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

MAYARA COSTA E SILVA

Nanoestruturas auto ensambladas tipo disco do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$ aplicadas à remediação ambiental

Cabo de Santo Agostinho - PE
2022

MAYARA COSTA E SILVA

Nanoestruturas auto ensambladas tipo disco do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$ aplicadas à remediação ambiental

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

Área de Concentração: Ciências dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia

Cabo de Santo Agostinho - PE

2022

Ficha de identificação da obra

Mayara Costa e Silva

Nanoestruturas auto ensambladas tipo disco do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$ aplicadas à remediação ambiental

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em [[dia] de [mês] de [ano de defesa]], pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

[Não é necessária a assinatura dos membros]

Prof.(a) [nome do(a) professor(a)], Dr.(a)

Instituição [nome da instituição]

Prof.(a) [nome do(a) professor(a)], Dr.(a)

Instituição [nome da instituição]

Prof.(a) [nome do(a) professor(a)], Dr.(a)

Instituição [nome da instituição]

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestra em Engenharia Física. [nome do título atribuído pelo Programa de Pós-Graduação].

Insira neste espaço a
assinatura digital

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a
assinatura digital

Prof. Ramón Raudel Peña Garcia, Dr. Orientador

Cabo de Santo Agostinho, 2023.

Dedico aos meus pais Nilson e Ivone.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, motivo da minha permanência no viver, a quem credito o(s) meu(s) “Por quês”, mas quem me inspira a me debruçar no(s) “Como”. À Painho Nilson Alves da Silva e Mainha Ivone A. da Costa Silva que nunca mediram esforços para apoiar minha formação com os seus suores, e que sempre me fizeram acreditar que eu, menina-mulher não deveria desistir de perseguir e ocupar os espaços que eu venha almejar e sonhar. A cada um dos meus professores da minha formação escolar e acadêmica que me motivaram em minha jornada. Ao Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia, por ter me confiado uma proposta de pesquisa inicialmente à distância em plena pandemia, por cada orientação, pela paciência com as minhas dificuldades, pela amizade, por me motivar na carreira de pesquisadora e pela amizade. A cada colaborador que somou esforços na realização de medidas em equipamentos que não tínhamos disponíveis, agregando mais conhecimento ao nosso trabalho. A cada pessoa que me ajudou e motivou para a realização deste mestrado.

"Precisamos ensinar como a dúvida não deve ser temida, mas bem-vinda e discutida. Não há problema em dizer: não sei" (**Richard Feynman)**

RESUMO

Neste trabalho, realizamos um estudo sobre o papel do Ni nas propriedades estruturais, vibracionais, ópticas e fotocatalíticas de nanoestruturas de ZnO dopadas com Ce auto ensambladas tipo discos sintetizadas pelo processo sol gel. Os parâmetros estruturais: constantes de rede (*a, c*) comprimento de ligação do ZnO (*L*), tamanhos médios de cristalito (*D*), tensão de rede (ε) e densidade de deslocamento (δ) foram calculados e discutidos em termos de dopantes, raios iônicos e defeitos de desordem atômica. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e os espectros Raman foram essenciais para validar a formação da estrutura hexagonal wurtzita do composto. Além disso, o modo ativo F_{2g} Raman, típico da estrutura cúbica da fluorita do CeO_2, também foi confirmado. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram as nanoestruturas automontadas semelhantes a nanodiscos. A área superficial, determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), indicou um aumento com a inserção dos dopantes. O band gap óptico (*Eg*) diminui, e a energia de Urbach (*Eu*) aumenta à medida que varia o teor de Ni, confirmando a inserção de dopantes e a formação de defeitos estruturais na matriz de ZnO. Defeitos de vacâncias de zinco, vacâncias de oxigênio neutro, vacâncias de oxigênio de carga única, vacâncias de oxigênio de carga dupla e oxigênio intersticial foram identificados e quantificados pela deconvolução dos espectros de fotoluminescência. Além disso, foi demonstrado que a concentração de Ni influencia o desempenho fotocatalítico do corante Azul de Metileno (MB) sob irradiação UV. A eficiência fotocatalítica obtida se deu na seguinte ordem: ZCN21>ZCN22>ZCN24; alcançando a melhor taxa de degradação MB para o composto $Zn_{0.97}Ce_{0.02}Ni_{0.01}O$, equivalente a 81,3 %. No estudo dos agentes inibidores, os radicais $^{\bullet}OH$ foram as principais espécies envolvidas na degradação dos poluentes. Finalmente, foi comprovado que o corante MB irradiado com os diferentes fotocatalisadores (ZCN21, ZCN22 ou ZCN24) não apresentou toxicidade contra *Artemia salina*. Portanto, o composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$ é promissor para a remediação ambiental.

Palavras-chave: ZnO; Nanodiscos; Degradação de Poluentes; Fotocatálise; Artemia salina; Azul de Metileno.

ABSTRACT

In this work, we carried out a study on the role of Ni in the structural, vibrational, optical and photocatalytic properties of self-assembled disc-like ZnO nanostructures doped with Ce and synthesized by the sol gel process. The structural parameters: lattice constants (*a*, *c*) ZnO bond length (*L*), average crystallite sizes (*D*), lattice stress (ε) and displacement density (δ) were calculated and discussed in terms of dopants, ionic radii and atomic disorder defects. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectra were essential to validate the formation of the hexagonal wurtzite structure of the compound. Furthermore, the F_{2g} Raman active mode, typical of the cubic structure of CeO_2 fluorite, was also confirmed. Scanning electron microscopy images showed the self-assembled nanostructures similar to nanodisks. The surface area, determined by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, indicated an increase with the insertion of dopants. The optical band gap (E_g) decreases and the Urbach energy (E_u) increases as the Ni content varies, confirming the insertion of dopants and the formation of structural defects in the ZnO matrix. Defects of zinc vacancies, neutral oxygen vacancies, single charged oxygen vacancies, double charged oxygen vacancies and interstitial oxygen were identified and quantified by deconvolution of photoluminescence spectra. Furthermore, it was demonstrated that the Ni concentration influences the photocatalytic performance of the Methylene Blue (MB) dye under UV irradiation. The photocatalytic efficiency obtained was in the following order: ZCN21>ZCN22>ZCN24; reaching the best MB degradation rate for the compound $Zn_{0.97}Ce_{0.02}Ni_{0.01}O$, equivalent to 81.3%. In the study of inhibitors, $^{\bullet}OH$ radicals were the main species involved in the degradation of pollutants. Finally, it was proved that MB dye irradiated with different photocatalysts (ZCN21, ZCN22 or ZCN24) did not show toxicity against *Artemia salina*. Therefore, the compound $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$ is promising for environmental remediation.

Keywords: ZnO; Nanodisks; Pollutant degradation; Photocatalysis; Artemia salina; Methylene blue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Célula unitária do ZnO com destaque da coordenação tetraédrica. Esferas vermelhas representam átomos de Zinco e esferas pretas representam átomos de Oxigênio. . 29

Figura 2 – Diagrama da Banda de Energia proibida do ZnO de acordo com as divisões de campo do cristal e spin-órbita. 30

Figura 3: Representação esquemática da estrutura wurtzita do ZnO, *a* é a constante de rede no plano basal, *c* na direção axial, e *u* representa o comprimento da ligação ou a distância do vizinho mais próximo dividido pelo parâmetro de rede c. 31

Figura 4 – Planos polares e não polares na estrutura hexagonal wurtzita do ZnO..... 31

Figura 5 - (a) Defeito de Vacância de Oxigênio, (b) Vacância de Zinco e (c) Estrutura Wurtzita ideal. 32

Figura 6: (a) Defeito de Oxigênio intersticial, (b) Interstício de Zinco e (c) Estrutura Wurtzita ideal. 33

Figura 7: Mecanismo da Fotocatálise 36

Figura 8: Representação esquemática da síntese por Sol-Gel 37

Figura 9: Diagrama ilustrativo da síntese do composto de $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$. 40

Figura 10: Padrões de DRX de ZnO dopados e co-dopados com Ce e Ni: a) amostras de ZnO não dopadas e dopadas. A fase segregada do CeO_2 também é indicada; b) amostras de ZnO não dopadas e co-dopadas; c) ampliação apresenta o aumento (2θ) entre 31 e 38º, para os planos cristalográficos (100), (101) e (002) de amostras não dopada e dopadas; d) ampliação para as amostras não dopada e codopadas. 48

Figura 11: Parâmetros de rede *a* e *c* do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yyO$. ($0,00 \leq x \leq 0,04$) e ($0,00 \leq y \leq 0,04$). 49

Figura 12: Comprimento de ligação (L) e densidade de discordâncias (δ) do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yyO$. ($0,00 \leq x \leq 0,04$) e ($0,00 \leq y \leq 0,04$). 51

Figura 13: Espectros Raman normalizados à temperatura ambiente para o composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$. a) Nanoestruturas de ZnO não dopadas e dopadas e b) Nanoestruturas de ZnO não dopadas e co-dopadas. As inserções mostram mudanças para os modos em ~439 cm^{-1}, ~464 cm^{-1} e a banda larga na região de 600-500 cm^{-1}. 53

Figura 14: Espectros FTIR para o composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$. a) Nanoestruturas de ZnO não dopadas e dopadas e b) Nanoestruturas de ZnO não dopadas e co-dopadas. 54

Figura 15: Imagens de MEV e espectros EDS das amostras pura a dopadas no composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$. 56

Figura 16: Imagens de MEV e espectros EDS das amostras codopadas no composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$. 56

Figura 17: Isotermas BET de adsorção-dessorção de N_2 do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$ sintetizado. a) Amostras de ZnO não dopadas e dopadas e b) Amostras de ZnO não dopadas e co-dopadas. As inserções exibem a distribuição de tamanho de poro determinada a partir de isotermas de dessorção pelo método BJH. 57

Figura 18: A refletância óptica difusa para ZnO puro, dopado e co-dopado com Ce-Ni. 59

Figura 19: Gráficos $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ e a estimativa de *Eg*.**Erro! Indicador não definido.**

Figura 20: Os gráficos de Urbach do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$. 62

Figura 21: O efeito do dopante de Ni no gap óptico e na energia de Urbach do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$. 63

Figura 22: Espectros PL deconvoluídos de nanoestruturas de ZnO (a) ZCN00, (b) ZCN02, (c) ZCN20, (d) ZCN21, (e) ZCN22, (f) ZCN23 e (g) ZCN24. As inserções mostram a porcentagem relativa de defeitos em cada amostra em gráficos de barra. 65

Figura 23: Espectros de absorção de MB irradiados com fotocatalisadores (a) ZCN21, (b) ZCN22 e (c) ZCN24. 67

Figura 24: Efeito de fotocatalisadores sintetizados na (a) razão C/C_0 do corante MB irradiado e (b) taxa de degradação do MB. 68

Figura 25: (a) Degradação de MB usando diferentes fotocatalisadores; (b) Constante de taxa de fotodegradação de MB versus concentração de Ni em ZnO co-dopado. 69

Figura 26: (a) Degradação MB e (b) taxa de degradação na presença de inibidores usando amostra ZCN21 como fotocatalisador. 70

Figura 27: Ilustração da atividade fotocatalítica da amostra ZCN21 em corante MB irradiado sob condições de UV. 71

Figura 28: Teste de reutilização realizado com fotocatalisador ZCN21. 72

Figura 29: Teste de ecotoxicidade em Artemia salina utilizando o corante irradiado por diferentes fotocatalisadores. 73

Figura 30: Ampliação do pico de difração em $2\theta \approx 28{,}73^{o}$ pertencente ao plano cristalográfico (111) da estrutura cúbica do CeO_2. 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros estruturais calculados a partir de padrões de difração de raios X. 49

Tabela 2: Área de superfície (S_{BET} - Surface area), Volume de poro (P_V – Pore volume) a Diâmetro do poro (P_D – Pore diameter) para o composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$ sintetizado. 58

Tabela 3: Valores de energia de intervalo de banda estimados a partir dos espectros de refletância UV-VIS e posição de pico NBE. 61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APO	Advanced Oxidative Process (Processo Avançado de Oxidação)
BET	Brun-nauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CB	Conduction Band (Banda de condução)
CCD	Charge-Coupled Device (Dispositivo de Carga Acoplada)
CEMUPEC	Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais
DFT	Density Functional Theory (Teoria Funcional de Densidade)
DRS	Diffuse Reflectance Spectroscopy (Espectroscopia de Refletância Difusa)
DRX	Difração de raios X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia por Energia Dispersiva)
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid ou Edetetic acid
FisMat	Laboratório de Física dos Materiais
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
FWHM	Full Width at Half Maximum (Largura a meia altura)
HCP	Hexagonais Compactadas
IR	Infrared Radiation (Radiação Infravermelha)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MB	Methylene Blue (Azul de Metileno)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBE	Near Band Edge (Próximo da borda da banda)
PL	Photoluminescence (Fotoluminescência)
PLE	Photoluminescence excitation (Fotoluminescência de excitação)
PDF	Powder Diffraction File
ROS	Reactive Oxygen Species (Espécies Reativas de Oxigênio)
TTFT	Transparent Thin-Film Transistor (Transistor Condutor Transparente)
UACSA	Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho
UFPI	Universidade Federal do Piauí
UFRPE	Universidade Federal Rural de Pernambuco
UV	Ultra Violeta
UV-vis	Região espectroscopia entre Ultravioletta e Visível
VB	Valence Band (Banda de Valência)

VO Vacância de Oxigênio

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parâmetro de rede
A_1(LO)	Modo da estrutura hexagonal do ZnO
Å	Ângstron
$AgNO_3$	Nitrato de Prata
B1	*Rocksalt* (Sal de Rochelle)
B3	Blenda de Zinco Cúbica
B4	Hexagonal Wurtzita (Wz),
C	Carbono
C	Concentração do corante num determinado tempo
c	Parâmetro de rede
C_0	Concentração inicial do corante
ºC	Celsius
C_{6v}^4	Grupo espacial na notação de Schoenflies da estrutura Wurtzita
CdS	Sulfeto de Cádmio
Ce	Cério
CeO_2	Dióxido de Cério
$Ce(NO_3)_3$	Nitrato de Cério
CH_3	Ou H_3C, grupo Metil
$C_6H_8O_7$	Ácido cítrico anidro
cm	Centímetro
Co	Cobalto
Cu	Cobre
Cu-Kα	Radiação de 1,54056 Å
D	Diâmetros médios dos cristalitos (nm)
d	Espaçamento da rede interplanar
E_g	Energia do intervalo de banda
E_U	Energia de Urbach
e^-/h^+	Pares elétron-buraco
E_1(LO)	Modo da estrutura hexagonal do ZnO
eV	Elétron-Volt
Fe	Ferro
Fe_2O_3	Óxido de ferro (III) ou óxido férrico

g-C_3N_4	Nitreto de carbono grafítico
H	Hidrogênio
H^+	Íon Molecular de Hidrogênio
h	Hora
h,	Índice de Miller
h	Constante de Planc
H_2O	Molécula de Água
H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio
H_3C	Ou CH_3, grupo Metil
I	Intensidade da radiação refletida do meio
I_0	Radiação original incidente
K	Kelvin
K	Fator de forma (0,9)
k	Constante de velocidade cinética da reação
k	Índice de Miller
KBr	Brometo de Potássio
L	Litro
L	Comprimento de ligação (Å)
l	Índices de Miller
La	Lantânio
MetOH	Álcool metílico
meV	Milielétron-Volt
mg	Miligrama
min	Minuto
mL	Mililitro
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
N_2	Fórmula molecular biatômica do Nitrogênio
Ni	Níquel
Ni^{2+}	Íon Molecular do Nitrogênio
$Ni(NO_3)_2$	Nitrato de Níquel
nm	Nanometro
O	Oxigênio
O_I	Oxigênio intersticial

O_2	Dioxigênio
$O_2^{-\bullet}$	Ânion radical superóxido
$^{\bullet}OH$	Radical livre da Hidroxila
^{-}OH	Hidroxila
P	Pressão medida no estado de equilíbrio
P_0	Pressão inicial do sistema
Pb	Chumbo
$PbCrO_4$	Cromato de Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
P_D	Diâmetro do poro (Pore diameter)
P_V	Volume de poro (Pore volume)
$P6_3mc$	Grupo espacial na notação de Hermann–Mauguin da estrutura Wurtzita
%R	Reflectância percentual
Rpm	Rotações por minuto
S	Enxofre
S_{BET}	Surface area (Área de superfície)
$SrZrO_3$	Zirconato de Estrôncio
t	Tempo
TiO_2	Dióxido de Titânio
u	Parâmetro potencial da estrutura hexagonal (adimensional)
V_O	Vacâncias de oxigênio neutro
V_O^{+}	Vacâncias de oxigênio de carga única
V_O^{++}	Vacâncias de oxigênio de carga dupla
V_{Zn}	Vacância de zinco
v/v	Concentração de volume (volume por volume)
W	Watt
μW	MicroWatt
WO_3	Trióxido de Tungstênio
ZCN00	$Zn_{100}Ce_{0.00}Ni_{0.00}O$
ZCN20	$Zn_{0.98}Ce_{0.02}O$
ZCN02	$Zn_{0.98}Ni_{0.02}O$
ZCN21	$Zn_{0.97}Ce_{0.02}Ni_{0.01}O$
ZCN22	$Zn_{0.96}Ce_{0.02}Ni_{0.02}O$
ZCN23	$Zn_{0.95}Ce_{0.02}Ni_{0.03}O$

ZCN24	$Zn_{0.94}Ce_{0.02}Ni_{0.04}O$
Zn	Zinco
Zn^{2+}	Íon Molecular do Zinco
$Zn(NO_3)_2$	Nitrato de Zinco
ZnO	Óxido de Zinco
ZnS	Sulfeto de Zinco
$Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$	Fórmula química dos compostos sintetizado
ZrO	Óxido de Zinco
α	Coeficiente de absorção óptica
α_0	Constante
β	Largura total na metade do FWHM máximo (em radianos)
δ	Densidade de discordâncias (nm^{-2})
ε	Deformação da rede (%)
θ	Ângulo de difração (º)
λ	Comprimento de onda (m)
ν	Energia do fóton incidente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 24
1.1 OBJETIVOS GERAIS 27
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 28
2 ESTADO DA ARTE 29
2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DO ÓXIDO DE ZINCO 29
2.2 DEFEITOS NA ESTRUTURA DO ZNO 32
2.3 INFLUÊNCIA DOS DOPANTES 34
2.4 FOTOCATÁLISE 35
2.5 SOL-GEL 37
3 METODOLOGIA 40
3.1 SÍNTESE DAS NANOESTRUTURAS 40
3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X 41
3.3 FTIR 41
3.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN 42
3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA 43
3.6 MÉTODO BET 43
3.7 REFLETÂNCIA DIFUSA 44
3.8 FOTOLUMINESCÊNCIA 45
3.9 ENSAIO DE FOTOCATÁLISE 45
3.10 TESTE DE ECOTOXICIDADE 46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 47
4.1 EFEITO DA ADIÇÃO DOS CÁTIONS DOPANTES SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO COMPOSTO $ZN_{1-X-Y}CE_XNI_YO$ 47
4.2 ESTUDO DAS PROPRIEDADES VIBRACIONAIS VIA RAMAN E FTIR 52
4.3 ANÁLISE DA MORFOLOGIA E ÁREA SUPERFICIAL POR MEV, EDS E BET. 55
4.4 INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS POR ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA 58
4.5 QUANTIFICAÇÃO DOS DEFEITOS ESTRUTURAIS A PARTIR DECONVOLUÇÃO DOS ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA 64
4.6 DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO 66
5 CONCLUSÃO 74

5.1 PERSPECTIVAS.....74
6 REFERÊNCIAS.....75
APÊNDICE A 88

1 INTRODUÇÃO

A qualidade de vida das espécies do Planeta Terra, incluindo da humanidade, depende do equilíbrio entre três importantes pilares: população, recursos naturais e poluição. Desde a revolução industrial, que marcou uma era de crescimento exponencial da população humana, a poluição antropogênica também aumentou de maneira desequilibrada (BRAGA, HESPANHOL, *et al.*, 2005). As indústrias passaram a gerar diferentes formas de poluição; a exemplo: a poluição em água, ar, solo, poluição térmica, radioativa, luminosa, sonora. No que tange à geração de substâncias químicas e liberação em Água, Ar e Solo direta ou indiretamente, é possível destacar os setores petrolíferos, têxteis, de papel e celulose, farmacêutico, entre outros. Muitas dessas substâncias e subprodutos gerados são tóxicos e representam risco ao meio ambiente e à saúde humana (PRABHU, MALODE, *et al.*, 2022). É muito comum que efluentes contendo uma mistura de poluentes tóxicos como corantes, drogas, solventes detergentes, surfactantes, biocidas, compostos halogenados, pigmentos, metais pesados, entre outros, sejam lançados em corpos hídricos sem tratamento apropriado (HAMMOUCHE, DAOUDI, *et al.*, 2021) (HOSSAIN, SARKER e KHAN, 2018) (FATIMA, HUSAIN, *et al.*, 2022). Em particular, o acúmulo de poluentes coloridos em corpos d'água inviabiliza a penetração da luz solar e fotossíntese, propiciando eutrofização e impacto, portanto, à fauna e flora locais (METHNENI, MORALES-GONZÁLEZ, *et al.*, 2021) (ZUORRO, LAVECCHIA, *et al.*, 2019) (RAUF, MEETANI e HISAINDEE, 2011) (KARTHIK, REDDY, *et al.*, 2019). A indústria têxtil se encontra entre as mais poluentes do mundo, produzindo corantes como azóico, nitratos, sabão, compostos complexos, enxofre, indigóides, ácido acídico, enzimas, metais pesados e outras substâncias químicas. Um corante popular no meio têxtil é o azul de metileno (*Methylene blue* – MB), que, ao longo dos anos, desperta a atenção científica e de engenharia, a fim de removê-lo de águas residuais, por também apresentar riscos por sua toxicidade (MIA, SELIM, *et al.*, 2019) (KHAN, SAEED, *et al.*, 2022) (KARTHIK, RAGHU, *et al.*, 2022) (ARAUJO, TRIGUEIRO, *et al.*, 2020) (MATOS, OCARES-RIQUELME, *et al.*, 2019). Em estações de tratamentos convencionais, tratamentos primários e secundários são comummente utilizados, como: sedimentação, floculação, lagoas e tanques de estabilização e areação, filtragem biológica anaeróbica e/ou aeróbica. Os tratamentos terciários são conhecidos como microfiltração, precipitação e coagulação, adsorção, troca iônica, osmose reversa, eletrodiálise, processos de remoção de nutrientes, cloração, ozonização, processos avançados de oxidação (*Advanced Oxidative Processes* – APOs) (HONORIO, TRIGUEIRO, *et al.*, 2019).

A depender dos tratamentos terciários necessários para cada tipo de efluente, os custos se tornam elevados, os equipamentos mais sofisticados, produzindo geração de lodo e separação dificultada (GHALY, ANANTHASHANKAR, *et al.*, 2014; RAIZADA, SUDHAIK e SINGH, 2019). Em geral, as metodologias utilizadas não removem satisfatoriamente os contaminantes persistentes, incluindo o corante MB (WANG e ZHUAN, 2019).

Os APOs chamam atenção por serem muito eficientes na degradação de quase todos os compostos dos efluentes têxteis, além de drogas e herbicidas (RAIZADA, SUDHAIK e SINGH, 2019) (KHATAEE e KASIRI, 2010) (FREITAS, SOARES, *et al.*, 2022) (ARAUJO, TRIGUEIRO, *et al.*, 2020). Os APOs incluem ozonização, processos baseados em irradiação ultravioleta, Fenton, oxidação foto-Fenton, métodos eletroquímicos, sonólise e tecnologia fotocatalítica (WANG e XU, 2012). A eficiência dos APOs está diretamente relacionada à geração de espécies de radicais livres, principalmente o $^{\bullet}OH$ que por seu elevado potencial de oxidação e reatividade comparado à outras espécies oxidativas como oxigênio atômico, ozônio, entre outros (HUANG, DONG e TANG, 1993). Os radicais hidroxila conseguem oxidar uma vasta gama de grupos químicos como ácidos, álcoois, aldeídos, grupos aromáticos, ésteres, e mais (GHALY, ANANTHASHANKAR, *et al.*, 2014). Sua reação com outras moléculas alvo resulta na formação de produtos inofensivos e até mesmo na completa mineralização do poluente (RAIZADA, SUDHAIK e SINGH, 2019) (ASGARI, SHEIKHMOHAMMADI, *et al.*, 2021). A fotocatálise heterogênea é uma tecnologia benéfica para a decomposição de poluentes (ARAUJO, TRIGUEIRO, *et al.*, 2020) (MORAIS, OLIVEIRA, *et al.*, 2019) (OLIVEIRA, MORAIS, *et al.*, 2020) (SÁ, FEITOSA, *et al.*, 2021). Esses processos são baseados no uso de um semicondutor que, após ser ativado sob a luz, gera espécies reativas de oxigênio (*Reactive Oxygen Species* - ROS) que degradam os contaminantes (XIANG, MAO, *et al.*, 2019).

Desde o final do século XX, semicondutores para aplicações em fotocatálise vêm sendo pesquisados (FRANK e BARD, 1977), como TiO_2 (OLIVEIRA, MORAIS, *et al.*, 2020), ZnS (NAVAKOTESWARA RAO, PREETHI, *et al.*, 2021), WO_3 (REDDY, KOUTAVARAPU, *et al.*, 2020), ZrO (REDDY, REDDY, *et al.*, 2020), g-C_3N_4 (MONGA, ILAGER, *et al.*, 2020), ZnO (KOUTAVARAPU, REDDY, *et al.*, 2021) e outros. Em particular, óxidos semicondutores continuam recebendo atenção por terem baixo custo de fabricação e condutância térmica elevada (RAO e OKADA, 2014). Dentre estes, o óxido de zinco (ZnO) é alvo de investigações, para além de suas propriedades elétricas, como também pelas ópticas e químicas. O ZnO é utilizado em cosméticos como pós faciais, pomadas, protetores solares, também em catalisadores, aditivos lubrificantes, pigmentação de tintas, transdutores piezoelétricos, varistores, guias de onda ópticos, meios acústicos, sensores de gases condutores, eletrodos

condutores transparentes (Transparent Thin-Film Transistors – TTFTs para integração em células solares) (NICKEL e TERUKOV, 2004) (VIDOR, WIRTH e HILLERINGMANN, 2018). No que tange as características fotocatalíticas, apresenta alta reatividade com uma diversidade de materiais em temperatura elevada, possui largo gap de energia (3,36 eV), alta energia de éxciton (60 meV), estabilidade química, não toxicidade, baixo custo, desempenho fotocatalítico confiável e boas propriedades antimicrobianas (MOHAMMADZADEH, KHOSHGHADAM-PIREYOUSEFAN, *et al.*, 2020) (MUSTAPHA, NDAMITSO, *et al.*, 2019) (EL-SHAZLY, RASHAD, *et al.*, 2016) (KUMAR, UMAR, *et al.*, 2017). No entanto, a alta taxa de recombinação elétron-buraco, bem como a formação de aglomerados em solução e menor área superficial foram relatadas como algumas das desvantagens do ZnO na fotocatálise (ONG, NG e MOHAMMAD, 2018). Para melhorar o desempenho fotocatalítico, a dopagem da rede de ZnO com metais de transição tem sido uma estratégia eficiente. Sabe-se que a adição de dopantes na estrutura do ZnO pode causar alterações na morfologia, tamanho do cristalito, área superficial e carga eletrônica (MUKTARIDHA, ADLIM, *et al.*, 2021), e isso pode ser benéfico para a atividade fotocatalítica.

