



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Pablo Dozoretz Holzapfel

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE DE ÓXIDO DE ZINCO
NANOESTRUTURADO E SUA APLICAÇÃO EM PROCESSO FOTOCATALÍTICO**

Florianópolis - SC
2023

Pablo Dozoretz Holzapfel

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE DE ÓXIDO DE ZINCO
NANOESTRUTURADO E SUA APLICAÇÃO EM PROCESSO FOTOCATALÍTICO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Natan Padoin

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares

Coorientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Florianópolis - SC

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Holzapfel, Pablo Dozoretz Holzapfel

Avaliação de Diferentes Rotas de Síntese de Óxido de Zinco Nanoestruturado e sua Aplicação em Processo Fotocatalítico / Pablo Dozoretz Holzapfel Holzapfel ; orientador, Natan Padoin, coorientadora, Cíntia Soares, coorientador, Humberto Gracher Riella, 2023.

74 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Óxido de zinco. 3. Síntese. 4. Caracterização. 5. Fotocatálise. I. Padoin, Natan . II. Soares, Cíntia . III. Gracher Riella, Humberto IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Pablo Dozoretz Holzapfel

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE DE ÓXIDO DE ZINCO
NANOESTRUTURADO E SUA APLICAÇÃO EM PROCESSO FOTOCATALÍTICO**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Dr. Domingos Lusitâneo Pier Macuvelle
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Dr.^a Maria Alice Prado Cechinel
Hydroinformatics Solutions Ltda

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

Prof.^a Débora de Oliveira, Dr.^a
Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Prof. Natan Padoin, Dr.
Professor Orientador

Florianópolis/SC, 2023

Este trabalho é dedicado a todos que contribuíram de alguma forma para o meu crescimento acadêmico e pessoal durante esse período tão difícil que passamos.

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares, ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella e ao Prof. Dr. Natan Padoin, por todo o carinho, atenção, zelo e disponibilidade para auxiliar, orientar e possibilitar a realização deste trabalho.

Aos amigos e familiares, em especial aos meus pais e à minha namorada, por todo o suporte e apoio nos momentos de dificuldade, nunca desistindo ou desacreditando que esse trabalho seria possível, mesmo quando eu já duvidava.

À minha querida amiga e escudeira em todos os passos do projeto, Ma. Eng.^a Juliana de Gregori Rocha.

Ao Prof. Thiago da UNOESTE, pelas análises de TGA, que permitiram avançar o trabalho em um momento crucial.

Aos colegas do LabMAC por auxiliarem sempre que se fez necessário, sempre com bom humor e compreensão.

Ao pessoal do LINDEN, pelas análises de caracterização e pela competência e disponibilidade para auxiliar sempre que uma dúvida aparecia.

À UFSC e todos os seus funcionários, que tornaram possível a realização de todo o curso de pós-graduação, especialmente ao pessoal da secretaria do PósENQ, que sempre estiveram dispostos e motivados de uma forma incrível.

À CAPES pelo incentivo financeiro.

A todos, um imenso Muito Obrigado.

“Qual o feitiço preferido nos laboratórios de Hogwarts? O Expecto Fotometrum!”

Autor desconhecido.

RESUMO

Este trabalho propõe a avaliação do efeito de variáveis de processo na síntese de óxido de zinco, verificando sua influência no tamanho de cristalito do material produzido. Os experimentos foram conduzidos por duas rotas químicas, utilizando soluções precursoras de acetato de zinco e cloreto de zinco, e solução alcalinizante de hidróxido de sódio. Ambas as rotas produziram estruturas com tamanho de cristalito inferior a 35 nm (calculados pela equação de Scherrer), a partir de uma metodologia fácil e de baixo custo. A primeira rota de síntese (rota do acetato) é realizada a temperatura ambiente e a segunda (rota do cloreto) é realizada com aquecimento da solução de hidróxido de sódio a 90 °C. As condições experimentais avaliadas foram tempo de reação (variando entre 1 h, 2,5 h e 4 h), velocidade de agitação (0 rpm, 470 rpm e 940 rpm), e proporção volumétrica de soluções iniciais, mantendo a massa de reagentes constante. Avaliou-se as proporções de 90:10, 50:50 e 10:90 entre as soluções de hidróxido:zinco. As caracterizações dos materiais sintetizados foram realizadas por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e potencial zeta. O material produzido foi aplicado em ensaios de decomposição fotocatalítica de solução de azul de metileno, avaliando-se o efeito da concentração inicial de contaminante (10 mg·L⁻¹, 15 mg·L⁻¹ e 20 mg·L⁻¹), carga inicial de fotocatalisador (0,5 mg·L⁻¹, 1,0 mg·L⁻¹ e 1,5 mg·L⁻¹) e variação do pH inicial da solução (8, 9,3 e 10,3). A metodologia, já bastante difundida para a síntese de materiais fotocatalíticos, pôde ser avaliada em relação ao comportamento em reatores industriais com limitações técnicas de volume mínimo de trabalho, possibilitando a compreensão acerca da influência de alguns desses parâmetros sobre o material formado.

