elementos Au e C são característicos do revestimento da amostra e do suporte da amostra, respectivamente.

#### 4.2.6 - Avaliação da atividade fotocatalítica do composto $Zn_{0,94}Er_{0,02}Cr_{0,04}$ para remoção do contaminante MB.

A Figura 34 mostra a resposta fotocatalítica apresentada pela amostra ZEC24, no qual o contaminante usado foi o MB. Em análise da amostra nota-se que os picos máximos de absorção ocorrem em 664 nm e diminuem com o avanço do tempo, isso é devido à quebra das cadeias moleculares do contaminante, tal reação é promovida pelo semiconductor aplicado. Além disso, evidencia-se um aumento de absorção entre os comprimentos de ondas de 400 e 525 nm isso ocorre devido a formação de fotoproduto decorrente da quebra da cadeia do contaminante (ARAUJO et al., 2020b; MATSUNAMI et al., 2019; MISHRA et al., 2018). Após 150 min, houve a remoção de 42,3% do contaminante do meio com aplicação da amostra ZEC24. A fotólise do azul de metileno é de aproximadamente 10,60% (Figura 35).

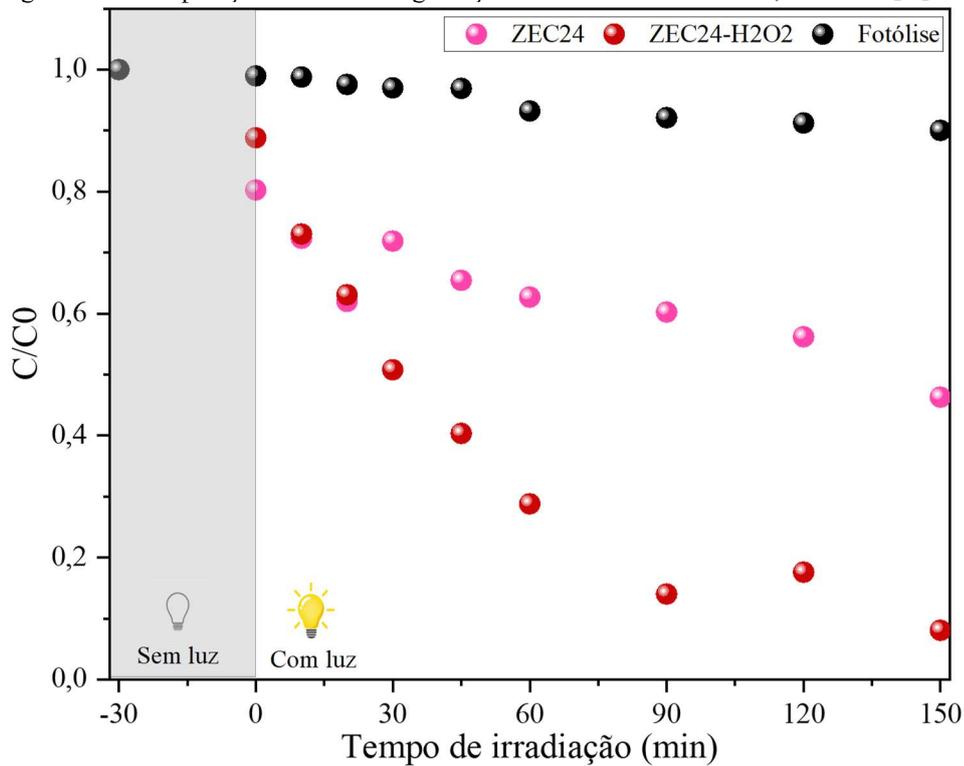
Figura 34 – Curvas de absorbância obtida com o progresso da fotocatalise das amostras a) ZEC24 e b) ZEC24-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de Robson França, 2022.

Visando otimizar a resposta fotocatalítica foi adicionado ao meio reacional 100ppm de peróxido de hidrogênio, esse valor foi baseado na metodologia descrita que otimiza a reação do oxido de zinco (ASGARI et al., 2021). Nessa nova condição o teor removido de contaminante do meio subiu para 90,1% (Figura 34.b). Essa otimização é possível devido ao fato do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aumenta o tempo para que ocorra a recombinação do par elétron-buraco, capturando os fotocapturadores de elétrons (NAVARRO et al., 2009).

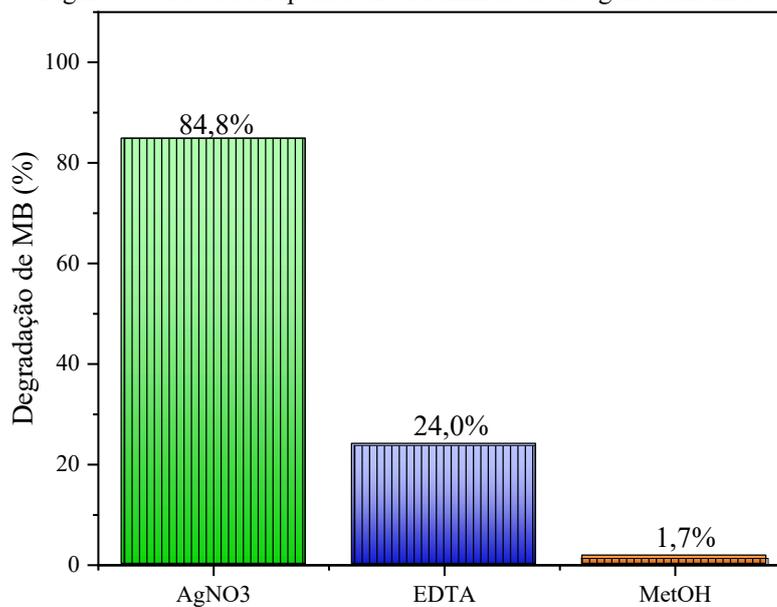
Figura 35 – Comparação da taxa de degradação entre a amostras ZEC24, ZEC24-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a fotólise.



Fonte: Adaptado de Robson França 2022.

Mediante a isso, foi aplicado o teste de supressores visando determinar a contribuição das espécies envolvidas nas reações de degradação, no qual o resultado está disposto na Figura 36.