Sobre a dopagem do ZnO, há estudos que mostram a inclusão íons terras-raras (exemplo La, Ce) (SÁ, FEITOSA, *et al.*, 2021) (YOUSEFI, AMIRI, *et al.*, 2011), elementos não metálicos (como N, S e C) (PATIL, PATIL e PARDESHI, 2010), e metais de transição (Ni, Mn, Co, Fe, Cu e outros) (ZHAO, WANG, *et al.*, 2011) (KARTHIK, RAGHU, *et al.*, 2022) (ANDRADE NETO, MATSUI, *et al.*, 2019) (GONÇALVES, PAGANINI, *et al.*, 2019) (LOYOLA POUL RAJ, JEGATHA CHRISTY, *et al.*, 2020). A dopagem com metais de transição magnéticos remodela o ZnO em um Semicondutor Magnético Diluído (YANG, WOLCOTT, *et al.*, 2009) (MARY, VIJAYA, *et al.*, 2014). Al Abri et al. (AL ABRI, AL MARZOUQI, *et al.*, 2019) investigaram o efeito do dopante Ce em diferentes concentrações na rede de ZnO e observaram mudanças nas propriedades ópticas e estruturais desses materiais. De acordo com os autores, a dopagem foi decisiva na inibição da recombinação do par elétron-lacuna e, consequentemente, na atividade fotocatalítica observada. Sá et al. (SÁ, FEITOSA, *et al.*, 2021) também relataram que nanoestruturas de ZnO dopadas com Ce apresentaram alta área superficial e boa capacidade de remover o poluente orgânico. Rajbongshi *et al*. (RAJBONGSHI e SAMDARSHI, 2014) mostraram que a adição de Co na microestrutura do ZnO aumentou a atividade fotocatalítica do material. Além disso, a formação de defeitos superficiais promoveu um aumento nas reações redox. Recentemente, Karthik et al. (KARTHIK, RAGHU, *et al.*, 2022) demonstraram que ZnO dopado com 3 ou 5% de Cu apresenta apreciável atividade

fotocatalítica na degradação de azul de metileno, índigo carmim e/ou Rodamina B sob irradiação UV.

A co-dopagem também tem sido utilizada como alternativa para alterar propriedades estruturais e, consequentemente, incrementar atributos para aplicações específicas, incluindo desempenho fotocatalítico. Moosavi et al. (MOOSAVI, BAHROLOLOOM e KAMJOU, 2021), comparando os efeitos de Pb e Co como dopantes de ZnO observaram que as impurezas resultaram em materiais com morfologia diferente, e um deslocamento na absorção de luz para a região UV (Pb-ZnO) e visível (Co-ZnO). Yang e outros. (YANG, LI, *et al.*, 2021) relataram que a energia do *band gap* diminuiu em baixas concentrações de Fe e Ce, além de inibir a recombinação de portadores de carga. Pascariu et al. (PASCARIU, TUDOSE, *et al.*, 2018) sintetizaram nanopartículas de ZnO co-dopadas com Ni e Co e relataram a diminuição da energia do *band gap*. É conhecido que a morfologia, energia de banda proibida, defeitos e área de superfície podem influenciar diretamente as propriedades fotocatalíticas.

As nanopartículas de ZnO dopadas com Ce apresentam boa atividade fotocatalítica (VIET, LUU, *et al.*, 2021), mas a atividade foto responsiva pode ser afetada pela adição de outro dopante. Por outro lado, alguns estudos sugerem que o Ni é promissor para a remoção de contaminantes via fotocatálise (DEVI, DEVI, *et al.*, 2021) (AZFAR, KASIM, *et al.*, 2020). Neste contexto, esta dissertação visa:

Apresentar uma investigação sobre o papel do Ni nas propriedades estruturais, vibracionais, óticas e fotocatalíticas de estruturas de ZnO dopadas com Ce do tipo nanodiscos. Todas as propriedades foram analisadas para uma concentração fixa de Ce (2%) e variando a concentração de Ni (1%, 2%, 3% e 4%) a partir da fórmula química $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$, [(x; y) = (0 ,00; 0,00), (0,02; 0,00), (0,00; 0,02), (0,02; 0,01), (0,02; 0,02), (0 ,02; 0,03), (0,02; 0,04)]. A eficiência fotocatalítica dos materiais foi testada em um modelo poluente de Azul de Metileno (MB) para contribuir com a pesquisa em torno de materiais co-dopados para remediação ambiental. Além disso, a toxicidade de soluções de MB irradiadas com vários fotocatalisadores foi explorada através de testes de ecotoxicidade utilizando *Artemia salina*.

1.1 Objetivo Geral

Sintetizar pelo método sol gel nanoestruturas auto ensambladas tipo disco do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_y$ [(x; y) = (0 ,00; 0,00), (0,02; 0,00), (0,00; 0,02), (0,02; 0,01), (0,02; 0,02), (0 ,02; 0,03), (0,02; 0,04)] para aplicações na remediação ambiental.

1.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar o composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_y$ [(x; y) = (0 ,00; 0,00), (0,02; 0,00), (0,00; 0,02), (0,02; 0,01), (0,02; 0,02), (0 ,02; 0,03), (0,02; 0,04)] usando o método sol gel
2. Analisar a influência dos parâmetros de síntese nas propriedades físico-químicas, morfologia, propriedades texturais e composicionais utilizando difração de Raios-X, FTIR, Raman, UV-vis, fotoluminescência, microscopia eletrônicas de Varredura e BET.
3. Avaliar a degradação fotocatalítica do corante azul de metileno usando as nanoestruturas ZnO co-dopadas sob irradiação UV.
4. Determinar as espécies envolvidas na fotoatividade dos materiais propostos frente ao contaminante utilizado. Investigar a ecotoxicidade das soluções irradiadas por meio de bioensaios com *Artemia salina*, antes e após os testes fotocatalíticos.

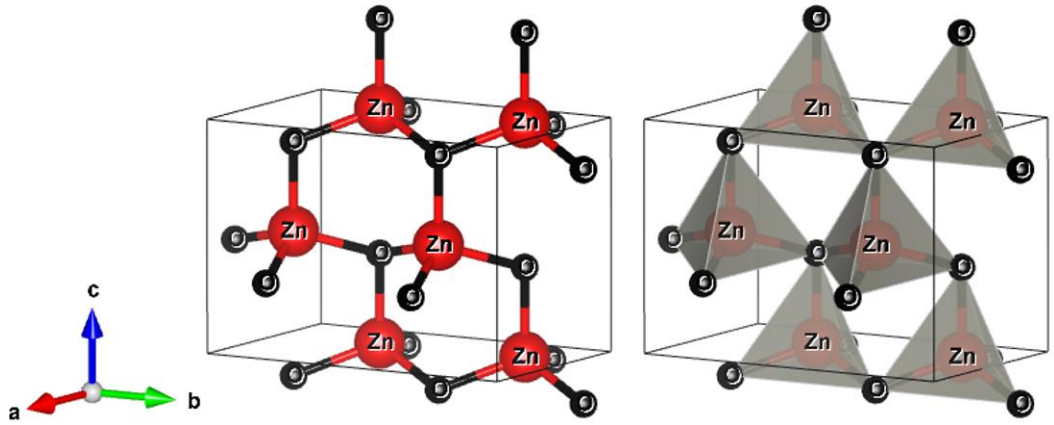
Este trabalho de dissertação possui V capítulos. No primeiro, é apresentada uma Introdução, com abordagem a respeito do contexto e motivação para este trabalho, bem como da escolha do óxido semicondutor acrescido da importância em investigar suas alternativas dopadas, co-dopadas e as aplicações fotocatalíticas. No segundo capítulo, temos o atual estado da arte, através da exposição da estrutura cristalina do óxido de Zinco, os tipos de defeitos existentes, a influência da inserção de dopantes neste composto, bem como fundamentos da fotocatálise e da rota de síntese por Sol-Gel. No terceiro capítulo, são demonstradas as condições e metodologias utilizadas nas sínteses dos compostos, e apresentadas as técnicas que utilizamos para caracterizar o material proposto. O quarto capítulo contêm os resultados obtidos através do processamento dos dados obtidos pelas medidas de caracterização e finalizamos com o quinto capítulo, expondo as principais conclusões geradas pelas discussões anteriormente explanadas, e as perspectivas para a continuidade desta linha de pesquisa em futuros trabalhos.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 Estrutura Cristalina do Óxido de Zinco

As possíveis estruturas cristalinas que são formadas de acordo com diferentes condições no processo de síntese e crescimento do ZnO são dos tipos Hexagonal Wurtzita (B4 – Wz), Blenda de Zinco Cúbica (B3) e *Rocksalt* (Sal de Rochelle – B1[*]) (MORKÇ e ÖZGÜR, 2009). A fase termodinamicamente mais estável é a estrutura Wurtzita, comumente formada em condições ambientais, que é demonstrada na Figura 1, com destaque para a vista da coordenação tetraédrica (VIDOR, WIRTH e HILLERINGMANN, 2018). Nesta coordenação, cada íon (Zn ou O) é rodeado tetraedricamente por quatro íons de mesmo elemento, distinto do elemento central (SUN e YANG, 2012). Esta característica tetraédrica tem tanto natureza de ligação covalente do tipo sp^3 quanto de ligação iônica, o que tende a aumentar a energia da banda proibida de Fermi no semicondutor, e é não centro-simétrica, que está associada à causa de efeitos como o piezoelétrico e termoelétrico no ZnO (ZHANG, 2017) (VIDOR, WIRTH e HILLERINGMANN, 2018).

Figura 1 – Célula unitária do ZnO com destaque da coordenação tetraédrica. Esferas vermelhas representam átomos de Zinco e esferas pretas representam átomos de Oxigênio.



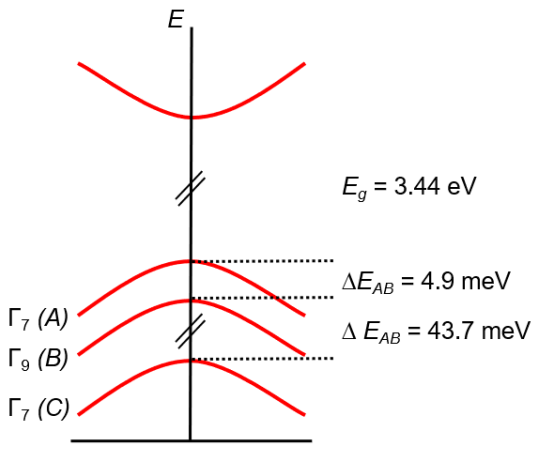
Fonte: Adaptado a partir de (RAO e OKADA, 2014)

A respeito da energia da banda proibida, possui valores em torno de 3,44 eV em temperatura de 4,2 K e 3,3 eV em temperatura ambiente (≈ 300 K). O óxido de zinco difere, portanto de outros semicondutores compostos binários que também pertencem ao grupo II-VI,

[*] B1, B3 e B4 são notações *strukturbericht* para as três fases (RAO e OKADA, 2014).

por cristalizar preferencialmente em B4 e apresentar, então, ionicidade intermediária entre semicondutores covalentes e iônicos (SUN e YANG, 2012). A Figura 2 mostra o diagrama de energia da banda proibida em baixa temperatura. Os estados 2p ocupados do O_2 (orbitais sp^3 ligantes) estão associados à máxima energia da banda de valência e a mínima energia da banda de condução se forma pelos estados vazios 4s do íon Zn^{2+} ou pelos estados híbridos antiligantes. São três os estados de valência do ZnO (A, B e C) devido às divisões de campo do cristal e spin-órbita (KLINGSHIRN, 2007) (MEYER, ALVES, *et al.*, 2004) (ZHANG, 2017).

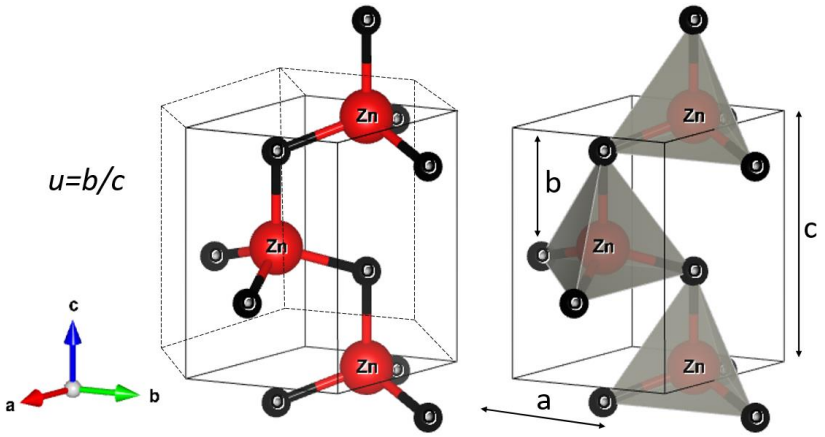
Figura 2 – Diagrama da Banda de Energia proibida do ZnO de acordo com as divisões de campo do cristal e spin-órbita.



Fonte: Adaptado a partir de (VIDOR, WIRTH e HILLERINGMANN, 2018)

A estrutura wurtzita do ZnO é composta por duas sub-redes hexagonais interpenetrantes compactadas (hcp) e pertence ao grupo espacial C_{6v}^4 na notação de Schoenflies e $P6_3mc$ na notação de Hermann–Mauguin. Sua célula unitária possui parâmetro de rede *a*, referente ao comprimento da menor aresta no plano basal, medindo em torno de (3,2475 a 3,2501) Å e o parâmetro *c*, a maior aresta na direção basal, apresenta valores entre (5,2042 a 5,2075) Å. Outro parâmetro *u* é definido como o comprimento da ligação ânion-cátion paralelo ao eixo *c* (Figura 3), sendo $u = 3/8 = 0.375$ em uma estrutura wurtzita ideal. Este parâmetro *u* é associado à razão *c/a* porque enquanto *u* aumenta, *c/a* diminui de modo que as quatro distâncias tetraédricas se mantêm quase constantes através da distorção de ângulos tetraédricos que ocorrem por interações polares de longo alcance. A mencionada coordenação tetraédrica desta estrutura, é a causa da simetria polar ao longo do eixo *c* (RAO e OKADA, 2014) (MORKÇ e ÖZGÜR, 2009) (SUN e YANG, 2012) (CALLISTER e RETHWISCH, 2016).

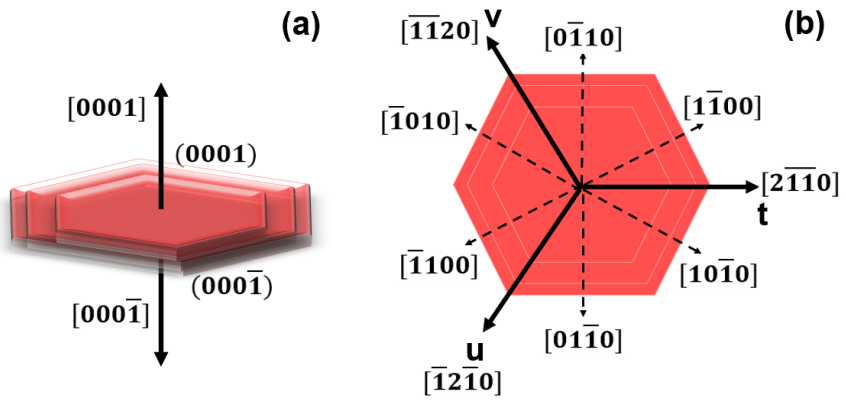
Figura 3: Representação esquemática da estrutura wurtzita do ZnO, *a* é a constante de rede no plano basal, *c* na direção axial, e *u* representa o comprimento da ligação ou a distância do vizinho mais próximo dividido pelo parâmetro de rede c.



Fonte: Adaptado a partir de (RAO e OKADA, 2014)

Quando comparada às demais B3 e B1, a estrutura Wurtzita possui características peculiares que continuam despertando o interesse da comunidade científica nas áreas elétrica, óptica e optoeletrônica para aplicações em nanoestruturas e filmes finos dopados e não dopados, por exemplo. Propriedades como polarização espontânea, piezoeletricidade, corrosão, crescimento de cristais e geração de defeitos ocorrem devido à natureza polar do ZnO. As faces terminadas em Zn (0001) e O $(000\bar{1})$ são polares, já as faces $(11\bar{2}0)$ e $(10\bar{1}0)$ são apolares. A Figura 4 destaca os importantes planos e orientações dessa estrutura (RAO e OKADA, 2014).

Figura 4 – Planos polares e não polares na estrutura hexagonal wurtzita do ZnO.

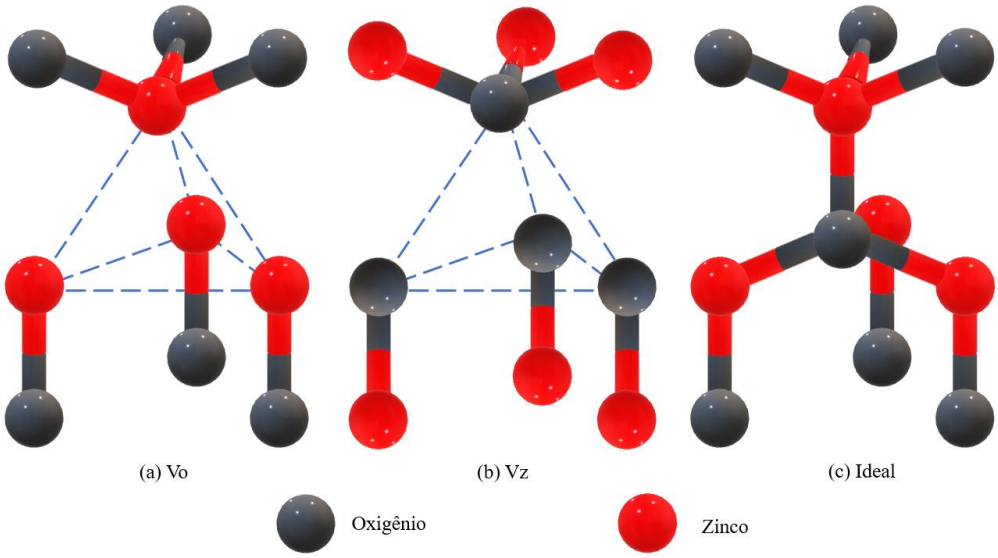


Fonte: Adaptado a partir de (RAO e OKADA, 2014)

2.2 Defeitos na estrutura do ZnO

. É válido destacar que todos os materiais, inclusive cristalinos, possuem uma quantidade de imperfeições ou defeitos, em suas estruturas. Os defeitos cristalinos são conceituados como irregularidades na rede, possuindo dimensões na ordem do diâmetro atômico. Eles podem ser classificados como defeitos pontuais, que são adimensionais e atingem poucas posições atômicas, fazem parte os defeitos nativos, como vacâncias (Figura 5), interstícios (Figura 6) e anti-sítios; também defeitos complexos, impurezas. Há os defeitos lineares, que se abrangem através de uma sequência linear (enfileirada) de átomos; os defeitos interfaciais, que se estendem em um plano de átomos; e os volumétricos, que abrangem um conjunto de átomos (tridimensional), como poros, trincas, entre outros (CALLISTER e RETHWISCH, 2016) (MORKÇ e ÖZGÜR, 2009).

Figura 5 - (a) Defeito de Vacância de Oxigênio, (b) Vacância de Zinco e (c) Estrutura Wurtzita ideal.

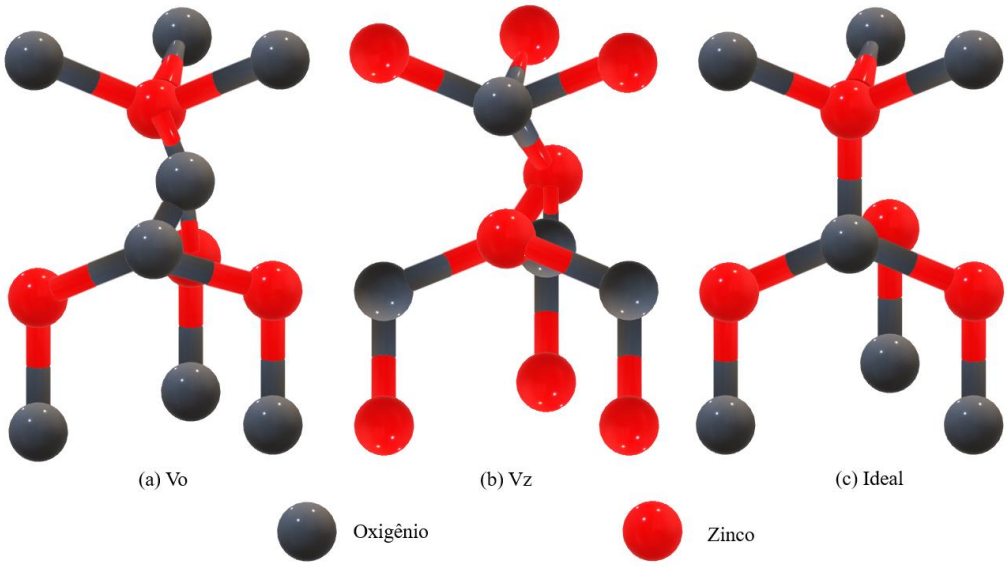


Fonte: Adaptado de (ERHART, 2006)

Os defeitos possuem contribuições importantes que alteram propriedades ópticas e elétricas dos materiais semicondutores. A identificação e quantificação deles são necessárias para um melhor entendimento dos processos internos que ocorrem no material. O uso de diferentes técnicas e condições de síntese e crescimento, assim como a inserção de impurezas (dopagens) podem gerar diferentes tipos de defeitos. A ocorrência de defeitos eletrônicos envolvidos nos processos de recombinação óptica dependem de características da amostra como sua cristalinidade, tamanho de partícula, composição, estrutura. Muitos trabalhos têm sido

publicados sobre os defeitos extrínsecos e intrínsecos presentes no ZnO, porém ainda há muitos resultados controversos que carecem de melhor entendimento (RAO e OKADA, 2014).

Figura 6: (a) Defeito de Oxigênio intersticial, (b) Interstício de Zinco e (c) Estrutura Wurtzita ideal.



Fonte: Adaptado de (ERHART, 2006)

Os defeitos pontuais dependem de suas energias de formação. Para o ZnO, essas energias de formação foram calculadas por muitos teóricos, utilizando abordagens de técnicas de pseudopotencial de onda plana, primeiros princípios, e supercélulas, por exemplo, e tiveram boas concordâncias. É importante destacar que essas energias de formação calculadas consideram o equilíbrio termodinâmico e podem não representar as condições durante o processo de crescimento real dos defeitos. Tanto a probabilidade da formação do defeito quanto os níveis de energia dos defeitos em diferentes estados de carga são possíveis de serem calculados através dos Primeiros Princípios baseados na Teoria Funcional de Densidade (DFT) dentro da aproximação de densidade local somado ao uso do modelo Hubbard (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2005) (KLINGSHIRN, 2007). As análises da energia de formação dos defeitos nativos do ZnO mostraram que eles são predominantemente vacâncias, e dentre estas, os dois defeitos mais comuns são as vacâncias de oxigênio e de zinco (KOHAN, CEDER, *et al.*, 2000) (ZHANG, WEI e ZUNGER, 2001) (OBA, NISHITANI, *et al.*, 2001) (LEE, KIM e CHANG) (MORKÇ e ÖZGÜR, 2009).

No ZnO, não é ainda tão claro qual é o doador superficial dominante, porém, atualmente sabe-se que os defeitos nativos não explicam a condutividade do ZnO do tipo n. Então, as impurezas que são introduzidas durante a síntese agem como doadores superficiais.

Os defeitos pontuais são muito estudados através da técnica da Fotoluminescência, e, baseado nos cálculos de Primeiros Princípios, espera-se que bandas largas na Fotoluminescência estejam associadas às transições que envolvem vacâncias. Estas bandas são largas devido ao forte acoplamento elétron-fônon (MORKÇ e ÖZGÜR, 2009).

2.3 Influência dos Dopantes

As propriedades versáteis, ecológicas e variantes das nanoestruturas de ZnO estimularam uma investigação abrangente sobre elas, ao mesmo tempo, a morfologia, tamanho e orientação, conduzem como uma das dimensões decisivas para sintonizar seu componente eletrônico ou óptico para utilização de vários dispositivos. Quando dopado com metais de transição, ZnO pode ser remodelado em um impressionante semicondutor magnético diluído (DMS). Através da dopagem elementar, estados de energia subordinados são criados dentro do gap de energia do semicondutor e o gap é reduzido (MARY, VIJAYA, *et al.*, 2014). Assim, ampliando a operação de semicondutores de ZnO em direção ao desvio para o vermelho e enunciando a fotoluminescência, a conversão de fótons em luz visível e a eletrônica funcional de spin. Várias tentativas foram realizadas, incluindo a modificação de metais nobres, dopagem com íons de terra-rara (exemplo La, Ce) (SÁ, FEITOSA, *et al.*, 2021) (YOUSEFI, AMIRI, *et al.*, 2011), com elementos não metálicos (como N, S e C) (PATIL, PATIL e PARDESHI, 2010), e metais de transição (Ni, Mn, Co, Fe, Cu e outros) (ZHAO, WANG, *et al.*, 2011) (KARTHIK, RAGHU, *et al.*, 2022) (ANDRADE NETO, MATSUI, *et al.*, 2019) (GONÇALVES, PAGANINI, *et al.*, 2019) (LOYOLA POUL RAJ, JEGATHA CHRISTY, *et al.*, 2020). Para o uso prático desses semicondutores dopados em fotoeletrônica e dispositivos spintrônicos, são necessárias alta densidade de portadores e/ou transporte eficiente de elétrons, que foram posteriormente propostos para serem alcançados por co-dopagem de outro dopante doador/aceitador nos sistemas dopados simples. A dopagem de nanocristais semicondutores com metais de transição (TM) e terras raras (RE) tem sido objeto de pesquisa nos últimos anos para descobrir os potenciais aplicações no campo fotônico e biofotônico (PATIL, PATIL e PARDESHI, 2010). A dopagem com materiais TM e RE altera a estrutura de bandas dos nanocristais, a morfologia e mostra emissões intensas em uma ampla faixa de comprimento de onda, dependendo do tipo de impureza, concentração e dimensões do cristal. A dopagem também desempenha papéis importantes na eficiência da luminescência, aumentando assim sua utilidade prática. Mas estudos recentes mostraram que o ZnO não dopado exibe um forte efeito Hall de spin inverso, o que o torna um candidato potencial para a fabricação de detectores de

corrente de spin na próxima geração de dispositivos spintrônicos. Vários elementos de terras raras, como Eu, Tb, Ce e Er, foram adicionados ao ZnO nos últimos anos. Dentre os diferentes metais de terras raras, a dopagem com cério tem recebido muita atenção, devido ao par redox Ce^{3+}/Ce^{4+} que faz com que o óxido de cério se desloque entre CeO_2 e Ce_2O_3 nas condições oxidantes e redutoras e a fácil formação de vacâncias de oxigênio lábeis com a relativamente alta espécies de oxigênio em massa de mobilidade (YOUSEFI, AMIRI, *et al.*, 2011).