Palavras-chave: Óxido de zinco; Síntese; Caracterização; Fotocatálise.

ABSTRACT

This work proposes the evaluation of the effect of process variables on the synthesis of structured zinc oxide, verifying its influence on the crystallite size of the material produced. The experiments were conducted by two chemical routes, using precursor solutions of zinc acetate and zinc chloride, and alkalizing solution of sodium hydroxide. Both routes produced structures with crystallite size less than 35 nm (calculated by the Scherrer equation), from an easy and low-cost methodology, where one of the routes is performed at room temperature (acetate route) and the other is performed by heating the sodium hydroxide solution to 90 °C (chloride route). The experimental conditions evaluated were reaction time (ranging from 1 h, 2.5 h and 4 h), stirring speed (0 rpm, 470 rpm and 940 rpm), and volumetric proportion of initial solutions, keeping the reagent mass constant. The ratios of 90:10, 50:50 and 10:90 between the hydroxide:zinc solutions were evaluated. Characterizations were performed by x-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and zeta potential. In addition, the material produced was applied in photocatalytic decomposition tests of methylene blue solution, evaluating the effect of the initial concentration of contaminant ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), initial load of photocatalyst ($0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $1.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) and variation of the initial pH of the solution (8, 9.3 and 10.3). The methodology, already widespread for the synthesis of photocatalytic materials, could be evaluated in relation to the behavior in industrial reactors with technical limitations of minimum volume of work, allowing the understanding of the influence of some of these parameters on the material formed.

Keywords: Zinc oxide. Synthesis. Characterization. Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Publicações na base de dados Scopus no período 1990 – 2022 com as palavras-chave “zinc AND oxide AND synthesis”	15
Figura 2 - Mecanismo fundamental da fotocatalise heterogênea.	24
Figura 3 - Ilustração do envelhecimento de Ostwald.	25
Figura 4 - Estrutura química do azul de metileno.	26
Figura 5 - Difratoograma obtido na rota do acetato em comparação ao cartão JCPDS: 036-1451 (SHATNAWI <i>et al.</i> , 2016).	37
Figura 6 - Difratoogramas para o ZnO sintetizado em diferentes condições operacionais na rota do acetato.	38
Figura 7 - Tamanho de cristalito em função da proporção de soluções iniciais na síntese de ZnO através da rota do acetato	39
Figura 8 - Tamanho de cristalito em função da velocidade de rotação na síntese de ZnO através da rota do acetato.	40
Figura 9 - Tamanho de cristalito em função do tempo de reação na síntese de ZnO através da rota do acetato.	41
Figura 10 - Difratoograma do ZnO sintetizado a partir da rota do cloreto em comparação ao cartão RRUFF ID: R130117.	42
Figura 11 - Difratoogramas para o ZnO sintetizado em diferentes condições operacionais na rota do cloreto.	42
Figura 12 - Difratoograma do ZnO produzido através da rota do cloreto pós-calcinação em comparação com o cartão JCPDS: 036-1451 (SHATNAWI <i>et al.</i> , 2016).	43
Figura 13 - Difratoogramas para o ZnO sintetizado em diferentes condições operacionais na rota do cloreto após calcinação a 650 °C por 5 h.	44
Figura 14 - Tamanho de cristalito em função da proporção de soluções iniciais para o ZnO sintetizado a partir da rota do cloreto	45
Figura 15 - Tamanho de cristalito em função da velocidade de rotação na síntese de ZnO pela rota do cloreto.	46

