UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

COORDENAÇÃO DO CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JORDAN MEIRELES DO NASCIMENTO

Avaliação fotocatalítica de nanoestruturas de ZnO obtidas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas

JOÃO PESSOA

2023

JORDAN MEIRELES DO NASCIMENTO

Avaliação fotocatalítica de nanoestruturas de ZnO obtidas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas

Trabalho de Conclusão de Curso, requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química, submetido ao Curso de Graduação em Química – Bacharelado, da Universidade Federal da Paraíba.

Orientadora: Profª. Drª Iêda Maria Garcia dos Santos

Coorientador: Dr. André Luiz Menezes de Oliveira

JOÃO PESSOA

2023

Catalogação na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

N244a Nascimento, Jordan Meireles do.
Avaliação fotocatalítica de nanoestruturas de ZnO obtidas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas / Jordan Meireles do Nascimento. - João Pessoa, 2023.
55 p. : il.

Orientação: Ieda Maria Garcia dos Santos.
Coorientação: André Luiz Menezes de Oliveira.
TCC (Curso de Bacharelado em Química) - UFPB/CCEN.

1. Óxido de zinco. 2. Nanopartículas. 3. Hidrotermal. 4. Micro-ondas. 5. Fotocatálise. I. Santos, Ieda Maria Garcia dos. II. Oliveira, André Luiz Menezes de. III. Título.

UFPB/CCEN CDU 54(043.2)

Elaborado por Josélia Maria Oliveira da Silva - CRB-15/113

JORDAN MEIRELES DO NASCIMENTO

Avaliação fotocatalítica de nanoestruturas de ZnO obtidas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas

Trabalho de Conclusão de Curso, requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química, submetido ao Curso de Graduação em Química – Bacharelado, da Universidade Federal da Paraíba.

Data de aprovação: 10/11/2023

Profª. Drª. Iêda Maria Garcia dos Santos (Orientadora/UFPB)

Dr. André Luiz Menezes de Oliveira (Coorientador/UFPB)

Prof. Dr. Ary da Silva Maia (Examinador/ UFPB)

Profª. Drª Mary Cristina Ferreira Alves (Examinadora/ UEPB)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que me proporcionou, ter me concedido saúde, discernimento, e amigos que me ajudaram durante essa caminhada.

À minha família, minha mãe Céa, meu pai Zezinho, meu irmão Johnatan e minha irmã Maria, por todo apoio dado, amo vocês.

À minha noiva Renata, por sempre estar comigo, me apoiar e acreditar sempre em mim, por ser minha companheira de vida e melhor amiga.

Aos meus queridos e eternos professores/diretores do ensino fundamental Vânia e Camilo (em memória), por abrir as portas da sua casa e me acolher com todo amor e carinho quando precisei.

Aos amigos que contribuíram e torceram por mim. À Ariel e Arthur, que estão comigo desde o ensino fundamental. À Lucas Pessoa, Ramon, Joádson, Rony, Bruno, João Abílio e Wesley, amigos que fiz no ensino médio, a Alan, Antônio, Henrique, Gabriel e todos os outros que não foram citados.

Aos amigos que fiz durante esse percurso acadêmico: Léo, Giu, Samantha, Julyanna, Gabi, Nicholas, Alice, Alexandra, Tassio, Larissa, Érico e Rondy. Aos meus amigos do LACOM, em especial a Kiko, Bruno, Jéssica, Taiane, Juliana, Lais, Gilmário e Nayara. Aos meus queridos amigos Pedro, Rhuan e Tayná, por todos os momentos compartilhados.

Agradeço a minha orientadora Iêda, que acreditou em mim desde o primeiro período, quando eu nem imaginava onde podia chegar. Ao meu querido coorientador André Menezes, que sempre confiou, me orientou e acreditou em mim. Aos meus professores Claudia Cunha, Claudia Braga, Katia Bichinho, Gabriela, Karen, Ary Maia, Cláudio e Fausthon Fred, que contribuíram muito com a minha formação acadêmica.

Por fim, ao Profº Jailson Machado e equipe do Lanano – IFPB, Msc Francis Gouttefangeas da Université de Rennes, na França, Dr. Arpad M. Rostas do National Institute of Material Physics, na Romênia, pela contribuição e colaboração. À Universidade Federal da Paraíba, CAPES e CNPq.

RESUMO

As indústrias têxteis são grandes responsáveis pela poluição dos rios e lagos pelo derramamento de vários litros de corantes orgânicos por dia em nossos corpos hídricos. Com a finalidade de amenizar os problemas causados por esse tipo de poluição, diversos trabalhos utilizando materiais fotocatalisadores capazes de degradar moléculas de corantes, utilizando energia solar, vêm sendo desenvolvidos. A busca por materiais com característica semicondutora para serem empregados como fotocatalisadores vem se tornando cada dia mais comum. Dessa maneira, neste trabalho, foram sintetizados materiais cristalinos nanoestruturados a base de ZnO em diferentes meios reacionais (meio aquoso, etanólico e uma mistura 50:50 água e etanol), pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas, a fim de estudar a influência da morfologia das partículas na fotodegradação de um corante orgânico, o azul de metileno (AM). Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível no estado sólido (UV-Vis), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC), microscopia eletrônica de transmissão (MET) com mapeamento elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e espectroscopia por ressonância paramagnética (EPR). Conforme os resultados de DRX, amostras monofásicas de ZnO com uma boa cristalinidade foram obtidas; bandas de vibração características do óxido de interesse foram observadas nos espectros de IV; os valores de *band gap* de energia de 3,30 eV estimados para os materiais utilizando UV-Vis estão dentro dos padrões da literatura; as imagens de MEV-FEG em combinação com MET indicaram que todas as amostras de ZnO são formados por nanopartículas com morfologias e tamanhos distintos que variam de acordo com as condições de síntese empregadas. Os materiais sintetizados apresentaram diferentes potenciais fotocatalíticos, apresentando a eficiência desejada na degradação do corante azul de metileno, com a amostra sintetizada em meio aquoso. A maior eficiência fotocatalítica utilizando esta amostra como catalisador foi de 65 e 91% de degradação em 4 h sob exposição no UV-C e visível, respectivamente. Esta atividade está relacionada ao tipo de morfologia tipo flores das partículas de ZnO e ao balanço de defeitos eletrônicos presentes nos materiais evidenciados por EPR.

Palavras-chave: óxido de zinco, nanopartículas, hidrotermal, micro-ondas, fotocatálise.

ABSTRACT

Textile industries are largely responsible for the pollution of rivers and lakes by spilling large amount of organic dyes per day into the water bodies. To minimize problems caused by this type of pollution, several works using photocatalyst materials capable of degrading dye molecules under solar irradiation have been developed. The search for materials with semiconductor characteristics to be used as photocatalysts is becoming more common every day. Thus, herein, nanostructured crystalline materials based on ZnO were synthesized by microwave-assisted solvothermal method in different reaction media (aqueous, ethanolic and 50:50 mixture of water and ethanol). This allows us to study the influence of particle morphology in the photodegradation of an organic dye, methylene blue (MB). The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM) with elemental mapping by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and paramagnetic resonance spectroscopy (EPR). According to the XRD results, single-phase ZnO samples with good crystallinity were obtained; IR vibrational modes characteristic of the oxide were observed in the IR spectra; the band gap energy values of 3.30 eV estimated for the materials by UV-Vis spectra are in agreement with the literature data; FE-SEM images in combination with TEM indicated that all ZnO samples are formed by nanoparticles with distinct morphologies and sizes that vary according to the synthesis conditions. The ZnO materials presented different photocatalytic potentials, presenting a desired efficiency in the degradation of MB dye when the sample synthesized in aqueous medium was used as photocatalyst. This sample presented the highest photocatalytic efficiency reaching 65 and 91% of MB degradation in 4 h under UV-C and visible light exposure, respectively. This activity was related to the flower-like morphology of the ZnO particles and to the balance of electronic defects present in the material evidenced by EPR.

Keywords: zinc oxide, nanoparticles, hydrothermal, microwave, photocatalysis.

LISTA DE ABREVIATURAS

AM – Azul de metileno

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CMEBA – Centro de Microscopia Eletrônica de Varredura

DRX – Difração de raios-X

e^- – Elétron

EDX – Espectroscopia De Energia Dispersiva De Raios-X

EPR – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

E_g – Energia de Band gap

h^+ – Buraco

IV – Infravermelho

ICDD – Centro Internacional de Dados de Difração (do inglês International Center for Diffraction Data)

MEV- EC – Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

NPE - LACOM – Núcleo de Pesquisa e Extensão - Laboratório de Combustíveis e Materiais

POA's – Processos oxidativos avançados

UV-Vis – Ultravioleta Visível

UV-C – Ultravioleta C

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Estruturas cristalinas do ZnO: (a) Sal de rocha, (b) Blenda de zinco, (c) Wurtzita. Em preto – Zinco, em branco – Oxigênio.....15

Figura 2 – Morfologias do modelo hexagonal de wurtzitas de ZnO..... 16

Figura 3 – (a) Processo convencional de aquecimento; (b) processo de aquecimento via ação das micro-ondas.....18

Figura 4 – Diagramas de energia simplificado para materiais (a) condutores; (b) semicondutores; (c) isolantes.....20

Figura 5 – Mecanismo geral de fotocatálise heterogênea.....21

Figura 6 – Reator hidrotermal assistido por micro-ondas.....26

Figura 7 – (a) Corte vertical e representação do interior do equipamento de micro-ondas. (b) Representação do funcionamento da célula de teflon do micro-ondas. (c) Representação do efeito térmico e não térmico.....26

Figura 8 – Padrões de DRX do óxido de zinco preparado em diferentes meios reacionais.....32

Figura 9 – Espectro de infravermelho das amostras de ZnO.....33

Figura 10 – Espectros de UV-Vis das amostras de ZnO preparadas em diferentes meios.....35

Figura 11 – Imagens de MEV da amostra de ZnO sintetizada em meio aquoso, com ampliações: a) 2000x, b) 5000x, c) 10000x e d) 20000x.....37

Figura 12 – Imagens de MEV da amostra de ZnO sintetizada em água/etanol, com ampliações: a) 2000x, b) 5000x, c) 10000x e d) 20000x.....38

Figura 13 – Imagens de MEV da amostra de ZnO sintetizada em etanol, com ampliações: a) 2000x, b) 5000x, c) 10000x e d) 20000x.....39

Figura 14 – Imagens MET e EDX da amostra de ZnO sintetizada em água.....41

Figura 15 – Imagens MET e EDX da amostra de ZnO sintetizada em água/etanol.....42

Figura 16 – Imagens MET e EDX da amostra de ZnO sintetizada em etanol.....43

Figura 17 – Espectros de EPR de ZnO preparado em diferentes meios reacionais.....44

Figura 18 – Degradação do azul de metileno após fotocatálise sob radiação UV-C, utilizando as amostras de ZnO com diferentes morfologias, sintetizadas em diferentes meios reacionais.....46

Figura 19 – Percentagem de degradação do azul de metileno após fotocatálise usando as amostras nanoestruturada de ZnO (partículas do tipo flores) em diferentes concentrações e tipo de radiação.....47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Metodologias de síntese para obtenção de nanoestruturas de ZnO..17

Tabela 2 – Diferentes morfologias de ZnO obtidas por micro-ondas.....19

Tabela 3 – ZnO aplicado na fotodegradação de corantes orgânicos.....23

Tabela 4 – Lista de reagentes para síntese do ZnO.....25

Tabela 5 – Informações sobre o corante.....30

Tabela 6 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária de ZnO.....32

Tabela 7 – Valores de *band gap* calculados.....35

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 12
2. OBJETIVOS 14
2.1 OBJETIVO GERAL 14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 14
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 15
3.1 ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) 15
3.2 FOTOCATÁLISE 19
3.3 ZnO COMO FOTOCATALISADOR 22
4. METODOLOGIA 25
4.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO 25
4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 27
4.2.1 Difratometria de raios X (DRX) 27
4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV) 28
4.2.3 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) 28
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC) 28
4.2.5 Microscopia eletrônica de transição (MET) 28
4.2.6 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) 29
4.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS 29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 31
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ZnO 31
5.1.1 Difratometria de raios-X (DRX) 31
5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV) 33
5.1.3 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) 34
5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC) 36
5.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Espectroscopia De Energia Dispersiva De Raios-X (EDX) 40
5.1.6 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) 44
5.1.7 Fotocatálise 45
6. CONCLUSÃO 48
7. REFERÊNCIAS 49

1. INTRODUÇÃO

A revolução industrial e a modernização dos processos produtivos trouxeram consigo diversos impactos ambientais, desde a extração excessiva de recursos naturais até a demasiada geração de resíduos. Muitos destes resíduos acabam sendo dispostos de forma inadequada no meio ambiente, podendo levar a alterações nas suas características físicas e químicas. Neste cenário, o crescimento das indústrias têxteis trouxe uma problemática em relação à poluição de corpos hídricos, por meio do descarte inadequado de diferentes poluentes, principalmente os corantes orgânicos, utilizados em vários processos industriais (Honorio, 2018; Rajbongshi *et al.*, 2020; Kumar *et al.*, 2022).

A água é um recurso natural essencial para a vida e desempenha um papel fundamental em diversos aspectos da sociedade. A descarga de corantes em águas residuais provenientes de indústrias têxteis causa problemas de poluição em corpos hídricos devido a sua alta toxicidade e cor, podendo ser perceptível a sua presença mesmo em pequenas quantidades (Shabir *et al*., 2022). Dentre os principais corantes utilizados pelas indústrias têxteis, o azul de metileno, corante catiônico, tem sido empregado frequentemente na coloração de papéis, lãs e algodão (Moghazy, Mahmoud, 2023). Assim como outro tipo de corante, quando descartado inapropriadamente em rios e lagos, pode causar diversos problemas à saúde humana, como vômito, cianose, necrose tecidual e palpitações cardíacas (Salimi *et al*., 2023). Sendo assim, o descarte e tratamento para remoção/degradação desse corante deve ser realizado de forma eficiente, de modo que não afete a saúde pública.