Figura 36 - Teste de supressores de formadores de agente oxidante.



Fonte: Adaptado de Robson França, 2023.

No teste foram usados os seguintes supressores MetOH, EDTA e AgNO<sub>3</sub>,

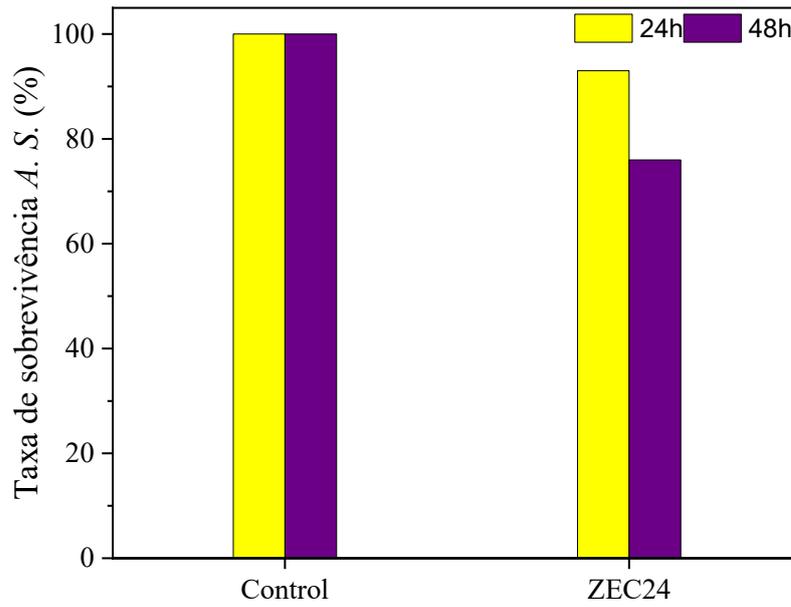
respectivamente os supressores apresentaram os seguintes teores de degradação de MB do meio 1,7%, 24,0% e 84,8%. Nota-se que ao adicionar o MetOH ao meio reacional a atividade fotocatalítica, isso ocorre devido a esse supressor sequestrar os radicais  $\bullet\text{OH}$  do meio reacional, resultando na diminuição direta da remoção de contaminante do meio, sugerindo assim que esse radical é maior responsável pela resposta fotocatalítica da amostra ZEC24. Quando utilizado o EDTA, supressor de buracos ( $h^+$ ), a resposta fotocatalítica também foi prejudicada, mostrando assim que essa espécie também desempenha papel fundamental na fotocatalise da amostra ZEC24.

No entanto, quando aplicado o  $\text{AgNO}_3$  houve um aumento da resposta fotocatalítica, esse reagente captura os elétrons da banda de condução, dificultando a recombinação do par elétron-buraco, favorecendo assim a fotocatalise. Tal resultado também foi encontrado através do estudo de Sá et al (2021), no qual os elétrons capturados promovem o depósito na superfície do semicondutor de prata em sua metálica  $\text{Ag}^0$  (SÁ et al., 2021). Sendo assim, após a formação do par elétrons-buraco, na camada de condução e camada de valência, respectivamente, promove a interação líquido-sólido na superfície do semicondutor promovendo a formação de radicais hidroxilas que são majoritariamente responsáveis pela quebra da cadeia carbônica do contaminante formando fotoprodutos intermediários.

#### 4.2.7 – Estudo da toxicidade de fotoprodutos presente na solução irradiada na fotocatalise com o composto $\text{Zn}_{0,94}\text{Er}_{0,02}\text{Cr}_{0,04}\text{O}$ .

A literatura relata que esses subprodutos gerados durante o processo fotocatalítico, podem ser até mais tóxico que os contaminantes, mediante a isso a solução que foi irradiada durante o ensaio de fotocatalise foi submetida ao teste de ecotoxicidade com Artêmias Salinas (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004). A Figura 37 apresenta os resultados obtido com aplicação dessa técnica, observando tais resultados, nota que houve uma diminuição na porcentagem de Artemia Salina quando comparado com a solução controle, no entanto os valores estão acima de 50%, teor esse considerado como valor máximo para o meio ser considerado não tóxico, pela literatura (SOUZA et al., 2016).

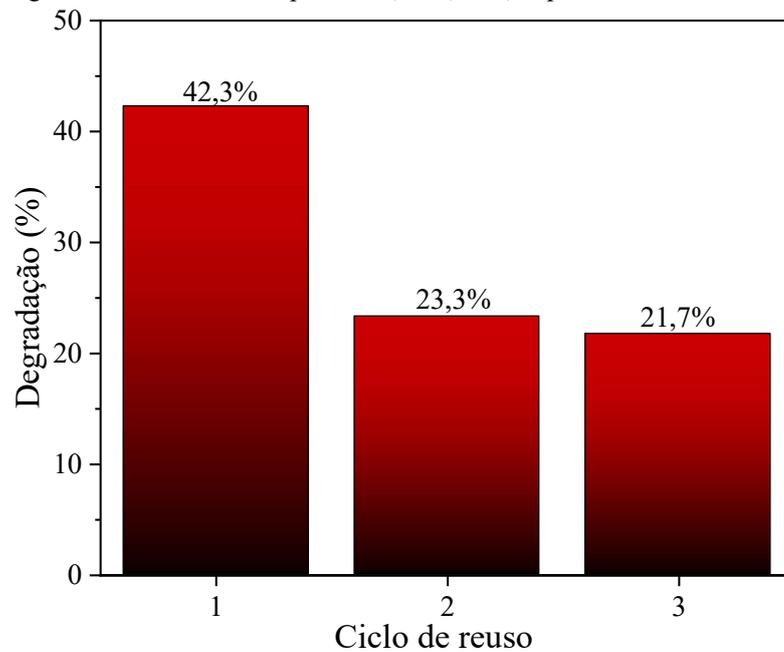
Figura 37 – Taxa de sobrevivência de *Artêmia Salina* da solução irradiada na fotocatalise.



Fonte: Adaptado de Robson França, 2022.