Figura 16 - Tamanho de cristalito em função do tempo na síntese de ZnO pela rota do cloreto.	46
Figura 17 - Análise termogravimétrica da amostra da rota do cloreto.	47
Figura 18 - Análise de DTA-TGA da amostra da rota do cloreto.	49
Figura 19 - Análise de potencial zeta para determinação do ponto de carga zero das estruturas de ZnO sintetizadas.	50
Figura 20 - Micrografias em MET das amostras C19,0-h em duas escalas diferentes: (a) 50 nm e (b) 100 nm.	51
Figura 21 - Micrografias em MET das amostras C19,0-1h em duas escalas diferentes: (a) 50 nm e (b) 100 nm.	51
Figura 22 - Espectro em FTIR da amostra C19,0-1h com a identificação dos respectivos comprimentos de onda.	52
Figura 23 - Concentração de contaminante em função do tempo – ensaios com variação de pH.	55
Figura 24 - Cinéticas de pseudo-primeira ordem: concentração de contaminante em função do tempo mediante variação de pH.	56
Figura 25 - Concentração de contaminante em função do tempo - variação de carga de fotocatalisador.	58
Figura 26 - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem de concentração de contaminante em função do tempo com a variação de carga inicial de ZnO.	59
Figura 27 - Concentração de contaminante em função do tempo - variação da concentração inicial de contaminante.	60
Figura 28 - Cinética de pseudo-primeira ordem na remoção de contaminante em função do tempo - variação de concentração inicial de contaminante.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclatura dos experimentos para a rota do acetato.	30
Tabela 2 - Nomenclatura dos experimentos para a rota do cloreto.	31
Tabela 3 - Tamanho médio de cristalito para síntese para rota do acetato.	38
Tabela 4 - Tamanho médio de cristalito e rendimento da síntese de ZnO na rota do cloreto.	44
Tabela 5 - Espectros no FTIR e seus respectivos grupos funcionais encontrados em ZnO referente a amostra C19,0-1h.	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX – Difração de raios X

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

LabMAC – Laboratório de Materiais e Computação Científica

PCZ – Ponto de carga zero

TGA – Análise termogravimétrica

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

UNOESTE – Universidade Estadual do Oeste do Paraná

ZnO – Óxido de zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos.....	18
1.1.1	Objetivo Geral	18
1.1.2	Objetivos Específicos	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Óxido de zinco.....	19
2.2	Síntese de óxido de zinco	20
2.3	Rotas de produção de óxido de zinco	21
2.4	Processos Oxidativos Avançados (POA)	23
2.5	Aplicação de ZnO em sistema fotocatalíticos	24
2.6	Envelhecimento de Ostwald	25
2.7	Azul de metileno.....	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	Materiais de partida	27
3.2	Síntese do óxido de zinco	27
3.3	Planejamento experimental.....	29
3.3.1	Codificação de amostras	30
3.4	Métodos de caracterização.....	32
3.4.1	Difração de raios X.....	33
3.4.2	Análise termogravimétrica.....	33
3.4.3	Ponto de carga zero.....	34
3.4.4	Microscopia eletrônica de transmissão - MET	34
3.4.5	Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier (FTIR).....	34
3.5	Aplicação em fotocatalise.....	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1	Caracterização do material	36