O interesse em estudar as propriedades ópticas e dielétricas do ZnO dopado com Ni visa desenvolver uma compreensão da resposta do material às impurezas introduzidas pela dopagem de Ni. Embora existam relatos disponíveis sobre as propriedades ópticas e magnéticas do ZnO dopado com metal de transição, ainda assim, o Ni é um bom representante para melhorar as propriedades ópticas e elétricas do ZnO, o que aumentará suas aplicações práticas. O suporte químico exclusivo de níquel em sítios de zinco, o torna um dos elementos de dopagem mais eficientes para melhorar e ajustar as propriedades ópticas e elétricas do ZnO. Tem sido relatado que os óxidos de terras raras, como CeO_2, Y_2O_3, La_2O_3, oferecem a maior possibilidade como catalisador de suporte para catalisador de Ni, devido à sua excelente redox e alta capacidade de armazenamento de oxigênio (ZHAO, WANG, *et al.*, 2011).

Uma variedade de métodos tem sido usada para fabricar ZnO co-dopado, como a técnica de sol-gel, deposição de laser pulsado (PLD), revestimento de spin sol-gel, técnica de pulverização catódica por feixe de átomos, e método de co-precipitação (MARY, VIJAYA, *et al.*, 2014).

2.4 Fotocatálise

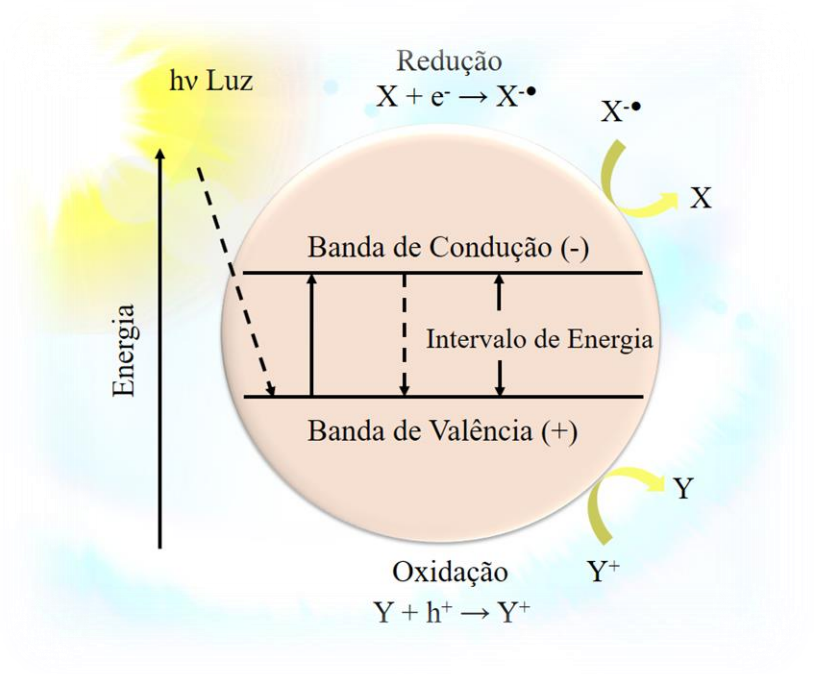
Historicamente, é usado o termo “fotocatálise’ para descrever um processo em que se utiliza a luz para excitar um determinado fotocatalisador e a taxa de reação química é acelerada sem reagir quimicamente com o fotocatalisador. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry* - IUPAC) adotou este termo para os casos específicos de reações realizadas na presença de semicondutores e luz. Por definição, a fotocatálise é uma reação fotoinduzida, que é acelerada na presença de um catalisador (semicondutor). Existem dois tipos de fotocatálise: homogênea e heterogênea. No primeiro caso, o fotocatalisador e o reagente se encontram na mesma fase. São exemplos de fotocatalisadores homogêneos os corantes, pigmentos naturais, compostos de coordenação. Já a fotocatálise heterogênea ocorre quando existem fases distintas. São exemplos de

fotocatalisadores heterogêneos os calcogenetos de metais de transição (AMETA e AMETA, 2017).

Através da absorção de fótons com energia equivalente ou superior ao gap de energia do fotocatalisador, as reações fotocatalíticas se iniciam, como pode ser observado na

Figura 7 . O fóton absorvido cria uma separação de carga à medida que o elétron é transferido da banda de valência (*Valence Band* - VB) para a banda de condução (*Conduction Band* – CB), resultando na formação de buracos (h^+) na VB. Os buracos são bons oxidantes, podem oxidar a molécula orgânica para formar R^+, ou também reagir com ^-OH ou H_2O, oxidando-os em radicais $^{\bullet}OH$. Já os elétrons excitados agem como redutores em relação aos substratos ou reagem com receptores de elétrons, como exemplo o O_2 que se encontra dissolvido em água ou na superfície do semicondutor. Ele pode ser reduzido ao ânion radical superóxido $O_2^{-\bullet}$. Os radicais peróxidos são também espécies com alto potencial oxidativo, que fotodecompõe substratos orgânicos. ^-OH é um oxidante forte que pode oxidar a maioria dos corantes azo e outros poluentes para os minerais como produtos finais (GHALY, ANANTHASHANKAR, *et al.*, 2014) (AMETA e AMETA, 2017) (KONSTANTINOU e ALBANIS, 2014).

Figura 7: Mecanismo da Fotocatálise



Fonte: Adaptado de (AMETA e AMETA, 2017)

Os semicondutores binários como TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, CdS e ZnS são uns dos fotocatalisadores mais utilizados devido às combinações de propriedades como absorção da luz,

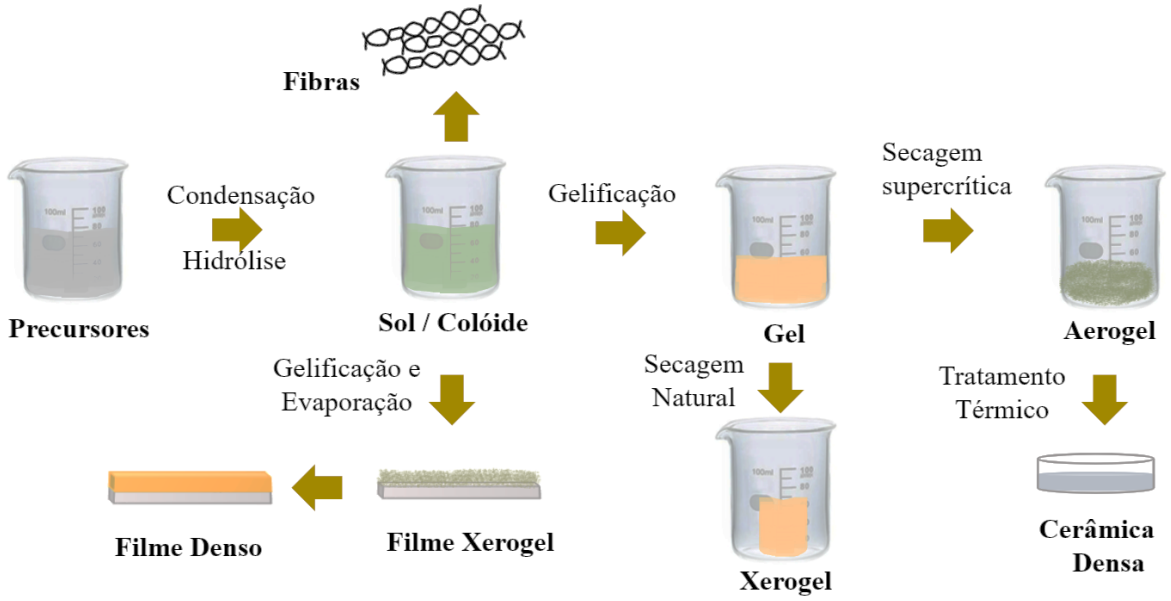
estrutura eletrônica, transporte de carga e tempo de vida em estado excitado. Além dos calcogenídeos binários, também foram pesquisados o uso dos ternários como $SrZrO_3$, $PbCrO_4$, $CuInS_2$, Cu_2SnS_3 (TELL, SHAY e KASPER, 1971) e, mais raramente, o uso de óxidos e sulfetos quaternários, a exemplos são Bi_2AlV_7, Cu_2ZnSnS_4, $FeZn_2Cu_3O_{6.5}$ (LUAN, ZHAO, *et al.*, 2009) (AMETA e AMETA, 2017).

2.5 Sol-Gel

O processo sol-gel é uma rota de síntese de materiais baseado na hidrólise e condensação de precursores moleculares como alcóxidos metálicos ou íons metálicos hidroxilados em soluções aquosas. O design químico desses precursores fornece uma ferramenta interessante para controlar as reações de condensação e adaptar a nanoestrutura dos materiais óxidos. Estão entre as motivações para a escolha do processamento sol-gel, o grau de pureza e homogeneidade que podem ser obtidos, temperaturas de processamento mais baixas em comparação à métodos tradicionais de fusão, e sua relativa economia. Por este método, é possível o controle das interfaces e superfícies dos materiais desde os estágios iniciais da síntese, limitando a variabilidade físico-química pela produção de estruturas homogêneas ou de segundas fases em escala fina (10-100 nm) (LIVAGE, BETEILLE, *et al.*, 1998) (HENCH e WEST, 1990). Normalmente, são utilizados três métodos para sintetizar monólitos por sol-gel. O primeiro método consiste em gelificação de uma solução de pós coloidais; o segundo, hidrólise e policondensação de precursores de alcóxido ou nitrato seguida de secagem hipercrítica de géis; e o último consiste na hidrólise e policondensação de precursores de alcóxido seguidos de envelhecimento e secagem em atmosfera ambiente. Os sois são dispersões de partículas coloidais em um líquido. Os coloides são partículas sólidas com diâmetros de 1-100 nm. Um gel é uma rede rígida interconectada com poros de dimensões submicrométricas e cadeias poliméricas cujo comprimento médio é maior que um micrômetro. O termo “gel” abrange uma diversidade de combinações de substâncias que podem ser classificadas em quatro categorias como estruturas lamelares bem ordenadas; redes poliméricas covalentes, completamente desordenadas; redes poliméricas formadas por agregação física, predominantemente desordenadas; estruturas desordenadas particulares (HENCH e WEST, 1990) (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA e JESIONOWSKI, 2014). O processamento sol-gel pode ser dividido em sete etapas (

Figura 8), podendo gerar monólitos sob pressão ambiente.

Figura 8: Representação esquemática da síntese por Sol-Gel



Fonte: Adaptado de (RAO, MUKHERJEE e REDDY, 2017)

A primeira etapa é a Mistura. Para o primeiro método, a suspensão de pós coloidais (sol) forma-se pela mistura mecânica de partículas coloidais em água a um pH que evita a precipitação. Nos outros métodos, um precursor de alcóxido líquido é hidrolisado por mistura com água. Em seguida é realizada a Fundição. Sendo o sol um líquido de baixa viscosidade, ele pode ser fundido em um molde. O molde é escolhido de modo a evitar a adesão do gel. O terceiro passo é a Gelificação. Com a evolução temporal, as partículas coloidais se unem tornando-se uma rede tridimensional. As características físicas da rede de gel vão depender do tamanho das partículas e da extensão da reticulação antes da gelificação. Na gelificação, a viscosidade aumenta e um objeto sólido resulta na forma do molde. Com o controle apropriado da mudança dependente do tempo da viscosidade do sol, as fibras podem ser puxadas ou fiadas à medida que ocorre a gelificação. Na sequência, ocorre o Envelhecimento. Este se dá em submeter o objeto fundido por um período de horas a dias completamente imerso em líquido. Durante o envelhecimento, a policondensação continua juntamente com a solução localizada e reprecipitação da rede de gel, o que aumenta a espessura dos pescoços interpartículas e diminui a porosidade. A resistência do gel aumenta com o envelhecimento. Um gel envelhecido deve desenvolver resistência suficiente para resistir a rachaduras durante a secagem. A quinta etapa é a Secagem. Durante a secagem, o líquido é removido da rede de poros interconectados. Grandes tensões capilares podem se desenvolver durante a secagem quando os poros são pequenos (<20 nm). Essas tensões fazem com que os géis rachem catastroficamente, a menos que o processo de secagem seja controlado pela diminuição da energia de superfície do líquido por adição de surfactantes ou eliminação de poros muito pequenos (para o primeiro método),

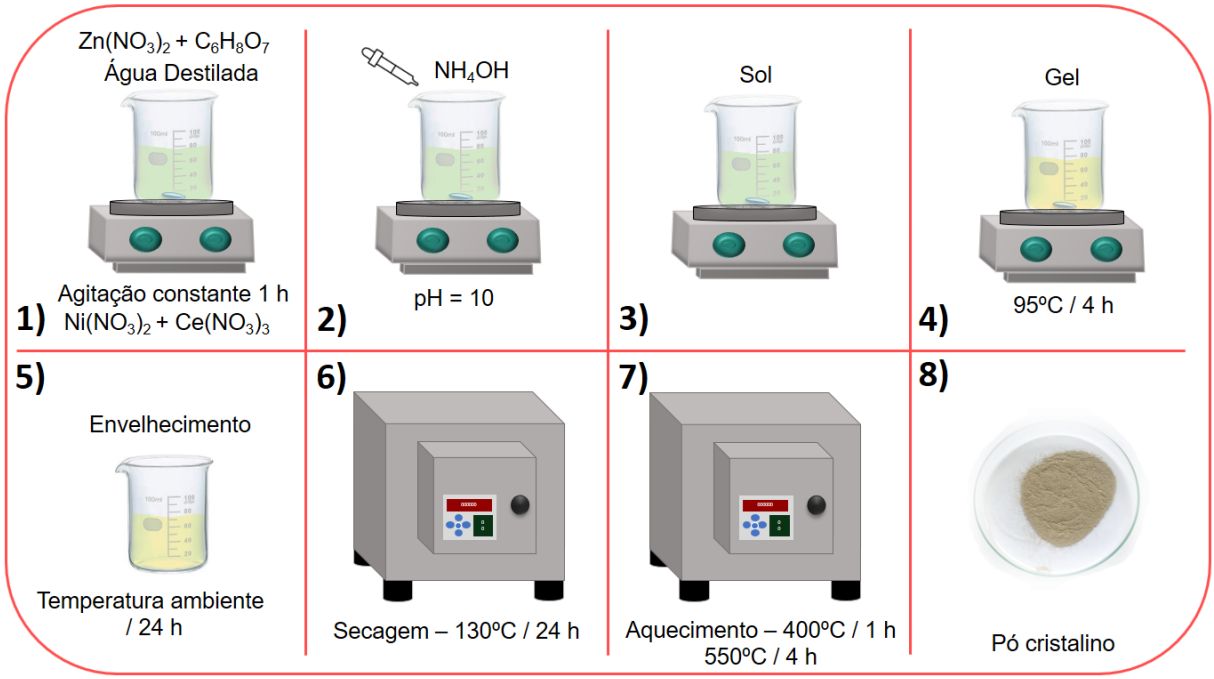
por evaporação hipercrítica, que evita a interface sólido-líquido (no caso do segundo método), ou obtendo tamanhos de poros monodispersos controlando as taxas de hidrólise e condensação (para o método 3). Em seguida, ocorre e Desidratação ou Estabilização Química. A remoção das ligações da superfície da rede de poros resulta em um sólido ultraporoso quimicamente estável. E por último, a Densificação. O aquecimento do gel poroso a altas temperaturas causa a ocorrência de densificação, eliminando os poros. A temperatura de densificação depende consideravelmente das dimensões da rede de poros, da conectividade dos poros e da área de superfície. (ROCHMAN, 2017) (HENCH e WEST, 1990).

3 METODOLOGIA

3.1 Síntese das Nanoestruturas

O composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$, [(x; y) = (0,00; 0,00), (0,02; 0,00), (0,00; 0,02), (0,02; 0,01), (0,02; 0,02), (0,02; 0,03), (0,02; 0,04)], foi sintetizado pelo método sol gel. Os reagentes $Zn(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$ e ácido cítrico anidro [$C_6H_8O_7$] (todos com alta pureza) foram adquiridos da Sigma Aldrich, Brasil. Água destilada foi utilizada como solvente e hidróxido de amônio para controle do pH (pH = 10). Todas as amostras foram sintetizadas nas mesmas condições e para amostras dopadas e co-dopadas, a mistura em nível atômico foi preservada. As terminologias utilizadas para as amostras foram ZCN00 (para $Zn_{100}Ce_{0.00}Ni_{0.00}O$), ZCN20 (para $Zn_{0.98}Ce_{0.02}O$), ZCN02 (para $Zn_{0.98}Ni_{0.02}O$), ZCN21 (para $Zn_{0.97}Ce_{0.02}Ni_{0.01}O$), ZCN22 (para $Zn_{0.96}Ce_{0.02}Ni_{0.02}O$), ZCN23 (para $Zn_{0.95}Ce_{0.02}Ni_{0.03}O$) e ZCN24 (para $Zn_{0.94}Ce_{0.02}Ni_{0.04}O$). Uma ilustração do processo de síntese de sol gel para o composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$ é mostrada na Figura 9

Figura 9: Diagrama ilustrativo da síntese do composto de $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$.



Fonte: Autora, 2023

Os nitratos foram pesados em quantidades estequiométricas para atingir 0,07 mol. L^{-1} em 50 mL de água destilada (Figura 9.1). O pH foi regulado através da inserção de uma solução

de hidróxido de amônia até atingir o valor 10 como mostra a (Figura 9.2). As soluções foram mantidas sob agitação constante até a formação do gel (Figura 9.3 e Figura 9.4), que foi envelhecido por 24 h (Figura 9.5). Os géis foram secos em estufa de esterilização a 130ºC por 24 h (Figura 9.6). Em seguida, os aerogéis obtidos foram aquecidos a 400ºC por 1 h, com rampa de 1ºC/min e posteriormente, sinterizado a 550ºC durante 4 h (Figura 9.7), para formação da fase ZnO Wurtzita com aparência de pó cristalino como observado na Figura 9.8.

3.2 Difração de Raios-X

A difração de raios X (DRX), é uma técnica não destrutiva para caracterizar materiais cristalinos. Através dela, podem ser identificados compostos químicos a partir de suas estruturas cristalinas. Dessa forma, podem ser caracterizados diferentes compostos (ou fases) mesmo que possuam a mesma composição (LENG, 2008). São obtidas informações sobre estruturas, fases, orientações cristalinas preferidas (textura) e outros parâmetros estruturais, como tamanho médio de grão, cristalinidade, deformação e defeitos do cristal. Os picos de difração de raios X são produzidos pela interferência construtiva de um feixe monocromático de raios X espalhados em ângulos específicos de cada conjunto de planos de rede em uma amostra. As intensidades de pico são determinadas pela distribuição de átomos dentro da rede (BUNACIU, UDRIşTIOIU e ABOUL-ENEIN, 2015).

Para a caracterização estrutural, foi utilizado um difratômetro de raios X, modelo D8 Advance da Bruker com radiação Cu-Kα (λ = 1,5406 Å) e monocromador, na configuração Bragg-Betano. O difratômetro de raios X está instalado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA).

3.3 FTIR

A espectroscopia infravermelha investiga o espectro térmico básico de materiais que se deve principalmente às vibrações e bandas de absorção rotacional acompanhantes das moléculas. Como as bandas de absorção estão associadas a vibrações de grupos funcionais específicos dentro da molécula, a identificação da banda pode resultar na identificação das moléculas que compõem um material (GAFFNEY, MARLEY e JONES, 2012). A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica espectroscópica vibracional amplamente utilizada. FTIR é uma espectroscopia na qual o

método da transformada de Fourier é usado para obter um espectro infravermelho em toda uma gama de números de onda simultaneamente. Ele difere do método dispersivo, que envolve a criação de um espectro coletando sinais em cada número de onda separadamente. O componente chave no sistema FTIR é o interferômetro de Michelson, onde a radiação infravermelha de uma fonte entra no interferômetro de Michelson. O interferômetro é composto por um divisor de feixe e dois espelhos. O divisor de feixe transmite metade do feixe infravermelho (*Infrared Radiation* - IR) da fonte e reflete a outra metade. Os dois feixes divididos atingem um espelho fixo e um espelho móvel, respectivamente. Depois de refletir nos espelhos, os dois feixes divididos se combinam no divisor de feixe novamente para irradiar a amostra antes que os feixes sejam recebidos por um detector (LENG, 2008). Com o desenvolvimento da instrumentação de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectros de infravermelho de alta resolução rápidos e reprodutíveis podem ser obtidos em uma ampla variedade de tipos de amostras, incluindo gás, líquido, amostras sólidas a granel e em pó, filmes finos e nanomateriais, aumentando assim sua popularidade como uma técnica quantitativa de maneira semelhante à espectroscopia de absorção UV-visível. Hoje, FTIR é usado para a identificação de todos os tipos de materiais orgânicos e muitos tipos de materiais inorgânicos, a determinação quantitativa de espécies em misturas complexas, a determinação da composição molecular de espécies de superfície, a diferenciação de isômeros estruturais e geométricos e a determinação de orientação molecular em polímeros e soluções (GAFFNEY, MARLEY e JONES, 2012).

As medições de espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidas usando o método KBr em um espectrômetro Agilent Technology, modelo CARY 630, situado no Laboratório de Física dos Materiais (FisMat) da Universidade Federal do Piauí (UFPI).

3.4 Espectroscopia Raman

Dos diferentes processos de interação da radiação eletromagnética com a matéria, o espalhamento é um fenômeno base para a existência da Técnica Raman, importante para análise de estruturas moleculares. Cada material possui modos de vibração distintos, portanto espectros Raman únicos, sendo esta técnica uma importante ferramenta de caracterizar os materiais (SMITH e GEOFFREY, 2005). Uma molécula pode ser excitada para um estado virtual de maior energia, e no caso do espalhamento inelástico, relaxar para um estado vibracional diferente da sua excitação. O deslocamento Raman é a diferença que ocorre entre os fótons

incidentes e os fótons criados por consequência com energia diferente de sua incidência (NANDI, 2021). A espectroscopia Raman utiliza esse espalhamento inelástico para produzir espectros vibracionais das moléculas da amostra, apresentados em número de onda do deslocamento Raman no eixo horizontal (cm^{-1}) e a intensidade da luz espalhada no eixo vertical. A intensidade da radiação espalhada é obtida como uma função da mudança na frequência em relação à radiação incidente e a intensidade dos picos Raman está relacionada à concentração do analito (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2007) (NANDI, 2021).

As medidas de espectroscopia Raman para este trabalho de pesquisa foram realizadas 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. Situado no Laboratório de Física dos Materiais (FisMat) da Universidade Federal do Piauí.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é o tipo de microscópio eletrônico mais utilizado. Ele examina a estrutura microscópica por meio da varredura da superfície dos materiais, semelhante aos microscópios confocais de varredura, mas com resolução e profundidade de campo maiores. A imagem é formada por um feixe de elétrons focalizado que varre a área da superfície de um espécime. Suas imagens possuem aparência tridimensional devido à sua grande profundidade de campo que pode atingir a ordem de dezenas de micrômetros a micrômetros com ampliação. Um sistema de MEV nos permite obter informações químicas de uma amostra acoplado a um espectrômetro dispersivo de energia de raios X (EDS).

Neste trabalho, a morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um MEV modelo TESCAN MIRA3 (LENG, 2008). O MEV tem acoplado um detector de Energia Dispersiva e 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.

3.6 Método BET

No âmbito da caracterização de materiais, é de grande importância obter medidas acuradas de áreas de superfície. O método mais comum para executar estas medições em

nanomateriais é o método Brun-nauer-Emmett-Teller (BET) (BRAME e GRIGGS, 2016). A teoria BET foi elaborada por Stephen Brunauer, Paul Emmett, e Edward Teller, e a técnica foi nomeada com um acrônimo a partir da primeira letra de seus sobrenomes (RAJA e BARRON, 2020). De acordo com esta teoria, a área superficial específica de um pó pode ser determinada pela adsorção física de um gás na superfície do sólido e pelo cálculo da quantidade de gás adsorvido correspondente a uma camada monomolecular na superfície. A adsorção física resulta de forças de van der Waals relativamente fracas entre as moléculas de gás adsorvido e a área de superfície adsorvente do pó de teste. Normalmente, a determinação é realizada à temperatura do nitrogênio líquido e a quantidade de gás adsorvido é medida por um procedimento de fluxo volumétrico ou contínuo (PARTICLE ANALYTICAL, 2021).

As propriedades de textura foram exploradas por adsorção-dessorção de N_2 utilizando um instrumento quanta chrome Autosorb-iQ. As áreas superficiais e distribuições de tamanho de poros foram determinadas por Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente. O equipamento está instalado no Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal de Pernambuco.

3.7 Refletância Difusa

A técnica de espectroscopia de refletância difusa mede a quantidade de luz refletida da superfície de uma amostra, com o auxílio de um espectrofotômetro de transmissão modificado. Os dados são obtidos como Reflectância percentual (%R) e corresponde a $R=I/I_0$, sendo I_0 a radiação original incidente e I, a intensidade da radiação refletida do meio. Refletância, é a quantidade que caracteriza o processo de reflexão, e define-se como a razão entre o fluxo radiante refletido e o fluxo radiante incidente (ou potência) (TORRENT e BARRÓN, 2020). Indústrias têxteis, de corantes, papéis, entre outras fazem uso desse método como aliado para medições de cor em processos de controle de qualidade A teoria mais aceita sobre a refletância difusa e a transparência das camadas de dispersão e absorção de luz foi desenvolvida por Kubelka e Munk. Pode-se dizer que esta teoria adquiriu uma importância no campo da espectroscopia de refletância comparável à importância da lei de Bouger-Beer em espectroscopia de transmitância. O desenvolvimento da teoria para uma camada opaca infinitamente espessa produz a equação de Kubelka-Munk a partir da refletância absoluta da camada, coeficiente molar de absorção e coeficiente de espalhamento (FREI e MACNEIL, 2018).

Os espectros de refletância difusa foram adquiridos em um espectrômetro UV-VIS, Shimadzu, UV-2700. O espectrofotômetro está instalado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA).