Por fim, foi testado o reuso da amostra ZEC24 para aplicação fotocatalítica, e através da Figura 38 nota-se que a partir do primeiro ciclo de reuso houve uma queda na atividade fotocatalítica da amostra, isso está atribuído tanto a perda de massa quanto a fotocorrosão sofrida pela amostra quando exposta a radiação UV (COSTA-SILVA et al., 2022; LEMOS et al., 2022).

Figura 38 – Reuso do composto  $Zn_{0,94}Er_{0,02}Cr_{0,04}$  aplicado em fotocatalise.



Fonte: Adaptado de Robson França, 2022.

## 5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados, podemos concluir que o composto  $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$  foi sintetizado adequadamente pelo método de co-precipitação. Foi verificado que a substituição dos íons  $Zn^{2+}$  por  $Cr^{3+}$  e  $Er^{3+}$  na estrutura cristalina do ZnO influenciaram diretamente nas constantes da rede, na tensão da rede e no tamanho do cristalito. As variações estão fortemente ligadas à diferença entre os raios iônicos dos cátions dopantes e o cátion hospedeiro, os estados de valência e a desordem atômica. Os defeitos na estrutura cristalina das amostras sintetizadas são majoritariamente vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ,  $V_O^+$  e  $V_O^{++}$ ) e a interação entre os defeitos causou uma mudança na emissão da banda visível para um comprimento de onda maior. De acordo com o estudo por MEV, a dopagem dos cátions  $Er^{3+}$  e  $Cr^{3+}$  promoveram mudanças morfológicas (partículas hemisféricas irregulares do tipo placa e estrutura do tipo octaedro) nas condições de síntese utilizadas. A remoção de MB foi maior para a amostra contendo a maior concentração de cátions  $Cr^{3+}$  (ZEC23), como consequência da maior área de superfície apresentada pelo material. Além disso, sob condições otimizadas, a capacidade de remoção de MB foi superior a 85%, indicando que as atividades fotocatalíticas dos sistemas podem ser melhoradas. Por fim, os fotoprodutos intermediários gerados durante a fotocatalise não apresentaram toxicidade. Além disso, o composto  $Zn_{0,94}Er_{0,02}Cr_{0,04}O$ , apresentou morfologia de hemiesferas, e a inserção dos dopantes não provocou o surgimento de fase secundária, causada pela adição dos dopantes  $Er^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ , certificando assim que as concentrações dos dopantes não excederam o limite de solubilidade da rede cristalina do ZnO. O surgimento de vacâncias de oxigênios, confirmada pelo espectro de fotoluminescência, mostrou que houve substituição dos íons de Zn pelos íons dopantes.. A degradação do contaminante (MB) ocorreu devido a ação de radicais hidroxilas que promoveram a geração de fotoprodutos atóxico, além de ser um sistema que permite a otimização da atividade fotocatalítica. Por fim, esse trabalho confirma que todos os compostos  $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,04$ ) são eficientes na remoção de poluente através de fotocatalise.

### 5.1 Perspectivas futuras.

Devido não ter ocorrido nenhum tratamento térmico no composto  $Zn_{1-x-y}Er_xCr_yO$ , faz-se necessário um tratamento térmico para promover a eliminação de fases secundárias do óxido de zinco na estrutura cristalina do composto, sendo necessário refazer todas as

avaliações das propriedades estruturais, morfológicas e óticas, assim como reavaliar a atividade fotocatalítica uma vez que essa apresenta dependência de características estruturais das amostras.

## REFERÊNCIAS

- AHMAD, I. Inexpensive and quick photocatalytic activity of rare earth (Er, Yb) co-doped ZnO nanoparticles for degradation of methyl orange dye. **Separation and Purification Technology**, v. 227, 15 nov. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586619313061>. Acesso em: 15 fev 2023.
- AHMAD, I. et al. Rare earth co-doped ZnO photocatalysts: Solution combustion synthesis and environmental applications. **Separation and Purification Technology**, v. 237, 15 abr. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138358661933888>. Acesso em: 20 maio 2023.
- AHMAD, I. et al. Aluminium and cerium co-doped ZnO nanoparticles: Facile and inexpensive synthesis and visible light photocatalytic performances. **Journal of Rare Earths**, v. 39, n. 2, p. 151–159, 1 fev. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002072119306714>. Acesso em: 16 abr. 2023
- AIT ABDELOUHAB, Z. et al. Effects of precursors and caustic bases on structural and vibrational properties of ZnO nanostructures elaborated by hydrothermal method. **Solid State Sciences**, v. 89, p. 93–99, 1 mar. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1293255819300032>. Acesso em: 25 fev. 2023.
- AL ABRI, R. et al. Nanostructured cerium-doped ZnO for photocatalytic degradation of pharmaceuticals in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 384, 1 nov. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603019309645>. Acesso em: 16 abr. 2023
- ALKALLAS, F. H. et al. Promising Cr-Doped ZnO Nanorods for Photocatalytic Degradation Facing Pollution. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 12, n. 1, 1 jan. 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/12/1/34>. Acesso em: 08 jan 2023.
- AMETA, R.; AMETA, S. C. **Photocatalysis principles and applications**. New York: Taylor & Francis Group, 2017.
- ARAÚJO, KARLA S. et al. Advanced oxidation processes: a review of fundamentals and applications in the treatment of urban and industrial wastewaters. **Revista Ambiente e Água**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2016. Disponível em: <http://ambi-agua.net/seer/index.php/ambi-agua/article/view/1862>. Acesso em: 17 jul. 2023.
- ARAÚJO, F. P. et al. A novel green approach based on ZnO nanoparticles and polysaccharides for photocatalytic performance. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 45, p. 16394–16403, 7 dez. 2020a. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/dt/d0dt01128b/unauth>. Acesso em: 21 maio 2023.
- ARAÚJO, F. P. et al. Eco-friendly synthesis and photocatalytic application of flowers-like

ZnO structures using Arabic and Karaya Gums. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 165, p. 2813–2822, 15 dez. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813020347632>. Acesso em: 16 jan. 2023

ARYA, S. et al. Review—Influence of Processing Parameters to Control Morphology and Optical Properties of Sol-Gel Synthesized ZnO Nanoparticles. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 10, n. 2, p. 023002, 1 fev. 2021. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2162-8777/abe095/meta>. Acesso em: 16 mar. 2023.