Diferentes metodologias têm sido empregadas para a degradação completa de poluentes em água, como os corantes orgânicos. Dentre elas, a fotocatálise heterogênea tem se mostrado uma alternativa viável, na qual é possível utilizar apenas a luz visível como fonte renovável de energia para a ativação do catalisador. De modo geral, a fotocatálise consiste na ativação de uma espécie química sólida (catalisador, que neste caso é um semicondutor) pela absorção de luz com energia igual ou superior ao seu *band gap*, de forma a promover a formação de espécies reativas que atuam no processo de

fotodegradação de um determinado substrato (Honorio, 2018; Rajbongshi *et al.*, 2020; Macedo *et al.*, 2022).

Levando em consideração a utilização de óxidos semicondutores simples na fotocatálise, o óxido de zinco (ZnO) merece destaque. Este óxido é classificado como semicondutor do tipo n, com energia de *band gap* de 3.24 eV, podendo ser sintetizado através de diversas metodologias e sendo bastante promissor em diferentes aplicações, incluindo a fotocatálise (Davis *et al.*, 2019; Peña-Garcia *et al.*, 2021).

Existem alguns fatores que podem influenciar nas propriedades de um fotocatalisador, os principais destes envolvem tamanho e morfologia das partículas, que estão diretamente relacionadas à área superficial do material, além da cristalinidade e a presença de defeitos eletrônicos na rede cristalina, que podem influenciar nas características eletrônicas como o *band gap* do material (Mishra, 2023; Nascimento *et al.,* 2022). Estes fatores podem ser modificados de acordo com o método e as condições de síntese empregados para obtenção do material final.

O óxido de zinco pode apresentar diferentes morfologias, se mostrando um material bastante versátil, a escolha da metodologia de síntese pode modificar essas características e propriedades. (Al-rasheedi, et *al.*, 2023). Dessa maneira, a escolha da morfologia das partículas pode ser feita de acordo com a aplicação desejada, selecionando aquela que apresentar características mais adequadas ao fim proposto.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar ZnO em diferentes meios reacionais (meio aquoso, etanólico e uma mistura 50:50 água e etanol) através do método solvotérmico assistido por micro-ondas de modo a obter partículas com diferentes morfologias, e avaliar a eficiência fotocatalítica na descoloração de soluções aquosas do corante Azul de Metileno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência do meio reacional na formação de nanoestruturas de ZnO com diferentes morfologias pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas;
- Otimizar as condições de síntese para melhor aplicação em fotocatálise;
- Caracterizar as nanoestruturas de ZnO por métodos físicos, como: difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) com mapeamento elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia no infravermelho (IV) e espectroscopia de UV-Vis;
- Além da influência da morfologia das partículas, objetiva-se também avaliar parâmetros como massa do catalisador e fonte de irradiação no processo fotocatalítico de degradação do corante Azul de Metileno.

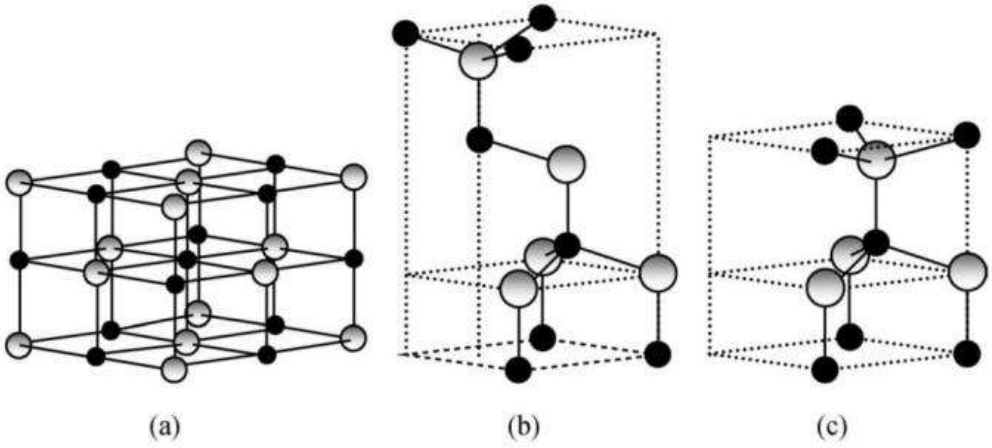
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um material com diversas aplicabilidades, e seu emprego na indústria e pesquisa tem crescido consideravelmente nos últimos anos devido a sua boa estabilidade química, física, baixo custo e fácil preparação (Suryani *et al.*,2023; Wojnarowicz, Chudoba, Lojkowski, 2020). Dentre suas propriedades, algumas merecem destaque, tais como: atividade óptica, piroelétrica, piezoelétrica, antimicrobiana e semicondutora. O ZnO é base para diversas aplicações, como sensores, geradores e armazenadores de energia, dispositivos nano-ópticos e nanoeletrônicos, produtos cosméticos e catalisadores (Arya *et al.,* 2021; Kalpana, Devi Rajeswari, 2018;).

Algumas estruturas binárias como o óxido de zinco podem apresentar diferentes tipos de estruturas cristalinas. No ZnO, esses sistemas primários são três, sendo eles: blenda de zinco (*F-43m*), sal de rocha cúbica (*Fm-3m*) ou hexagonal do tipo wurtzita (*P63/mc*), conforme ilustrado na Figura 1 (Curcio, 2016; Torres, 2020). Apesar de apresentar mais de um sistema de organização, a wurtzita é a estrutura cristalina que possui maior estabilidade termodinâmica.

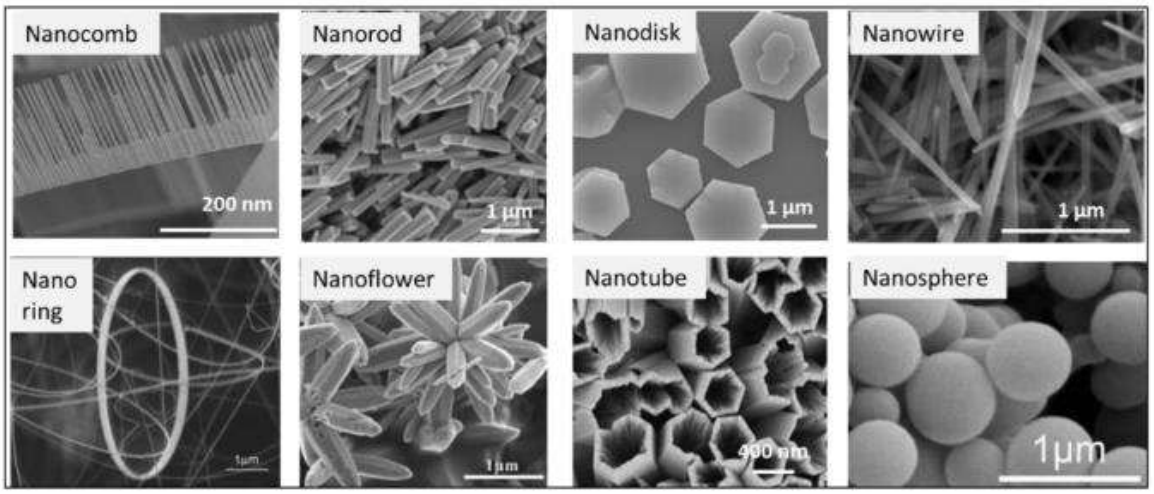
Figura 1 – Estruturas cristalinas do ZnO: (a) Sal de rocha, (b) Blenda de zinco, (c) Wurtzita. Em preto – Zinco, em branco – Oxigênio.



Fonte: Wojnarowicz, Chudoba, Lojkowski, 2020.

Além de diferentes estruturas cristalinas, o ZnO pode apresentar diversas morfologias a depender de alguns fatores, como a metodologia utilizada em sua síntese, o meio reacional e o pH. Na Figura 2, é possível observar algumas de suas possíveis nanoestruturas, sendo as mais conhecidas: Nanotubos, nanoflores, nanofios, nanoesferas e nanodiscos (Le *et al*., 2022).

Figura 2 – Morfologias do modelo hexagonal de wurtzitas de ZnO



Fonte: Le *et al.,* 2022.

Devido a sua fácil obtenção, diversas metodologias de síntese para o crescimento de nanoestruturas de ZnO podem ser adotadas, como o método sol-gel (Arya *et al.,* 2021), deposição de camada atômica (Naeem *et al.,*2020), decomposição eletroquímica (Henni *et al.,* 2019), co-precipitação (Kotresh, Patil, Inamdar, 2021), deposição de laser pulsado (Mostafa, Menazea, 2020) e técnicas assistidas por micro-ondas (Wojnarowicz, Chudoba, Lojkowski, 2020). As metodologias descritas acima podem levar à formação de nanoestruturas distintas, como mostrado resumidamente na Tabela 1.

Tabela 1 – Metodologias de síntese para obtenção de nanoestruturas de ZnO

Método de síntese	Morfologia das partículas	Referência
Sol-gel	Placas, discos e triângulos	Arya *et al.,* 2021
Deposição de camada atômica	Nanomembranas	Naeem *et al.,*2020
Deposição eletroquímica	Bastões e flores	Henni *et al.,* 2019
Co-precipitação	Aglomeração de partículas	Kotresh, Patil, Inamdar, 2021
Deposição de laser pulsado	Filme com partículas semi-esféricas	Mostafa, Menazea, 2020
Técnicas assistidas por micro-ondas	Nanobastões	Salah *et al.,* 2019

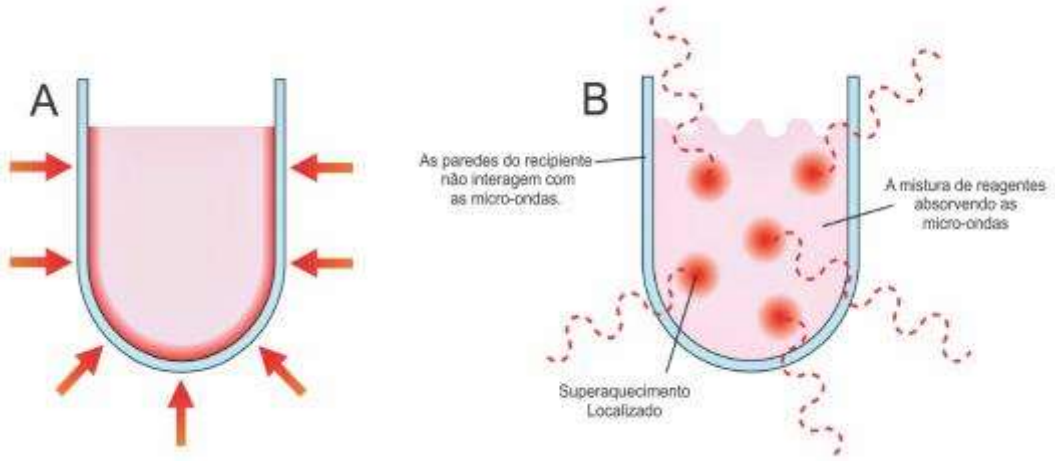
A utilização de diferentes metodologias de síntese, dentre estas, o uso do método hidrotérmico, tem sido alvo de diferentes pesquisas. O processo hidrotérmico convencional envolve as reações que ocorrem em um ambiente confinado sob condições em que a temperatura e a pressão são superiores às condições ambientais padrão (Feng, Li, 2017). No método hidrotérmico convencional, o material final é geralmente obtido após um longo período de reação. Assim, diferentes combinações de reações hidrotérmicas com outras tecnologias, como a hidrotérmica assistida por micro-ondas, surgiram como alternativas para reduzir o tempo e temperatura necessários para o processamento de materiais (Yang, Park, 2019).

A utilização das micro-ondas como metodologia de síntese começou a ser empregada na década de 80, sendo comum seu uso até os dias atuais como metodologia ativa para a síntese de óxidos metálicos (Wojnarowicz, Chudoba Lojkowski, 2020). Além de não poluente, as técnicas assistidas por micro-ondas possuem algumas vantagens quando comparadas a outros métodos convencionais, como uma maior velocidade de reação e melhor controle das condições de síntese, além de garantir um bom rendimento na formação de

nanomateriais, com alto controle da morfologia e tamanho das partículas (Ahammed, 2020; Oliveira, 2009).

É importante destacar que o método hidrotermal assistido por aquecimento em micro-ondas tem se mostrado bastante eficiente na obtenção de materiais com partículas nanométricas uniformemente dispersas, cujas características texturais e morfológicas são extremamente relevantes para o melhoramento de suas propriedades, as quais incluem a propriedade fotocatalítica. O aquecimento por micro-ondas tem como finalidade elevar a atividade básica superficial, devido à influência do direcionamento de fluxo de calor sobre as propriedades físico-químicas dos compostos sintetizados (Duarte, 2014). A Figura 3 ilustra, de modo comparativo, o direcionamento do fluxo de calor nos processos de aquecimento convencional e de micro-ondas.

Figura 3 - (a) Processo convencional de aquecimento; (b) processo de aquecimento via ação das micro-ondas.



Fonte: Duarte, 2014.

Utilizando o processo de aquecimento via micro-ondas, o tempo e a temperatura de reação são reduzidos quando comparados ao método de aquecimento convencional. Na Tabela 2 pode-se observar que a variação desses parâmetros (tempo e temperatura), assim como o meio reacional, sal precursor de zinco e a utilização de direcionadores do crescimento de partículas podem influenciar diretamente na morfologia das partículas.