3.8 Fotoluminescência

Como mencionado, pela absorção de fótons, um sistema atômico pode mudar do estado fundamental para excitado. A absorção é apenas um exemplo dentre outros que podem promover a excitação do sistema. Num processo inverso, chamado de luminescência, ocorre o retorno do sistema para o estado fundamental através da emissão espontânea de fótons. De acordo com o mecanismo de excitação, a luminescência (emissão da luz) pode receber diversos nomes como Fotoluminescência, Termoluminescência, entre outros. A Fotoluminescência, que foi a técnica utilizada neste trabalho, ocorre após excitação pela luz (ou seja, radiação dentro da faixa óptica) (SOLÉ, BAUSÁ e JAQUE, 2005). As medidas de fotoluminescência foram obtidas em um Espectrofluorímetro Horiba-JobinYvon Fluorolog-3 e no comprimento de onda de excitação de 320 nm, situado no departamento de química da Universidade Federal de Pernambuco.

3.9 Ensaio de Fotocatálise

O corante MB foi usado como modelo de contaminante para avaliar a atividade fotocatalítica de nanopartículas de ZnO co-dopadas. O teste consistiu na adição de 0,5 $mg.L^{-1}$ do semicondutor em 100 mL de solução a $1,5 \times 10^{-5}$ $mol.L^{-1}$ de MB sob agitação mecânica. Após 30 min de adsorção no escuro, as soluções fotocatalisadoras foram irradiadas por 120 min sob lâmpada UV (160 W) a 25°C. O sistema com intensidade de radiação ($9,54 \pm 0,2$ $\mu W.cm^2$) foi monitorado por radiômetro (Hanna, HI97500). As amostras irradiadas foram centrifugadas a 5 rpm por 5 min. A banda em 664 nm foi usada para monitorar a degradação do MB. O espectro foi coletado usando um espectrofotômetro (Agilent Technologies, Cary 60 UV-Vis) na faixa entre 200 e 700 nm. A degradação da MB foi calculada pela equação (1):

$$\text{Degradação \%} = \left[\frac{\frac{C_0}{C}}{C_0}\right] x100 \qquad (1)$$

onde C_0 e C correspondem à concentração inicial de corante e a concentração final de corante (t = 120 min), respectivamente.

A cinética da degradação fotocatalítica do poluente orgânico foi determinada pela equação (2):

$$ln(C_0/C) = kt \quad (2)$$

onde k é a constante de velocidade e C_0 e C, a concentração inicial e a concentração no tempo (t).

Testes com inibidores foram realizados para verificar quais espécies estavam envolvidas na atividade fotocatalítica do material obtido. Assim, o ácido etilenodiamina - EDTA ($2,4 \times 10^{-4}$ mol. L^{-1}), álcool metílico - MetOH ($3,4 \times 10^{-3}$ mol. L^{-1}), ou $AgNO_3$ ($5,0 \times 10^{-4}$ mol. L^{-1}) foram adicionados aos sistemas irradiados em condições previamente descritas (SÁ, FEITOSA, *et al.*, 2021). Os reagentes foram usados como sequestradores de radicais hidroxila, elétrons e buracos, respectivamente. A porcentagem de degradação do MB na presença de inibidores após 120 min foi determinada em cada caso. Os Ensaios de Fotocatálise foram realizados na Universidade Federal de Piauí, nos laboratórios de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais, em Teresina.

3.10 Teste de Ecotoxicidade

A toxicidade de soluções contendo MB irradiadas com diferentes fotocatalisadores foi investigada através de testes de ecotoxicidade utilizando *Artemia salina*. Este estudo foi realizado com base na metodologia proposta na literatura (MEYER, FERRIGNI, *et al.*, 1982). Inicialmente, os microcrustáceos foram cultivados por 48 horas em solução salina sintética sob iluminação contínua. Os náuplios foram adicionados a uma solução contendo corante MB irradiado e solução salina sintética (1:1 v/v), e a taxa de sobrevivência dos microcrustáceos foi avaliada após 24 h e 48 h. Os Ensaios de Fotocatálise foram realizados na Universidade Federal de Piauí, com o departamento de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais, em Teresina.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeito da adição dos cátions dopantes sobre as propriedades estruturais do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yyO$

A evolução dos parâmetros estruturais do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yyO$ foi analisada a partir de padrões de DRX. A Figura 10 exibe os difratogramas de DRX para amostras de ZnO não dopadas, dopadas e co-dopadas e as Figura 10a e Figura 10b mostram a ampliação dos planos cristalográficos (100), (101) e (002). Os padrões de DRX revelam a formação da estrutura wurtzita hexagonal representativa de ZnO, que foi confirmada pelos dados do JCPDS (Card No. 36–1451). Curiosamente, em todas as amostras contendo Ce (x = 0,02), um pico de difração extra† em $2\theta \approx 28{,}73^{o}$ pertencente ao plano cristalográfico (111) da estrutura cúbica do CeO_2 foi identificado pelos dados do PDF (Card No. 03-065-5923). A formação de fase adicional de CeO_2 pode ser um efeito do limite de solubilidade dos cátions Ce na estrutura cristalina hexagonal do ZnO ou devido à oxidação da fase pelo tratamento térmico a 550ºC. Apesar disso, a fase hexagonal do ZnO é majoritária, considerando a baixa intensidade do pico de difração associado à fase CeO_2, se comparada aos picos finos e intensos da estrutura hexagonal da wurtzita. Resultados semelhantes foram obtidos por *Fiera et al.* (FIFERE, AIRINEI, *et al.*, 2018) para nanopartículas de ZnO dopadas com Ce sintetizadas pelo método de co-precipitação e recozidas a 500ºC.

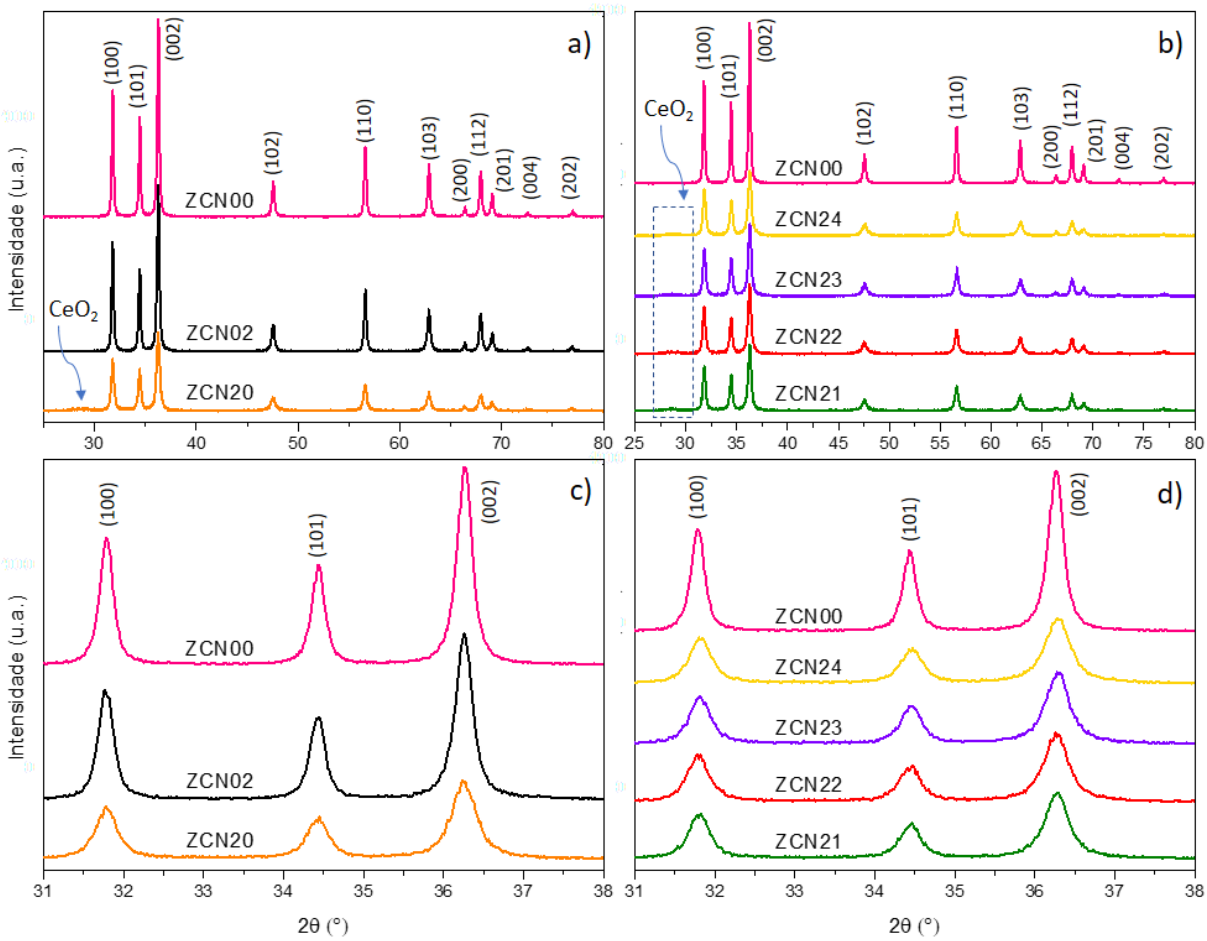
A partir dos padrões de DRX e usando a expressão (3), os parâmetros de rede *a* e *c* foram estimados:

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

Aqui, *h*, *k* e *l* representam os índices de Miller, *d* é o espaçamento da rede interplanar e é calculado pela fórmula $2d\sin\theta = n\lambda$; *a* e *c* são as constantes da rede e λ o comprimento de onda da radiação *Cukα* (1,54056 Å) (CASTRO-LOPES, GUERRA, *et al.*, 2020). Para facilitar o cálculo, utilizou-se a equação (3) para os picos de difração pertencentes aos índices de Miller (100) e (200) e assim determinar as constantes *a* e *c*, respectivamente. As variações nas constantes de rede obtidas a partir de difratogramas de DRX foram estimadas pela inserção de Ce e Ni na rede de ZnO, conforme mostrado na Tabela 1.

† Vide Figura 30 no Apêndice A.

Figura 10: Padrões de DRX de ZnO dopados e co-dopados com Ce e Ni: a) amostras de ZnO não dopadas e dopadas. A fase segregada do CeO_2 também é indicada; b) amostras de ZnO não dopadas e co-dopadas; c) ampliação apresenta o aumento (2θ) entre 31 e 38º, para os planos cristalográficos (100), (101) e (002) de amostras não dopada e dopadas; d) ampliação para as amostras não dopada e co-dopadas.



Fonte: Autora, 2023

Para nanoestruturas de ZnO não dopadas, os parâmetros de rede *a* e *c* foram 3,2482 Å e 5,2050 Å, respectivamente, que estão próximos dos valores relatados para nanopartículas de ZnO puro obtidas pelo método sol gel. Como mostrado na Tabela 1 e Figura 11, para a amostra de ZnO dopada com Ni (ZCN02), houve um leve aumento nas constantes de rede *a* e *c*. Este resultado não era esperado, considerando os raios iônicos de Ni (0,069 nm) e Zn (0,074 nm), bem como a utilização do método sol gel; no entanto, pode ser que os íons Ni^{2+} não substituam os cátions Zn e estejam localizados nos interstícios da rede hexagonal. Para a amostra contendo apenas Ce (ZCN20), obteve-se um pequeno incremento nas constantes *a* e *c* (3,2483 Å e 5,2058 Å, respectivamente), se comparada com a amostra não dopada de ZnO. O resultado concorda com o maior raio iônico do Ce (0,101 nm) em relação ao Zn (0,074 nm), embora se esperasse uma maior expansão da rede. No entanto, o aparecimento de uma fase segregada de CeO_2

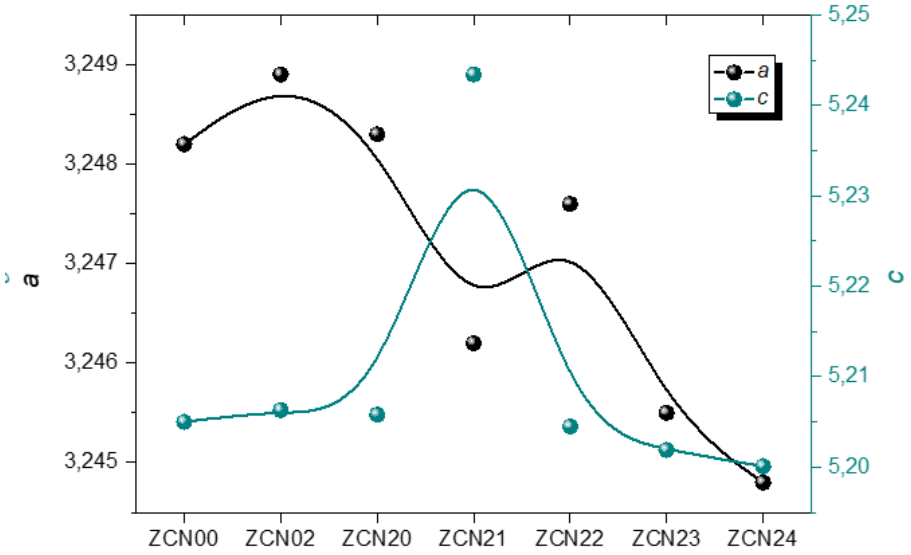
provavelmente limita a expansão da rede de ZnO. *Fifere et al*. (FIFERE, AIRINEI, *et al.*, 2018) também observaram uma diminuição nas constantes de rede do ZnO dopado com Ce, na presença de fases secundárias de CeO_2.

Tabela 1: Parâmetros estruturais calculados a partir de padrões de difração de raios X.

Amostras	ZCN00	ZCN02	ZCN20	ZCN21	ZCN22	ZCN23	ZCN24
a (Å)	3,2482	3,2489	3,2483	3,2462	3,2476	3,2455	3,2448
c (Å)	5,2050	5,2063	5,2058	5,2434	5,2045	5,2019	5,2001
c/a	1,6024	1,6025	1,6026	1,6152	1,6026	1,6028	1,6026
L (Å)	1,9769	1,9774	1,9771	1,9808	1,9766	1,9754	1,9749
D (nm)	32	28	19	20	20	20	19
ε (%)	0,345	0,396	0,576	0,558	0,581	0,561	0,603
$\delta \times 10^{-3}$ (nm^{-2})	0,977	1,276	2,770	2,500	2,500	2,500	2,770

Fonte: Autora, 2023

Figura 11: Parâmetros de rede *a* e *c* do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yyO$. ($0,00 \leq x \leq 0,04$) e ($0,00 \leq y \leq 0,04$).



Fonte: Autora, 2023

Por outro lado, dois detalhes importantes podem ser destacados nas amostras co-dopadas. Primeiro, os valores das constantes de rede *a* são menores em comparação com a amostra de ZnO não dopada, como se observa na Figura 11. Isso pode ter acontecido porque a presença de Ce na rede favorece a substituição de Zn por Ni na estrutura hexagonal; lembrando que o Ni tem raio iônico menor que o Zn e existe uma fase segregada do CeO_2. O segundo ponto a destacar é que para amostras co-dopadas, *a* e *c* aumentam para baixas concentrações de Ni (y = 1 e 2% com x = 2%) e então diminuem para maiores teores de Ni (y = 3 e 4% com x =

2%). A razão disso é que, para baixas concentrações de Ni, a rede ZnO é dominada por íons Ce, que possuem um raio iônico maior. Assim, à medida que o teor de Ni aumenta (y = 3 e 4%), a contração da rede é esperada, devido ao menor raio iônico do Ni e provavelmente um aumento na fase secundária do CeO_2. Para todas as amostras, a relação *c/a* está abaixo da relatada para o bulk ZnO (1,633), o que pode indicar a existência de defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio (VO) na estrutura hexagonal.

O comprimento da ligação ZnO (*L*) também pode ser afetado pela inserção de Ce e Ni na estrutura do ZnO e é calculado a partir da equação (4).

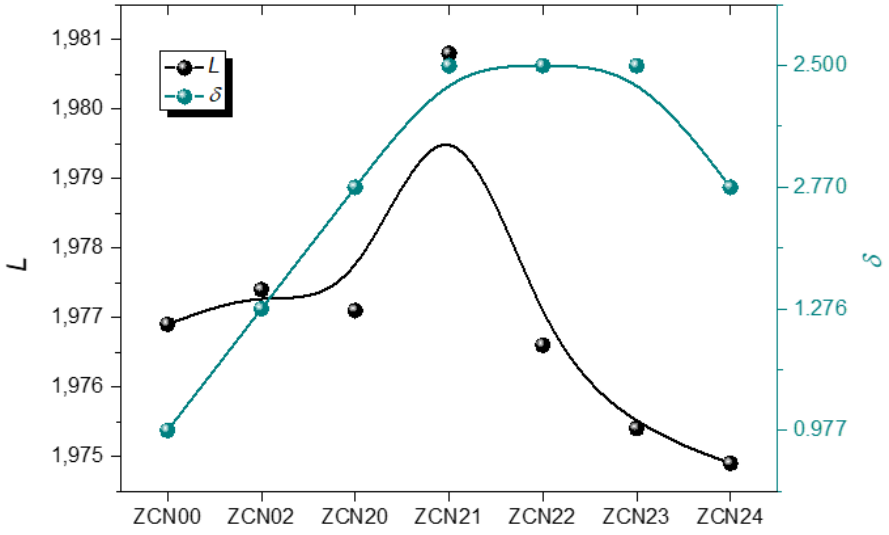
$$L = \left(\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Aqui, *u* é o parâmetro potencial da estrutura hexagonal ZnO, indicando o valor que cada átomo é deslocado em relação ao vizinho através do eixo '*c*' e pode ser expresso como. $u = a^2/3c^2 + 0{,}25$ (FIFERE, AIRINEI, *et al.*, 2018) (CASTRO-LOPES, GUERRA, *et al.*, 2020). Os valores calculados e apresentados na Tabela 1 mostram que a substituição de Zn por Ce e Ni altera o comprimento da ligação do ZnO. Para amostras co-dopadas, *L* diminui conforme a concentração de Ni aumenta (y = 2, 3 e 4% e x = 2%) em relação ao ZnO não dopado, o que pode ser um efeito da diferença entre os raios iônicos dos cátions dopantes e o hospedeiro. O resultado também comprova a inclusão de cátions dopantes na estrutura hexagonal do ZnO (Figura 12).

Adicionalmente, os tamanhos médios dos cristalitos (*D*) e a deformação da rede (ε) foram calculados usando as expressões $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ e $\varepsilon = \beta/4\tan\theta$, respectivamente. Aqui, *K* é o fator de forma (0,9), β é a largura total na metade do FWHM máximo (em radianos), θ é o ângulo de difração. Conforme observado na Tabela 1, para a amostra não dopada (ZCN00), o valor *D* é de 32 nm e diminui para 28 nm e 19 nm para as amostras ZNC20 e ZNC02, respectivamente, enquanto para amostras co-dopadas, *D* permanece quase inalterado (~20 nm). Como todas as amostras de ZnO foram sintetizadas em condições semelhantes, podemos deduzir que para as nanopartículas de ZnO, as inserções de Ce e Ni como íons dopantes, com fórmula química geral $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$ (com x = 0,00 e 0,02 e y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03 e 0,04), dificultam o crescimento do cristalito, particularmente a inclusão de cátions de Ce tem um papel importante. Este fenômeno ocorre porque os cátions de Ce e Ni originam tensões e deformações na rede que afetam os mecanismos de nucleação e crescimento de cristalitos (CASTRO-LOPES, GUERRA, *et al.*, 2020) (PEÑA-GARCIA, GUERRA, *et al.*, 2020) (PEÑA-GARCIA, GUERRA, *et al.*, 2019) (PEÑA-GARCIA, GUERRA, *et al.*, 2021). *Fifere et al.* (FIFERE,

AIRINEI, *et al.*, 2018) asseguram que as diferenças entre os raios iônicos de Ce e Zn também contribuem para a diminuição do tamanho médio do cristalito para o ZnO dopado com Ce sintetizado pelo método de co-precipitação.

Figura 12: Comprimento de ligação (*L*) e densidade de discordâncias (*δ*) do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yyO$. (0,00 ≤ x ≤ 0,04) e (0,00 ≤ y ≤ 0,04).



Fonte: Autora, 2023

Os valores calculados para a rede de deformação também confirmam a inserção dos cátions Ce e Ni na estrutura cristalina do ZnO. Segundo a literatura (FIFERE, AIRINEI, *et al.*, 2018) (GEORGE, SHARMA, *et al.*, 2011), esse aumento se deve às variações da interação eletrostática entre os cátions em diferentes planos, pois existem diferenças nos raios iônicos e nos estados de valência dos dopantes e do hospedeiro. Por fim, a densidade de deslocamento (*δ*), que é um defeito ou imperfeição, devido a variações na estrutura por inserção de dopantes, recozimento, etc., e depende do inverso do quadrado do tamanho médio do cristalito ($\delta = 1/D^2$), foi calculado (KAYANI, ABBAS, *et al.*, 2018) (SAHAI e GOSWAMI, 2014) e os valores são apresentados na Tabela 1. Pode-se observar também pela Figura 12 que *δ* aumenta com a inclusão de Ce e Ni na estrutura do ZnO, destacando-se a inserção dos cátions Ce, o que contribui significativamente ao aumento dos valores de densidade de discordâncias. Deslocamentos são defeitos topológicos, e seu movimento é bloqueado por deslocamentos existentes nas amostras. Neste caso, a formação da fase secundária do CeO_2, provavelmente contribuiu para o aumento deste parâmetro, ligada aos efeitos competitivos entre os cátions dopantes (Ce e Ni) e os hospedeiros (Zn) (CASTRO-LOPES, GUERRA, *et al.*, 2020) (KAYANI, ABBAS, *et al.*, 2018) (SAHAI e GOSWAMI, 2014).

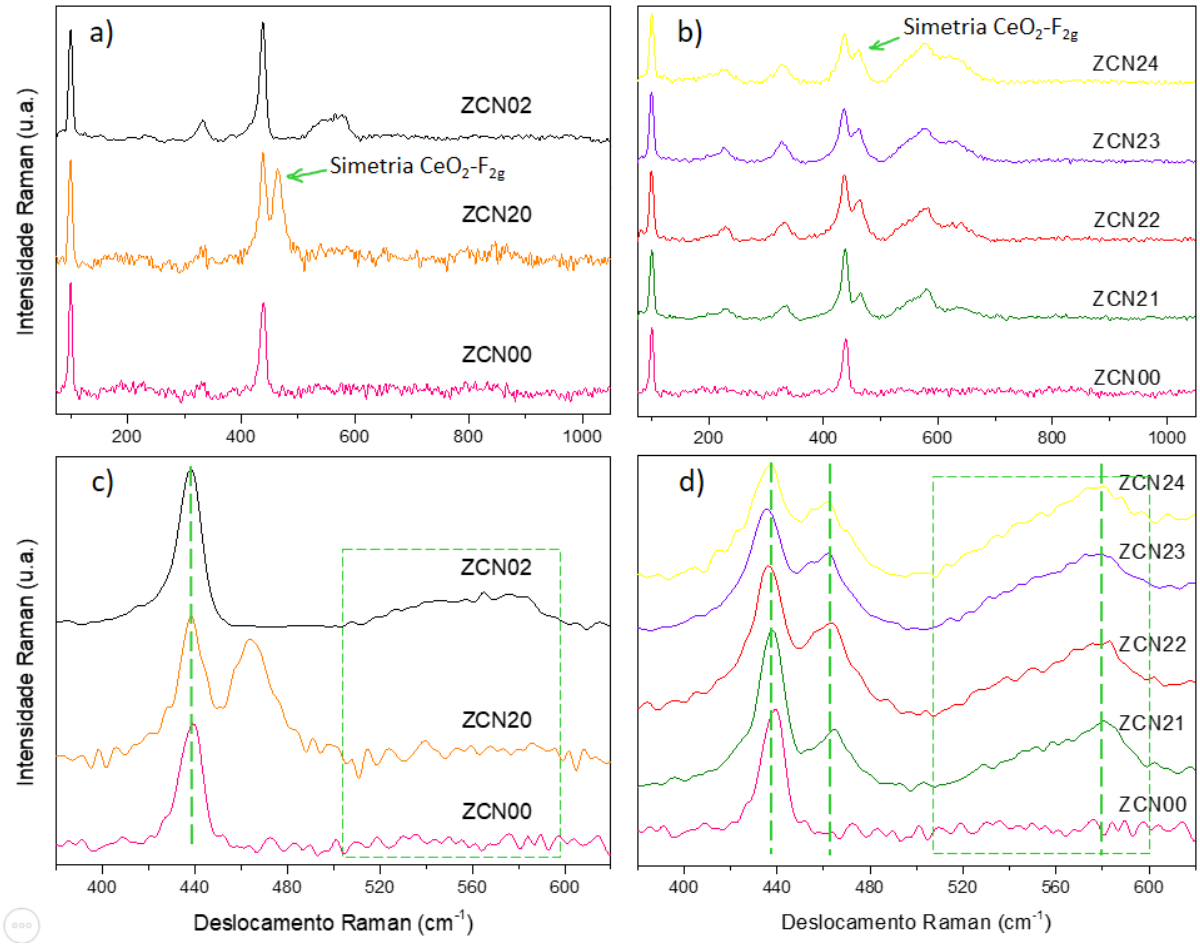
4.2 Estudo das propriedades vibracionais via Raman e FTIR

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas para confirmar a substituição de íons Zn por íons Ce e Ni, bem como para determinar defeitos intrínsecos causados por dopantes na estrutura hexagonal do ZnO. Os espectros Raman, medidos à temperatura ambiente para o composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$ (com x = 0,00 e 0,02 e y = 0,00, 0,01, 0,02, 0,03 e 0,04), são mostrados na Figura 13a e b. Para todas as amostras, três picos característicos da estrutura wurtzita associados aos modos $E_2^{(baixo)}$, $E_2^{(alto)} - E_2^{(baixo)}$ e $E_2^{(alto)}$ foram localizados em 100 cm^{-1}, 333 cm^{-1} e 439 cm^{-1}, respectivamente (AL ABRI, AL MARZOUQI, *et al.*, 2019) (N'KONOU, HARIS, *et al.*, 2016) (CHEN, FANG, *et al.*, 2008). O modo óptico $E_2^{(alto)}$ associado à fase wurtzita hexagonal do ZnO também está correlacionado com a alta cristalinidade do material (FIFERE, AIRINEI, *et al.*, 2018). Observe que, para amostras co-dopadas (Figura 13b), a intensidade do pico diminui, se comparada à amostra não dopada de ZnO, o que significa que a cristalinidade das amostras pode ter sido enfraquecida, certificando os resultados obtidos por DRX. Além disso, o modo $E_2^{(alto)}$ é deslocado para números de onda mais baixos para amostras de ZnO dopadas e co-dopadas (Figura 13c e d), confirmando a substituição de íons Zn por íons Ce e Ni na estrutura hexagonal. Na Figura 13b, o modo $2E_2^{(baixo)}$ emerge na faixa de 225–230 cm^{-1}. Dois aspectos podem ser considerados: primeiro, o modo $2E_2^{(baixo)}$ não aparece na amostra não dopada; segundo, esse modo é caracterizado por uma banda larga, que é ligeiramente deslocada para números de onda menores. *Song et ai*. (SONG, ZHANG, *et al.*, 2019) sugerem que os modos que emergem nesta região podem ser afetados por defeitos estruturais, como o zinco intersticial. Nesse sentido, é razoável pensar que a substituição do Zn por Ce e Ni dá origem à formação do novo defeito na estrutura hexagonal, uma vez que o modo $2E_2^{(baixo)}$ não aparece na amostra de ZnO puro. Por outro lado, as amostras de ZnO dopado com Ni e ZnO co-dopado com Ce-Ni exibem uma banda larga na faixa de 500-600 cm^{-1} (Figura 13c e d).