ASGARI, E. et al. The investigation of removal performances of UV/ZnO, UV/ZnO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/ZnO/O<sub>3</sub> processes in the degradation of Butoben and Phenylmethyl ester from aqueous solution. **Optik**, v. 228, 1 fev. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S003040262032012X>. Acesso em: 23 abr. 2023.

AYUB, A. et al. Development of poly(1-vinylimidazole)-chitosan composite sorbent under microwave irradiation for enhanced uptake of Cd(II) ions from aqueous media. **Polymer Bulletin**, v. 79, n. 2, p. 807–827, 1 fev. 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-020-03523-7>. Acesso em: 21 jan. 2023.

BANO, N. et al. Study of luminescent centers in ZnO nanorods catalytically grown on 4H-p-SiC. **Semiconductor Science and Technology**, v. 24, n. 12, 2009. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0268-1242/24/12/125015/meta>. Acesso em: 07 jun. 2023.

BLÁZQUEZ-MORALEJA, A. et al. Synthesis of novel heterogeneous photocatalysts based on Rose Bengal for effective wastewater disinfection and decontamination. **Catalysis Today**, 15 mar. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058612200431X>. Acesso em: 05 jul. 2023.

BORBA, F. H. et al. Pollutant removal and acute toxicity assessment (*Artemia salina*) of landfill leachate treated by photo-Fenton process mediated by oxalic acid. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 159–168, 1 abr. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214714418308882>. Acesso em: 17 mar. 2023.

BRUCKMANN, F. S. et al. **Adsorption and Photocatalytic Degradation of Pesticides into Nanocomposites: A Review**. **Molecule**, v 27, n.19, 1 out. 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/27/19/6261>. Acesso em: 30 abr. 2023

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3531–3555, 1 jun. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343717303846>. Acesso em: 23 fev. 2023.

CASTRO-LOPES, S. et al. Influence of pH on the structural and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method. **Solid State Sciences**, v. 109, 1 nov.

2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1293255820313108>. Acesso em: 18 jun. 2023.

CHANDRASEKAR, L. P. et al. Green synthesised ZnO nanoparticles from *Plectranthus amboinicus* plant extract: removal of Safranin- O and Malachite green dyes & anti-bacterial activity. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, 2023. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03067319.2023.2190458>. Acesso em: 21 jul. 2023.

CHANG, J. SEN et al. Multi-dimensional zinc oxide (ZnO) nanoarchitectures as efficient photocatalysts: What is the fundamental factor that determines photoactivity in ZnO? **Journal of Hazardous Materials**, v. 381, 5 jan. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389419309112>. Acesso em: 17 jan. 2023.

CHATZITAKIS, A. et al. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. **Water Research**, v. 42, n. 1–2, p. 386–394, 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135407005064>. Acesso em: 28 jun. 2023.

CHEN, D. et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. **Journal of Cleaner Production** Elsevier Ltd, v. 268, 20 set. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652620317728>. Acesso em: 21 jul. 2023.

CHEN, K. J. et al. The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 18, p. 5791–5795, 15 jul. 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433208006120>. Acesso em: 21 fev. 2023.

CHINNASAMY, M.; BALASUBRAMANIAN, K. Enhanced UV photodetection behavior of Cr doped wurtzite ZnO crystalline nanorods. **Optical Materials**, v. 110, 1 dez. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346720308326>. Acesso em: 17 mar. 2023.

COSTA-SILVA, M. et al. Photocatalytic, structural and optical properties of Ce–Ni co-doped ZnO nanodisks-like self-assembled structures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 292, p. 126814, dez. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058422011208>. Acesso em: 21 jul. 2023.

DA TRINDADE, L. G. et al. Influence of ionic liquid on the photoelectrochemical properties of ZnO particles. **Ceramics International**, v. 44, n. 9, p. 10393–10401, 15 jun. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884218306047>. Acesso em: 20 abr. 2023.

DEVI, K. N. et al. Nickel doped zinc oxide with improved photocatalytic activity for Malachite Green Dye degradation and parameters affecting the degradation. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 7, p. 8733–8745, 1 abr. 2021.

Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-021-05545-x>. Acesso em: 24 jun. 2023.

DEVI, P. G.; VELU, A. S. Synthesis, structural and optical properties of pure ZnO and Co doped ZnO nanoparticles prepared by the co-precipitation method. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 10, n. 3, p. 233–240, 1 set. 2016. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40094-016-0221-0>. Acesso em: 19 maio 2023.

DEY, A. K.; MISHRA, S. R.; AHMARUZZAMAN, M. Solar light-based advanced oxidation processes for degradation of methylene blue dye using novel Zn-modified CeO<sub>2</sub>@biochar. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-023-26183-2>. Acesso em: 14 de jul. 2023.

DHANALAKSHMI, R.; DENARDIN, J. C. Effect of the magnetic field on simultaneous photocatalytic detoxification of Cr (VI) and phenol red over LaFeO<sub>3</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterostructures. **Materials Letters**, v. 330, 1 jan. 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X2201744X>. Acesso em: 23 maio 2023.

EL HAMIDI, A. et al. The effect of electronegativity on optical properties of Mg doped ZnO. **Optik**, v. 241, 1 set. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0030402621007488>. Acesso em: 22 mar. 2023.

EL-KEMARY, M.; EL-SHAMY, H.; EL-MEHASSEB, I. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 130, n. 12, p. 2327–2331, dez. 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022231310003121>. Acesso em: 03 jun. 2023.

ERHART, P.; KLEIN, A.; ALBE, K. First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, n. 8, 15 ago. 2005. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.72.085213> Acesso em: 7 maio 2023

FABBIYOLA, S. et al. Effect of Fe-doping on the structural, optical and magnetic properties of ZnO nanostructures synthesised by co-precipitation method. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 1588–1596, 1 jan. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884215018180>. Acesso em: 10 mar. 2023.

FIEDOT, M. et al. The relationship between the mechanism of zinc oxide crystallization and its antimicrobial properties for the surface modification of surgical meshes. **Materials**, v. 10, n. 4, 28 mar. 2017. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/10/4/353>. Acesso em: 04 fev. 2023.