Tabela 2 – Diferentes morfologias de ZnO obtidas por micro-ondas

Reagentes	Meio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Morfologia	Referência
$Zn(CH_3CO_2)_2$ + NaOH	Etanólico	140	45	Nanobastões	Ocakoglu et al., 2015
$Zn(CH_3CO_2)_2$ + NaOH + CTAB	Aquoso	130	30, 60, 120 e 180	Flores e Nanofios	Moura et al., 2010
$Zn(CH_3CO_2)_2$ + KOH + CTAB	Aquoso	120	8	Nanobastões	Ortega et al., 2021
$Zn(CH_3CO_2)_2$ + NaOH	Aquoso	100	60	Nanoplacas e Nanoflores	Byzynski et al., 2018
$Zn(CH_3CO_2)_2$ + NaOH	Aquoso e Aquoso/Etanólico (50/50 v/v)	140 e 100	45 e 60	Nanofios e Placas arredondadas	Byzynski et al., 2018
$Zn(NO_3)_2$ +Ureia	Aquoso	140	5	Nanoplacas	Ferreira et al., 2021

3.2 FOTOCATÁLISE

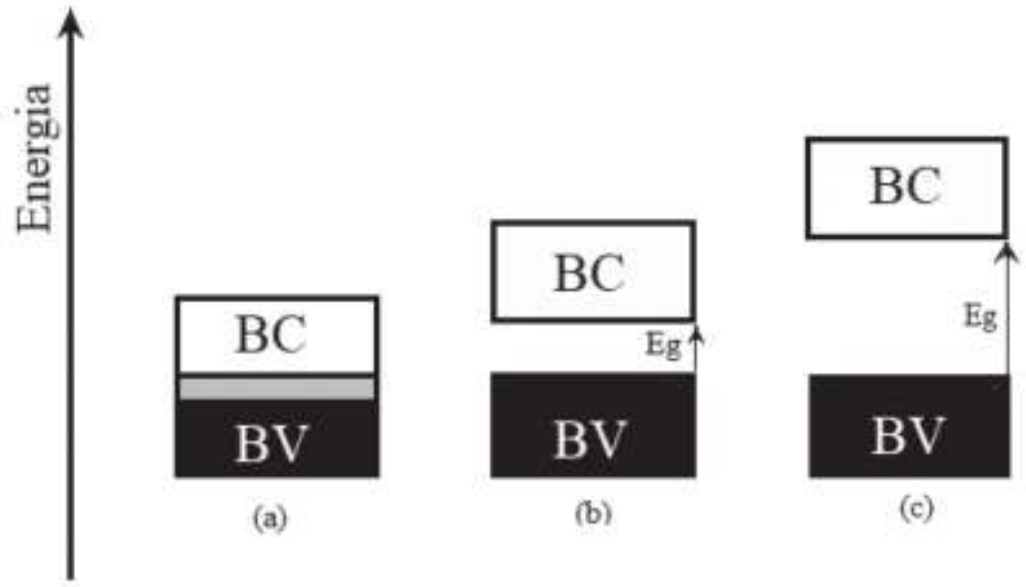
A fotocatálise, um tipo de processo oxidativo avançado (POA), consiste em uma técnica que utiliza um semicondutor como catalisador para promover reações redox. Óxidos metálicos semicondutores têm atraído atenção devido às suas características físico-químicas interessantes, destacando-se por sua eficiência fotocatalítica para a degradação de compostos orgânicos (Du, Lian, Zhang 2021; Nascimento *et al.,2022)*.

Os semicondutores possuem estrutura eletrônica característica, que pode ser descrita por bandas de energia. Estas bandas são compreendidas por uma extensão da teoria do orbital molecular (TOM), que diz que a combinação linear de orbitais atômicos dá origem a orbitais moleculares de energia distintas, sendo estes ligantes, antiligantes e não ligantes. Como em um sólido tem-se inúmeros átomos, ocorre uma superposição de orbitais adjacentes para a formação de ligações. Assim, quando os átomos se aproximam para a formação do sólido, orbitais moleculares são formados e dão origem a um conjunto de orbitais não degenerados, de energias próximas, constituindo uma banda. As bandas de energias formadas, ou seja, orbitais ligantes e antiligantes, são separados por

uma diferença de energia ou formação de níveis proibidos entre as bandas, gerando uma região conhecida como *band gap* (*Eg*) (BUENO, *et al.,* 2019).

O *band gap (Eg)* é entendido como a diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), influenciando diretamente na propriedade condutiva dos materiais. Para materiais condutores não há diferença de energia entre as bandas, facilitando a transição de elétrons entre elas. Nos semicondutores e isolantes há uma distância entre a BV e BC, sendo estes materiais diferenciados apenas pela largura do *Eg*, conforme ilustrado na Figura 4. Sendo assim, materiais semicondutores são aqueles que possuem baixa energia de *band gap*, quantificada entre 0 e 4 eV. (Bueno, *et al.,* 2019; Santos, 2023).

Figura 4 – Diagramas de energia simplificado para materiais (a) condutores; (b) semicondutores; (c) isolantes.



Fonte: Santos, 2023.

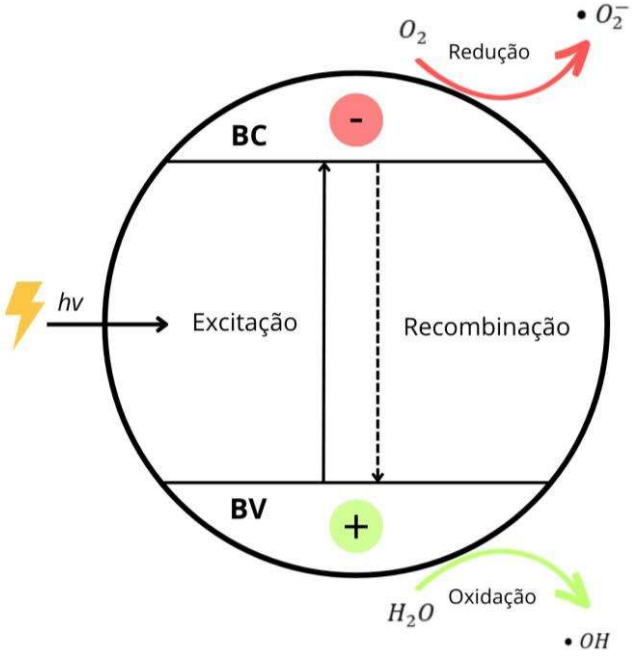
Dentre os diferentes semicondutores, o ZnO, possui um amplo intervalo de band gap aproximado entre 3,0-3,7 eV, e apresenta um alto potencial fotocatalítico (Dey, B *et al.*, 2023; Mishra, J., 2023).

De um modo geral, a reação fotocatalítica se inicia quando a luz irradiada nas partículas excita os elétrons, sendo necessário que a quantidade de energia recebida seja maior que o seu *band gap*. Ao ser irradiado, os elétrons (e^-) são

promovidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando buracos (h^+) na BV (Eq. 1), como ilustrado na Figura 5, que mostra o mecanismo geral de uma reação fotocatalítica.

Os pares de elétron-buraco (e^-/h^+) são as espécies químicas que iniciam os processos de oxidação e redução na superfície do semicondutor. Esses pares e^-/h^+ também podem sofrer recombinação eletrônica, não favorecendo o processo redox e se dissipando na forma de fótons (Eq. 2) (Le *et al*., 2022, Nascimento *et al.,2022*). Parte dos elétrons da BC se dispersam na superfície do material e conseguem reagir com o oxigênio dissolvido no meio reacional, formando radicais livres, os superóxidos ($^{\bullet}O_2^-$) (Eq. 3). Os ânions superóxidos atuam como receptores de elétrons, se estendendo na recombinação de pares elétron-buraco. Assim como os e^- da BC, o h^+ da BV também pode migrar para a superfície do material, e ao reagir com moléculas de água ou com hidroxilas, pode resultar na formação de radicais livres, os radicais hidroxilas ($^{\bullet}OH$) (Eq. 4 e 5) altamente oxidativas (Le *et al*., 2022).

Figura 5 – Mecanismo geral de fotocatálise heterogênea



Fonte: Adaptada Nascimento *et al.,* 2022.

$$ZnO + h\nu \rightarrow ZnO + e^{-}(BC) + h^{+}(BV) \quad \textbf{(1)}$$

$$e^{-}(BC) + h^{+}(BV) \rightarrow f\acute{o}tons \quad \textbf{(2)}$$

$$e^{-}(BC) + O_2 \rightarrow \bullet O_2^{-} \quad \textbf{(3)}$$

$$h^{+}(BV) + OH^{-} \rightarrow \bullet OH \quad \textbf{(4)}$$

$$h^{+}(BV) + H_2O \rightarrow \bullet OH + H^{+} \quad \textbf{(5)}$$

Dessa forma, os pares elétron-buraco (e^{-}/h^{+}) formados em todo o processo fotocatalítico são capazes de iniciar reações de oxidação e redução através da formação de radicais livres na superfície do catalisador, favorecendo a degradação de diferentes poluentes orgânicos como os corantes.

3.3 ZnO COMO FOTOCATALISADOR

O ZnO possui diversas aplicações devido ao seu potencial fotocatalítico, desde a sua utilização na forma pura quanto dopada com diferentes cátions, impregnados em outros materiais, como na forma de filmes finos, etc. Na Tabela 3, é possível verificar diversos métodos que empregam materiais a base de ZnO como fotocatalisador para promover a degradação de corantes orgânicos.

Além da utilização do ZnO para a fotodegradação do corante azul de metileno, este óxido pode ser empregado como fotocatalisador na degradação de outros corantes orgânicos, como a rodamina B, vermelho do congo, alaranjado de metila, entre outros (Hitkari *et al.*, 2022; Arshad *et al., 2023*).

Tabela 3 – ZnO aplicado na fotodegradação de corantes orgânicos

Corante	Radiação	Morfologia	Tempo (min)	Conc. Cat.	Deg. (%)	Ref.
Azul de Metileno (10 ppm)	UV	Tipo Folhas	90	4 mg/mL	55%	Almehizia et al., 2022
Azul de Metileno (5ppm)	UV	Bastões Cúbicos	60	0,1 mg/mL	95%	Rafaie et al., 2021
Rodamina B (2,5 ppm)	UV	**Flores**, Placas e Fios	120	0,1 mg/mL	98%	Byzynski et al., 2018
Rodamina B (2,5 ppm)	Visível	**Flores**, Placas e Fios	120	0,1 mg/mL	52%	Byzynski et al., 2018
Rodamina B (4 ppm)	UV	Nanoplacas	60	0,5 mg/mL	99%	Ferreira, et al., 2021

Dentre a grande variedade de trabalhos que empregam o ZnO como fotocatalisador, com destaque para os recentes estudos listados na Tabela 3, dois trabalhos envolvendo a fotodegradação do azul de metileno podem ser discutidos. Por exemplo, o de Almehizia *et al.* (2022) em que os autores aplicaram o ZnO na degradação do corante azul de metileno em uma concentração de 10 ppm. Eles sintetizaram ZnO com morfologias do tipo folhas através da síntese por combustão, diferenciada pela utilização da L-arginina, L-vanilina e L-alanina como combustíveis orgânicos. Os autores observaram uma eficiência de 55%, 42% e 31% de degradação de azul de metileno após 90 min de exposição à radiação UV, utilizando 4 mg de ZnO obtido via emprego de L-arginina, L-vanilina e L-alanina, respectivamente. Além disso, os autores investigaram a influência da adição do H_2O_2 na fotodegradação do azul de metileno, e observaram 100% de degradação do corante em 70 min na presença

do ZnO sintetizado com a L-arginina. No entanto, os autores não explicam a real influência dos combustíveis nas características físico-químicas do ZnO.

Por outro lado, ao empregar o ZnO na fotodegradação do corante Rodamina B, Byzynski e colaboradores (2018) testaram o material sintetizado pelo método hidrotermal assisitido micro-ondas, que levou à formação de partículas com morfologias do tipo flores, placas e fios. Foi alcançada uma eficiência de degradação de 98%, 89% e 78%, respectivamente, quando utilizada a concentração de 0,1 mg mL^{-1} de ZnO sob irradiação UVC. Porém, quando as amostras foram testadas utilizando a radiação visível e a mesma concentração de corante e catalisador, foram obtidos 52%, 43% e 30% de eficiência fotocatalítica. Segundo os autores, as amostras com morfologia do tipo flores e tipo placas mostraram melhores resultados devido à presença de vacâncias de oxigênio promovidas durante o crescimento de cristais. Estes defeitos eletrônicos foram confirmados através de espectroscopia de fotoluminescência.

4. METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO

Para a síntese de nanopartículas de ZnO foi adotado o método solvotérmico assistido por aquecimento em micro-ondas, adaptando a metodologia de Oliveira (2009). Os reagentes utilizados na síntese estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Lista de reagentes para síntese do ZnO

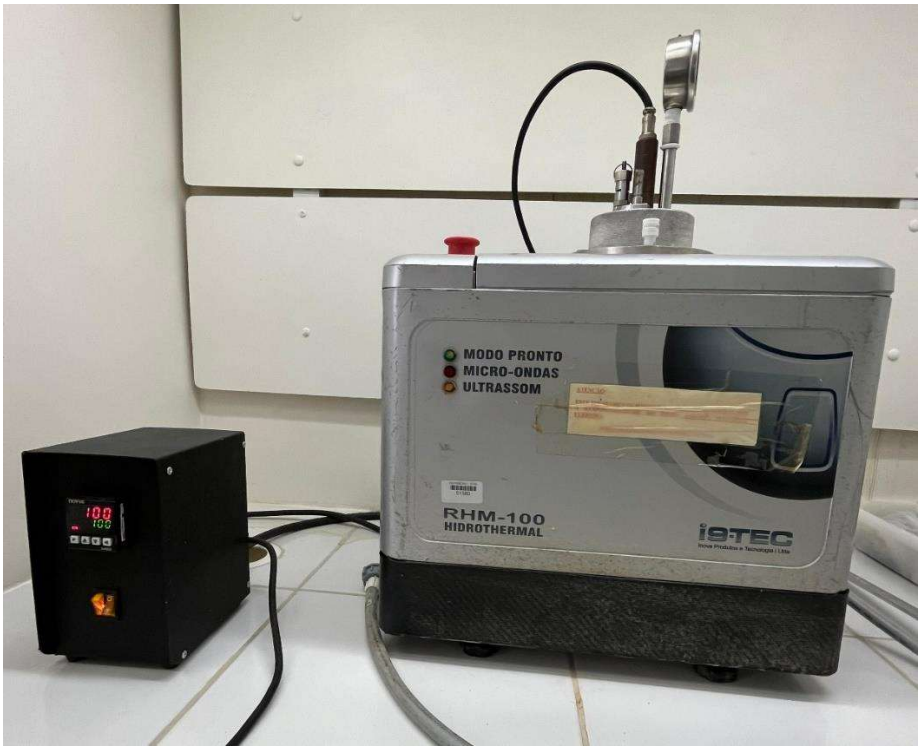
Reagente	Fórmula Química	Fornecedor	Pureza (%)
Acetato de zinco dihitratado	$C_4H_6O_4Zn{\cdot}2H_2O$	Sigma Aldrich	P. A
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Neon	P. A
Etanol	CH_3CH_2OH	Synth	P. A

A síntese do ZnO consiste na dissolução de uma quantidade estequiométrica de acetato de zinco ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$, Sigma Aldrich) em diferentes tipos de solventes, à temperatura ambiente e sob constante agitação, de modo a obter 500 mg de ZnO ao final da reação. Após completa dissolução e agitação durante 60 min, hidróxido de amônio (NH_4OH, Neon) é adicionado à solução para o controle do pH do meio reacional. Em seguida, a mistura é adicionada a um copo de teflon no reator hidrotermal e posteriormente levada ao micro-ondas para aquecimento a 100 ºC durante 60 min. Foram utilizados água, etanol (EtOH) e uma mistura de água deionizada e etanol (H_2O/EtOH) na proporção de 50:50 como solventes para a síntese do ZnO.