Segundo a literatura, para a estrutura hexagonal do ZnO, os modos A_1(LO) e E_1(LO) emergem nesta região em 574 e 580 cm^{-1}, respectivamente, enquanto o modo vibracional na frequência de 640 cm^{-1} está relacionado para processos multifônon (FIFERE, AIRINEI, *et al.*, 2018). (CUSCÓ, ALARCÓN-LLADÓ, *et al.*, 2007) No entanto, nenhuma evidência desses modos foi detectada na amostra de ZnO não dopada. Vários autores asseguram que o modo E_1(LO) está correlacionado com defeitos de vacância de oxigênio e o modo A_1(LO) é uma prova de defeitos intrínsecos de vacância de oxigênio e cátions intersticiais de zinco (FIFERE,

AIRINEI, *et al.*, 2018) (CHEN, FANG, *et al.*, 2008) (SONG, ZHANG, *et al.*, 2019) (CUSCÓ, ALARCÓN-LLADÓ, *et al.*, 2007).

Figura 13: Espectros Raman normalizados à temperatura ambiente para o composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$. a) Nanoestruturas de ZnO não dopadas e dopadas e b) Nanoestruturas de ZnO não dopadas e co-dopadas. As inserções mostram mudanças para os modos em ~439 cm^{-1}, ~464 cm^{-1} e a banda larga na região de 600-500 cm^{-1}.

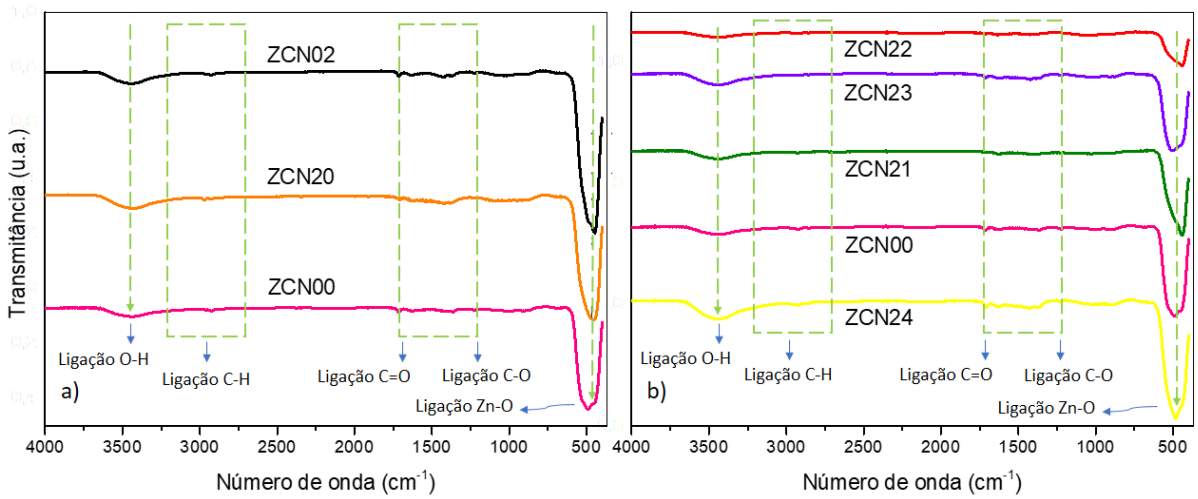


Fonte: Autora, 2023

Considerando que esses modos não estão presentes na amostra do ZnO não dopada, podemos afirmar que a banda larga na região de 600-500 cm^{-1}, decorre da formação de defeitos estruturais causados pela inclusão do dopante. Observe que para amostras co-dopadas, a banda larga (600 - 500 cm^{-1}) muda ligeiramente para números de onda mais baixos à medida que a concentração de Ni aumenta. Finalmente, os espectros Raman confirmaram a inclusão e segregação de fase dos íons Ce na estrutura hexagonal do ZnO. Para as amostras de ZnO dopado com Ce e Ni-dopado, uma banda de absorção emerge em ~464 cm^{-1}, que surge do modo ativo F_{2g} Raman, típico da estrutura cúbica de fluorita do CeO_2 e relacionado ao modo de alongamento simétrico da unidade vibracional [Ce-08] (FIFERE, AIRINEI, *et al.*, 2018). Pela

Figura 13d, é possível notar que o modo ativo F_{2g} Raman muda para números de onda menores, efeito que pode estar relacionado à variação de fase do CeO_2 ou aumento da desordem atômica, conforme a concentração de Ni aumenta. Muitos autores relataram resultados semelhantes para ZnO dopado com outros metais de transição e terras raras (AL ABRI, AL MARZOUQI, *et al.*, 2019) (FIFERE, AIRINEI, *et al.*, 2018) (GEORGE, SHARMA, *et al.*, 2011).

Figura 14: Espectros FTIR para o composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$. a) Nanoestruturas de ZnO não dopadas e dopadas e b) Nanoestruturas de ZnO não dopadas e co-dopadas.



Fonte: Autora, 2023

A formação da fase majoritária da estrutura wurtzita hexagonal do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$ também foi confirmada pelos espectros de FTIR, medidos à temperatura ambiente (Figura 14a e b). Para todas as amostras, a banda larga próxima a 3440 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento O-H do grupo hidroxila (ZHANG, SUN, *et al.*, 2022). Os picos entre 2785 e 2930 cm^{-1} são atribuídos à vibração de estiramento C-H dos grupos alcanos (ALDEEN, AHMED MOHAMED e MAAZA, 2022) (FATIMA, AZHAR, *et al.*, 2022). Os espectros FTIR do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$ também mostram os modos de estiramento C=O e C–O entre 1621 e 1696 cm^{-1} e 1358-1400 cm^{-1}, respectivamente (PEÑA-GARCIA, GUERRA, *et al.*, 2020) (PEÑA-GARCIA, GUERRA, *et al.*, 2019) (FATIMA, HUSAIN, *et al.*, 2022). A forte banda de absorção próxima a 440 cm^{-1}, pode ser considerada o resultado mais significativo do estudo, uma vez que é atribuída à ligação de estiramento Zn-O em coordenação tetraédrica e coincide com o modo $E_2^{(alto)}$ do ZnO hexagonal (Raman ativo). Além disso, foi observada uma banda de absorção de ombro próxima a 480 cm^{-1}, para as amostras ZCN00 e ZCN02, que está associada às vacâncias de oxigênio. Para amostras contendo Ce, essa banda está sobreposta, o que pode estar relacionado ao aumento da desordem atômica devido à diferença entre os raios iônicos do

Ce (0,101 nm) em relação ao Zn (0,074 nm) ou à formação da fase secundária do CeO_2, confirmando as análises de DRX e Raman.

Em resumo, as propriedades estruturais confirmaram a inserção de Ce e Ni na matriz do ZnO. A partir dos estudos de DRX, Raman e FTIR, constatou-se que os dopantes contribuem para a desordem atômica do material, gerando defeitos intrínsecos como vacâncias de oxigênio e cátions intersticiais de zinco. Esses defeitos estruturais são causados pelas condições de síntese utilizadas, diferença entre os estados de oxidação e raios iônicos dos íons dopantes em relação ao hospedeiro, que podem ter uma influência notável nas propriedades ópticas e aplicações específicas de nanoestruturas de ZnO.

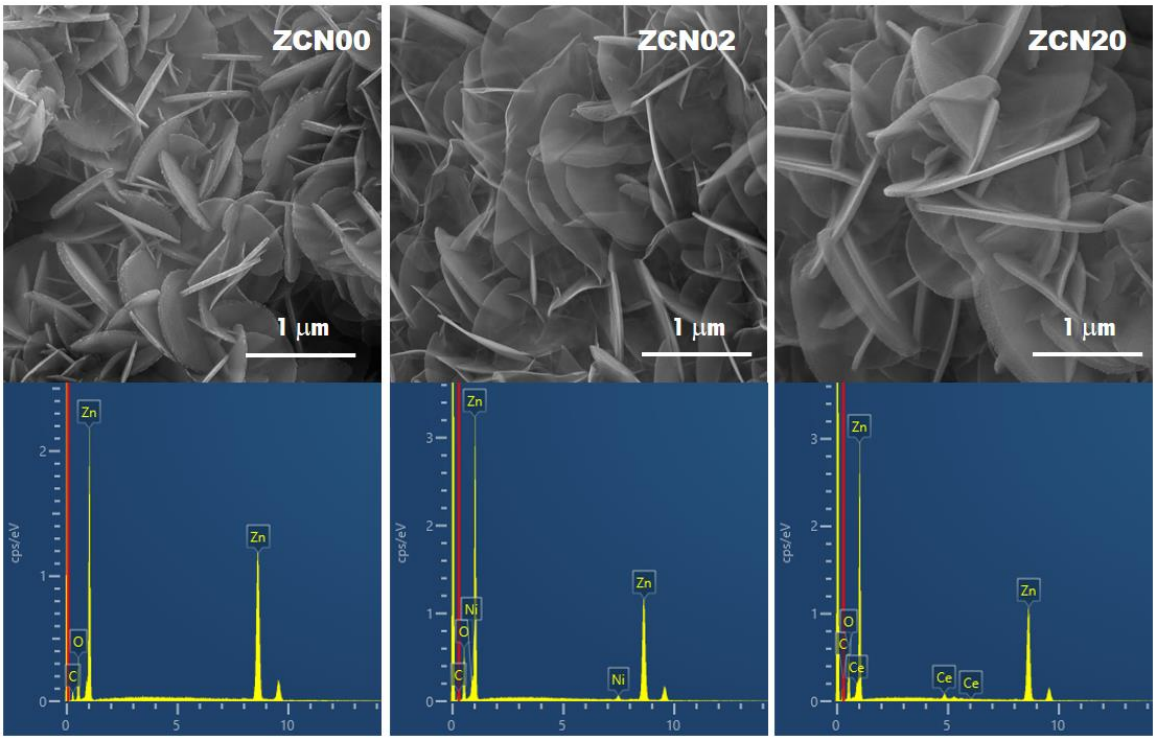
4.3 Análise da morfologia e área superficial por MEV, EDS e BET

Além da desordem estrutural, a morfologia tem um efeito significativo para várias aplicações de ZnO. Vários trabalhos têm mostrado que nanoestruturas como flores, discos, tubos, hexágonos, folhas, etc, dependem fortemente do pH da solução, método de síntese e, em algumas situações, da inserção de dopantes (CASTRO-LOPES, GUERRA, *et al.*, 2020) (PEÑA-GARCIA, GUERRA, *et al.*, 2020) (PEÑA-GARCIA, GUERRA, *et al.*, 2019) (PEÑA-GARCIA, GUERRA, *et al.*, 2021) (GEORGE, SHARMA, *et al.*, 2011). As Figura 15 e Figura 16Figura 16: Imagens de MEV e espectros EDS das amostras co-dopadas no composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$. exibem as imagens de MEV do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$ sintetizado e espectros EDS. É evidente que a morfologia das amostras é composta por aglomerados do tipo nanodiscos. Além disso, a partir das imagens de MEV de alta ampliação, constatou-se que os nanodiscos são montados por numerosas partículas esféricas.

As nanoestruturas semelhantes a nanodiscos podem ser resultado das forças físicas atrativas entre as nanopartículas esféricas. A automontagem ocorre quando partículas desordenadas criam estruturas organizadas devido a interações fracas e não covalentes (forças de van der Waals, interações de Coulomb, etc) (JAYANTHI, CHAWLA, *et al.*, 2009) (ARYA, MAHAJAN, *et al.*, 2021) (CABRERA-BAEZ, PADRÓN-HERNÁNDEZ, *et al.*, 2021). Por outro lado, as nanopartículas de ZnO são polarizadas devido à diferença de eletronegatividade de Zn e O. Como consequência da desordem atômica, inserção de dopantes e levando em consideração que o tetraedro de ZnO possui um momento de dipolo elétrico, é possível que novos interações dipolo-dipolo acontecem na estrutura, que contribuem para a formação de nanoestruturas semelhantes a nanodiscos a partir de partículas esféricas organizadas homogeneamente (CASTRO-LOPES, GUERRA, *et al.*, 2020) (JAYANTHI, CHAWLA, *et al.*, 2009) (ARYA, MAHAJAN, *et al.*, 2021) (CABRERA-BAEZ, PADRÓN-HERNÁNDEZ, *et*

al., 2021). Por fim, nas Figura 15 e Figura 16 também são mostrados os espectros de EDS para amostras de ZnO não dopadas, dopadas e co-dopadas. A partir da análise elementar foi confirmada a presença dos elementos Zn, O, Ce e Ni, que compõem o composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$.

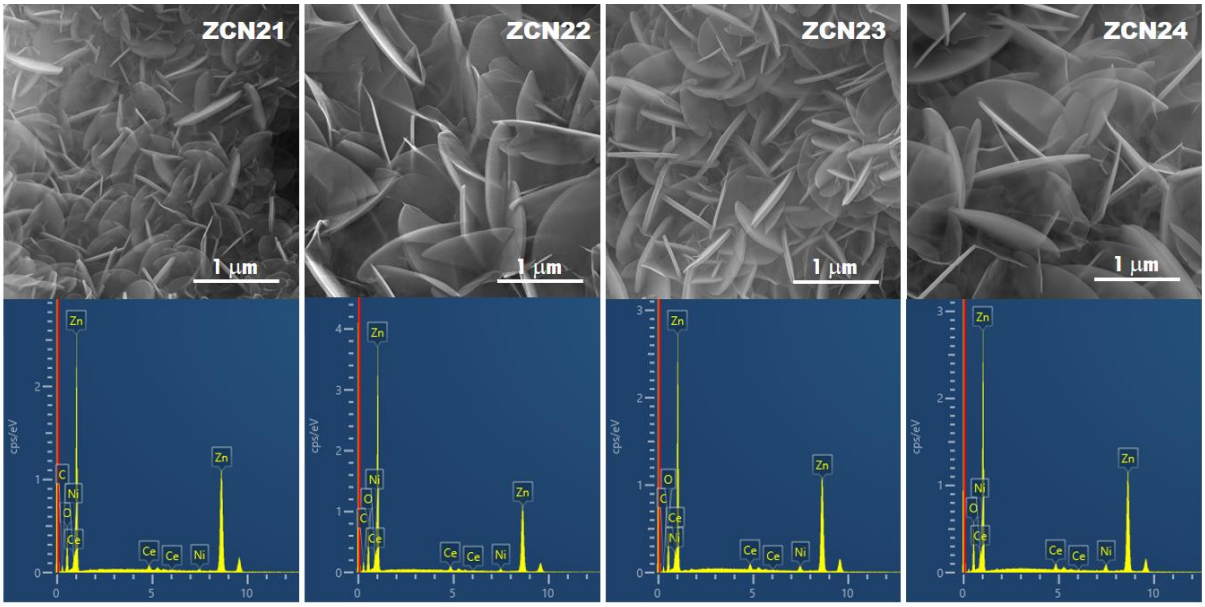
Figura 15: Imagens de MEV e espectros EDS das amostras pura a dopadas no composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$.



Fonte: Autora, 2023

Considerando a morfologia das amostras, foram realizadas as análises de área superficial específica, volume médio de poros e diâmetro médio de poros das partículas que compõem o composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$ sintetizado. A Figura 17a e b exibem as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e sua distribuição de tamanho de poro correspondente (inserções) para todas as amostras. Observe que as amostras apresentaram isotermas do tipo IV(a) (THOMMES e CYCHOSZ, 2014), de acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), com um loop de histerese estreito, que sugere a presença de adsorventes mesoporosos. A partir das isotermas e curvas de distribuição de tamanho de poros (inserções na Figura 17a e b), é evidente a existência de macroporos, porque o volume adsorvido não é finito para P/P_0 próximo a 1.

Figura 16: Imagens de MEV e espectros EDS das amostras co-dopadas no composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$.



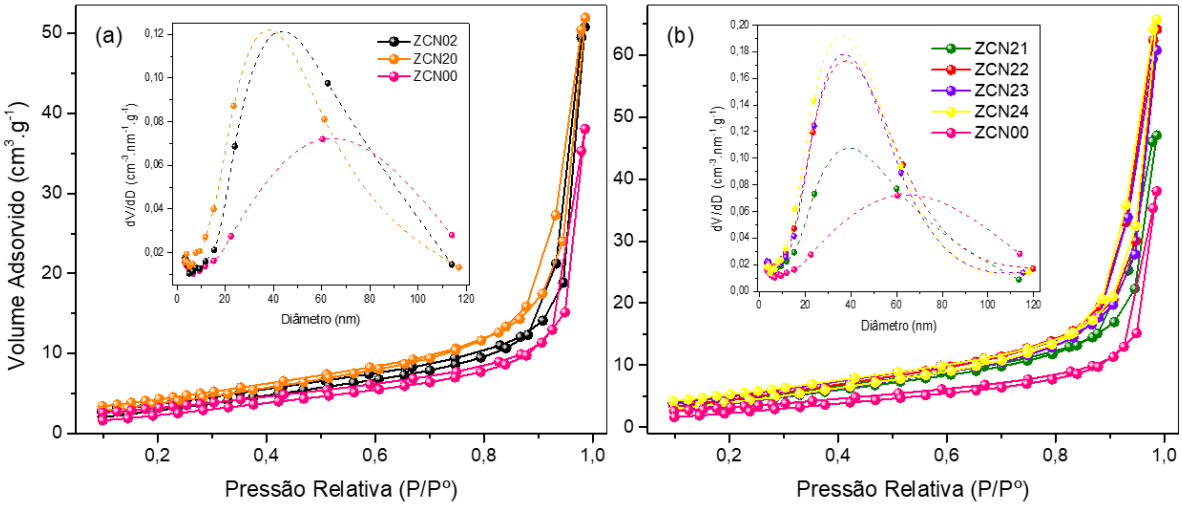
Fonte: Autora, 2023

A Tabela 2 mostra os valores da área superficial específica, calculados pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET), o tamanho médio dos poros e o volume total dos poros do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$, que foram determinados pelo método Barrett-Joyner-Método Halenda (BJH). Claramente, a inclusão de Ce e Ni na estrutura hexagonal do ZnO aumenta a área de superfície. Para as amostras ZCN00, ZCN02 e ZCN20, os valores de S_{BET} são: 12, 15 e 17 m^2g^{-1}, respectivamente. Para amostras co-dopadas (com x = 0,02 e $0,01 \leq y \leq 0,04$), os valores de S_{BET} são: 18,0, 20,0, 20,0, 21,0 m^2g^{-1}. De acordo com *Uribe-López et al* (URIBE-LÓPEZ, HIDALGO-LÓPEZ, *et al.*, 2021), uma grande área de superfície, aliada a outras propriedades importantes do composto, promove a adsorção de moléculas poluentes.

Por outro lado, o volume de poros aumentou para ambos os dopados (ZCN02 e ZCN20, P_v = 0,078 e 0,080 $cm^3.g^{-1}$, respectivamente) quanto co-dopado (ZCN21, ZCN22, ZCN23 e ZCN24, P_v = 0,071, 0,099, 0,094 e 0,102 $cm^3.g^{-1}$, respectivamente), se comparado com a amostra de ZnO não dopada (ZCN00, P_v = 0,058 $cm^3.g^{-1}$), enquanto o diâmetro do poro permanece quase inalterado até x = 0,02 e $0,01 \leq y \leq 0,04$ (P_D = 3,22 nm). Concluímos que, as mudanças observadas nas propriedades texturais são a certificação do papel significativo da adição de Ce e Ni na estrutura hexagonal do ZnO. É evidente que as maiores alterações foram observadas para a amostra ZCN24, o que pode estar associado ao aumento da segregação da fase CeO_2 e ao número de defeitos intrínsecos presentes nesta amostra.

Figura 17: Isotermas BET de adsorção-dessorção de N_2 do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$ sintetizado. a) Amostras de ZnO não dopadas e dopadas e b) Amostras de ZnO não dopadas e co-dopadas. As

inserções exibem a distribuição de tamanho de poro determinada a partir de isotermas de dessorção pelo método BJH.



Fonte: Autora, 2023

Tabela 2: Área de superfície (S_{BET} - Surface area), Volume de poro (P_V – Pore volume) a Diâmetro do poro (P_D – Pore diameter) para o composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$ sintetizado.

Amostras	ZCN00	ZCN02	ZCN20	ZCN21	ZCN22	ZCN23	ZCN24
S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	12,0	15,0	17,0	18,0	20,0	20,0	21,0
P_V ($cm^3.g^{-1}$)	0,058	0,078	0,080	0,071	0,099	0,094	0,102
P_D (nm)	3,22	3,22	3,22	3,22	3,22	3,22	3,22

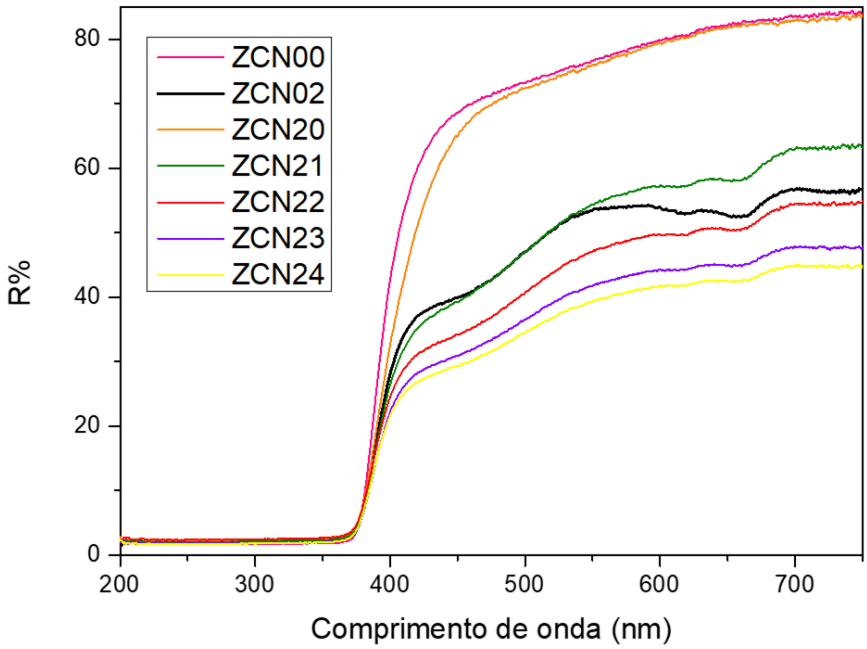
Fonte: Autora, 2023

4.4 Investigação das propriedades ópticas por espectroscopia de refletância difusa

Para todas as amostras, espectros de refletância difusa (DRS) na faixa entre 200 e 800 nm, são mostrados na Figura 18. Podemos notar que a refletância diminui com a inclusão do dopante. Na região do UV a absorção é máxima, e na região do espectro visível, a refletância está acima de 80% para a amostra pura, enquanto a inclusão do dopante aumentou a capacidade de absorção da luz visível. À medida que a concentração de Ni aumenta, as bordas de absorção são deslocadas para o vermelho com uma redução de intensidade na refletância (SOARES, CASTRO-LOPES, *et al.*, 2022). Isso pode ser devido à tensão da rede produzida, bem como à criação de níveis rasos dentro do intervalo de banda devido à incorporação de átomos de Ce e Ni na estrutura wurtzita do ZnO (KABIR, MURTAZA, *et al.*, 2022). O aumento na absorção das amostras dopadas e co-dopadas é provavelmente consequência da presença de níveis de

defeitos nas bandas de energia em torno do nível de Fermi, o que indica que elétrons adicionais são adicionados à banda de condução.

Figura 18: A refletância óptica difusa para ZnO puro, dopado e co-dopado com Ce-Ni.



Fonte: Autora, 2023

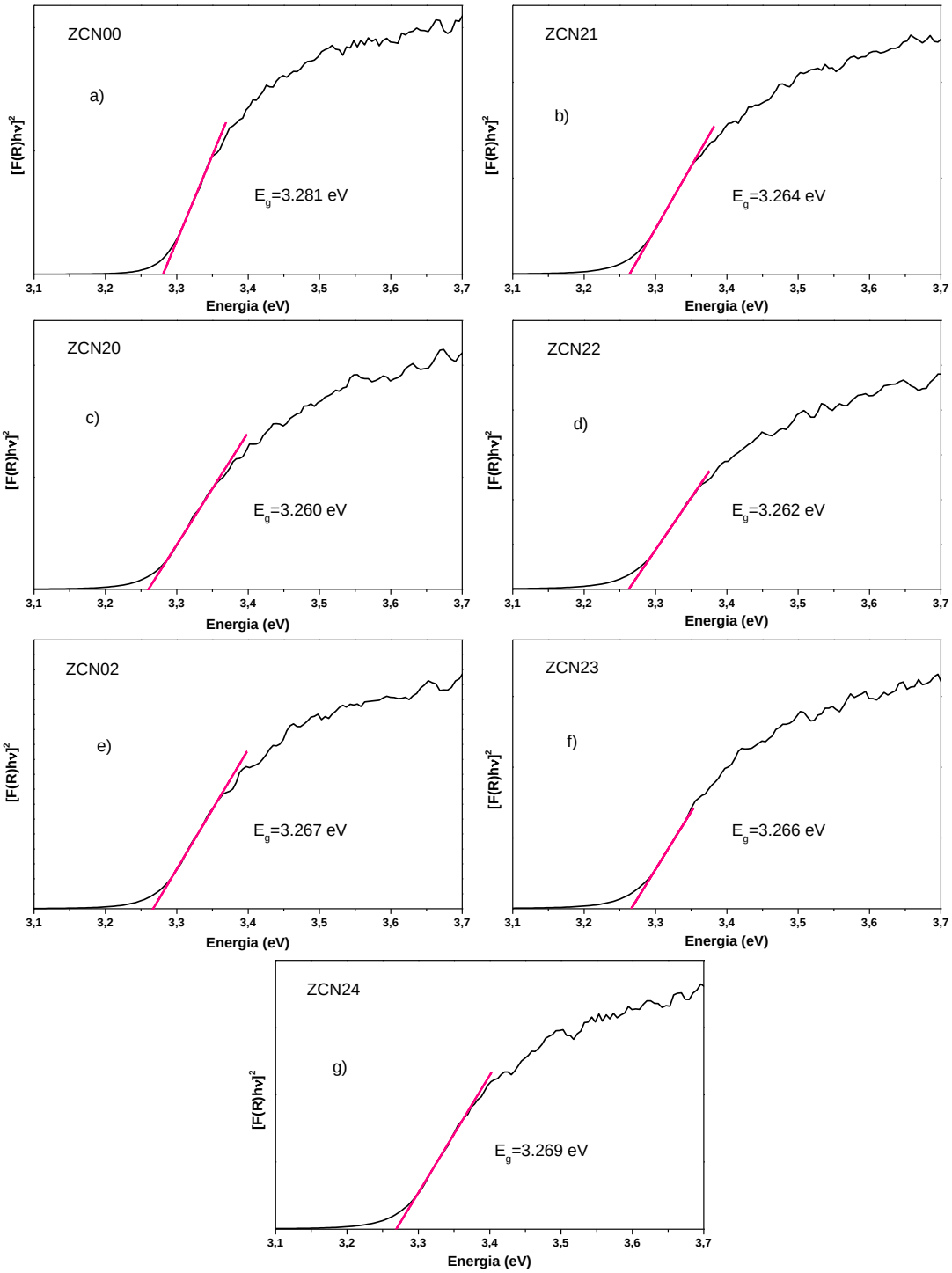
Também pode ser devido ao tamanho das nanopartículas ou deficiência de oxigênio (KABIR, MURTAZA, *et al.*, 2022) (HONGLIN, YINGBO, *et al.*, 2014) (MIR e BATOO, 2016). A energia de banda proibida direta foi determinada usando a relação de Tauc dada como (MAKUŁA, PACIA e MACYK, 2018) (YAKUPHANOGLU, 2010): (PANDEY, KURCHANIA e HAQUE, 2015) (KANNADASAN, SHANMUGAM, *et al.*, 2014):

$$(ahv)^2 = C(hv - E_g) \quad (5)$$

Onde α denota o coeficiente de absorção óptica, hv é a energia do fóton incidente, C é uma constante e E_g denota a energia do intervalo de banda. Os valores da banda proibida foram calculados considerando uma reta tangente à parte linear da curva $(\alpha hv)^2$ versus hv e tomando seu ponto de interseção com o eixo x (hv). Para todas as amostras, os gráficos de Tauc para determinar o gap estão demonstrados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**.