FIFERE, N. et al. New insights into structural and magnetic properties of Ce doped ZnO nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 757, p. 60–69, 15 ago. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838818317092>.

Acesso em: 06 jul. 2023.

FRANÇA, R. et al. Photoresponsive Activity of the  $Zn_{0.94}Er_{0.02}Cr_{0.04}O$  Compound with Hemisphere-like Structure Obtained by Co-Precipitation. **Materials**, v. 16, n. 4, 1 fev. 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/4/1446>. Acesso em: 03 maio 2023.

GALDÁMEZ-MARTINEZ, A. et al. **Photoluminescence of zno nanowires: A review**. **Nanomaterials**, v.10, n.5 , 1 maio 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/5/857>. Acesso em: 10 abr. 2023.

GANESH, V. et al. Electrocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Li-Doped ZnO Nanoparticles: Novel Approach. **Materials**, v. 16, n. 3, 1 fev. 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/3/1177>. Acesso em: 08 de abr. 2023.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n.1, mar. 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1389556708000300>. Acesso em: 07 mar. 2023.

GUPTA, M. K.; TANDON, P. K.; SHUKLA, N. Nanotechnology: Environmentally Sustainable Solutions for Water Treatment. Em: **Engineering Materials**. [s.l.] Springer Science and Business Media B.V., 2019. p. 225–242.

HE, R. et al. Physical structure and optical properties of Co-doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 11, 2013. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11051-013-2030-6>. Acesso em: 06 maio 2023.

HE, R.; HOCKING, R. K.; TSUZUKI, T. Co-doped ZnO nanopowders: Location of cobalt and reduction in photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 2–3, p. 1035–1040, 15 fev. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058411010893>. Acesso em: 05 abr. 2023.

HORVAT, G. et al. **A Brief Evaluation of Pore Structure Determination for Bioaerogels**. **Gels**, v, 8. n. 7, 1 jul. 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2310-2861/8/7/438>. Acesso em: 09 de jul.

HORZUM, S. et al. Monitoring the characteristic properties of Ga-doped ZnO by Raman spectroscopy and atomic scale calculations. **Journal of Molecular Structure**, v. 1180, p. 505–511, 15 mar. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022286018313772>. Acesso em: 10 mar. 2023.

IRTIQA, S.; RAHMAN, A. Photocatalytic and Photoluminescence Studies of La, Ce, and Dy Co-doped ZnO Nanoflowers. **Journal of The Institution of Engineers (India): Series E**, v. 103, n. 2, p. 259–270, 1 dez. 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s40034-021-00233-1>. Acesso em: 07 mar. 2023.

JAFAROVA, V. N.; ORUDZHEV, G. S. Structural and electronic properties of ZnO: A first-principles density-functional theory study within LDA(GGA) and LDA(GGA)+U methods. **Solid State Communications**, v. 325, 1 fev. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S003810982030661X>. Acesso em: 10 abr. 2023.

JAYACHANDRAIAH, C.; KRISHNAIAH, G. Erbium induced raman studies and dielectric properties of Er-doped ZnO nanoparticles. **Advanced Materials Letters**, v. 6, n. 8, p. 743–748, 2015. Disponível em: [https://aml.iaamonline.org/article\\_14722.html](https://aml.iaamonline.org/article_14722.html). Acesso em: 04 jun. 2023.

JAYANTHI, K. et al. Dopant induced morphology changes in ZnO nanocrystals. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 11, p. 5869–5875, 15 mar. 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433209000476>. Acesso em: 15 jul. 2023.

Jl, S. et al. Synthesis of rare earth ions-doped ZnO nanostructures with efficient host-guest energy transfer. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 37, p. 16439–16444, 17 set. 2009. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp906501n>. Acesso em: 24 de maio de 2023.

JR., W. D. C.; RETHWISCH, D. G. **Materials and science An introduction**. 10. ed. New Jersey: Wiley, 2018. v. 10.

JUM'H, I. et al. Efficiency of TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> Nanocomposite in Photocatalytic Degradation of Acid Orange 7 (AO7) Under UV Irradiation. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 234, n. 1, 1 jan. 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-022-05978-y>. Acesso em: 21 abr. 2023.

KABRA, K.; CHAUDHARY, R.; SAWHNEY, R. L. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. American Chemical Society, v. 43, n. 24, 24 nov. 2004. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0498551>. Acesso em: 14 mar. 2023.

KANEVA, N. V.; DIMITROV, D. T.; DUSHKIN, C. D. Effect of nickel doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films under UV and visible light. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 18, p. 8113–8120, 1 jul. 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433211006647>. Acesso em: 21 jul. 2023.

KARTHIK, K. V. et al. Green synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants. **Chemosphere**, v. 287, 1 jan. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653521025534>. Acesso em: 17 fev 2023.

KAUR, A.; UMAR, A.; KANSAL, S. K. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. **Applied Catalysis A: General**, v. 287, 25 jan. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X15302362> Acesso em: 16

jun. 2023.

KHAN, S. H.; PATHAK, B. Zinc oxide based photocatalytic degradation of persistent pesticides: A comprehensive review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**. v. 20, 1 maio 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2215153219302612>. Acesso em: 25 abr. 2023

KLINGSHIRN, C. F. et al. **Zinc Oxide**: from fundamental proprieties towards novel application. New York: Springer, 2010.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc oxide-from synthesis to application: A review. **Materials**, v. 7, n. 4, 2014. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/7/4/2833>. Acesso em: 21 jul. 2023.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 42, n. 4, Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337302002667>. Acesso em: 12 jun. 2023.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 49, n. 1, 20 abr. 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337303005411>. Acesso em: 25 jun. 2023.

KOTHA, V. et al. Doping with Chemically Hard Elements to Improve Photocatalytic Properties of ZnO Nanostructures. **Journal of Cluster Science**, v. 33, n. 5, p. 1943–1950, 1 set. 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10876-021-02115-3>. Acesso em: 06 abr. 2023.

KUMAR, G. A.; REDDY, M. V. R.; REDDY, K. N. Structural and optical properties of ZnO thin films grown on various substrates by RF magnetron sputtering. In: CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, 73. 2010, Kerala. **Anais**. Kerala: Institute of Physics, 2015. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/73/1/012133/meta> Acesso em: 16 abr. 2023.