As sínteses foram realizadas no reator hidrotermal, que possui controle de temperatura e pressão, acoplado a um sistema de micro-ondas IS-TEC, modelo RMW-100 e potência de 1100 W, como mostrado na Figura 6.

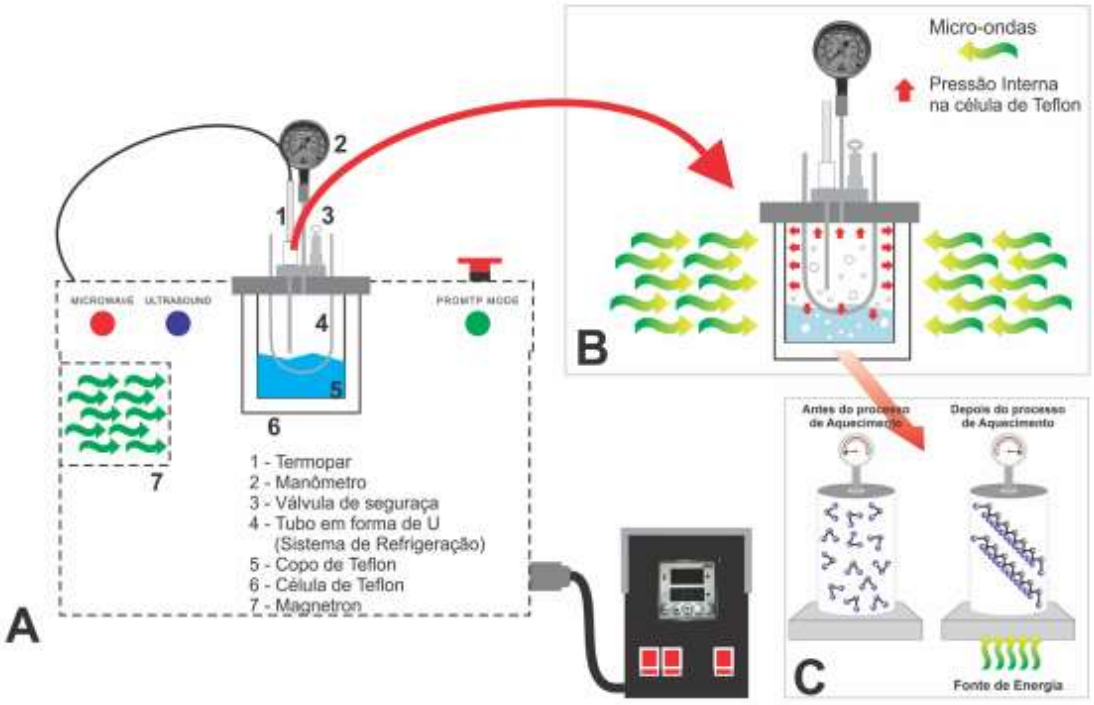
O funcionamento do reator de aquecimento por micro-ondas pode ser melhor ilustrado na Figura 7, que mostra detalhadamente a interação das micro-ondas com o meio reacional para posterior formação das partículas de ZnO.

Figura 6 – Reator hidrotermal assistido por micro-ondas.



Fonte: Próprio autor.

Figura 7 – (a) Corte vertical e representação do interior do equipamento de micro-ondas. (b) Representação do funcionamento da célula de teflon do micro-ondas. (c) Representação do efeito térmico e não térmico.



Fonte: Duarte, 2014.

Após aquecimento da solução no tempo pré-estabelecido, um precipitado branco é obtido, sendo lavado com água deionizada até atingir pH 7 e, finalmente, seco em estufa a 70ºC durante 24 h. O material obtido foi caracterizado e aplicado no teste fotocatalítico do corante azul de metileno.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por uma série de técnicas analíticas, tais como difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-visível no estado sólido (UV-Vis), análises de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC), análises de microscopia eletrônica de transição (MET) com mapeamento elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

As caracterizações de DRX e espectroscopias de IV e UV-Vis foram realizadas nas dependências do NPE-LACOM na Universidade Federal da Paraíba. As análises de MEV-EC foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica de Varredura (CMEBA), nas dependências do ScanMAT da Université de Rennes na França, enquanto as análises de MET/EDX e EPR foram feitas no National Institute of Material Physics em Magurele, Romênia.

4.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

As caracterizações de DRX foram realizadas em um difratômetro modelo Lab X/XDR-60000, da marca SHIMADZU, utilizando a radiação Kα de cobre com fonte monocromática de comprimento de onda de 1.54056 Å, operando numa potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Foram realizadas varreduras no intervalo 2º entre 10 e 80°, com um passo de 0,02 e velocidade de 2° min^{-1}. Os difratogramas obtidos pelos ensaios de DRX foram comparados com os padrões cristalográficos com base nas cartas ICDD.

4.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As caracterizações de infravermelho foram realizadas em um equipamento IR PRESTIGE-21 da marca SHIMADZU, e foram analisadas pelo método de pastilha de KBr. Manteve-se a mesma proporção KBr:Amostra (100 mg:1 mg) para melhor comparação entre as intensidades das bandas, e a varredura foi realizada no intervalo de 2000-400 cm^{-1}. A finalidade desta técnica de espectroscopia vibracional é fornecer dados relevantes para a identificação das unidades estruturais, a partir dos modos vibracionais das ligações químicas presentes na amostra, além da identificação de fases secundárias.

4.2.3 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

As caracterizações de UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro UV-2550 da SHIMADZU, no modo de reflectância difusa, utilizando o modo ISR, que consiste em um acessório de integração esférica. As amostras foram analisadas no modo contínuo variando o comprimento de onda de 190 a 900 nm.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC)

As caracterizações de MEV-EC foram realizadas utilizando um microscópio de emissão eletrônica de modelo JSM 7100-FSEM da JEOL, operado em baixa tensão, normalmente 10 kV, para limitar os efeitos de carga.

4.2.5 Microscopia eletrônica de transição (MET)

As caracterizações de MET foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura-transmissão de alta resolução S-TEM Hitachi HD2700

da HITACHI, com emissão de campo frio, operando a 200kV acoplado a detector duplo EDX.

4.2.6 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foi realizada para avaliar a presença de espécies paramagnéticas como os defeitos eletrônicos (vacâncias catiônicas e aniônicas). Estas caracterizações foram feitas utilizando um espectrômetro X-SHQ 4119HS-W1 da marca BRUKER operando na banda X em 9.88 GHz.

4.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS

Os testes fotocatalíticos foram realizados em dois reatores confeccionado em madeira, com as dimensões 50 cm x 50 cm x 50 cm (largura x altura x comprimento), revestido internamente com folhas de alumínio. Os reatores são equipados com *coolers* de refrigeração para a circulação de ar, o primeiro reator possui 3 lâmpadas de radiação para o ultravioleta-C (UV-C), com comprimento de onda (λ) igual a 254 nm, e potência de 9 W cada, da marca OSRAM e modelo Puritec HNS S 9 W e o outro utiliza radiação visível possui lâmpada de xenônio PS300-12 da marca EXCELITAS, com potência de 300W operada com a corrente mínima de 4,61 A.

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados com o corante azul de metileno, sendo utilizadas 100 mL de uma solução do corante preparada em uma concentração de 10 mg L^{-1} e pH 6. A Tabela 5 apresenta informações acerca do corante estudado.

Tabela 5 – Informações sobre o corante

Características	Dados
Nome	Azul de Metileno
Fórmula molecular	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Peso molecular (g/mol)	319,9
pKa	3,14
Solubilidade em água a 25°C (mg/L)	43,600

Fonte: PubChem (2023)

Os testes foram realizados no reator UV-C, utilizando quantidades mássicas de 50 e 100 mg do catalisador de ZnO, sendo disperso na solução de azul de metileno e mantido exposto à radiação UV-C durante 240 e 300 min. Com o auxílio de uma seringa, foram recolhidas alíquotas de 5 mL a cada 30 min, até completar o tempo total da reação.

Para o reator visível, foi utilizada apenas uma quantidade mássica de 100 mg do catalizador de ZnO, sendo disperso na solução de azul de metileno e mantido exposto a radiação de luz visível durante 300 min. Foram recolhidas alíquotas de 5 mL a cada 30 minutos até completar o tempo de reação.

As amostras foram centrifugadas a 7500 rpm por 15 min e analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis, utilizando o modo de absorbância e realizando a varredura na região de 190 a 900 nm. A banda de intensidade principal do azul de metileno em 664 nm foi monitorada com o tempo, de modo a avaliar a eficiência fotocatalítica das amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ZnO

5.1.1 Difratometria de raios-X (DRX)

A fim de obter informações detalhadas sobre a estrutura cristalina das amostras de ZnO, foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX). E a partir dos padrões de DRX é possível determinar os parâmetros de rede e volume da célula unitária.

Os padrões de DRX das amostras de ZnO sintetizadas em diferentes meios reacionais estão apresentados na Figura 8, sendo possível observar a formação de ZnO monofásico. Os picos foram indexados de acordo com a carta cristalográfica ICDD 89-7102 (estrutura hexagonal, grupo espacial *P63/mc*). Todos os difratogramas mostram a presença dos planos cristalográficos: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) e (202), característicos do ZnO.

Através dos dados de difração de raios-X, foi possível validar a síntese do óxido de zinco (ZnO) monofásico pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas, independente do meio reacional, apresentando padrões de DRX bastante semelhantes. Contudo, uma variação na orientação dos planos cristalográficos, principalmente os planos (100) e (101), foi observada de acordo com o meio reacional, o que sugere uma forte influência do solvente na obtenção das nanopartículas de ZnO. Os parâmetros de rede e volume da célula unitária da estrutura hexagonal das amostras de ZnO também foram determinados, como listadas na Tabela 6.

Figura 8 – Padrões de DRX do óxido de zinco preparado em diferentes meios reacionais.

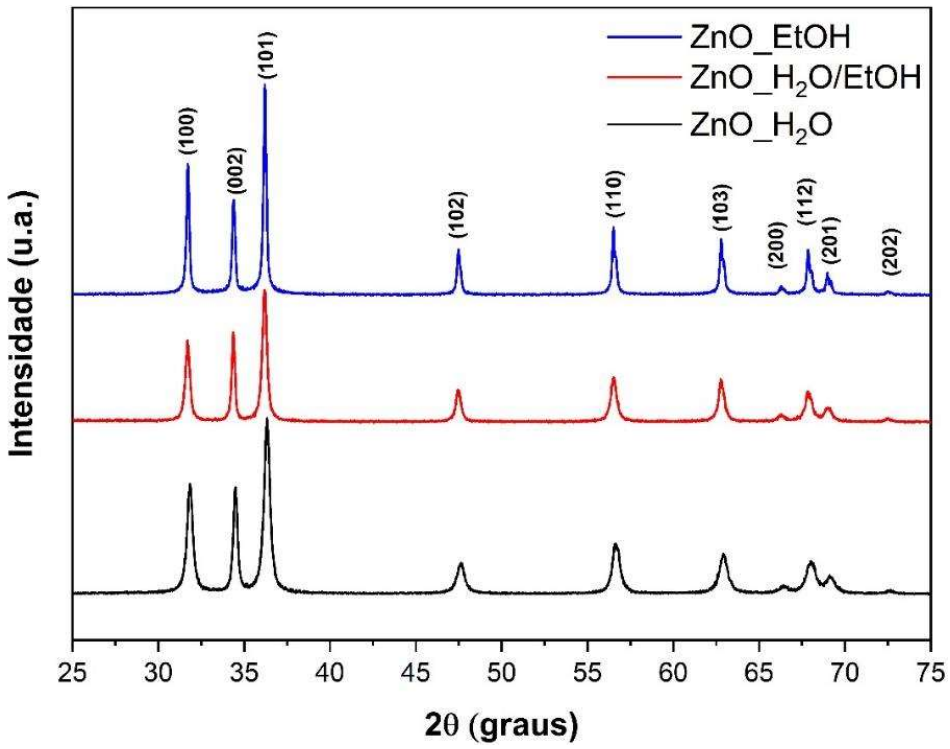


Tabela 6 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária de ZnO

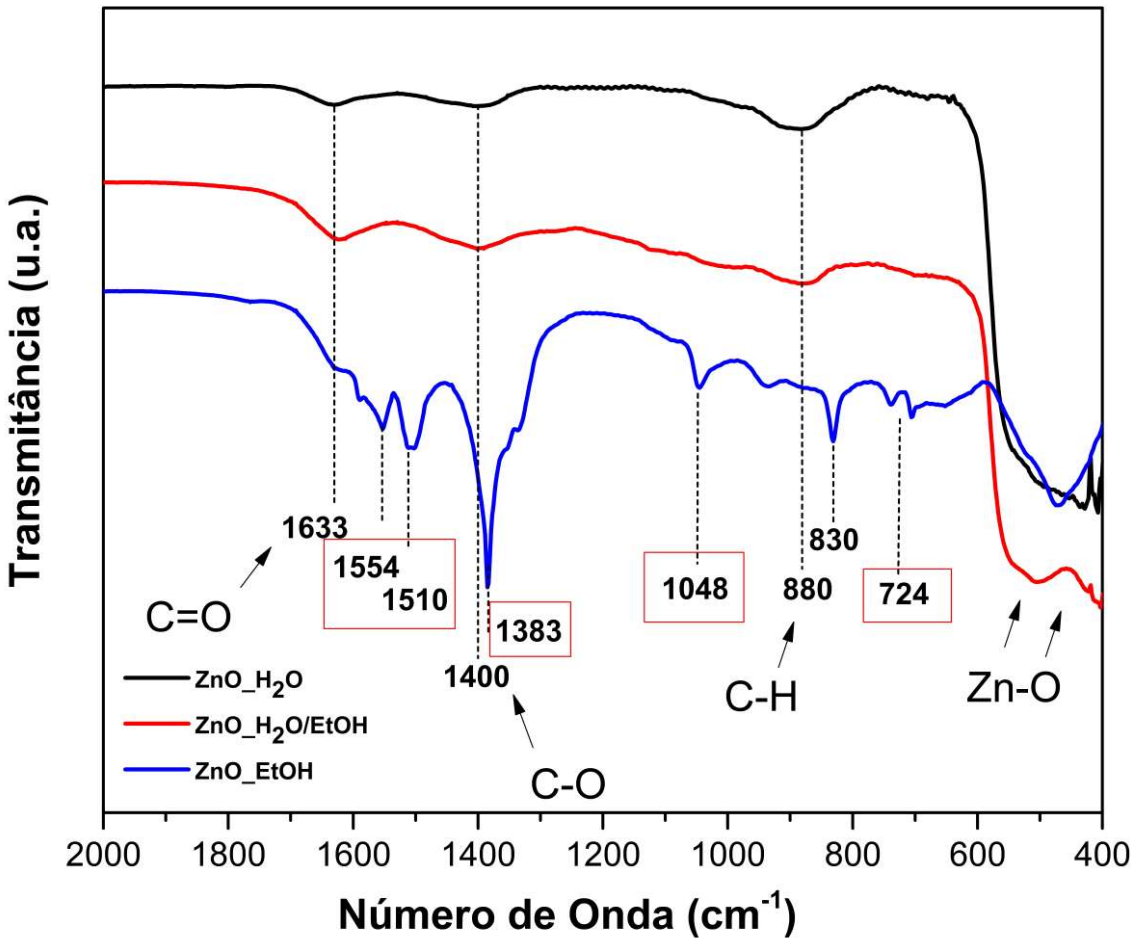
Sistema	Parâmetros de rede (Å)		Volume da célula unitária (Å^3)
	a = b	c	
ZnO_H$_2$O	3,26	5,24	48,3
ZnO_H$_2$O/EtOH	3,25	5,21	47,9
ZnO_EtOH	3,25	5,20	47,5