O *band gap* para a amostra de ZnO puro é E_g = 3,28 ± 0,07 eV, enquanto os valores para as amostras dopadas, ZCN02 e ZCN20 são 3,26 ± 0,06 e 3,27 ± 0,06 eV, respectivamente. Para as amostras co-dopadas ZCN21, ZCN22, ZCN23 e ZCN24, os valores são E_g = 3,26 ± 0,03, 3,26 ± 0,05, 3,27 ± 0,06 e 3,27 ± 0,06 eV, respectivamente (Tabela 3).

Figura 19: Gráficos *(αhv)²* vs. *hv* e a estimativa de *Eg*.



Fonte: Autora, 2023

O intervalo de banda óptica para amostra de ZnO puro, E_g = 3,28 eV, que é menor do que o intervalo de banda de materiais de ZnO a granel (3,37 eV), mas o valor de E_g está em boa concordância com a faixa de banda determinada da refletância difusa relatada por outros autores, ou seja, 3,20 eV em filmes finos de ZnO preparados usando deposição ultrassônica de

névoa vapor (UMVD) (BENAICHA, JELLAL, *et al.*, 2022), 3,22 eV para nanopós de ZnO obtidos por síntese hidrotérmica de baixa temperatura e nanoestruturas de ZnO sintetizadas por um método simples de combustão assistida por micro-ondas (ARUL MARY, JUDITH VIJAYA, *et al.*, 2014) (MORALES, MORA e PAL, 2007) e 3,27 eV para nanopartículas de ZnO obtidas por sol-gel (SOARES, CASTRO-LOPES, *et al.*, 2022).

Tabela 3: Valores de energia de intervalo de banda estimados a partir dos espectros de refletância UV-VIS e posição de pico NBE.

Gráfico de Tauc		Fotoluminescência		
Amostra	E_g *(eV)*	Pico NBE (nm)	E_g *(eV)*	E_U *(eV)*
ZCN00	3,28 ± 0,07	402,9	3,08 ± 0,03	52,8 ± 0,5
ZCN02	3,26 ± 0,06	408,3	3,04 ± 0,01	81,1 ± 1,0
ZCN20	3,27 ± 0,06	405,8	3,05 ± 0,02	73,4 ± 0,8
ZCN21	3,26 ± 0,03	404,6	3,06 ± 0,02	80,6 ± 0,9
ZCN22	3,26 ± 0,05	410,5	3,02 ± 0,01	90,6 ± 1,0
ZCN23	3,27 ± 0,06	403,8	3,07 ± 0,01	84,3 ± 0,9
ZCN24	3,27 ± 0,06	404,7	3,06 ± 0,01	88,3 ± 1,1

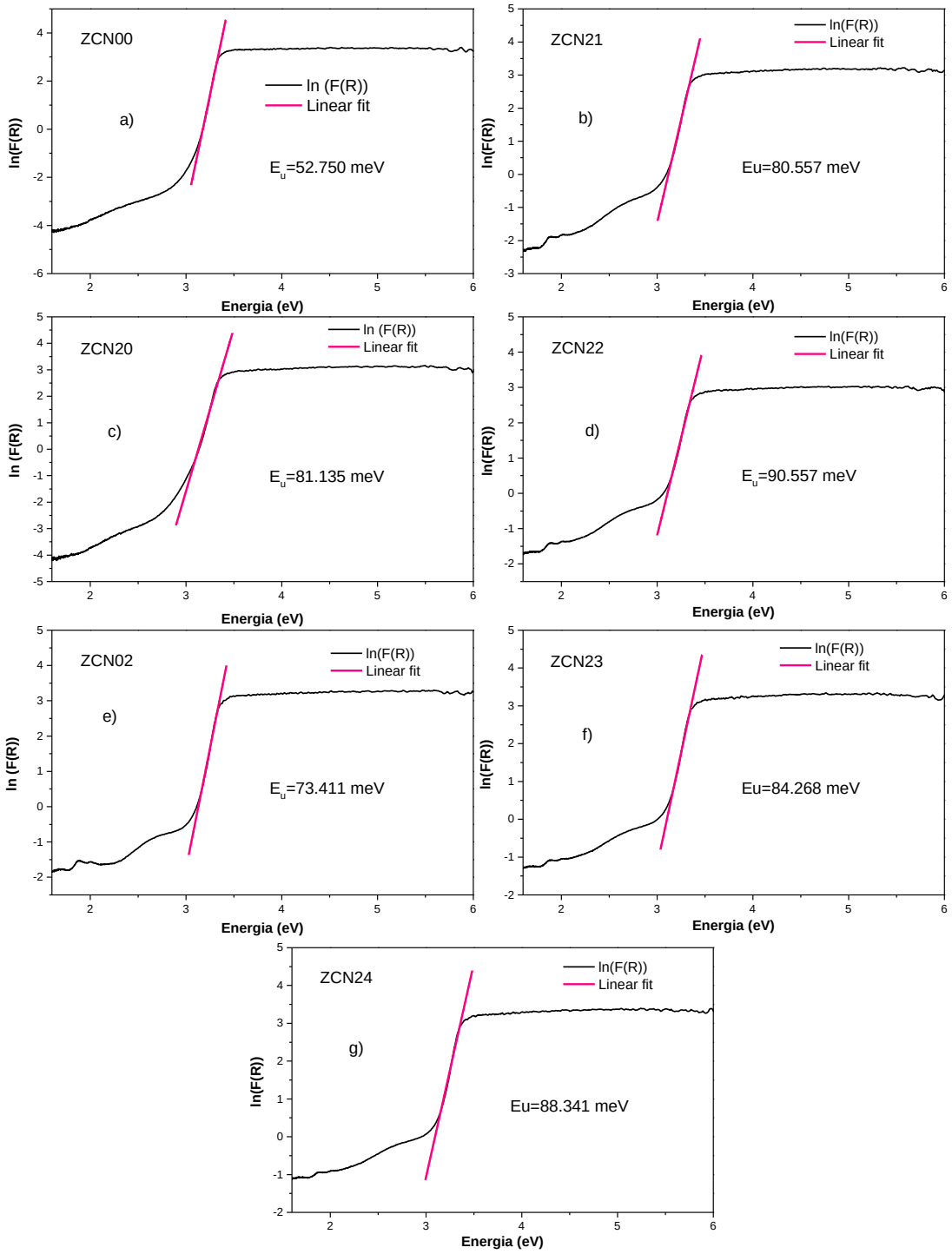
Fonte: Autora, 2023

Podemos observar uma diminuição do gap óptico das amostras dopadas e co-dopadas em relação à amostra pura. O deslocamento para o vermelho na banda proibida em função do dopante é conhecido como deslocamento de Burstein-Moss (SAHA, DAS e CHATTOPADHYAY, 2007) já foi observado em vários trabalhos (VIET, LUU, *et al.*, 2021) (SOARES, CASTRO-LOPES, *et al.*, 2022) (PANDEY, KURCHANIA e HAQUE, 2015) (ARUL MARY, JUDITH VIJAYA, *et al.*, 2014) (WANG, JI, *et al.*, 2017) (KHLIFI, IHZAZ, *et al.*, 2022) e confirma a substituição uniforme de dopantes na rede ZnO. A redução de E_g com dopagem foi explicada de acordo com a teoria de perturbação de segunda ordem, atribuída às interações de troca *sp-d*, *p-d* e *s-d* (POORNAPRAKASH, CHALAPATHI, *et al.*, 2017) (PUNIA, LAL, *et al.*, 2019). Os íons dopantes causam a formação de vários subníveis opticamente ativos ao longo da banda proibida, resultando em uma diminuição em sua energia de gap óptico (PANDEY, KURCHANIA e HAQUE, 2015).

Outra causa possível é o aumento de defeitos de rede na forma de vacâncias de oxigênio e zinco intersticial devido ao desequilíbrio de carga nas amostras dopadas de ZnO que estão altamente relacionadas à formação de centros de armadilhas eletrônicas (VIET, LUU, *et al.*, 2021) (SÁAEDI e YOUSEFI, 2017). Podemos observar uma diminuição no tamanho médio do cristalito (Tabela 1) com a inclusão do dopante, foi estabelecido que cristalitos menores absorvem mais fótons (SÁAEDI e YOUSEFI, 2017), então o E_g pode ser dependente do tamanho do cristalito e tensão da rede. Outra possível razão pode ser o aumento dos defeitos

devido à desordem da rede. O coeficiente de absorção α mostra uma cauda para a energia do fóton de gap de sub banda, chamada de cauda de Urbach (HAFDALLAH, YANINEB, *et al.*, 2011) (Figura 20).

Figura 20: Os gráficos de Urbach do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$.



Fonte: Autora, 2023

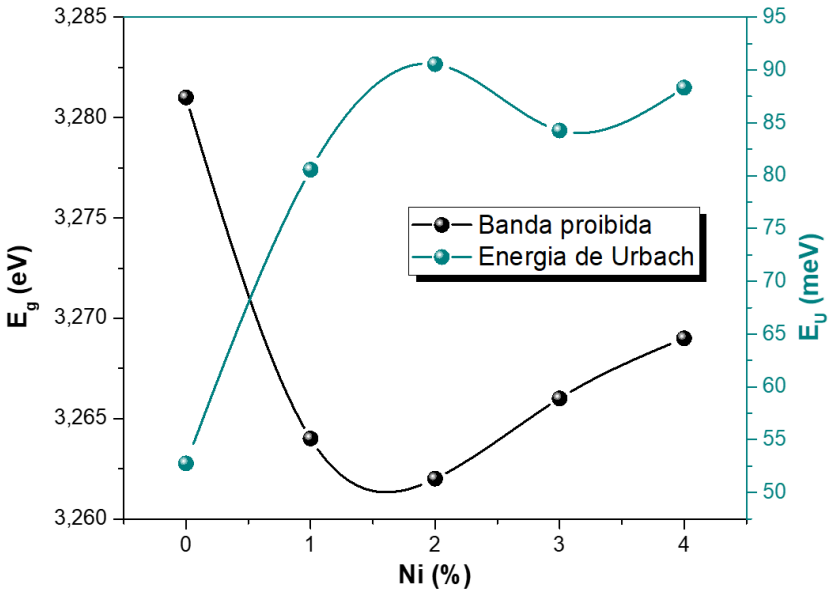
De acordo com o cálculo teórico (equação (5)) (CHAHMAT, HADDAD, *et al.*, 2012) (DUTTA, CHATTOPADHYAY, *et al.*, 2007):

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_U}\right) \quad (6)$$

Onde α_0 é uma constante, E_U é a energia de Urbach. E_U, foi estimado a partir do inverso da inclinação ajustando a parte linear das respectivas curvas $\ln\alpha_0$ *vs* E (Figura 20). Defeitos ou desordem na rede dão origem a estados localizados dentro da cauda da banda do gap, e E_U descreve a largura de tais estados localizados. O aumento de E_U indica o aumento da desordem no sistema (CHATTOPADHYAY, NEOGI, *et al.*, 2011). A

Figura 21 mostra as variações do gap óptico juntamente com a energia de Urbach em função da dopagem com Ni. A lacuna óptica é reduzida com dopagem de Ni. Este estreitamento do intervalo da banda é devido ao aumento da largura da cauda da banda.

Figura 21: O efeito do dopante de Ni no gap óptico e na energia de Urbach do composto $Zn_{1-x-y}Ce_xNi_yO$.



Fonte: Autora, 2023

A energia de Urbach está intimamente relacionada com a desordem na rede. A inclusão do dopante é seguida pela distorção da rede e, consequentemente, pela criação de desordem que causa redução óptica. Esta conclusão já foi observada por outros autores (HAFDALLAH, YANINEB, *et al.*, 2011) (CHAHMAT, HADDAD, *et al.*, 2012) (CHATTOPADHYAY, NEOGI, *et al.*, 2011) (DUTTA, CHATTOPADHYAY, *et al.*, 2006). O grau de desordem refletido no valor de E_U segue os valores de densidade de deslocamento δ obtidos da difração de raios-X (Tabela 1). A vacância de oxigênio e seu distúrbio relacionado criam estados de

defeitos localizados dentro do intervalo de banda, resultando em um aumento no parâmetro de cauda da banda E_U e um desvio para o vermelho do intervalo de banda.

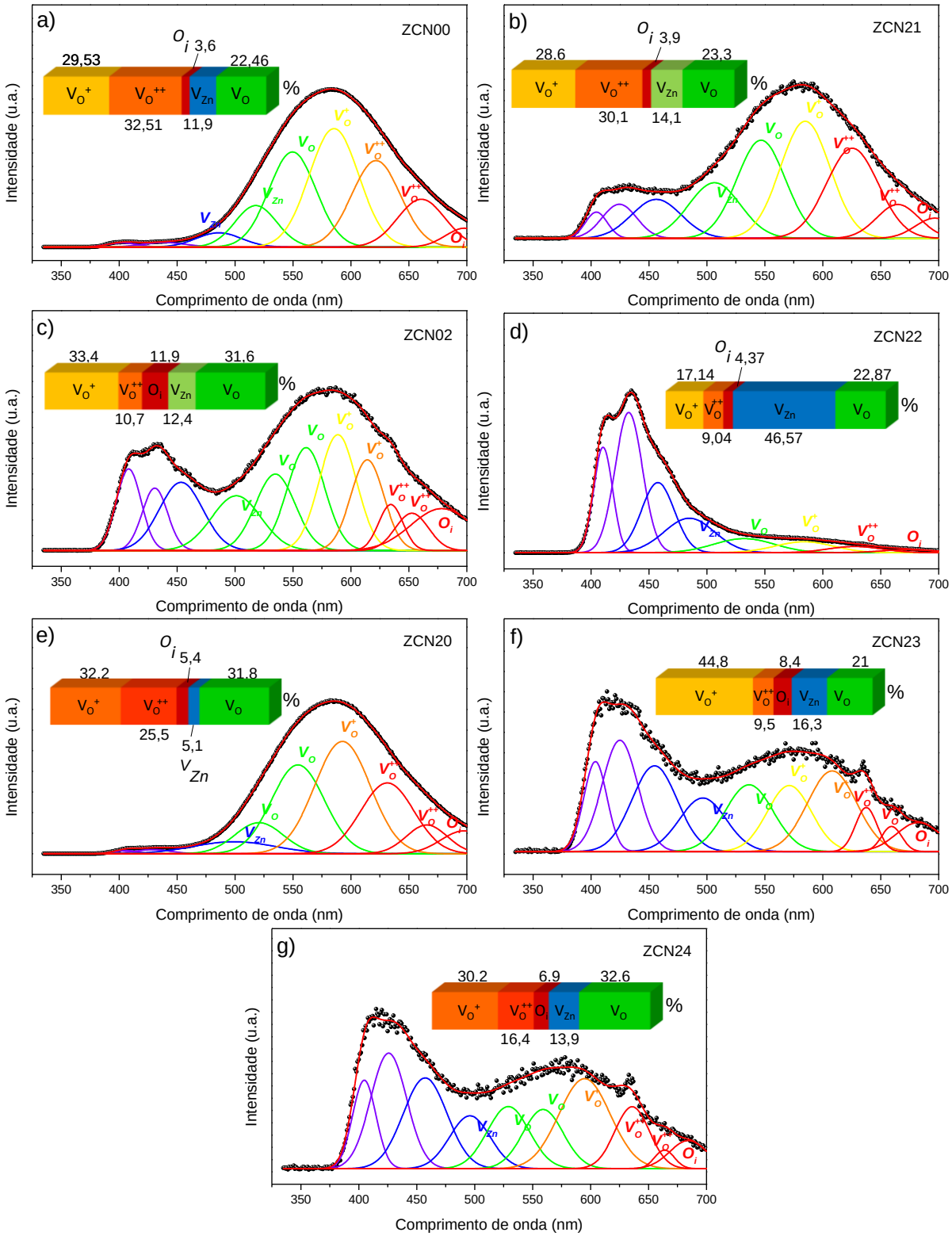
4.5 Quantificação dos defeitos estruturais a partir deconvolução dos espectros de fotoluminescência

A Figura 22 mostra os espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente excitados a 320 nm para todas as amostras. Cada espectro tem dois picos característicos, o pico na região UV pertencente à transição de borda de gap próximo (NBE), que indica a recombinação de pares elétron-buraco (SRIKANT e CLARKE, 1998) característicos da estrutura hexagonal da wurtzita. O outro pico na região do visível indica múltiplas transições eletrônicas nas amostras associadas a defeitos intrínsecos da superfície do cristal (PUNIA, LAL, *et al.*, 2019).

A emissão UV tem picos NBE centrados em 402,9 nm para ZnO puro (ZCN00), 408,3 nm, para ZnO dopado com Ni (ZCN02) e 405,8 nm para ZnO dopado com Ce (ZCN20). As amostras co-dopadas ZCN21, ZCN22, ZCN23 e ZCN24 mostram os picos NBE centrados em 404,6 nm, 410,5 nm, 403,8 nm e 404,7 nm, respectivamente. A partir desses picos de NBE, a banda proibida foi estimada para as amostras ZCN00, ZCN02 e ZCN20 e os valores são E_g = 3,08 ± 0,03, 3,04 ± 0,01 e 3,05 ± 0,02 eV, respectivamente. Para as amostras ZCN21, ZCN22, ZCN23 e ZCN24, esses valores são: 3,06 ± 0,02, 3,02 ± 0,01, 3,07 ± 0,01 e 3,06 ± 0,01 eV, respectivamente. A Tabela 3 mostra todos os valores de intervalo de banda calculados a partir da absorção óptica e do pico NBE. Esses valores de intervalo de banda são menores do que os valores calculados a partir dos gráficos de Tauc. O desvio para o vermelho no pico de UV confirma a redução na energia do gap por dopagem e co-dopagem nas amostras de ZnO (PUNIA, LAL, *et al.*, 2019). Os íons dopantes induzem a cauda da banda de ambas as bandas de valência e condução e levam ao estreitamento do gap (KHLIFI, IHZAZ, *et al.*, 2022). Esse estreitamento da banda proibida foi confirmado nas medidas de absorção óptica, além da diminuição da refletância difusa observada com o aumento da concentração do dopante.

A região da banda visível reflete os defeitos pontuais desenvolvidos na amostra que são influenciados pela concentração e natureza dos dopantes e pela estratégia de síntese utilizada (SOARES, CASTRO-LOPES, *et al.*, 2022) (PANDEY, KURCHANIA e HAQUE, 2015) (KANNADASAN, SHANMUGAM, *et al.*, 2014) (HAFDALLAH, YANINEB, *et al.*, 2011) (CHAHMAT, HADDAD, *et al.*, 2012) (DUTTA, CHATTOPADHYAY, *et al.*, 2007) (CHATTOPADHYAY, NEOGI, *et al.*, 2011).

Figura 22: Espectros PL deconvoluídos de nanoestruturas de ZnO (a) ZCN00, (b) ZCN02, (c) ZCN20, (d) ZCN21, (e) ZCN22, (f) ZCN23 e (g) ZCN24. As inserções mostram a porcentagem relativa de defeitos em cada amostra em gráficos de barra.



Fonte: Autora, 2023

Para distinguir os tipos de defeitos presentes, os espectros de emissão de nível profundo (PLE) foram deconvoluídos com um ajuste gaussiano (SOARES, CASTRO-LOPES, *et al.*, 2022) (AYANA e RAJENDRA, 2022) (PUNIA, LAL, *et al.*, 2021) (MEHATHAJ e PADMANATHAN, 2022). Os espectros PL ajustados com funções de distribuição gaussiana são mostrados na Figura 22. Vários tipos de defeitos pontuais foram identificados, como vacâncias de zinco V_{Zn} (470–520 nm), vacâncias de oxigênio neutro V_O (520–570 nm), vacâncias de oxigênio de carga única V_O^+ (570–620 nm), vacâncias de oxigênio de carga dupla V_O^{++} (620–670 nm) e oxigênio intersticial O_I (670–720 nm) (SOARES, CASTRO-LOPES, *et al.*, 2022) (KABIR, MURTAZA, *et al.*, 2022) (DUTTA, CHATTOPADHYAY, *et al.*, 2007) (CHATTOPADHYAY, NEOGI, *et al.*, 2011) (AYANA e RAJENDRA, 2022) (PUNIA, LAL, *et al.*, 2021) (VEMPATI, MITRA e DAWSON, 2012) (AHN, KIM, *et al.*, 2009) (DAMBERGA, VITER, *et al.*, 2020) (WÜRSCHUM, SHAPIRO, *et al.*, 2000). As porcentagens de área sob as curvas gaussianas ajustadas são plotadas na forma de gráficos de barra e colocadas como uma inserção na Figura 22. Esses gráficos de barra quantificam a porcentagem relativa de cada defeito pontual presente em nossas amostras de nanopós de ZnO.

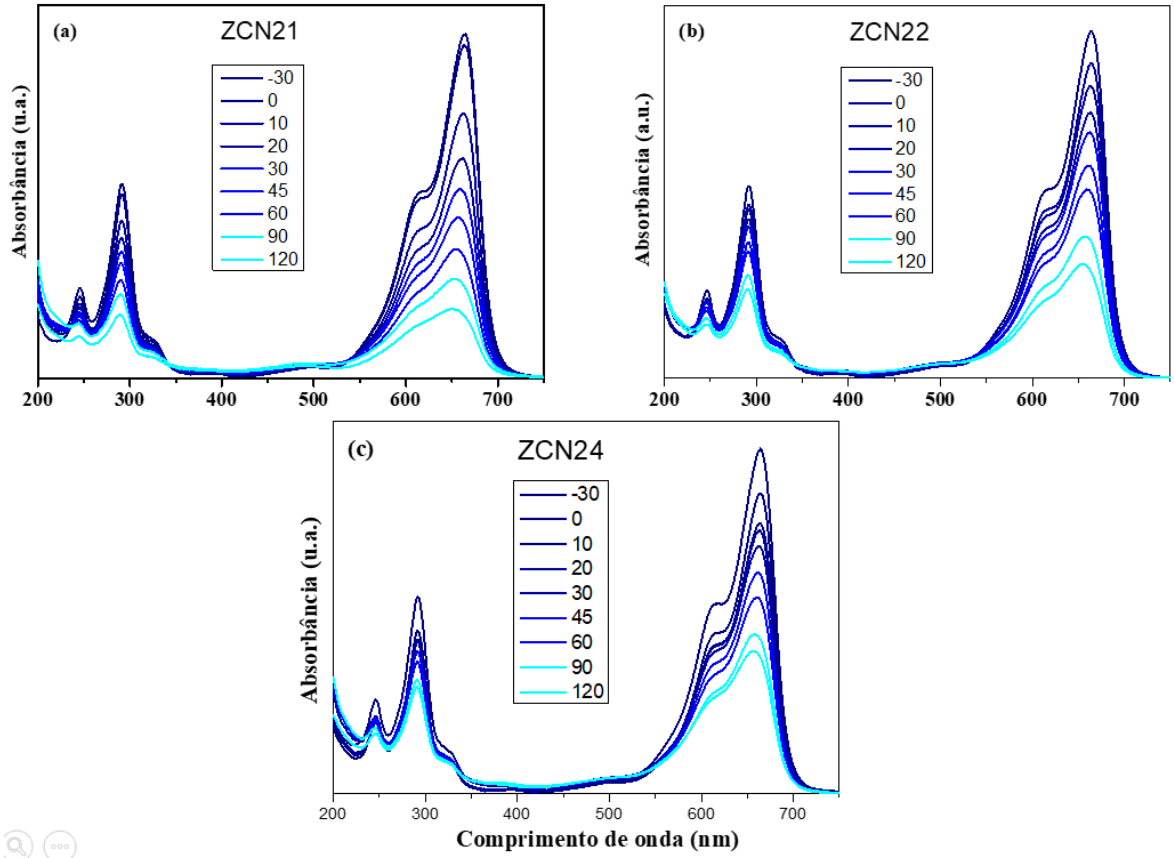
A análise dos espectros PL mostra a presença dominante de V_{Zn} (43%) na amostra ZCN22. E_U, também reflete defeitos aceitadores como V_{Zn} (WÜRSCHUM, SHAPIRO, *et al.*, 2000). Espera-se que as vacâncias de zinco aumentem para amostras dopadas e co-dopadas. V_{Zn} como defeitos aceitadores são representativos do aumento da desordem na rede (CHATTOPADHYAY, NEOGI, *et al.*, 2011). Podemos observar que nesta amostra o valor de E_U (Tabela 3) é o maior para todas as amostras. Nas demais amostras co-dopadas, mesmo com o aumento da porcentagem de V_{Zn}, as vacâncias de oxigênio são dominantes na rede do ZnO. A vacância de oxigênio e seu distúrbio relacionado criam estados de defeitos localizados dentro do intervalo de banda, resultando em um aumento no parâmetro de cauda da banda E_U que é refletido em um desvio para o vermelho do intervalo de banda (MORAIS, OLIVEIRA, *et al.*, 2019). Nesses espectros PL, a emissão na região vermelho-alaranjada é dominante. Uma vez que Ni^{2+} substitui Zn^{2+}, criam-se defeitos de baixo nível, e a substituição de Ce^{3+} ou Ce^{4+} (que é mais estável) (PANDEY, KURCHANIA e HAQUE, 2015) (WANG, JI, *et al.*, 2017) por Zn^{2+} no ZnO naturalmente cria um desequilíbrio de carga na matriz que resulta na criação de mais defeitos e vacâncias de oxigênio na rede do ZnO (SOARES, CASTRO-LOPES, *et al.*, 2022) (PUNIA, LAL, *et al.*, 2021).