KUMAR, N. et al. Zinc hydroxystannate/zinc-tin oxide heterojunctions for the UVC-assisted photocatalytic degradation of methyl orange and tetracycline. **Environmental Pollution**, v. 316, 1 jan. 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749122015676>. Acesso em: 22 mar. 2023

LEMOS, S. C. S. et al. Efficient Ni and Fe doping process in ZnO with enhanced photocatalytic activity: A theoretical and experimental investigation. **Materials Research Bulletin**, v. 152, 1 ago. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025540822001210>. Acesso em: 13 abr. 2023.

LHOMME, L.; BROSILLON, S.; WOLBERT, D. Photocatalytic degradation of a triazole pesticide, cyproconazole, in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 188, n. 1, p. 34–42, 30 abr. 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603006006113>. Acesso em: 23 jul. 2023.

LIU, H. et al. Effects of annealing atmosphere on structure, optical and magnetic properties of Zn<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.02</sub>Cr<sub>0.03</sub>O diluted magnetic semiconductors. **Journal of Alloys and Compounds** Elsevier Ltd, v. 587, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838813026194>. Acesso em: 04 fev. 2023.

LIU, H. L. et al. A study of structural, optical and magnetic properties of Cr, Ce co-doping in ZnO diluted magnetic semiconductors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 24, jan. 2013. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-012-0840-4>. Acesso em: 05 maio 2023.

LUO, S. et al. Hydrothermal synthesis of (001) facet highly exposed ZnO plates: A new insight into the effect of citrate. **Crystals**, v. 9, n. 11, 1 nov. 2019. Disponível em: Hydrothermal synthesis of (001) facet highly exposed ZnO plates: A new insight into the effect of citrate Acesso em: 22 abr. 2023.

MA, X.; WANG, Z. The optical properties of rare earth Gd doped ZnO nanocrystals. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 15, n. 3, p. 227–231, jun. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369800111001193>. Acesso em: 06 mar. 2023.

MANCUSO, A. et al. Photocatalytic Degradation of Crystal Violet Dye under Visible Light by Fe-Doped TiO<sub>2</sub> Prepared by Reverse-Micelle Sol–Gel Method. **Nanomaterials**, v. 13, n. 2, 1 jan. 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/13/2/270> Acesso em: 04 jun. 2023.

MATSUNAMI, D. et al. Comparison of photodegradation of methylene blue using various TiO<sub>2</sub> films and WO<sub>3</sub> powders under ultraviolet and visible-light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 369, p. 106–114, 15 jan. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603018309225>. Acesso em: 06 abr. 2023.

MÁYNEZ-NAVARRO, O. D.; SÁNCHEZ-SALAS, J. L. Focus on Zinc Oxide as a Photocatalytic Material for Water Treatment. **Int J Biodegrad**, v. 106, 2017. Disponível em: [https://www.researchgate.net/profile/Oscar-Maynez-Navarro/publication/329160918\\_Focus\\_on\\_Zinc\\_Oxide\\_as\\_a\\_Photocatalytic\\_Material\\_for\\_Water\\_Treatment/links/5bf89c63a6fdcc538816591e/Focus-on-Zinc-Oxide-as-a-Photocatalytic-Material-for-Water-Treatment.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Oscar-Maynez-Navarro/publication/329160918_Focus_on_Zinc_Oxide_as_a_Photocatalytic_Material_for_Water_Treatment/links/5bf89c63a6fdcc538816591e/Focus-on-Zinc-Oxide-as-a-Photocatalytic-Material-for-Water-Treatment.pdf) Acesso em: 20 jul. 2023.

MEYER, B. N. et al. Brine Shrimp: A Convenient General Bioassay for Active Plant Constituents. **Planta médica**, v. 45, n. 5. 1982 Disponível em: <https://www.thieme-connect.com/products/ejournals/abstract/10.1055/s-2007-971236>. Acesso em: 21 jul. 2023.

MHLONGO, G. H. et al. Room temperature ferromagnetism and gas sensing in ZnO

nanostructures: Influence of intrinsic defects and Mn, Co, Cu doping. **Applied Surface Science**, v. 390, p. 804–815, 30 dez. 2016. Disponível em: Room temperature ferromagnetism and gas sensing in ZnO nanostructures: Influence of intrinsic defects and Mn, Co, Cu doping. Acesso em: 07 jul. 2023.

MISHRA, D. D. et al. Visible photocatalytic degradation of methylene blue on magnetic semiconducting La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.7</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 12, p. 9854–9860, 1 jun. 2018. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/1712.04278>. Acesso em: 08 abr. 2023.

MOHAMED, K. M. et al. Recent Advances in ZnO-Based Nanostructures for the Photocatalytic Degradation of Hazardous, Non-Biodegradable Medicines. **Crystals**, v. 13, n. 2, 1 fev. 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4352/13/2/329>. Acesso em: 16 abr. 2023.

MOOSAVI, F.; BAHROLOLOOM, M. E.; KAMJOU, R. Influence of Pb and Co-doping on photocatalytic degradation performance of ZnO thin films. **Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials**, v. 54, n. 2, p. 173–179, 1 dez. 2021. Disponível em: [https://jufgns.ut.ac.ir/article\\_51164\\_0.html/article\\_85172.html](https://jufgns.ut.ac.ir/article_51164_0.html/article_85172.html). Acesso em: 24 jul. 2023.

MORAIS, A. Í. S. et al. Semiconductor supported by palygorskite and layered double hydroxides clays to dye discoloration in solution by a photocatalytic process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 6, 1 dez. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343719305548>. Acesso em: 21 maio 2023.

MUKTARIDHA, O. et al. Progress of 3d metal-doped zinc oxide nanoparticles and the photocatalytic properties. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 6, 1 jun. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535221001908>. Acesso em: 16 jun. 2023.

MUSA, I.; QAMHIEH, N.; MAHMOUD, S. T. Synthesis and length dependent photoluminescence property of zinc oxide nanorods. **Results in Physics**, v. 7, p. 3552–3556, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379717311403>. Acesso em: 07 jun. 2023

NARAIN, R. **Polymer science and nanotechnology**. 1. ed. New york: Elsevier, 2020. v. 1

NAVARRO, S. et al. Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 1303–1310, 30 dez. 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389409012709>. Acesso em: 21 ago. 2023.