De acordo com os parâmetros estruturais mostrados na Tabela 6, foi possível observar uma maior variação no parâmetro *c* e volume da célula unitária, indicando uma tendência à compressão da estrutura hexagonal com a presença de etanol no meio reacional.

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

As análises de espectroscopia de infravermelho foram realizadas a fim de verificar a presença dos modos vibracionais característicos da estrutura de ZnO. Na Figura 9, é possível verificar os espectros de IV para as amostras sintetizadas em diferentes meios reacionais: água, água/etanol e etanol.

Figura 9 – Espectro de infravermelho das amostras de ZnO



Ao analisar a região compreendida entre 2000-400 cm^{-1} do espectro de ZnO obtido em meio aquoso, pode-se notar bandas características de vibrações Zn-O abaixo de 600 cm^{-1}, atribuídas ao óxido de zinco, indicando uma certa organização estrutural a curto alcance em todas as amostras, sendo a amostra de ZnO_H_2O com maior organização a curto alcance devido a maior definição

das bandas nesta região. É possível observar em 1633 e 1400 cm $^{-1}$ vibrações referentes as ligações C=O e C-O, proveniente do grupo acetato, sendo que a banda em 1633 cm^{-1}, também pode ser referente à presença de água adsorvida na superfície. Em 880 e 830 cm^{-1} a banda pode estar atribuída a vibração C-H (Souza *et al., 2019*).

Ao analisar os espectros de IV das amostras de ZnO sintetizadas em água/etanol e etanol, é possível notar que bandas em 1633, 1400, 881 e 500 cm^{-1} se repetem nos dois espectros, porém para o ZnO sintetizado em etanol (ZnO_EtOH), novas bandas em 1554, 1510, 1383, 1048 e 724 cm^{-1} foram observadas, provavelmente devido à baixa solubilização do acetato em etanol, sendo assim, essas bandas são referentes a vibrações provenientes do acetato e a grupos carboxilatos ($RCOO^-$) ancorados na superfície do ZnO que não foi completamente eliminado no processo de lavagem/secagem. De acordo com a literatura, as bandas em 1554 e 1510 cm^{-1} são referentes as vibrações CH_3COO^-, em 1383 são vibrações COO^- e em 1048 cm^{-1} é característica de estiramento C-O, e as bandas 724 cm^{-1} podem ser atribuídas ao grupo C-H do acetato na superfície do ZnO (Xiong *et al.*, 2006; Brito *et al.*, 2021; Nakamoto, 2009).

5.1.3 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

De acordo com a literatura, a técnica de UV-Vis possibilita adquirir informações sobre possíveis transições eletrônicas envolvendo átomos e defeitos eletrônicos presentes na rede cristalina, além da possibilidade de estimar a energia de *band gap*, relacionada às transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução (Honorio, 2018).

As energias de *band gap* foram estimadas pelo método de cálculo de Tauc (1966), baseado na aproximação de energia de *Eg* através da transformação da reflectância difusa. Os espectros de UV-vis são ilustrados na Figura 10, e na Tabela 7 estão listados os valores de *band gap* das amostras correspondentes.

Figura 10 – Espectros de UV-Vis das amostras de ZnO preparadas em diferentes meios

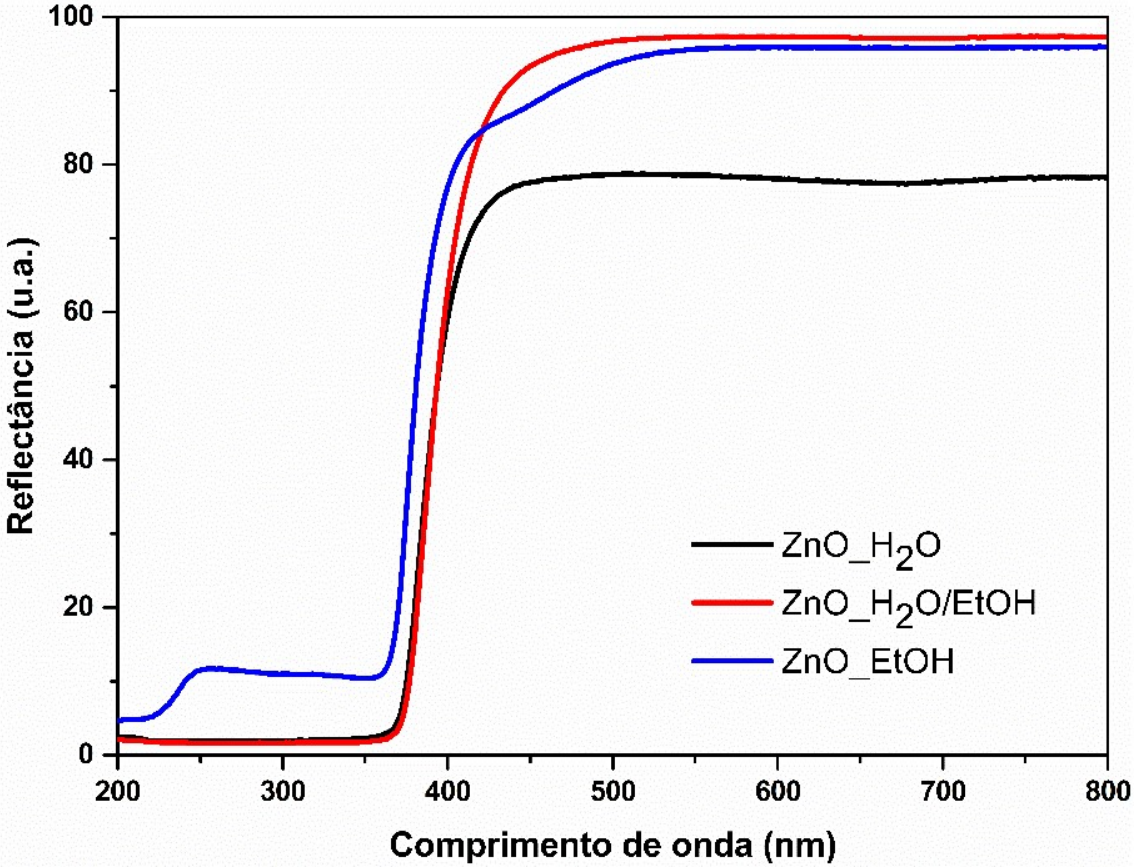


Tabela 7 - Valores de *band gap* calculados

Amostra	*Band gap* (eV)
ZnO_H_2O	3,30
ZnO_H_2O_EtOH	3,30
ZnO_EtOH	3,33 e 5,6

Os valores de *band gap* obtidos para as amostras de ZnO sintetizadas estão em concordância com os valores apresentados na literatura, que variam entre 3,10 e 3,37 eV (DAVIS *et al*., 2019). Com a modificação do solvente na síntese, a amostra preparada em meio etanólico apresentou um duplo *band gap*, como apresentado na Figura 10, com valores de 3,33 eV e 5,6 eV, possivelmente

devido à presença de matéria orgânica (derivada do acetato) aprisionada na superfície, como observado nos espectros de IV. A amostra sintetizada com a mistura na proporção 50:50 dos solventes água e etanol apresentou *band gap* de 3,30 eV.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-EC)

A fim de observar formação das nanopartículas e verificar o tipo de morfologia formada, decorrente da variação meio reacional, foram realizadas caracterizações de MEV-EC das amostras de ZnO sintetizadas.

De acordo com as imagens de MEV-EC nas Figura 11 a 13, é possível observar que a variação do meio reacional altera significativamente a morfologia e tamanho das partículas de ZnO, possivelmente devido à formação de diferentes sítios de nucleação para crescimento das partículas.

Em meio aquoso (Figura 11), as partículas de ZnO apresentaram uma morfologia bem definida e organizada, que se assemelha a um tipo de flor, cujas partículas estão no formato de pétalas. Para as amostras de ZnO sintetizadas no meio água/etanol (Figura 12) as partículas apresentaram morfologia do tipo estrelas, formados por partículas de base hexagonal, enquanto em meio etanólico foi obtida morfologia de formato semelhante a esferas (Figura 13).

Essa morfologia esférica pode ser uma consequência dos grupos acetato adsorvidos na superfície do material, conforme identificado no espectro IV, Figura 9, quando foi utilizado o meio etanólico para síntese. Essas espécies adsorvidas podem ter evitado o crescimento das partículas, por reduzir o processo difusivo.

Figura 11 – Imagens de MEV-EC da amostra de ZnO sintetizada em meio aquoso, com diferentes ampliações.

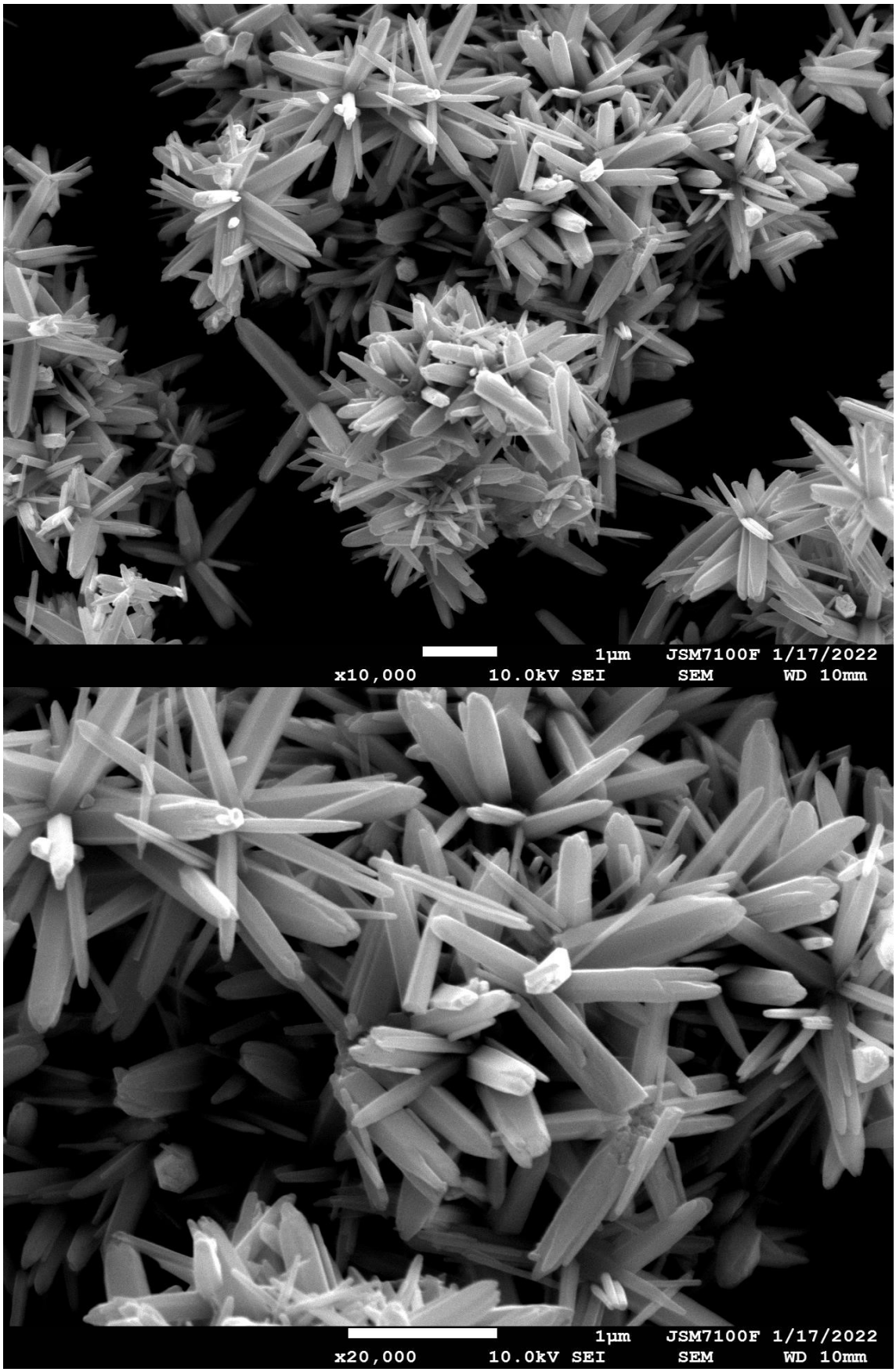


Figura 12 – Imagens de MEV-EC da amostra de ZnO sintetizada em água/etanol, com diferentes ampliações.