4.6 Desempenho fotocatalítico

A degradação do MB sob irradiação UV foi usada para entender o desempenho fotocatalítico do ZnO co-dopado sintetizado. A influência da concentração de Ni na capacidade de fotodegradação das amostras foi avaliada, e os resultados são mostrados na Figura 23.

Observa-se que a banda em 664 nm diminui progressivamente em função do tempo de irradiação. Este comportamento está associado à fotodegradação do corante MB (SOTO-ROBLES, LUQUE, *et al.*, 2019). A inversão das bandas e o aumento da absorção na região entre 350 e 525 nm é um indício crucial de que a fotocatálise é o principal evento ocorrido em todos os sistemas estudados (ARAUJO, TRIGUEIRO, *et al.*, 2020).

Figura 23: Espectros de absorção de MB irradiados com fotocatalisadores (a) ZCN21, (b) ZCN22 e (c) ZCN24.

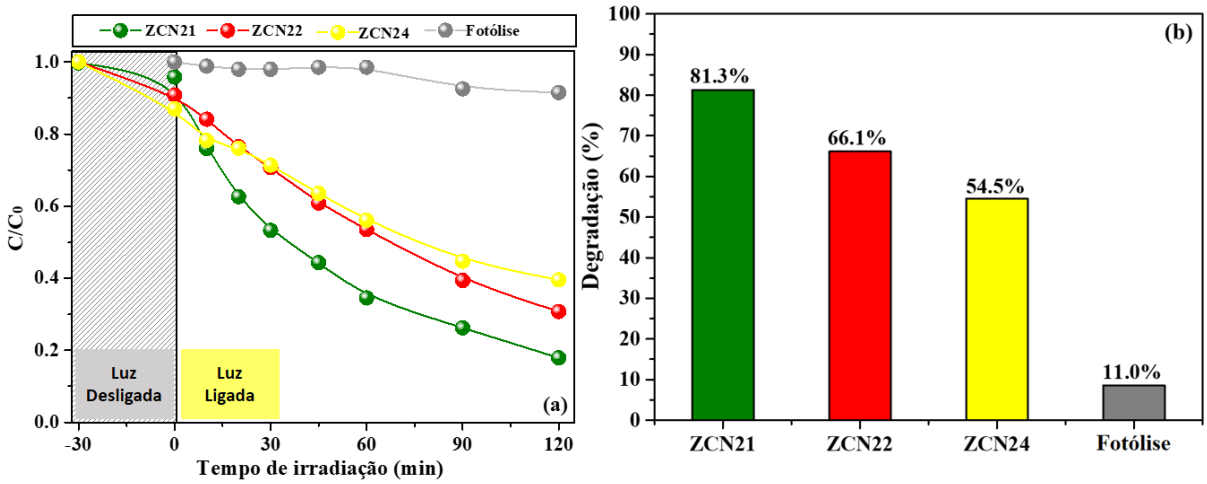


Fonte: Autora, 2023

A Figura 24a mostra a relação C/C_0 em função do tempo de irradiação para os sistemas irradiados com diferentes semicondutores. A fotólise do MB foi realizada para entender o efeito fotocatalítico das amostras sintetizadas. Observou-se que o parâmetro C/C_0 foi drasticamente afetado para as soluções de MB irradiadas na presença de ZCN21. Quando a concentração de Ni aumentou na estrutura do ZnO co-dopada, o desempenho fotocatalítico diminuiu. Isto pode

indicar a dependência do desempenho fotocatalítico pela concentração deste íon metálico. A eficiência fotocatalítica também é demonstrada pela porcentagem de degradação do MB, conforme mostrado na Figura 24. A remoção de 81,3, 66,1 e 54,5% foi alcançada para ZCN21, ZCN22 e ZCN24 e a fotólise foi de 11,0%.

Figura 24: Efeito de fotocatalisadores sintetizados na (a) razão C/C_0 do corante MB irradiado e (b) taxa de degradação do MB.



Fonte: Autora, 2023

Os valores experimentais obtidos para cada fotocatalisador foram ajustados pela Equação (2) (Seção 2.1) e os resultados são apresentados na Figura 25a. Uma relação linear entre $ln(C/C_0)$ versus tempo de irradiação foi observada para todos os sistemas. Estes resultados indicam que todo o sistema é um modelo de pseudo-primeira ordem que descreve a cinética da degradação do MB mediada pelos fotocatalisadores sintetizados. A constante de velocidade cinética (k) foi: $1,4 \times 10^{-2}$, $9,2 \times 10^{-3}$ e $6,7 \times 10^{-3}$ min^{-1} para ZCN21 ZCN22 e ZCN24, respectivamente. Na Figura 25b, a constante de velocidade cinética diminui em função do aumento da concentração de Ni.

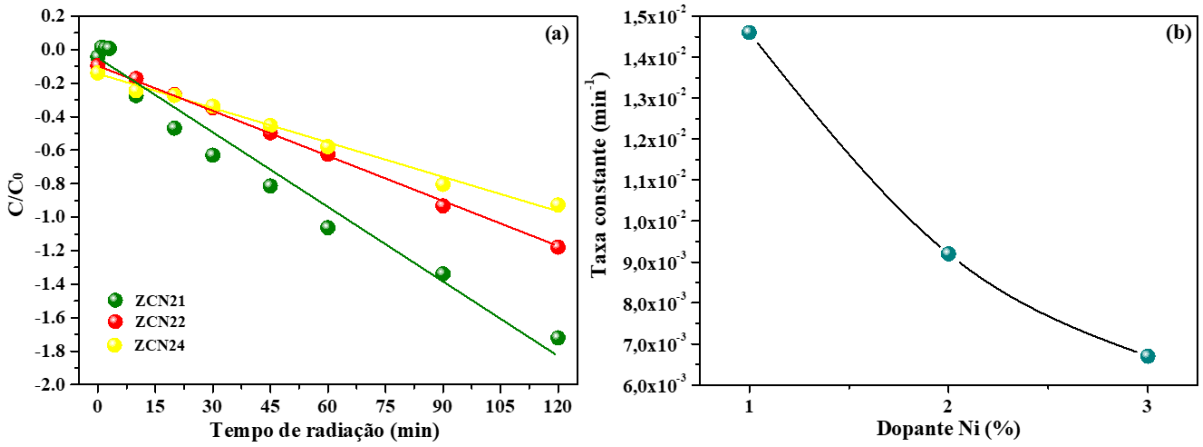
A amostra com baixa concentração de íons dopantes Ni^{2+} apresentou o melhor desempenho fotocatalítico. Portanto, a amostra ZCN21 demonstrou ser o material mais promissor para a degradação do poluente modelo. Esse comportamento pode ser explicado por diversos fatores. Parâmetros como área de superfície, morfologia, tipos de defeitos e gap podem afetar diretamente o desempenho fotocatalítico. Os defeitos também desempenham um papel essencial na atividade fotocatalítica. De acordo com *Liqiang et al*. (LIQIANG, YICHUN, *et al.*, 2006) existe uma concentração ótima de dopante que atua como um centro de separação de carga e não como um centro de recombinação. Restringir a recombinação de portadores de

carga fotogerados é muito importante para que essas espécies possam desencadear as reações de degradação que ocorrem na interface sólido-líquido do material (LUO, LIU, *et al.*, 2021).

Outro fator importante é a natureza do dopante. A presença de dopantes aceitadores pode diminuir a eficiência fotocatalítica de materiais à base de ZnO (DONKOVA, DIMITROV, *et al.*, 2010). Ni é uma impureza do tipo *p* na estrutura do ZnO e pode atuar como um centro de recombinação para pares elétron-buraco fotogerados (e^-/h^+) no semicondutor (KANEVA, DIMITROV e DUSHKIN, 2011).

Devido à diminuição na concentração efetiva de portadores de carga, pode-se esperar uma diminuição no desempenho fotocatalítico. Alguns autores relataram resultado semelhante ao investigar o efeito do aumento da concentração de Ni no ZnO sobre a atividade fotocatalítica desse material. De acordo com *Devi et al*. (DEVI, DEVI, *et al.*, 2021) quando a concentração de Ni estava acima de 6% nas amostras de ZnO, a capacidade de remover o corante verde malaquita sob lâmpada UV foi diminuída. *Kaneva et al*. (KANEVA, DIMITROV e DUSHKIN, 2011) observaram resultados semelhantes porque o aumento da concentração desse íon nos filmes de ZnO não favoreceu o processo de fotocatálise na remoção do corante verde malaquita na irradiação UV. *Azfar et al*. (AZFAR, KASIM, *et al.*, 2020) também mostraram que o aumento na concentração de Ni em nanomateriais de ZnO causou uma diminuição drástica na degradação do laranja de metila sob radiação UV.

Figura 25: (a) Degradação de MB usando diferentes fotocatalisadores; (b) Constante de taxa de fotodegradação de MB versus concentração de Ni em ZnO co-dopado.

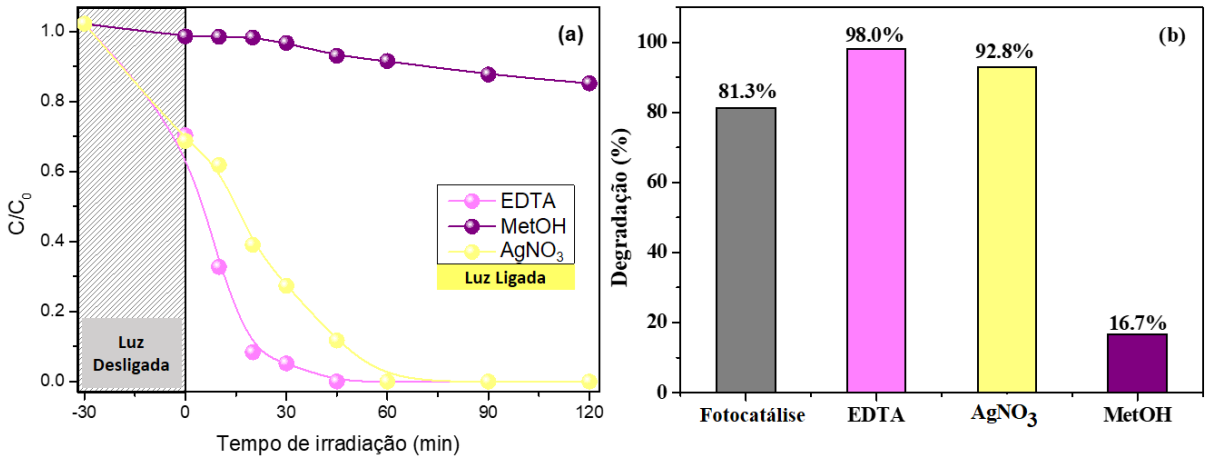


Fonte: Autora, 2023

As espécies envolvidas na atividade fotocatalítica da amostra ZCN21 foram investigadas por meio de testes com inibidores. Este estudo usou metanol, $AgNO_3$ e EDTA

como reagentes removedores de radicais $^{\bullet}OH$, e^{-}, e h^{+}, respectivamente (FREITAS, SOARES, *et al.*, 2022) e os resultados são mostrados na Figura 26.

Figura 26: (a) Degradação MB e (b) taxa de degradação na presença de inibidores usando amostra ZCN21 como fotocatalisador.



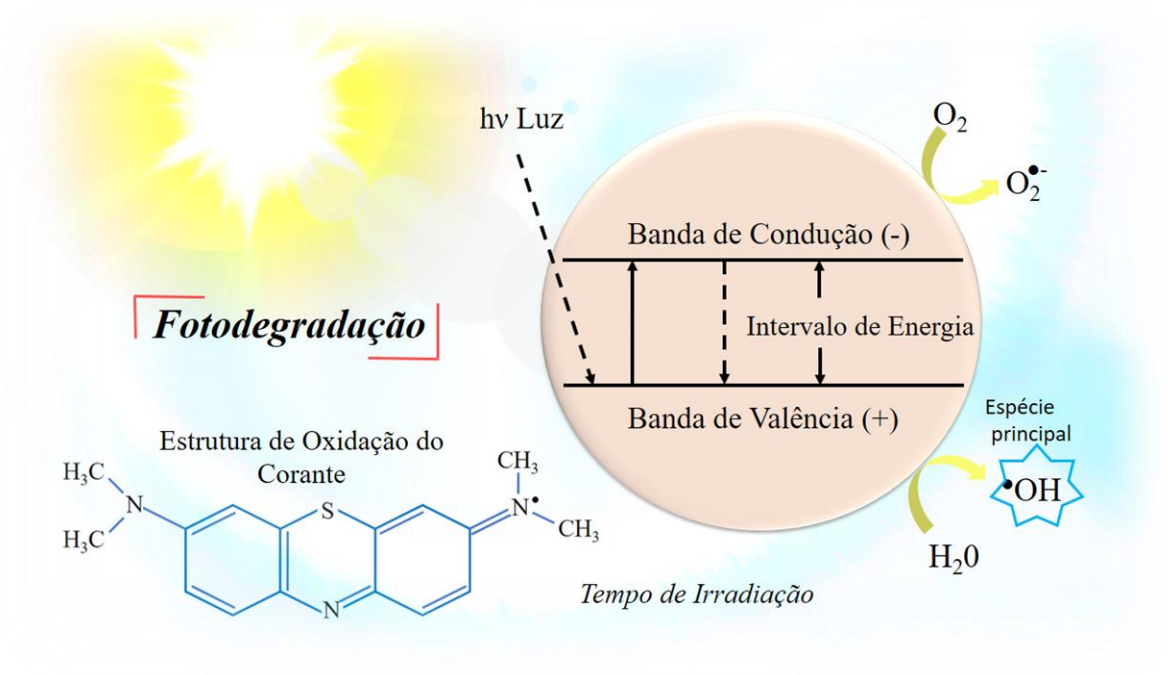
Fonte: Autora, 2023

A adição dos diferentes inibidores não alterou a relação C/C_0 durante a adsorção no escuro, como visto na Figura 26a, provando que as reações fotocatalíticas são predominantes. A porcentagem de degradação do MB foi de 16,7, 92,8 e 98,0% para o sistema contendo metanol, $AgNO_3$ e EDTA, respectivamente (Figura 26b). A taxa de degradação do MB foi drasticamente afetada na presença de metanol, sugerindo que os radicais $^{\bullet}OH$ são as principais espécies envolvidas na degradação do MB (ARAUJO, TRIGUEIRO, *et al.*, 2020) (GONG, CHU, *et al.*, 2017). Estudos demonstraram que diferentes materiais à base de ZnO são capazes de gerar diferentes ROS (MAO, XIANG, *et al.*, 2017) (XIANG, ZHOU, *et al.*, 2020) (HAN, LI, *et al.*, 2021), que são importantes para a fotocatálise.

Uma breve representação das reações envolvidas na atividade fotocatalítica da amostra ZCN21 é mostrada nas reações representadas nas equações (5)–(9) (MOOSAVI, BAHROLOLOOM e KAMJOU, 2021) e na Figura 27. O mecanismo de fotocatálise é bem explicado na literatura (XIANG, ZHOU, *et al.*, 2020) e pode ser discutido como: após a absorção da energia do fóton, os portadores de carga (e^{-}/h^{+}) são gerados na banda de condução e na banda de valência da amostra ZCN21 (equação (7)). O buraco fotogerado pode ser aprisionado por moléculas de água causando a formação de radicais $^{\bullet}OH$ e H^{+} (equação (8)). Se esses radicais se combinarem, pode-se esperar a formação de H_2O_2. No entanto, também é

possível que o radical •OH formado ataque as moléculas do poluente levando à sua degradação (RAUF, MEETANI e HISAINDEE, 2011).

Figura 27: Ilustração da atividade fotocatalítica da amostra ZCN21 em corante MB irradiado sob condições de UV.



Fonte: Adaptado de (AMETA e AMETA, 2017) e (MOOSAVI, BAHROLOLOOM e KAMJOU, 2021)

Simultaneamente, o elétron da banda de condução reage com o oxigênio molecular adsorvido no semicondutor para formar o radical superóxido (equação (9)) e este radical pode produzir outros radicais •OH (equação (10)). Esses radicais são responsáveis pela oxidação do corante MB, formando fotoprodutos (equação (11)).

$$ZnO + h\nu \rightarrow h^+ + e^- \quad (7)$$

$$H_2O + h^+ \rightarrow H^+ + OH^- \quad (8)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} + H^+ \quad (9)$$

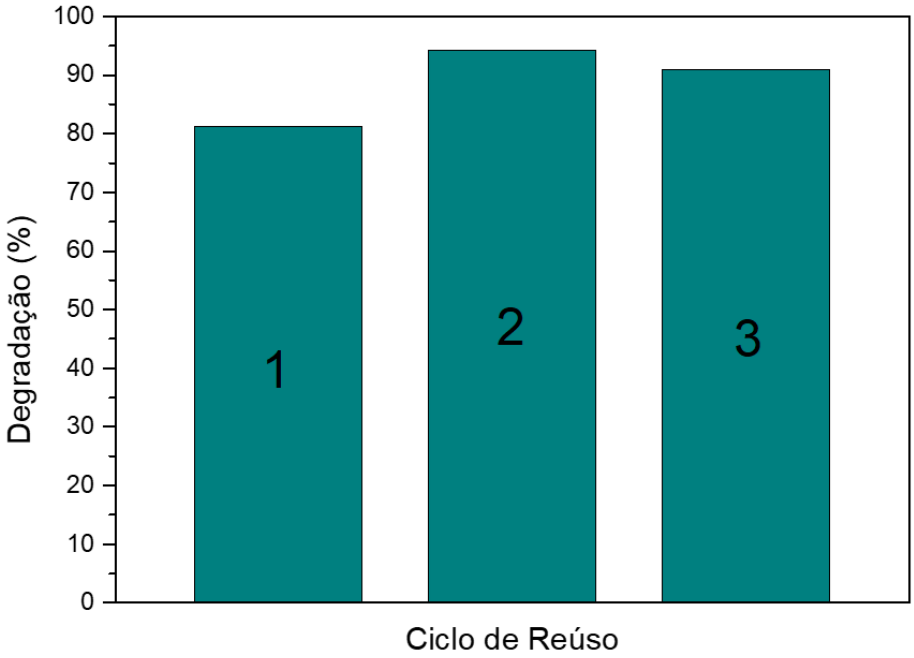
$$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow {}^{\bullet}OH \quad (10)$$

$$\text{Corante MB} + {}^{\bullet}OH \rightarrow \text{Fotoprodutos} \quad (11)$$

Por outro lado, a estabilidade da amostra ZCN21 foi investigada por meio de testes de reutilização e os resultados são mostrados na Figura 28. A taxa de degradação diminuiu no segundo e terceiro reuso, encontrando-se uma taxa de remoção de ~63,0%. A diminuição pode estar associada à adsorção de produtos intermediários na superfície do catalisador e/ou perda

de massa do catalisador durante o processo de recuperação (ZHANG, SUN, *et al.*, 2022). Apesar disso, o material apresentou boa eficiência na degradação do MB no teste de reciclagem, indicando que a amostra de ZCN21 permaneceu estruturalmente preservada (FREITAS, SOARES, *et al.*, 2022).

Figura 28: Teste de reutilização realizado com fotocatalisador ZCN21.

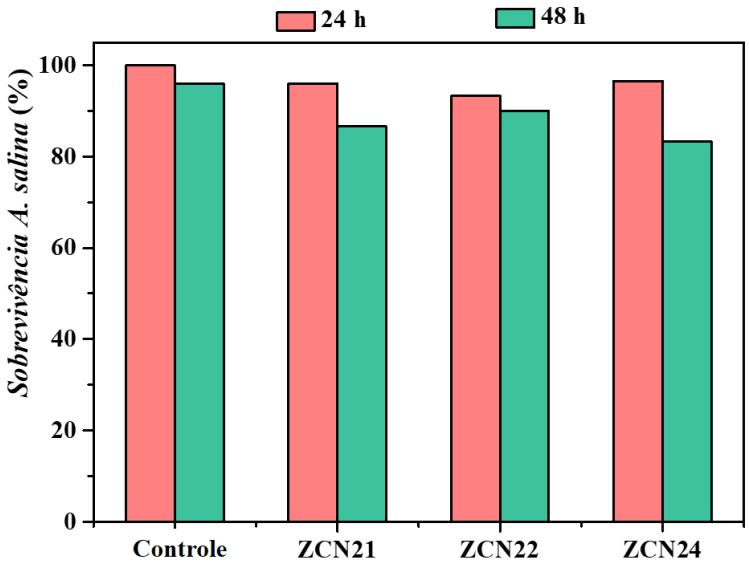


Fonte: Autora, 2023

Finalmente, os testes de toxicidade determinam a eficácia dos materiais no processo fotocatalítico. Neste estudo, foi utilizada a toxicidade das soluções irradiadas com os diferentes fotocatalisadores contra *Artemia salina*. Este microcrustáceo é muito sensível a contaminantes, mesmo em baixas concentrações em solução aquosa (RAJABI, RAMAZANI, *et al.*, 2015). Os resultados de ecotoxicidade são mostrados na Figura 29.

Após 24 h, a taxa de sobrevivência dos náuplios foi de 96,6, 93,6 e 96,6% para as soluções de MB irradiadas com os fotocatalisadores ZCN21, ZCN22 e ZCN24, respectivamente. Esses valores são semelhantes ao valor encontrado para o grupo controle, no qual o microcrustáceo *Artemia salina* foi cultivado sem nenhum contaminante. Após 48 h, a taxa de sobrevivência permaneceu acima de 50,0%, indicando que as soluções degradadas não continham fotoprodutos tóxicos. Resultados semelhantes foram relatados em sistemas baseados em ZnO (ARAUJO, TRIGUEIRO, *et al.*, 2020) (GONG, CHU, *et al.*, 2017).

Figura 29: Teste de ecotoxicidade em Artemia salina utilizando o corante irradiado por diferentes fotocatalisadores.



Fonte: Autora, 2023

5 CONCLUSÕES

Em resumo, nanoestruturas de ZnO dopados e co-dopados com Ce e Ni foram satisfatoriamente sintetizadas pelo método sol gel. Os estudos de DRX, FTIR e Raman confirmaram a formação da estrutura wurtzita hexagonal do ZnO como a fase principal, bem como a segregação de fase pertencente à estrutura cúbica da fluorita do CeO_2, enquanto as imagens de MEV confirmaram as nanoestruturas automontadas semelhantes a nanodiscos. Estudos de DRS e PL confirmaram a existência de defeitos estruturais na estrutura do ZnO, certificando que os íons de Ce e Ni modificam a concentração de desordem atômica, quando sintetizados nas condições apresentadas neste estudo. Por fim, testes fotocatalíticos mostraram que a remoção do corante MB sob luz ultravioleta foi melhor para a amostra contendo menor concentração de Ni (ZCN21), provavelmente devido à recombinação de portadores de carga ser menos favorecida nessas condições. A degradação do MB utilizando o fotocatalisador ZCN21 foi explicada pela ação dos radicais $^{\bullet}OH$ e não apresentou toxicidade. Portanto, o material é promissor para aplicação em remediação ambiental.

5.1 Perspectivas

Entre as perspectivas para dar seguimento com pesquisas futuras, estão:

- A investigação das propriedades bacterianas quando submetidas à ação dos compostos sintetizados, dopados e co-dopados;
- Desempenho fotocatalítico com aparatos utilizando iluminação natural e soluções de controle com poluentes de natureza farmacológica e/ou de pigmentos;
- Desempenho fotocatalítico utilizando sistema de iluminação de controle e efluentes naturais de rejeitos industriais e/ou amostras de recursos hídricos para análise;
- Desempenho fotocatalítico utilizando iluminação natural e rejeitos reais com os compostos sintetizados;
- Composições alternativas utilizando co-dopagens com outros elementos terras raras de interesse e métodos de síntese distintos para comparativos;
- Caracterizações com mais técnicas que possam ser necessárias;
- Estudo de outras possíveis aplicações oportunas.

6 REFERÊNCIAS

AHN, C. H. et al. A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods. **J. Appl. Phys.**, 105, https://doi.org/10.1063/1.3054175 2009. 1-6.

AL ABRI, R. et al. Nanostructured cerium-doped ZnO for photocatalytic degradation of pharmaceuticals in aqueous solution. **J. Photochem. Photobiol. Chem.**, 384, https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112065 2019.

ALDEEN, T. S.; AHMED MOHAMED, H. E.; MAAZA, M. ZnO nanoparticles prepared via a green synthesis approach: physical properties, photocatalytic and antibacterial activity. **J. Phys. Chem. Solid.**, 160, https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110313 2022.

AMETA, R.; AMETA, S. C. **Photocatalysis:** Principles and Applications. [S.l.]: CRC Press, 2017.

ANDRADE NETO, N. F. et al. Study of the photocatalysis and increase of antimicrobial properties of Fe3+ and Pb2+ co-doped ZnO nanoparticles obtained by microwave-assisted hydrothermal method. **Mater. Sci. Semicond. Process.**, 93, https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.12.034 2019. 123–133.

ARAUJO, F. P. et al. Eco-friendly synthesis and photocatalytic application of flowers-like ZnO structures using Arabic and Karaya Gums. **Int. J. Biol. Macromol.**, 165, https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.132 2020. 2813–2822.

ARAUJO, F. P. et al. Novel green approach based on ZnO nanoparticles and polysaccharides for photocatalytic performance. **Dalton Trans.**, 49, https://doi.org/10.1039/D0DT01128B 2020. 16394–16403.

ARUL MARY, J. et al. Simple microwave assisted solution combustion synthesis of cerium and nickel doped ZnO nanostructures: effects on structural, morphological, optical, and magnetic properties. **Superlattice. Microst.**, 76, https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.09.038 2014. 174–185.

ARYA, S. et al. Review—influence of processing parameters to control morphology and optical properties of sol-gel synthesized ZnO nanoparticles. **ECS J. Solid State**, 10, https://doi.org/10.1149/2162-8777/abe095 2021.

ASGARI, E. et al. The investigation of removal performances of UV/ZnO, UV/ZnO/H2O2 and UV/ZnO/O3 processes in the degradation of Butoben and Phenylmethyl ester from aqueous solution. **Optik**, 228, https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.166208 2021.

AYANA, A.; RAJENDRA, B. V. Comparative study of optical properties of ZnO and Zn0.95La0.05O thin films. **Mater. Today Proc.**, 55, 2022. 77-81.

AZFAR, A. K. et al. Comparative study on photocatalytic activity of transition metals (Ag and Ni)doped ZnO nanomaterials synthesized via sol–gel method. **R. Soc. Open Sci.**, 7, https://doi.org/10.1098/rsos.191590 2020.