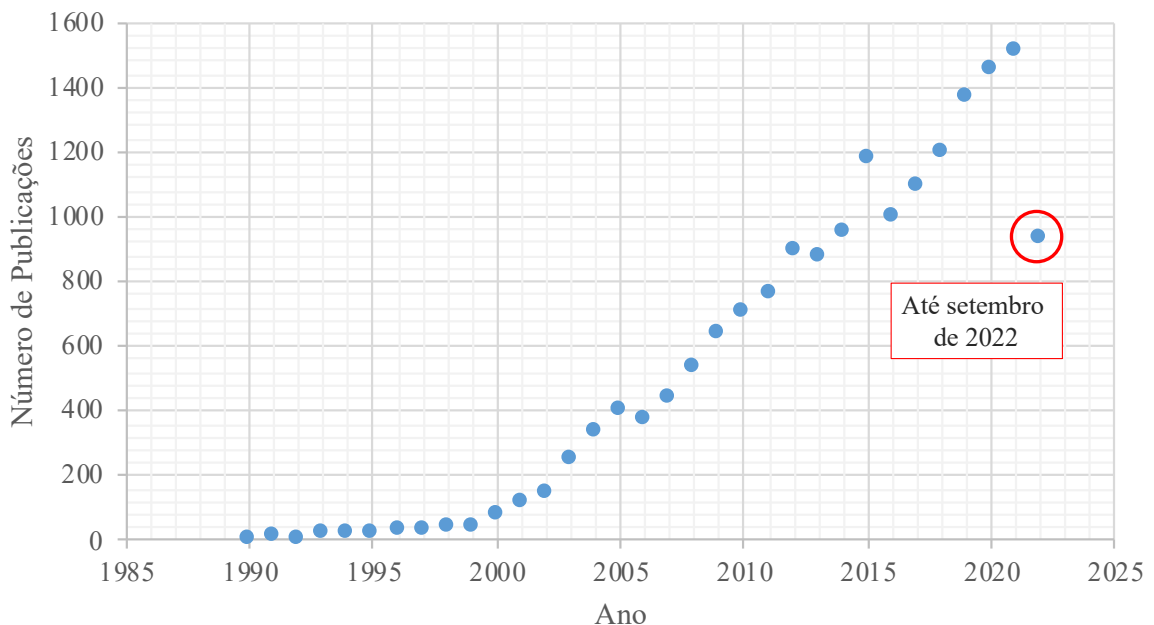
4.1.1	Difratometria de raios X (DRX).....	36
4.1.1.1	Rota do acetato	36
4.1.1.2	Rota do cloreto.....	41
4.1.2	Análise termogravimétrica.....	47
4.1.3	Potencial zeta	49
4.1.4	Ensaio em microscopia eletrônica de transmissão	51
4.1.5	Espectroscopia FTIR	52
4.1.6	Atividade fotocatalítica.....	54
4.1.6.1	Variação de pH	54
4.1.6.2	Variação da carga de óxido de zinco	57
4.1.6.3	Variação da concentração inicial de azul de metileno.....	59
5	CONCLUSÕES.....	63
6	REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

Com uma produção anual global na ordem de 1,5 milhão de toneladas (MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012), o óxido de zinco (ZnO) é um material com múltiplas aplicações tecnológicas devido as suas propriedades físico-químicas únicas, a exemplo de alta estabilidade química, elevado coeficiente de acoplamento eletroquímico, amplo espectro de absorção e elevada fotoestabilidade (KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014).

Dada a versatilidade do ZnO, tem-se um interesse acadêmico crescente pela sua síntese, com foco em diferentes metodologias. Uma busca na base de dados Scopus pelas palavras-chave “*zinc AND oxide AND synthesis*” retorna o resultado apresentado na Figura 1. Percebe-se claramente uma tendência de crescimento exponencial do número de publicações neste tópico no período 1990 – 2022, o que atesta que se trata de uma área de pesquisa ativa e que engaja um número significativo de pesquisadores. Convém salientar que o número total de publicações em 2022 ainda não está consolidado.

Figura 1 - Publicações na base de dados Scopus no período 1990 – 2022 com as palavras-chave “*zinc AND oxide AND synthesis*”.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022). Dados obtidos da base de dados Scopus.

Atualmente são utilizadas diversas rotas para a síntese de óxido de zinco, dependendo de sua aplicação final e objetivos. Como qualquer produto tecnológico, tal estrutura apresenta vantagens ímpares que conferem a esse material uso na agricultura e em processos fotocatalíticos, por exemplo. A lista de aplicações, contudo, não se restringe a esses processos, é extensa e em expansão. Como fotocatalisador, óxido de zinco apresenta-se como uma alternativa economicamente interessante ao dióxido de titânio, usualmente utilizado neste contexto, uma vez que são ativadas em comprimento de onda equivalente e apresentam fotoestabilidade adequada. Por essa razão, o uso do óxido de zinco vem se expandindo e ganhando notoriedade na comunidade científica, por apresentar vantagens, como grande disponibilidade, baixo custo, não apresenta toxicidade e possui excelente capacidade fotocatalítica.

Avaliar os efeitos de diferentes variáveis operacionais sobre o desempenho de diferentes rotas de síntese de ZnO é uma tarefa importante para engenheiros interessados na otimização de processos. Neste contexto, considerar precursores de diferentes naturezas químicas é fundamental, de modo a se analisar a eficiência das rotas em termos de sustentabilidade, qualidade técnica, e economicidade.