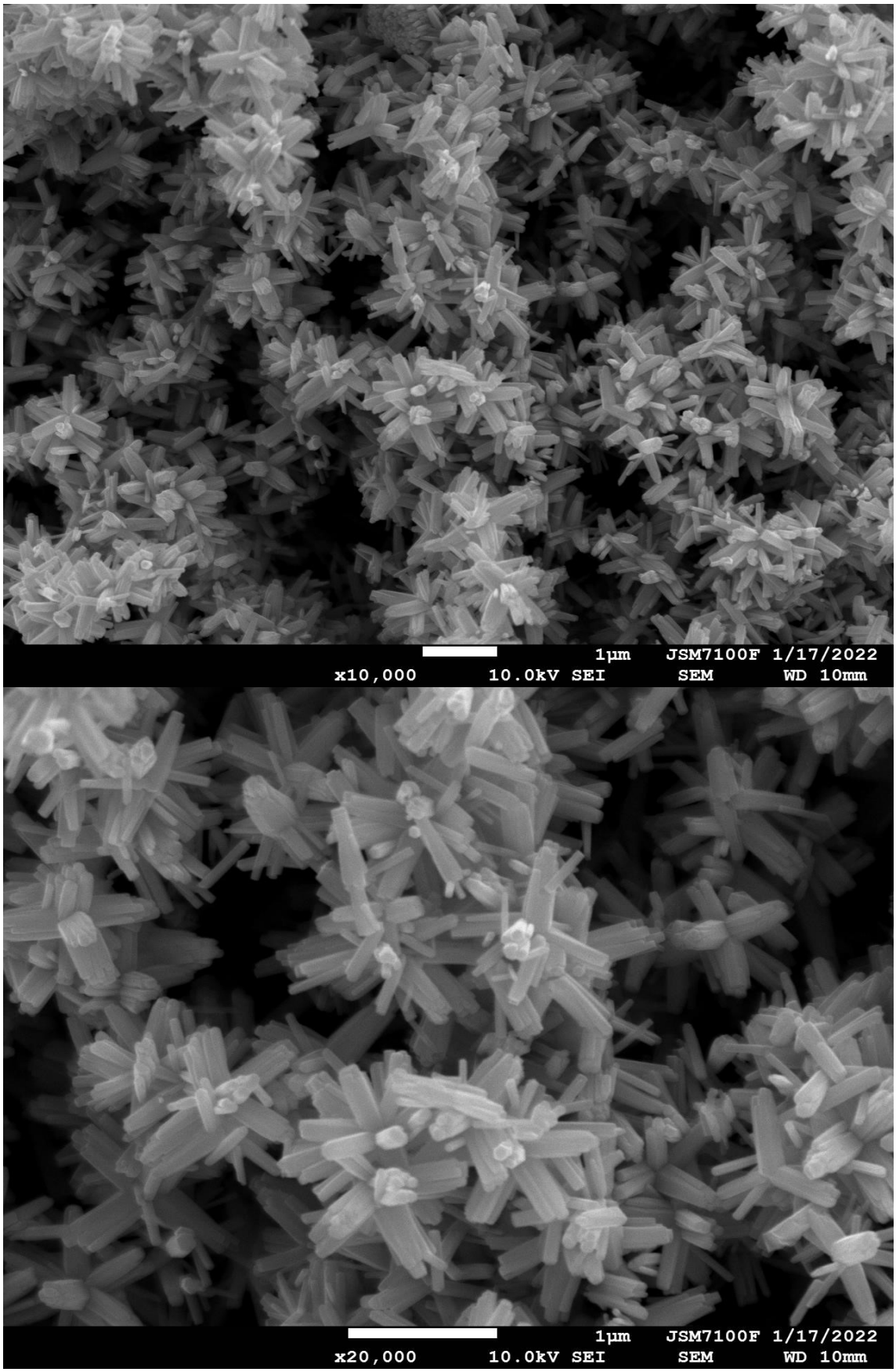
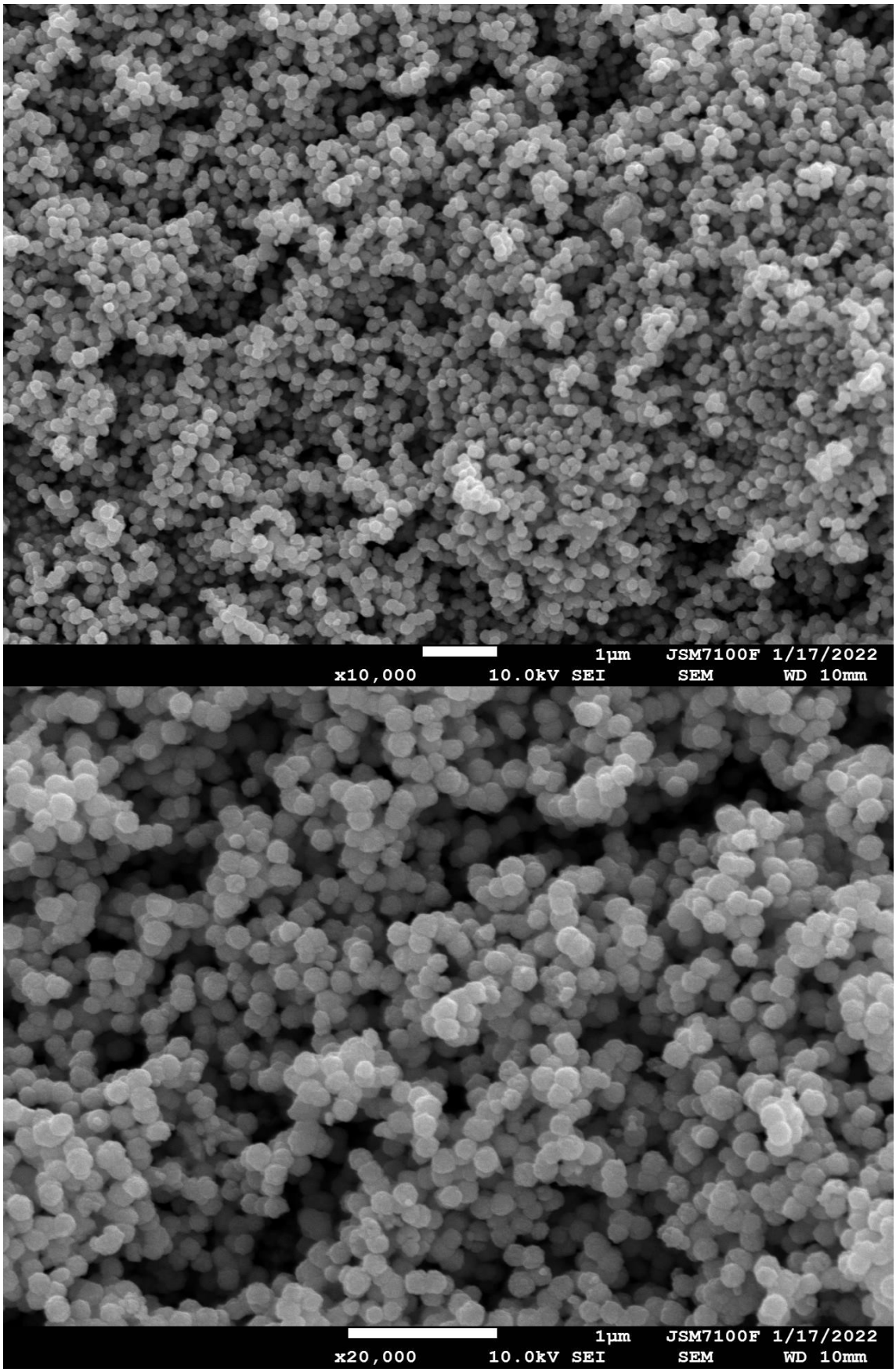


Figura 13 – Imagens de MEV-EC da amostra de ZnO sintetizada em etanol, com diferentes ampliações.



5.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e Espectroscopia De Energia Dispersiva De Raios-X (EDX)

Assim como as análises de MEV, as micrografias de MET são importantes para a compreensão das características do material, na qual podemos extrair com precisão a morfologia, tamanho e distribuição de cristalitos.

As imagens de MET confirmam a formação de nanoestruturas com morfologias distintas de tamanhos variados. A partir das análises de MET em combinação com espectroscopia de EDX também foi possível observar a homogeneidade das amostras a partir do mapa elementar, confirmando a presença do zinco e do oxigênio distribuídos igualmente nas amostras. As Figuras 14 a 16 apresentam as micrografias de MET e EDX para as diferentes amostras de ZnO.

Nas amostras obtidas em etanol, observa-se claramente a presença de cristalitos (com diâmetro menor que 50 nm) compondo as esferas de diâmetro em torno de 150 nm. Para as amostras obtidas em presença de água, o tamanho de cristalito parece ser bem menor, sendo mais difícil de ser visualizado. Esse resultado está em consonância com os padrões de DRX que indicam um alargamento maior dos picos das amostras obtidas na presença de água.