NEUMARK, G. F.; KUSKOVKSY, I. L.; JIANG, H. X. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device technology**. Richmond

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. **Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications**.

ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar

photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier Ltd, v. 81, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032117311656>. Acesso em: 15 ago. 2023.

PASCARIU, P. et al. Novel rare earth (RE-La, Er, Sm) metal doped ZnO photocatalysts for degradation of Congo-Red dye: Synthesis, characterization and kinetic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 239, p. 225–234, 1 jun. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301479719303639> Acesso em: 13 abr. 2023.

PEÑA-GARCIA, R. et al. Influence of Ni and Sr on the structural, morphological and optical properties of ZnO synthesized by sol gel. **Optical Materials**, v. 98, 1 dez. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346719306470> Acesso em: 21 jul. 2023.

PEÑA-GARCIA, R. et al. The role of Y on the structural, magnetic and optical properties of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 498, 15 mar. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885319320177>. Acesso em: 15 jul. 2023.

POORNAPRAKASH, B. et al. Enhanced ferromagnetism in ZnGdO nanoparticles induced by Al co-doping. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 705, p. 51–57, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838817303754> Acesso em: 18 maio 2023.

PRABAKAR, C.; MUTHUKUMARAN, S.; RAJA, V. Structural, magnetic and photoluminescence behavior of Ni/Fe doped ZnO nanostructures prepared by co-precipitation method. **Optik**, v. 202, 1 fev. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0030402619316122>. Acesso em: 16 fev. 2023.

PREZ-CASERO, R. et al. Er-doped ZnO thin films grown by pulsed-laser deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 5, 2005. Disponível em: [https://www.researchgate.net/profile/R-Perez-Casero/publication/234898328\\_Er-doped\\_ZnO\\_thin\\_films\\_grown\\_by\\_pulsed-laser\\_deposition/links/565c2f3c08ae1ef92981d73b/Er-doped-ZnO-thin-films-grown-by-pulsed-laser-deposition.pdf](https://www.researchgate.net/profile/R-Perez-Casero/publication/234898328_Er-doped_ZnO_thin_films_grown_by_pulsed-laser_deposition/links/565c2f3c08ae1ef92981d73b/Er-doped-ZnO-thin-films-grown-by-pulsed-laser-deposition.pdf). Acesso em: 16 fev. 2023.

PUNIA, K. et al. A comparative study on the influence of monovalent, divalent and trivalent doping on the structural, optical and photoluminescence properties of Zn<sub>0.96</sub>T<sub>0.04</sub>O (T: Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> & Gd<sup>3+</sup>) nanoparticles. **Ceramics International**, v. 45, n. 10, p. 13472–13483, 1 jul. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884219308697>. Acesso em: 06 mar. 2023.

PUNIA, K. et al. Oxygen vacancies mediated cooperative magnetism in ZnO nanocrystals: A d<sub>0</sub> ferromagnetic case study. **Vacuum**, v. 184, 1 fev. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0042207X20307806>. Acesso em: 20

jun. 2023.

PUNIA, K. et al. A comprehensive study on the impact of Gd substitution on structural, optical and magnetic properties of ZnO nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 868, 5 jul. 2021b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838821005491>. Acesso em: 19 fev. 2023.

QI, K. et al. Transition metal doped ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic and antibacterial performances: Experimental and DFT studies. **Ceramics International**, v. 46, n. 2, p. 1494–1502, 1 fev. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884219326471>. Acesso em: 20 jun. 2023.

RAHMAH, M. I.; QASIM, H. B. A novel method to prepare antibacterial ZnO nanoflowers. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 128, n. 11, 1 nov. 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-022-06161-0>. Acesso em: 06 mar. 2023.

RAJABI, S. et al. Artemia salina as a model organism in toxicity assessment of nanoparticles. **DARU, Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 23, n. 1, 24 fev. 2015. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1186/s40199-015-0105-x>. Acesso em: 16 abr. 2023.

RAZAVI, F. S. et al. Electrospun bimetallic Au–Pt/TiO<sub>2</sub>/BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nanofibers as promising photocatalysts driven by visible light: Synthesis and characterization. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 8, n. 2, 1 jun. 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S246821792300028X>. Acesso em: 15 jun. 2023.

RINI, A. S. et al. **Effect of pH on the morphology and microstructure of ZnO synthesized using ananas comosus peel extract**. Journal of Physics: Conference Series. **Anais.IOP Publishing Ltd**, 25 out. 2021. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/2019/1/012100/meta>. Acesso em: 21 abr. 2023.

ROCHA, M. et al. Synthesis of Fe–Pr co-doped ZnO nanoparticles: Structural, optical and antibacterial properties. **Ceramics International**, v. 49, n. 2, p. 2282–2295, 15 jan. 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884222033752>. Acesso em: 23 jun. 2023.

RUSSO, V. et al. Multi-wavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide. **Journal of applied physics**, v. 115, n.7, 21 fev. 2014 Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jap/article-abstract/115/7/073508/138671/Multi-wavelength-Raman-scattering-of?redirectedFrom=fulltext> Acesso em: 15 abr. 2023.

RYU, Z. et al. Characterization of pore size distributions on carbonaceous adsorbents by DFT. **Carbon**, v. 37, n. 8, 1 jan. 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008622398003224>. Acesso em:

SÁ, A. S. et al. A brief photocatalytic study of zno containing cerium towards ibuprofen degradation. **Materials**, v. 14, n. 19, 1 out. 2021. Disponível em:

<https://www.mdpi.com/1996-1944/14/19/5891>. Acesso em: 18 mar. 2023.

SANAKOUSAR, F. M. et al. Recent progress on visible-light-driven metal and non-metal doped ZnO nanostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants. **Materials Science in Semiconductor Processing**, Elsevier Ltd, v. 140, 15 mar. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S136980012100723X>. Acesso em: 21 jul. 2023.