Atualmente, diversos estudos na literatura abordam o óxido de zinco como potencial fotocatalisador em razão de suas propriedades únicas, como gap direto e amplo na região espectral próxima ao UV, forte capacidade de oxidação, boa propriedade fotocatalítica e uma grande energia de ligação de exciton livre (LEE et al., 2016). Dessa forma, seu potencial é promissor em processos de fotocatalise heterogênea, seja para fins ambientais, como na degradação de poluentes em fase líquida ou gasosa, ou para a síntese de compostos de alto valor agregado.

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado com uso potencial na eliminação de compostos tóxicos. Dentre tantos compostos tóxicos cuja eliminação indevida agrava problemas ambientais, tem-se os corantes, provenientes da indústria papeleira, alimentícia, cosmética, e sobretudo, indústria têxtil. Devido à sua toxicidade, alta solubilidade em água e baixa degradabilidade, alguns corantes, particularmente os têxteis, são considerados bastante perigosos. Um dos corantes comumente utilizados é o azul de metileno, um corante catiônico que possui uma gama de aplicações, sendo utilizado no tingimento de algodão, lãs e papel, tinturas temporárias para cabelos, dentre outros.

Nesse contexto, a primeira etapa da dissertação consistiu na avaliação de duas rotas distintas para a síntese de óxido de zinco (métodos soloquímico e de coprecipitação), utilizando como

precursores cloreto de zinco e acetato de zinco. Para isso, o material sintetizado foi caracterizado por diferentes técnicas a fim de se investigar o efeito das condições operacionais no tamanho de cristalito. Em seguida, aplicou-se o material sintetizado em um processo fotocatalítico visando a degradação de um poluente modelo (corante azul de metileno) em fase líquida.

Busca-se, assim, o desenvolvimento de processos e produtos sustentáveis e eficientes em termos de propriedades químicas e estruturais e de sua aplicação em processos químicos verdes, como a fotocatalise heterogênea.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver rotas de síntese de óxido de zinco pelos métodos soloquímico e de coprecipitação, e aplicar os materiais obtidos em processos fotocatalíticos de decomposição do corante industrial azul de metileno.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o óxido de zinco através das rotas do acetato e do cloreto de zinco.
- Avaliar as rotas utilizadas levando em consideração o tamanho de cristalito como parâmetro.
- Avaliar as variáveis de pH, carga de contaminante e carga de fotocatalisador na aplicação fotocatalítica.
- Verificar a influência dos parâmetros de tempo, velocidade de rotação e proporção volumétrica das soluções-mãe, na síntese dos óxidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓXIDO DE ZINCO

A nanotecnologia é vista como uma das maiores oportunidades de avanço técnico-científico das últimas décadas. É um campo de oportunidades onde se torna possível testar os limites da química tradicional do “macro” e investigar os novos horizontes obtidos na química do “micro”, ou melhor, nano. A nanotecnologia permite sintetizar nanopartículas com características vantajosas para serem aplicadas a nível industrial. Por exemplo, partículas nanométricas de materiais semicondutores têm atraído grande interesse devido às suas propriedades desejáveis e aplicações em diferentes áreas como indústrias eletrônicas, indústrias têxteis, fotocatalisadores, sensores, dispositivos fotoelétrons, indústrias farmacêuticas, cosméticas, dispositivos altamente funcionais e eficazes. Materiais semicondutores são uma classe de materiais de imenso interesse tecnológico. Devido à sua estrutura de bandgap poder ser ajustada de acordo com as combinações de materiais empregados, os semicondutores possuem aplicações quase infinitas, que vão desde sensores químicos e componentes eletrônicos, até fotocatalisadores, como discutido neste trabalho, e células fotovoltaicas (LIU *et al.*, 2022). Na área da fotocatalise, os semicondutores de maior interesse encontram-se na região de bandgap entre 1,7 eV e 3,7 eV, região que compreende a energia de fótons da luz visível e ultravioleta.

Dentre esses, o óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor II–VI com um amplo intervalo de banda com um intervalo de energia de 3,37 eV. A alta atividade catalítica e vantajosa área superficial favorecem seu uso na catálise. O ZnO pode ser utilizado como um produto químico a granel ou um semicondutor especializado. A grande versatilidade desse material reside em suas propriedades elétricas, óticas e térmicas que são atrativas para fins específicos. Características vantajosas desse material, a citar: alta condutividade térmica, alto índice de refração, energia de ligação, proteção UV e capacidade antibacterianas, facilidade de obtenção e baixo custo torna seu uso um grande potencial a ser estudado (LEE *et al.*, 2016).