Figura 14 – Imagens MET da amostra de ZnO sintetizada em meio aquoso

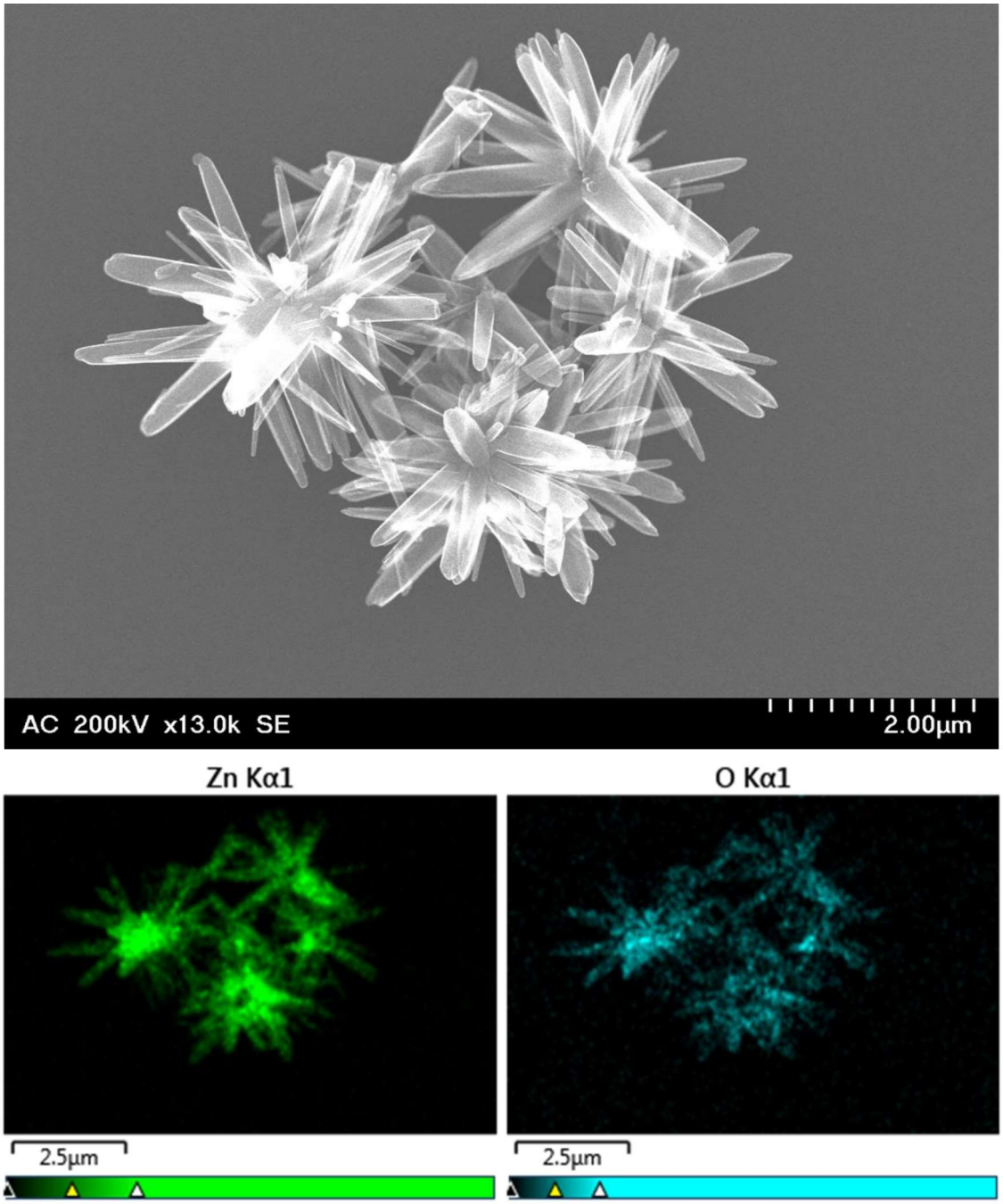


Figura 15 – Imagens MET da amostra de ZnO sintetizada em água/etanol

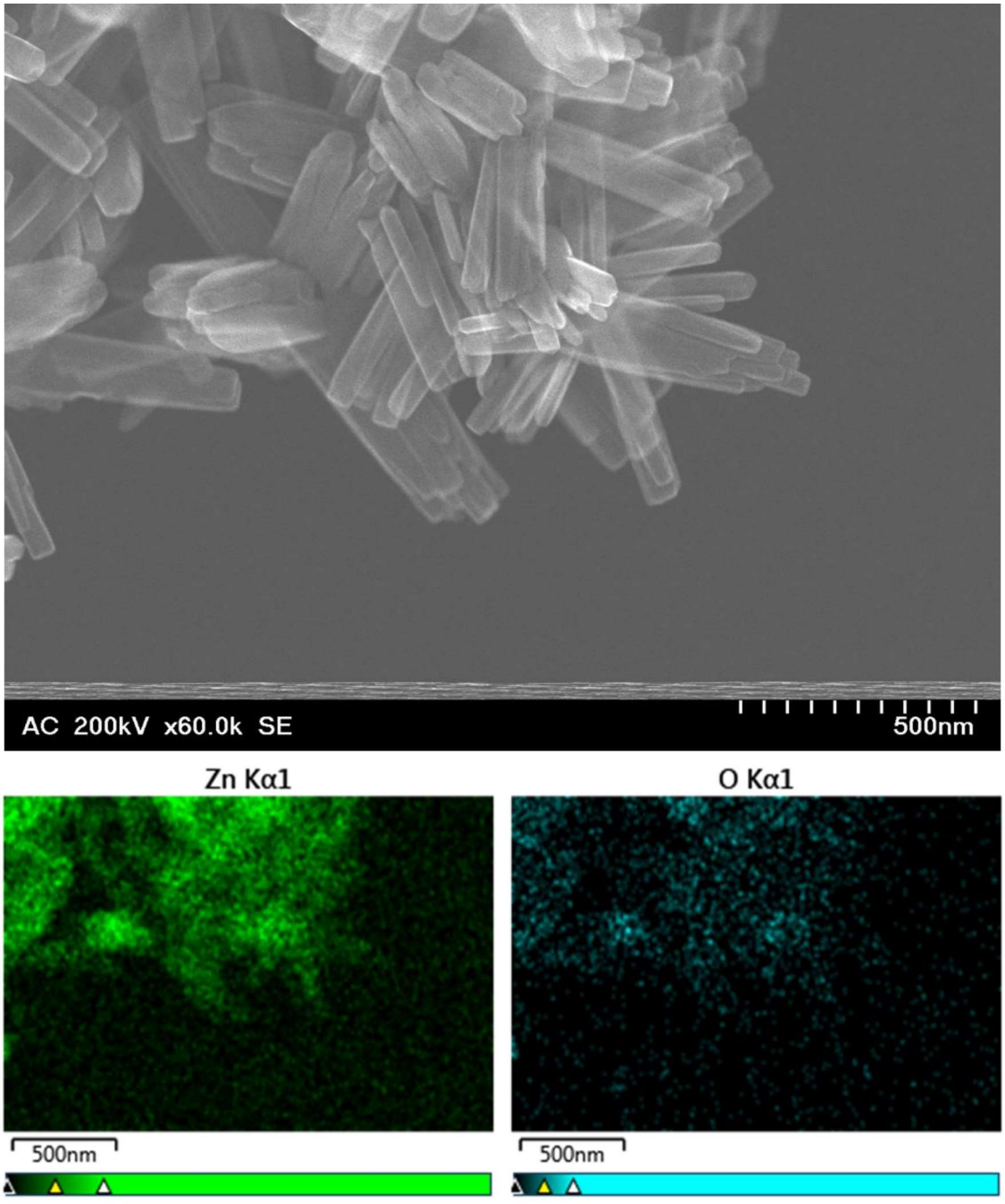
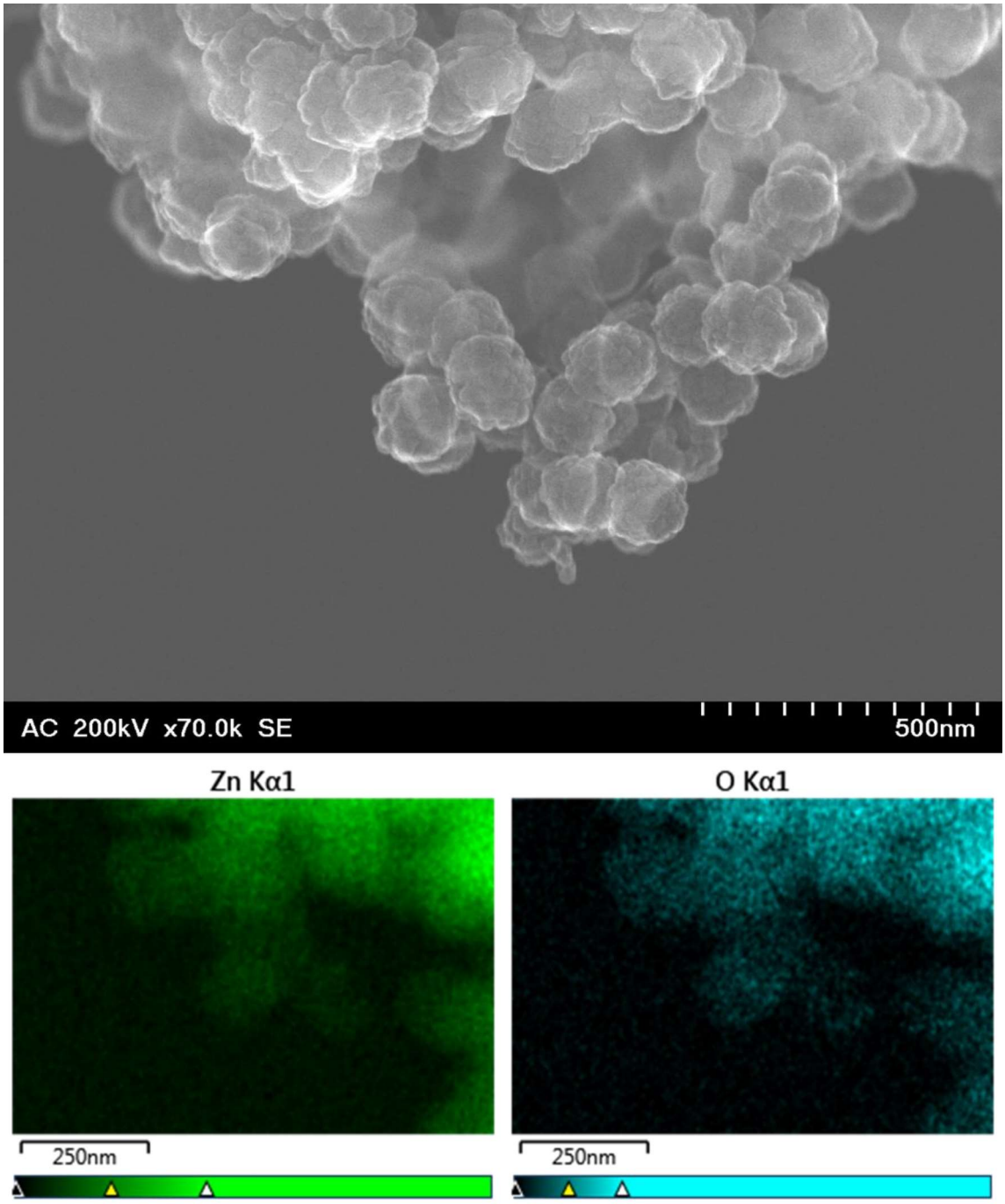


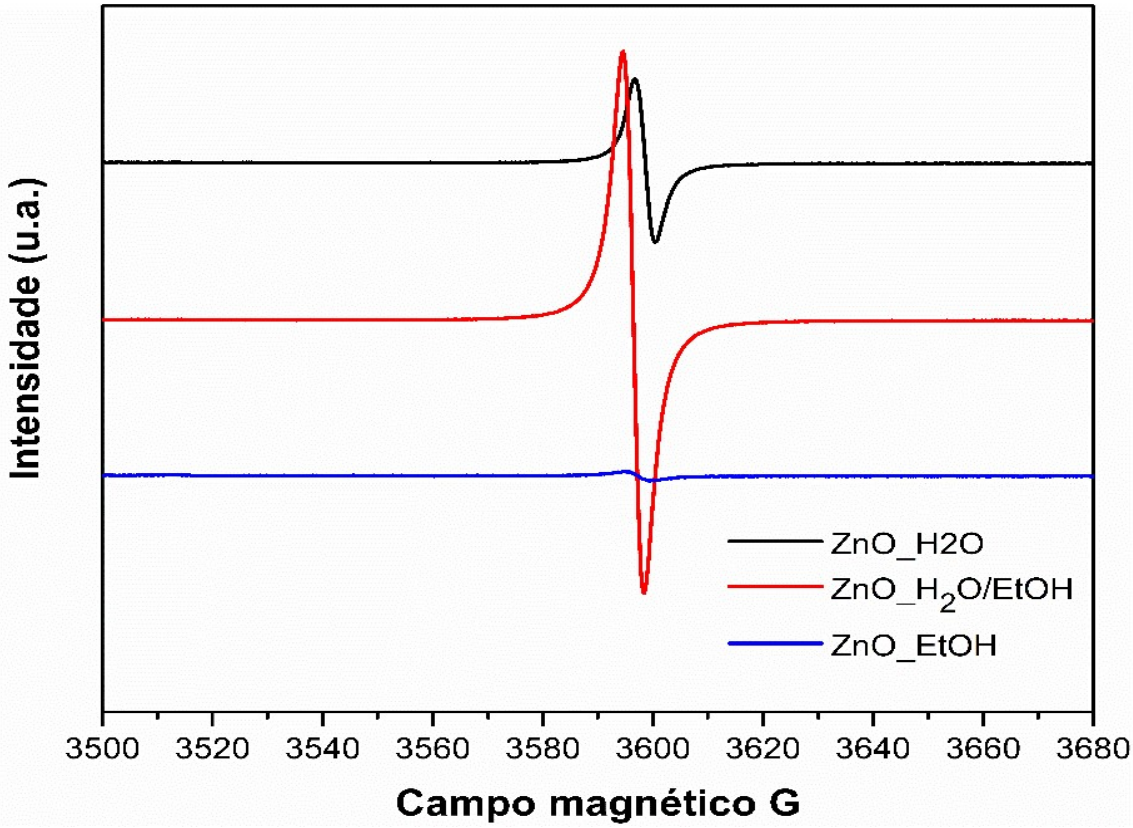
Figura 16 – Imagens MET da amostra de ZnO sintetizada em etanol



5.1.6 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

A espectroscopia de EPR foi utilizada para avaliar a presença de centros paramagnéticos nas amostras de ZnO, principalmente aqueles associados a defeitos eletrônicos como vacâncias catiônicas e aniônicas. Os espectros de EPR das amostras sintetizadas em diferentes meios são apresentados na Figura 17.

Figura 17 – Espectros de EPR de ZnO preparado em diferentes meios reacionais.



De acordo com a literatura o sinal observado é associado a presença de vacância de oxigênio ($Vo^{\bullet}$) com um elétron desemparelhado (Peña Garcia *et al.*, 2021). O sinal da amostra de ZnO sintetizada em meio H_2O/EtOH é mais intenso, seguido da amostra sintetizada em meio aquoso e em EtOH. Este resultado mostra que a quantidade de defeitos é influenciada pela rota de síntese empregada e está diretamente relacionada ao tipo de morfologia das partículas

de ZnO formada nas amostras. A presença deste tipo de defeito pode influenciar significativamente na propriedade e aplicação final do ZnO.

5.1.7 Fotocatálise

Como o ZnO apresenta um *band gap* característico de materiais semicondutores sendo estimado em 3,30 eV, estando muito próximo a valores encontrados na literatura, suas aplicações para a fotodegradação de corantes são bastante exploradas (Dey, B *et al.*, 2023). Assim, testes fotocatalíticos usando as amostras de ZnO foram realizadas a fim de avaliar a eficiência de fotodegradação da solução de azul de metileno.

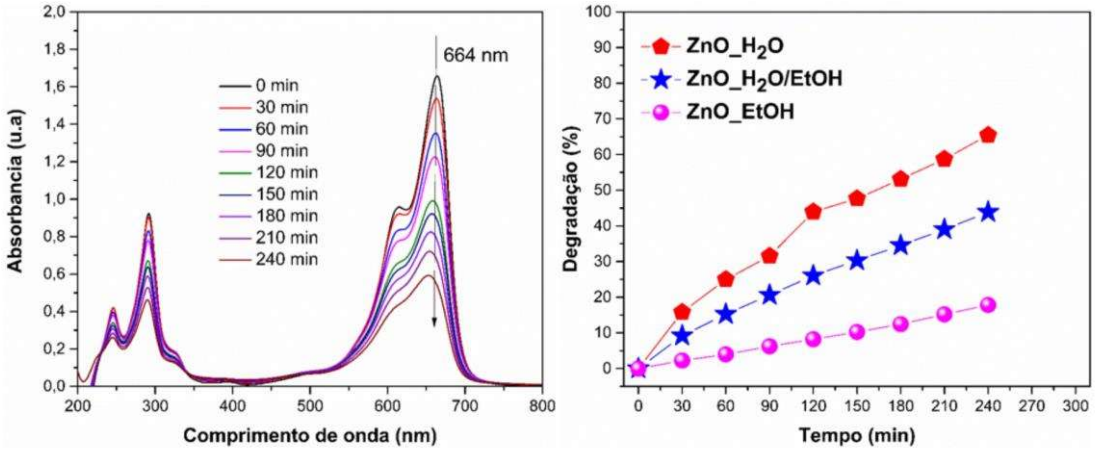
A fotodegradação da solução foi monitorada pela diminuição na intensidade da banda principal do corante em 664 nm. Foi possível notar uma pronunciada diminuição na banda de absorção do corante em 4 h de exposição à luz UV, com 50 mg do catalisador de ZnO preparado em meio aquoso (ZnO_H_2O) adicionada na solução do corante.

A fotodegradação do azul de metileno pela amostra de ZnO pura sintetizada em meio aquoso é notória, podendo ser quantificada em termos de porcentagem de degradação ou eficiência fotocatalítica. A eficiência foi determinada para cada amostra sintetizada. É possível observar na Figura 18 a eficiência das amostras de ZnO sintetizadas em diferentes meios reacionais para esta aplicação, assim também a diminuição da banda principal em 664 nm.

É possível observar que, quando a amostra de ZnO sintetizada em meio aquoso (ZnO_H_2O) é adicionada na solução de azul de metileno para o teste de fotocatálise, uma eficiência de 65% de degradação é alcançada, mostrando uma significativa degradação do corante quando comparada as outras amostras. As amostras de ZnO sintetizadas em meio etanólico (ZnO_EtOH) e na mistura água e etanol (ZnO_H_2O/EtOH) mostraram uma porcentagem de degradação de 20% e 45%, respectivamente. A diferença na eficiência fotocatalítica pode estar associada às características morfológicas e eletrônicas destas amostras. A amostra de ZnO_H_2O apresenta uma densidade de vacâncias de oxigênio

moderada quando comparadas com as outras, como visto nos espectros de EPR, sugerindo que esta poderia ser a quantidade ótima de defeitos para alcançar uma maior atividade fotocatalítica. Além disso, é possível que os sítios ativos na morfologia do tipo flores favoreçam a atividade em relação as partículas do que as esferas e as do tipo estrelas.

Figura 18 – Degradação do azul de metileno após fotocatálise sob irradiação UVC, utilizando as amostras de ZnO com diferentes morfologias, sintetizadas em diferentes meios reacionais.