SARAVANAN, R. et al. Comparative study on photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods. **Journal of Molecular Liquids**, v. 181, p. 133–141, maio 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732213000810>. Acesso em: 16 jul. 2023.

SERPONE, N.; EMELINE, A. V. Semiconductor photocatalysis - Past, present, and future outlook. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 3, n. 5, 1 mar. 2012. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jz300071j>. Acesso em: 21 jul. 2023.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Cryst**, v. 32, 1976. Disponível em: <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0567739476001551>. Acesso em: 26 mar. 2023

SHARMA, N.; SAHAY, P. P. Effect of (Ce, Dy) co-doping on the microstructural, optical, and photoluminescence characteristics of solution combustion synthesized ZnO nanoparticles. **Luminescence**, v. 38, n. 2, p. 196–207, 1 fev. 2023. Disponível em: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bio.4441>. Acesso em: 07 abr. 2023.

SHEMER, H.; LINDEN, K. G. Photolysis, oxidation and subsequent toxicity of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters. **J Photochem Photobiol A Chem.**, v. 187, n. 2-3, p. 186–195, 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603006005417>. Acesso em: 16 abr. 2023.

SINHA, N. et al. Synthesis and enhanced properties of cerium doped ZnO nanorods. **Ceramics International**, v. 40, n. 8 PART A, p. 12337–12342, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884214006300>. Acesso em: 23 jul. 2023.

SOARES, A. S. et al. The role of pH on the vibrational, optical and electronic properties of the Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O compound synthesized via sol gel method. **Solid State Sciences**, v. 128, 1 jun. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1293255822000759>. Acesso em: 16 abr. 2023.

SOARES, A. S. et al. Effect of pH on the growth and ibuprofen photocatalytic response of Zn<sub>1-x</sub>CoxO compound synthesized by the co-precipitation method. **Journal of Materials Research**, v. 38, n. 9, p. 2439–2452, 14 maio 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1557/s43578-023-00980-4>. Acesso em: 08 mar. 2023.

SONG, Y. et al. Raman spectra and microstructure of zinc oxide irradiated with swift heavy

ion. **Crystals**, v. 9, n. 8, 1 ago. 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4352/9/8/395>. Acesso em: 02 mar. 2023.

SOUZA, R. P. et al. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>, ZnO and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> applied to degradation of textile wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 329, p. 9–17, 1 out. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603015303051>. Acesso em: 01 jul. 2023.

SOWIK, J. et al. Optical and photocatalytic properties of rare earth metal-modified ZnO quantum dots. **Applied Surface Science**, v. 464, p. 651–663, 15 jan. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433218325200>. Acesso em: 05 jun. 2023.

SUBRAMANIAN, M. et al. Investigations on the structural, optical and electronic properties of Nd doped ZnO thin films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 10, 2009. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/42/10/105410/meta>. Acesso em: 1 jul. 2023.

SUBRAMANIAN, M. et al. Intrinsic ferromagnetism and magnetic anisotropy in Gd-doped ZnO thin films synthesized by pulsed spray pyrolysis method. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 5, 1 set. 2010. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jap/article/108/5/053904/345265>. Acesso em: 06 mar. 2023.

SUWANBOON, S. et al. Dependence of β-Co(OH)<sub>2</sub>/ZnO heterostructural composite prepared by one-pot hydrothermal method on visible-light-driven photocatalytic degradation of organic dye. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 33, n. 3, p. 1245–1262, 1 jan. 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-021-07418-9>. Acesso em: 07 abr. 2023.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. J. TAUC et al. : Optical Properties and Electronic Structure of Ge Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germaniumphys. **Physica status solidi**, v. 15, n. 2, 1966. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssb.19660150224>. Acesso em: 04 mar. 2023.

THI, V. H. T.; LEE, B. K. Effective photocatalytic degradation of paracetamol using La-doped ZnO photocatalyst under visible light irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 96, p. 171–182, 1 dez. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025540816306626>. Acesso em: 26 jun. 2023.

TRUONG, T. K. et al. Effect of Cr Doping on Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 11, p. 7378–7388, 1 nov. 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-019-07566-z>. Acesso em: 03 jun. 2023.

TRUONG, T. K. et al. Effect of Cr Doping on Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles. **Journal of Electronic Materials**, v. 48, n. 11, p. 7378–7388, 1 nov. 2019b. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-019-07566-z> Acesso em: 14 jun. 2023.

VANLALHMINGMAWIA, C. et al. Novel nanocomposite thin films for efficient degradation of Rhodamine B and Rhodamine 6G under visible light irradiation: Reaction Mechanism and Pathway studies. **Environmental Engineering Research**, v. 28, n. 4, p. 220430–0, 27 out. 2022. Disponível em: <https://www.eeer.org/journal/view.php?number=1447>. Acesso em: 23 mar. 2023.

WANG, J. L.; XU, L. J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 251–325, 1 fev. 2012. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643389.2010.507698>. Acesso em: 06 maio 2023.

WILLIAMSON, G. K.; HALLT, W. H. X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, v. 1, n. 1, 1953. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0001616053900066>. Acesso em: 30 mar. 2023.

WOJNAROWICZ, J. et al. Structural and magnetic properties of Co-Mn codoped ZnO nanoparticles obtained by microwave solvothermal synthesis. **Crystals**, v. 8, n. 11, 1 nov. 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4352/8/11/410>. Acesso em: 14 abr. 2023.

WU, J. H. et al. Quantifying nitroaromatics via terminating their photoreduction catalyzed by Eosin Y. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 325, 15 maio 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337323000061>. Acesso em: 01 jun. 2023.

ZAINI ZANSAHDAN, M. et al. Heat treatment effects on the surface morphology and optical properties of ZnO nanostructures. **Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics**, v. 7, n. 9, p. 2286-2289. 2010. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssc.200983722>. Acesso em: 21 maio 2023

ZHAO, J. et al. Structure and photocatalytic activity of Ni-doped ZnO nanorods. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 8, p. 1207–1210, ago. 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025540811001577>. Acesso em: 21 jul. 2023.

ZOU, J. et al. A preliminary study on assessing the Brunauer-Emmett-Teller analysis for disordered carbonaceous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 327, 1 nov. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181121005370> Acesso em: 16 abr. 2023.