BENAICHA, I. et al. Atmospheric growth of ZnO thin films doped and co-doped with Ni and Co via UMVD: experimental and theoretical study. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, 33, https://doi.org/10.1007/s10854-022-07880-z 2022. 6999–7010.

BRAGA, B. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental:** O desafio do desenvolvimento sustentável. 2ª. ed. São Paulo: Pearson, 2005.

BRAME, J.; GRIGGS, C. **Surface Area Analysis Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method: Environmental Quality and Technology Research Program**. U.S. Army Corps of Engineers. [S.l.], p. 13. 2016.

BUNACIU, A. A.; UDRIşTIOIU, E. G.; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616 2015. 289-299.

CABRERA-BAEZ, M. et al. Effect of yttrium substitution in Fe-doped ZnO nanoparticles: an EPR study. **J. Magn. Magn Mater.**, 538, https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168317 2021. 18-23.

CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais:** Uma Introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

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 Sci.**, 109, https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106438 2020.

CHAHMAT, N. et al. Effect of Sn doping on the properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. **J. Mod. Phys.**, 2012. 1781-1785.

CHATTOPADHYAY, S. et al. Defects induced ferromagnetism in Mn doped ZnO. **J. Magn. Magn Mater.**, 323, https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.09.042 2011. 363-368.

CHEN, K. J. et al. The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles. **Appl. Surf. Sci.**, 254, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.03.080 2008. 5791–5795.

CUSCÓ, R. et al. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. **Phys. Rev. B Condens. Matter**, 75, https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165202 2007. 1-11.

DAMBERGA, D. et al. Photoluminescence study of defects in ZnO-coated polyacrylonitrile nano fibers. **J. Phys. Chem.**, https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00326 2020. 9434–9441.

DEVI, K. N. et al. Nickel doped zinc oxide with improved photocatalytic activity for Malachite Green Dye degradation and parameters affecting the degradation. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, 32, https://doi.org/10.1007/s10854-021-05545-x 2021. 8733–8745.

DONKOVA, B. et al. Catalytic and photocatalytic activity of lightly doped catalysts M:ZnO (M = Cu, Mn). **Mater. Chem. Phys.**, 123, https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.05.015 2010. 563–568.

DUTTA, S. et al. Annealing effect on nano-ZnO powder studied from positron lifetime and optical absorption spectroscopy. **J. Appl. Phys.**, https://doi.org/10.1063/1.2401311 2006.

DUTTA, S. et al. Defects and the optical absorption in nanocrystalline ZnO Defects and the optical absorption in nanocrystalline. **J. Phys. Condens. Matter Defects**, 19, https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/23/236218 2007.

EL-SHAZLY, A. N. et al. Nanostructured ZnO photocatalysts prepared via surfactant assisted Co-precipitation method achieving enhanced photocatalytic activity for the degradation of methylene blue dyes. **Biochem. Pharmacol.**, 4, https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.018 2016. 3177–3184.

ERHART, P. Intrinsic point defects in zinc oxide: Modeling of structural, electronic, thermodynamic and Kinect properties. **Tese de Doutorado em Engenharia. Technische Universität**, 2006.

FATIMA, H. et al. Prussian blue-conjugated ZnO nanoparticles for near-infrared light-responsive photocatalysis. **Mater. Today Energy**, 23, https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100895 2022.

FATIMA, T. et al. Novel tungsten disulfide (WS2) nanosheets for photocatalytic degradation and electrochemical detection of pharmaceutical pollutants. **J. Water Proc. Eng.**, 47, https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102717 2022.

FIFERE, N. et al. New insights into structural and magnetic properties of Ce doped ZnO nanoparticles. **J. Alloys Compd.**, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.031 2018. 60-69.

FRANK, S. N.; BARD, A. J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. **J. Am. Chem. Soc.**, 99, https://doi.org/10.1021/ja00443a081 1977. 303-304.

FREI, R. W.; MACNEIL, J. D. **Diffuse Reflectance Spectroscopy in Environmental Problem-Solving**. [S.l.]: CRC Press: Taylor & Francis Group, 2018.

FREITAS, W. A. et al. Facile synthesis of ZnO-clay minerals composites using an ultrasonic approach for photocatalytic performance. **J. Photochem. Photobiol. Chem.**, 429, https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.113934 2022.

GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A.; JONES, D. E. Fourier Transform Infrared (FTIR), Little Rock, USA, 2012.

GEORGE, A. et al. Detailed of X-ray diffraction and photoluminescence studies of Ce doped ZnO nanocrystals. **J. Alloys Compd.**, 509, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.017. 2011. 5942–5946.

GHALY, A. E. et al. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Chemical Engineering & Process Technology**, http://dx.doi.org/10.4172/2157-7048.1000182 2014.

GONÇALVES, N. P. F. et al. The effect of cobalt doping on the efficiency of semiconductor oxides in the photocatalytic water remediation. **J. Environ. Chem. Eng.**, 7, https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103475 2019.

GONG, H. et al. A systematic study on photocatalysis of antipyrine: catalyst characterization, parameter optimization, reaction mechanism a toxicity evolution to plankton. **Water Res.**, 112, https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.041 2017. 167–175.

HAFDALLAH, A. et al. Doped ZnO thin films. **J. Alloys Compd.**, 509, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.058 2011. 7267–7270.

HAMMOUCHE, J. et al. Structural and morphological optimization of Ni doped ZnO decorated silicon nanowires for photocatalytic degradation of methylene blue. **Inorg. Chem. Commun.**, 131, https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108763 2021.

HAN, D. et al. Photothermy-strengthened photocatalytic activity of polydopamine-modified metal-organic frameworks for rapid therapy of bacteriainfected wounds. **J. Mater. Sci. Technol.**, 62, https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.05.055 2021. 83–95.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel Process. **Chem. Rev.**, https://doi.org/10.1021/cr00099a003 1990. 33-72.

HONGLIN, L. et al. Experimental and first-principles studies of structural and optical properties of rare earth (RE = La, Er, Nd) doped ZnO. **J. Alloys Compd.**, 617, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.019 2014. 102–107.

HONORIO, L. M. C. et al. **Nanostructured Materials for Treating Aquatic Pollution**. [S.l.]: https://doi.org/10.1007/978-3-030-33745-2_3, 2019.

HOSSAIN, L.; SARKER, S. K.; KHAN, M. S. Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh. **Environ. Dev.**, 26, https://doi.org/10.1016/j.envdev.2018.03.005 2018. 23-33.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Manag.**, 13, https://doi.org/10.1016/0956-053X(93)90070-D 1993. 361–377.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. Oxygen vacancies in ZnO. **Applied Physics Letters**, 2005. 87, 122102.

JAYANTHI, K. et al. Dopant induced morphology changes in ZnO nanocrystals. **Appl. Surf. Sci.**, 255, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.01.032 2009. 5869–5875.

KABIR, F. et al. Structural, optical and magnetic behavior of (Pr, Fe) co-doped ZnO based dilute magnetic semiconducting nanocrystals. **Ceram. Int.**, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.096 2022.

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. **Appl. Surf. Sci.**, 257, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.119 2011. 8113–8120.

KANNADASAN, N. et al. The effect of Ce4+ incorporation on structural, morphological and photocatalytic characters of ZnO nanoparticles. **Mater. Char.**, 97, https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.08.021 2014. 37-46.

KARTHIK, K. V. et al. Barium titanate nanostructures for photocatalytic hydrogen generation and photodegradation of chemical pollutants. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, 30, https://doi.org/10.1007/s10854-019-02430-6 2019. 20646–20653.

KARTHIK, K. V. et al. Green synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants. **Chemosphere**, 287, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132081 2022.

KAYANI, Z. N. et al. Photocatalytic, antibacterial, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nano-particles prepared by sol-gel. **Mater. Sci. Semicond. Process**, 88, https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.08.003 2018.

KHAN, I. et al. Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation. **Water**, 14, https://doi.org/10.5040/9781501365072.12105 2022. 242–272.

KHATAEE, A. R.; KASIRI, M. B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: influence of the chemical structure of dyes. **J. Mol. Catal. Chem.**, 328, https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.05.023 2010. 8–26.

KHLIFI, N. et al. X-ray peaks profile analysis, optical and cathodoluminescence investigations of cobalt-doped ZnO nanoparticles. **J. Lumin.**, 245, 2022.

KLINGSHIRN, C. ZnO: Material, Physics and Applications. **Chemphyschem Eur.**, 2007. 782–803. http://dx.doi.org/10.1002/cphc.200700002.

KOHAN, A. F. et al. First-principles study of native point defects in ZnO. **Physical Review B: Condensed Matter**, 2000. 61, 15019.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. **Materials**, doi:10.3390/ma7042833 2014. 2833-2881.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. **Appl. Catal. B Environ.**, 2014. 1-14.

KOUTAVARAPU, R. et al. Ultra-small zinc oxide nanosheets anchored onto sodium bismuth sulfide nanoribbons as solar-driven photocatalysts for removal of toxic pollutants and phtotoelectrocatalytic water oxidation. **Chemosphere**, 267, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128559 2021.

KUMAR, R. et al. Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: a review. **Ceram. Int.**, 43, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.062 2017. 3940–3961.

LEE, E. -C.; KIM, Y. -G.; CHANG, K. I. Compensation mechanism for N acceptors in ZnO. **Physical Review B**. 64,85120.

LENG, Y. **Materials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. [S.l.]: John Wiley & Sons , 2008.

LIQIANG, J. et al. Review of photoluminescence performance of nanosized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, 90, https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.11.007 2006. 1773–1787.

LIVAGE, J. et al. Sol-Gel Synthesis of Oxide Materials. **Acta mater.**, 1998. 743-750.

LOYOLA POUL RAJ, I. et al. Significance of Ni doping on structure-morphology-photoluminescence, optical and photocatalytic activity of CBD grown ZnO nanowires for opto-photocatalyst applications. **Inorg. Chem. Commun.**, 119, https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108082 2020.

LUAN, J. et al. Structural, photophysical and photocatalytic properties of novel Bi2AlVO7. **J. Hazard. Mater.**, 2009. 781-789.

LUO, Y. et al. Enhanced photocatalytic and photothermal properties of ecofriendly metal-organic framework heterojunction for rapid sterilization. **Chem. Eng. J.**, 405, https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126730 2021.

MAKUłA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-vis spectra. **J. Phys. Chem. Lett.**, 9, https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892 2018. 6814–6817.

MAO, C. et al. Photo-inspired antibacterial activity and wound healing acceleration by hydrogel embedded with Ag/Ag@AgCl/ZnO nanostructures. **ACS Nano**, 11, https://doi.org/10.1021/acsnano.7b03513 2017. 9010–9021.

MARY, J. A. et al. Simple microwave assisted solution combustion synthesis of cerium and nickel doped ZnO nanostructures: Effects on structural, morphological, optical, and magnetic properties. **Superlattices and Microstructures**, http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2014.09.038 2014. 174-185.

MATOS, J. et al. C-doped anatase TiO2: adsorption kinetics and photocatalytic degradation of methylene blue and phenol, and correlations with DFT estimations. **J. Colloid Interface Sci.**, 547, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.074 2019. 14-29.

MEHATHAJ, M. N.; PADMANATHAN, N. Doping catalysed unintentional hydrogenation effect on the structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO semiconductor nanoparticles. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, https://doi.org/10.1007/s10854-022-08126-8 2022.

METHNENI, N. et al. Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests. **Environmental Research**, https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110956 2021.

MEYER, B. K. et al. Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO. **Phys. Status Solidi (b)**, 2004. 231–260. http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200301962.

MEYER, B. N. et al. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. **J. Med. Plants Res.**, 45, https://doi.org/10.1055/s-2007-971236 1982. 31–34.

MIA, R. et al. Review on various types of pollution problem in textile dyeing & printing industries of Bangladesh and recommandation for mitigation. **Journal of Textile Engineering & Fashion Technology**, DOI: 10.15406/jteft.2019.05.00205 2019. 220–226.

MIR, F. A.; BATOO, K. M. Effect of Ni and Au ion irradiations on structural and optical properties of nanocrystalline Sb-doped SnO2 thin films. **Appl. Phys. Mater. Sci.**, 122, https://doi.org/10.1007/s00339-016-9948-3 2016. 1-7.

MOHAMMADZADEH, A. et al. Synergetic photocatalytic effect of high purity ZnO pod shaped nanostructures with H2O2 on methylene blue dye degradation. **J. Alloys Compd.**, 845, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156333 2020. 1–36.

MONGA, D. et al. 2D/2d heterojunction of MoS2/g-C3N4 nanoflowers for enhanced visible-light-driven photocatalytic and electrochemical degradation of organic pollutants. **J. Environ. Manag.**, 274, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111208 2020.

MOOSAVI, F.; BAHROLOLOOM, M. E.; KAMJOU, R. Influence of Pb and Co-doping on photocatalytic degradation performance of ZnO thin films. **J. Ultrafine Grained Nanostruct. Mater.**, 54, https://doi.org/10.22059/jufgnsm.2021.02.06 2021. 173–179.

MORAIS, A. I. S. et al. Semiconductor supported by Palygorskite and Layered Double Hydroxides clays to dye discoloration in solution by a photocatalytic process. **J. Environ. Chem. Eng.**, 7, https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103431 2019.

MORALES, A. E.; MORA, E. S.; PAL, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. **Rev. Mexic. Fisica**, 53, https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.04.019 2007. 18–22.

MORKÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide:** Fundamentals, Materials and Device Technology. Richmond, V.A.: Wiley-VCH, 2009.

MUKTARIDHA, O. et al. Progress of 3d metal-doped zinc oxide nanoparticles and the photocatalytic properties. **Arab. J. Chem.**, 14, https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103175 2021.

MUSTAPHA, S. et al. Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles. **Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.**, 10, https://doi.org/10.1088/2043-6254/ab52f7 2019.

N'KONOU, K. et al. Effect of barium doping on structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by microwave hydrothermal method. **Phys. Status Solidi Basic Res.**, 253, https://doi.org/10.1002/pssb.201552177 2016. 260–266.

NANDI, S. Raman Spectroscopy. **ResearchGate**, DOI: 10.13140/RG.2.2.24191.33445 2021. 11.

NAVAKOTESWARA RAO, V. et al. Gram-scale synthesis of ZnS/NiO core-shell hierarchical nanostructures and their enhanced H2 production in crude glycerol and sulphide wastewater. **Environ. Res.**, 199, https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111323 2021.

NICKEL, N. H.; TERUKOV, E. **Zinc Ocide - A Material for Micro - and Optoeletronic Applications**. [S.l.]: Springer, v. 194, 2004.

OBA, F. et al. **Journal of Applied Physics**, 2001. 90,824.

OLIVEIRA, W. V. et al. TiO2 immobilized on fibrous clay as strategies to photocatalytic. **Activity**, 23, 2020. 1–10.

ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, 81, https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020 2018. 536–551.

PANDEY, P.; KURCHANIA, R.; HAQUE, F. Z. Structural, diffused reflectance and photoluminescence study of cerium doped ZnO nanoparticles synthesized through simple sol-gel method. **Optik**, 126, https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.06.026 2015. 3310–3315.

PARTICLE ANALYTICAL. **BET Theory**. Particle Analytucal: Experts in Size and Crystals. [S.l.], p. 6. 2021. (DK25194934).

PASCARIU, P. et al. Preparation and characterization of Ni, Co doped ZnO nanoparticles for photocatalytic applications. **Appl. Surf. Sci.**, 448, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.124 2018. 481–488.

PATIL, A. B.; PATIL, K. R.; PARDESHI, S. K. Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, n. 1-3, p. 315-323, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.026 2010.

PEÑA-GARCIA, R. et al. Influence of Ni and Sr on the structural, morphological and optical properties of ZnO synthesized by sol gel. **Opt. Mater.**, 98, https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109427 2019.

PEÑA-GARCIA, R. et al. The role of Y on the structural, magnetic and optical properties of Fedoped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method. **J. Magn. Magn Mater.**, 498, https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166085 2020.

PEÑA-GARCIA, R. et al. Morphological, magnetic and EPR studies of ZnO nanostructures doped and co-doped with Ni and Sr. **Ceram. Int.**, 47, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.030 2021.

PICHAT, P. **Photocatalysis:** Fundamentals, Materials and Potential. [S.l.]: MDPI, 2016.

POORNAPRAKASH, B. et al. Enhanced ferromagnetism in ZnGdO nanoparticles induced by Al co-doping. **J. Alloys Compd.**, 705, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.328 2017. 51-57.

PRABHU, K. et al. Electro-sensing base for hazardous pesticide 2, 4-DCP and its quantification in real samples at ZnO@Cu core-shell nanoparticles in the presence of cationic surfactant. **Mater. Chem. Phys.**, 278, https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125705 2022.

PUNIA, K. et al. A comparative study on the influence of monovalent divalent and tribalent doping on the structural, optical and photoluminescence properties of ZnO.96T0.04O (T: Li+, Ca2+ & Gd3+) nanoparticles. **Ceram. Int.**, 45, 2019. 2.

PUNIA, K. et al. A comprehensive study on the impact of Gd substitution on structural, optical and magnetic properties of ZnO nanocrystals. **J. Alloys Compd.**, 868, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159142 2021.

RAIZADA, P.; SUDHAIK, A.; SINGH, P. Photocatalytic water decontamination using graphene and ZnO coupled photocatalysts: a review. **Mater. Sci. Energy Technol.**, 2, https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.04.007 2019. 509-525.

RAJA, P. M. V.; BARRON, A. R. **BET Surface Area Analysis of Nanoparticles**. LibreTexts Chemistry. [S.l.]. 2020.

RAJABI, S. et al. Artemia salina as a model organism in toxicity assessment of nanoparticles. **J. Pharm. Sci.**, 23, https://doi.org/10.1186/s40199-015-0105-x 2015. 1–6.

RAJBONGSHI, B. M.; SAMDARSHI, S. K. Cobalt-doped zincblende-wurtzite mixed-phase ZnO photocatalyst nanoparticles with high activity in visible spectrum. **Appl. Catal. B Environ.**, 144, https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.048 2014. 435–441.

RAO, B. G.; MUKHERJEE, D.; REDDY, B. M. **Novel approaches for preparation of nanoparticles. In:** Nanostructures for novel therapy. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2017.

RAO, R.; OKADA, T. **ZnO Nanocrystals and Allied Materials**. India: Springer, 2014.

RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO2 doped with selective transition metals. **Desalination**, 276, https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.071 2011.

REDDY, C. V. et al. Copper-doped ZrO2 nanoparticles as high high performance catalysts for efficient removal of toxic organic pollutants and stable solar water oxidation. **J. Environ. Manag.**, 260, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110088 2020.

REDDY, C. V. et al. Z-scheme binary 1D ZnWO4 nanorods decorated 2D NiFe2O4 nanoplates as photocatalysts for high efficiency photocatalytic degradation of toxic organic pollutants from wastewater. **J. Environ. Manag.**, 268, https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110677 2020.

ROCHMAN, N. T. Fabrication and characterization of Zinc Oxide (ZnO) nanoparticle by sol-gel method. **Journal of Physics: Conference Series**, 2017. 853.

SÁ, A. S. et al. A brief photocatalytic study of zno containing cerium towards ibuprofen degradation. **Materials**, 14, https://doi.org/10.3390/ma14195891 2021.

SÁAEDI, A.; YOUSEFI, R. Improvement of gas-sensing performance of ZnO nanorods by group-I elements doping. **J. Appl. Phys.**, 224505, 2017.

SAHA, B.; DAS, S.; CHATTOPADHYAY, K.. K. Electrical and optical properties of Al doped cadmium oxide thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering, Sol. **Energy Mater. Sol. Cells**, 91, https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.025 2007. 1692–1697.

SAHAI, A.; GOSWAMI, N. Structural and vibrational properties of ZnO nanoparticles synthesized by the chemical precipitation method. **Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures**, 58, https://doi.org/10.1016/j.physe.2013.12.009 2014.

SKOOG, D. A.; HOLLER, E. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis.** Sexta. ed. Canada: Thomson Brooks/Cole, 2007.

SMITH, E.; GEOFFREY, D. **Modern Raman Spectroscopy:** A Practical Approach. England: John Wiley & Sons, Ltd., 2005.

SOARES, A. S. et al. The role of pH on the vibrational, optical and electronic properties of the Zn FeO compound synthesized via sol gel method. **Solid State Sci.**, 128, https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106880 2022.

SONG, Y. et al. Raman spectra and microstructure of zinc oxide irradiated with swift heavy ion. **Crystals**, https://doi.org/10.3390/cryst9080395 2019. 9.

SOTO-ROBLES, C. A. et al. Study on the effect of the concentration of Hibiscus sabdariffa extract on the green synthesis of ZnO nanoparticles. **Results Phys.**, 15, https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102807 2019.

SRIKANT, V.; CLARKE, D. R. On the optical band gap of zinc oxide. **J. Appl. Phys.**, 5447, https://doi.org/10.1063/1.367375 1998.

SUN, X. W.; YANG, Y. **ZnO Nanostructures and their applications**. [S.l.]: Pan Stanford, 2012.

TELL, B.; SHAY, J. L.; KASPER, H. M. Electrical properties, optical properties and band structures of CuGaS2 and CuInS2. **Phys. Rev. B.**, 1971. 2463–2471.

THOMMES, M.; CYCHOSZ, K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. **Adsorption**, 20, https://doi.org/10.1007/s10450-014-9606-z 2014. 233–250.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse Reflectance Spectroscopy. **Research Gate**, Spain, 2020. 367-385.

URIBE-LÓPEZ, M. C. et al. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties. **J. Photochem. Photobiol. Chem.**, 404, https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112866 2021.

VEMPATI, S.; MITRA, J.; DAWSON, P. One-step synthesis of ZnO nanosheets: a bluewhite fluorophore. **Nanoscale Res. Lett.**, 7, https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-470 2012. 1-10.

VIDOR, F. F.; WIRTH, I.; HILLERINGMANN, U. **ZnO Thin-Film Transistors for Cost-Efficient Flexible Electronics**. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2018.

VIET, T. et al. A comparative study of 0D and 1D Ce-ZnO nanocatalysts in photocatalytic decomposition of organic pollutants. **RSC Adv.**, 11, https://doi.org/10.1039/d1ra07493h 2021. 36078–36088.

WANG, J. L.; XU, L. J. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. **Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.**, 42, https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698 2012. 251–325.

WANG, J.; ZHUAN, R. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: an overview. **Sci. Total Environ.**, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023 2019.

WANG, L. et al. Preparation and optical and photocatalytic properties of Ce-doped ZnO microstructures by simple solution method. **Mater. Sci. Semicond. Process.**, 71, 2017. 401-408.

WÜRSCHUM, R. et al. High-temperature studies of grain boundaries in ultrafine grained alloys by means of positron lifetime. **Phys. Reb. B**, 62, 2000. 21-27.

XIANG, Y. et al. Rapid and superior bacteria killing of carbon quantum dots/ZnO decorated injectable folic acid-conjugated PDA hydrogel through dual-light triggered ROS and membrane permeability. **Small**, 15, https://doi.org/10.1002/smll.201900322 2019. 1–15.

XIANG, Y. et al. A Z-scheme heterojunction of ZnO/CDots/C3N4 for strengthened photoresponsive bacteria-killing and acceleration of wound healing. **J. Mater. Sci. Technol.**, 57, https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.05.016 2020. 1–11.

YAKUPHANOGLU, F. Electrical characterization and device characterization of ZnO microring shaped films by sol-gel method. **J. Alloys Compd.**, 507, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.151 2010. 184–189.

YANG, N. Q. et al. Investigation of photocatalytic properties based on Fe and Ce Co-doped ZnO via hydrothermal method and first principles. **Mater. Sci. Semicond. Process.**, 131, https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105835 2021.

YANG, X. et al. Nitrogen-Doped ZnO Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting. **Nano Letter**, https://doi.org/10.1021/nl900772q 2009. 2331-2336.

YOUSEFI, M. et al. Enhanced photoelectrochemical activity of Ce doped ZnO nanocomposite thin films under visible light. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 661, n. 1, p. 106-112, https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.07.022 2011.

ZHANG, S. B.; WEI, S. -H.; ZUNGER, A. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. **Physical Review B: Condensed Matter**, 2001. 63, 75205.

ZHANG, Y. **ZnO Nanostructures:** Fabrication and Applications. Croydon, UK: Royal Society of Chemistry, 2017.

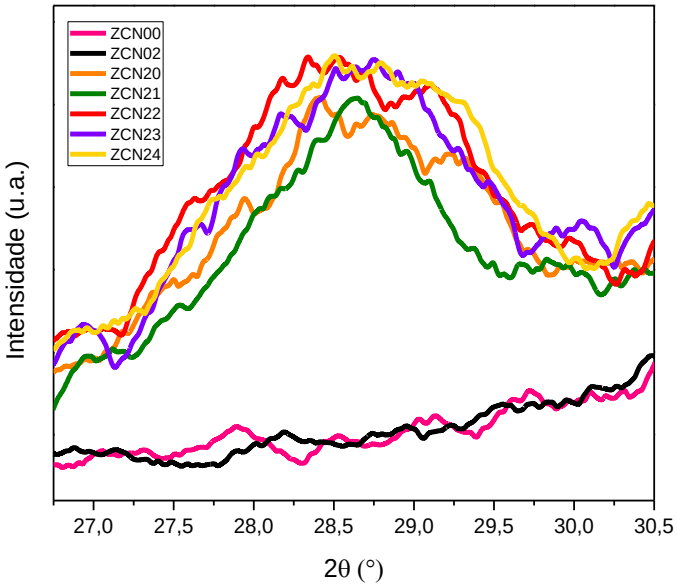
ZHANG, Y. et al. The application of a threedimensional flower-like heterojunction containing zinc oxide nanoparticles and modified carbon nitride for enhanced photodegradation. **J. Alloys Compd.**, 890, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161744 2022.

ZHAO, J. et al. Structure and photocatalytic activity of Ni-doped ZnO nanorods. **Materials Research Bulletin**, https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.04.008 2011. 1207-1210.

ZUORRO, A. et al. Photocatalytic degradation of azo dye reactive. **Catal. Today**, 9, 2019. 645-672.

APÊNDICE A

Figura 30: Ampliação do pico de difração em $2\theta \approx 28{,}73^{o}$ pertencente ao plano cristalográfico (111) da estrutura cúbica do CeO_2.



Fonte: Autora, 2023

Emitido em 28/06/2023

DOCUMENTO COMPROBATÓRIO Nº 3/2023 - SCP-UACSA (11.01.64.01.03.02)
(Nº do Documento: 164)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 29/06/2023 14:38)
MERCIA HELENA DA SILVA LEITE LIRA
ASSISTENTE EM ADMINISTRACAO
SCP-UACSA (11.01.64.01.03.02)
Matrícula: ###103#6

Visualize o documento original em https://sigs.ufrpe.br/documentos/ informando seu número: **164**, ano: **2023**, tipo: **DOCUMENTO COMPROBATÓRIO**, data de emissão: **29/06/2023** e o código de verificação: **d7ef225f88**