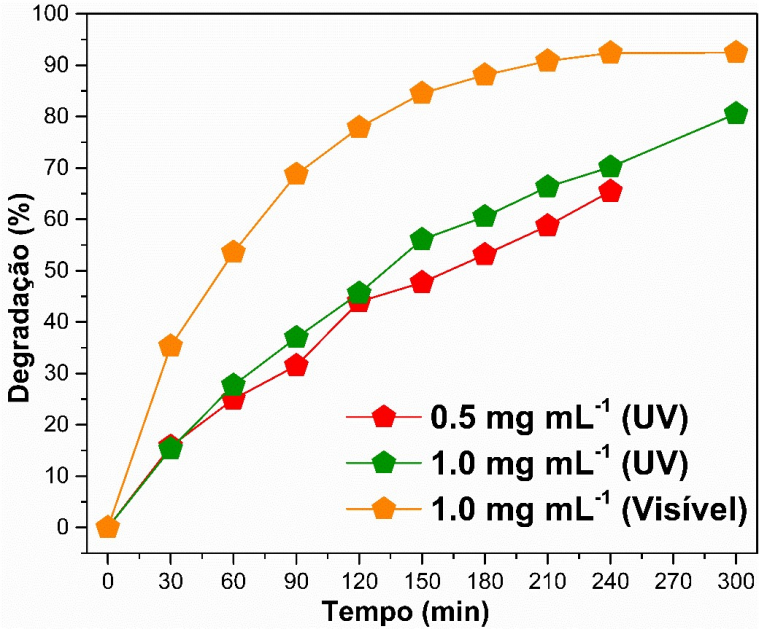
Comparando todas as amostras, a que apresentou uma melhor atividade fotocatalítica foi a de ZnO sintetizada em água (ZnO_H_2O), no primeiro teste de fotocatálise utilizando 50 mg de catalisador (concentração 0,5 mg mL^{-1}). Dessa maneira, a fim de avaliar o efeito da concentração do catalisador na fotocatálise, um segundo teste fotocatalítico foi realizado aumentando a quantidade de catalisador para 100 mg (concentração 1,0mg mL^{-1}). Foi observado uma eficiência de 66% de degradação em 4 h de exposição a luz UV-C, não havendo diferenças significativas quando comparada com o teste realizado utilizando uma menor concentração de catalisador. Durante o segundo teste, o tempo de exposição ainda foi aumentado para 5 h, resultando em uma eficiência de degradação de 80%.

Considerando as condições de melhor atividade fotocatalítica do ZnO no reator UV-C utilizando 100 mg de catalisador, um novo teste fotocatalítico foi realizado com radiação visível, mostrando uma maior eficiência de

fotodegradação de aproximadamente 91% em 4 h, com um ligeiro aumento para 92% de degradação em 5 h de exposição à luz visível.

Na figura 19, é apresentada a eficiência fotocatalítica de ZnO_H_2O, após testes fotocatalíticos variando a concentração do catalisador e o tipo de radiação (UV-C e Visível).

Figura 19 – Percentagem de degradação do azul de metileno após fotocatálise usando as amostras nanoestruturada de ZnO (partículas do tipo flores) em diferentes concentrações e tipo de radiação



A maior atividade fotocatalítica sob luz visível pode estar relacionada à maior intensidade da radiação, uma vez que as lâmpadas UVC têm potência de 9 W, apenas. Como o band gap do material é de 3,30 eV, equivalente a 357 nm, e a lâmpada de Xe ainda possui alta emissão nessa região, os elétrons são excitados banda a banda em quantidade suficiente para promover uma boa atividade fotocatalítica, mesmo utilizando luz visível, que possui menor energia que a radiação UVC.

6. CONCLUSÃO

A partir da síntese das amostras de ZnO realizada pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas, variando o meio reacional, foi possível obter três diferentes tipos morfologias de partículas (flores, estrelas e esferas). Todas as amostras de ZnO sintetizadas apresentaram a fase pura hexagonal como evidenciada pelos padrões de DRX, indicando picos cristalográficos indexados de acordo com sua respectiva carta cristalográfica e confirmados pelas demais caracterizações, como MEV-EC, MET-EDX.

Modos vibracionais característicos de ZnO foram observados por espectroscopia de infravermelho (IV), e a partir dos valores de *band gap* (*Eg*) obtidos pela espectroscopia de UV-Vis foi possível confirmar a característica semicondutora das nanoestruturas de ZnO, com a presença de defeitos eletrônicos paramagnéticos, como evidenciados por análise de EPR. Estas características tiveram um papel importante na fotocatálise, quando os materiais foram utilizados para a degradação do corante azul de metileno, apresentando bons resultados. Porém, é necessário maior aprofundamento e ajustes de parâmetros para melhorar ainda mais a eficiência dos fotocatalisadores sintetizados.

O melhor fotocatalisador obtido foi o ZnO sintetizado em meio aquoso (ZnO_H_2O) com morfologia de partículas do tipo flores, apresentando um potencial fotocatalítico de 65% de degradação do azul de metileno em 4 h em UV-C, utilizando apenas 50 mg do catalisador em solução. Em comparação com os outros catalisadores sintetizados, esta amostra apresentou um maior balanço de defeitos estruturais, o que pode ter sido a razão de ter promovido uma melhor degradação do corante. Aumentando a massa do catalisador para 100mg, não houve melhora considerável na eficiência de degradação sob radiação UV-C, porém, os testes mostraram que ao utilizar a radiação visível houve um aumento considerável na eficiência fotocatalítica do ZnO, atingindo 91% de degradação do corante em 4 h aumentando para 92% em 5 h.

7. REFERÊNCIAS

AHAMMED, K. R. *et al*. Microwave assisted synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles in a noble approach: utilization for antibacterial and photocatalytic activity. **SN Applied Sciences**, v. 2, p. 1-14, 2020.

ALMEHIZIA, A. A. *et al*. Facile synthesis and characterization of ZnO nanoparticles for studying their biological activities and photocatalytic degradation properties toward methylene blue dye. **Alexandria Engineering Journal**, v. 61, n. 3, p. 2386-2395, 2022.

AL-RASHEEDI, A. *et al*. Photocatalysis activity of ZnO nanorods arrays prepared via hydrothermal. **Inorganic Chemistry Communications**, p. 111568, 2023.

ARSHAD, Zafar *et al*. Comparison of Electrospun Titania and Zinc Oxide Nanofibers for Perovskite Solar Cells and Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye. **Catalysts**, v. 13, n. 7, p. 1062, 2023.

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 Sci. Technol**, v. 10, n. 2, p. 023002, 2021.

AVCI, B.; CAGLAR, Y.; CAGLAR, M.. Controlling of surface morphology of ZnO nanopowders via precursor material and Al doping. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 99, p. 149-158, 2019.

BRITO, I. A. O. *et al*. Comportamento dielétrico de nanofluidos de óxidos de zinco em etanol. Em 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, p1858-1860, 2010.

BUENO, R. T. *et al*. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. 42, p. 661-675, 2019.

BYZYNSKI, G. *et al*. High-performance ultraviolet-visible driven ZnO morphologies photocatalyst obtained by microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 358-367, 2018.

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

CURCIO, A. L. Síntese e caracterização de materiais semicondutores nanoestruturados luminescentes à base de ZnS. 2016.

DAVIS, Klinton *et al*. Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol–gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth. **RSC Advances**, v. 9, n. 26, pág. 14638-14648, 2019.

DEY, B. *et al*. Room temperature ferromagnetism, optical band gap widening in Mg-doped ZnO compounds for spintronics applications. **Ceramics International**, v. 49, n. 22, p. 35860-35871, 2023.

DU, Shiwen; LIAN, Juhong; ZHANG, Fuxiang. Visible light-responsive N-doped TiO 2 photocatalysis: Synthesis, characterizations, and applications. **Transactions of Tianjin University**, p. 1-20, 2021.

DUARTE, M. D. Niobatos de potássio a partir de precursores sintetizados pelo método solvotermal assistido por micro-ondas, 2014. f Dissertação, (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

FERREIRA, S. H. *et al*. High UV and sunlight photocatalytic performance of porous ZnO nanostructures synthesized by a facile and fast microwave hydrothermal method. **Materials**, v. 14, n. 9, p. 2385, 2021.

G, Yang, S.-J. Park. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. ***Materials*** 2019, *12*, 1177.

HENNI, A. *et al*. Synthesis of graphene–ZnO nanocomposites by a one-step electrochemical deposition for efficient photocatalytic degradation of organic pollutant. **Solid State Sciences**, v. 98, p. 106039, 2019.

HITKARI, Gaurav et al. Potential of Copper-Zinc Oxide nanocomposite for photocatalytic degradation of congo red dye. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 1, p. 100003, 2022.

HONÓRIO, L.M.C. Propriedade fotocatalítica de SrSnO3 e derivados: Eficiência na degradação de corantes, otimização nos parâmetros de reação e avaliação toxicológica. 170p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João pessoa, 2018.

KALPANA, V. N.; DEVI RAJESWARI, V. A review on green synthesis, biomedical applications, and toxicity studies of ZnO NPs. **Bioinorganic chemistry and applications**, v. 2018, 2018.

KOTRESH, M. G.; PATIL, M. K.; INAMDAR, Sanjeev R. Reaction temperature-based synthesis of ZnO nanoparticles using co-precipitation method: Detailed structural and optical characterization. **Optik**, v. 243, p. 167506, 2021.

KUMAR, P. ***et al***. Increasing the photocatalytic efficiency of ZnWO4 by synthesizing a Bi2WO6/ZnWO4 composite photocatalyst. **Catalysis Today**, v. 397-399, p. 278-285, 2022.

LE, A. T. ***et al***. Immobilization of zinc oxide-based photocatalysts for organic pollutant degradation: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108505, 2022.

MACEDO, O.B. ***et al***. Zinc tungstate: a review on its application as heterogeneous photocatalyst. In press, **cerâmica**, 2022.

MISHRA, J. ***et al*****.** Role of linker molecules on morphology of tripodal ligands based functionalized ZnO nanoparticles and its effect on photocatalysis. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 148, p. 110333, 2023.

MOGHAZY, Reda M.; MAHMOUD, Rehab H. Microalgal-based macro-hollow loofah fiber bio-composite for methylene blue removal: A promising step for a green adsorbent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 253, p. 127009, 2023.

MOSTAFA, A. M.; MENAZEA, A. A. Laser-assisted for preparation ZnO/CdO thin film prepared by pulsed laser deposition for catalytic degradation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 176, p. 109020, 2020.

MOURA, A. P. *et al*. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 15-16, p. 775-780, 2010.

NAEEM, F. *et al*. Atomic layer deposition synthesized ZnO nanomembranes: A facile route towards stable supercapacitor electrode for high capacitance. **Journal of Power Sources**, v. 451, p. 227740, 2020.

NAKAMOTO, Kazuo. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry. John Wiley & Sons, 2009.

NASCIMENTO, J. L. A. *et al.* The influence of synthesis methods and experimental conditions on the photocatalytic properties of SnO2: a review. **Catalysts**, v. 12, n. 4, p. 428, 2022.

OCAKOGLU, K. *et al*. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 148, p. 362-368, 2015.

OLIVEIRA, A.L.M. Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo Método Hidrotermal de Micro-ondas Doméstico. 2009. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

ORTEGA, P. P. *et al.* Multifunctional environmental applications of ZnO nanostructures synthesized by the microwave-assisted hydrothermal technique. **Applied Surface Science**, v. 542, p. 148723, 2021.

PEÑA-GARCIA, R *et al*. Morphological, magnetic and EPR studies of ZnO nanostructures doped and co-doped with Ni and Sr. Ceramics International, v. 47, n. 20, p. 28714-28722, 2021.

PubChem [Internet]. Bethesda (MD): Biblioteca Nacional de Medicina (EUA), Centro Nacional de Informações sobre Biotecnologia; 2004-. Resumo do composto PubChem para CID 6099, azul de metileno; [citado em 20 de novembro de 2023]. Disponível em: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Metileno-Blue

RAFAIE, H. A. *et al.*, Photocatalytic degradation of methylene blue dye solution using different amount of ZnO as a photocatalyst. **Science Letters**, v. 15, n. 1, p. 1-12, 2021.

RAJBONGSHI, B.M., Photocatalyst: mechanism, challenges, and strategy for organic contaminant degradation, In: **Handbook of Smart Photocatalytic Materials**, Elsevier, 2020, 127-149.

SALAH, Numan *et al*. Size controlled, antimicrobial ZnO nanostructures produced by the microwave assisted route. **Materials Science and Engineering: C**, v. 99, p. 1164-1173, 2019.

SALIMI, Haniye *et al*., Development of WO3-incorporated porous ceramic coating: a key role of WO3 nanoparticle concentration on methylene blue photodegradation upon visible light illumination. **Ceramics International**, v. 49, n. 19, p. 32181-32192, 2023.

SANTOS, A. M. S. Dinâmica de cargas em semicondutores para fotoeletrólise. 2023. 38 f. (Trabalho de conclusão de curso) – Universidade de São Carlos, São Carlos, 2023.

S.-H. Feng, G.-H. Li, Hydrothermal and Solvothermal Syntheses, Modern Inorganic Synthetic Chemistry (Second Edition), **Elsevier**, 2017, Pages 73-104.

SHABIR, M. et al. A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, 2022.

SOUZA, T.S *et al*. Síntese, caracterização e modificação da hidroxiapatita com zinco para aplicação na reação de esterificação. **Revista Matéria**, v. 24, n. 1, 2019.

SURYANI, S. *et al*. High efficiency self-cleaning of nanocomposites ZnO with additional chitosan for helping electron and hole transport. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 224, p. 125-132, 2023.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, Radu; VANCU, Anina. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **physica status solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.

TORRES, Cleber da Silva *et al.* Avaliação catalítica do NiO simples e sulfatado ($NiO\text{-}SO_4^{2-}$) aplicado na reação de transesterificação e esterificação etílica. 2020.

WOJNAROWICZ, J.; CHUDOBA, T.; LOJKOWSKI, W. A review of microwave synthesis of zinc oxide nanomaterials: Reactants, process parameters and morphologies. **Nanomaterials**, v. 10, n. 6, p. 1086, 2020.

XIONG, Gang *et al*. Photoluminesence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective. **Physica Status Solidi C**, v. 3, n. 10, pág. 3577 3581, 2006.