Por essa razão, partículas desse material podem ser utilizadas como constituintes em tintas e vernizes, e até microcomponente de sensores gasosos e sistemas informáticos, semicondutor, sensor de gás, sensor piezoelétrico, material eletro luminescente, material magnético e atuador e ingrediente de produtos cosméticos e desodorantes (LEE *et al.*, 2016).

No campo de tratamento de efluentes, Mishra *et al.* (2022) avaliam os avanços da utilização de nanomateriais na mitigação dos vazamentos de petróleo. Devido à alta capacidade de

adsorção, tamanho de partícula reduzido, alta estabilidade, baixa toxicidade e capacidade paramagnética, nanomateriais de carbono e grafeno, nanocompósitos de ferro, aerogéis, nanomembranas, nanodispersantes, entre outros, podem ser interessantes objetos de estudo e aplicação para diminuir os efeitos catastróficos causados por vazamentos, permitindo aplicações rápidas, amplas e eficientes em caso desses acidentes. Poornima *et al.* (2022) demonstram que no campo de tratamento de resíduos industriais, os memos nano compósitos, nanomateriais de carbono e grafeno, membranas e nanodispersantes podem auxiliar na melhor utilização de resíduos e otimizar o tratamento de águas residuárias em processos industriais. Este último item é, também, o foco deste trabalho, onde a utilização de nanomateriais de óxido de zinco em fotocatalise é discutido e aplicado para tratamento de resíduos de tinturaria, simulado através da utilização de azul de metileno como contaminante.

Essa gama de aplicações é devida às suas características eletrônicas, físicas, químicas, magnéticas, ópticas e elétricas. Essas propriedades alteram-se com a morfologia e o tamanho das partículas, de acordo com a rota de produção escolhida, sendo então indispensável a seleção de reagentes e condições mais adequada ao tipo de nanopartícula desejada.

2.2 SÍNTESE DE ÓXIDO DE ZINCO

Os principais mecanismos de produção de cristais de ZnO são listados e descritos abaixo: Sol-gel: O método sol-gel é utilizado por seu alto controle na preparação dos materiais, embora seja um processo relativamente caro, com alto tempo de preparo e baixa reprodutibilidade, além de necessitar tratamento térmico ao final do processo. O método sol-gel consiste na utilização de uma solução coloidal (sol) de alcóxidos de metais e água (mais um co-solvente para promover a hidrólise do alcóxido). Promove-se a geleificação dessa solução para formação de um grande cluster de óxidos, chamado de gel. Após envelhecimento desse gel, é realizada a secagem e posterior calcinação (DENG e ZHAO, 2015).

Processamento hidrotérmico e solvotérmico: essa rota é utilizada por ser ambientalmente amigável e por não utilizar tratamentos térmicos posteriores ao da reação, além de obter os óxidos em condições moderadas de temperatura e pressão. Por este método, as reações de formação dos cristais são realizadas em temperaturas acima da temperatura de ebulição do solvente, utilizando autoclaves para tal. O produto obtido por este método apresenta alto grau de pureza e alta cristalinidade (DEWIL *et al.*, 2017).

Coprecipitação: processo realizado com reações químicas onde o produto formado é insolúvel, ou parcialmente solúvel, e múltiplas espécies são precipitadas ao longo do processo. Quando o método consiste em apenas uma ou duas espécies, a técnica é um pouco mais simples. No início do processo, ocorre a nucleação, onde são formados pequenos cristalitos que tendem a agregar-se e estabilizar-se termodinamicamente. Após o fim do processo, é realizada a filtração, secagem e calcinação do precipitado (DENG e ZHAO, 2015).

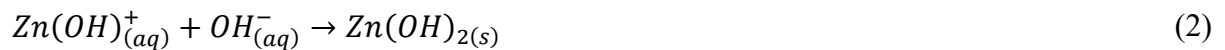
Soloquímico: método novo de produção de nanocristalitos e é realizado em reator contendo uma solução aquecida de um metal precursor do nanocristal escolhido. Adiciona-se gradualmente uma solução alcalina a temperatura ambiente (ou o contrário, adiciona-se o precursor a temperatura ambiente em uma solução alcalina aquecida). Esta adição gradual desencadeia a formação e nucleação do óxido de interesse (DEWIL *et al.*, 2017).

Para realização dos experimentos e avaliação de variáveis de operação no rendimento e qualidade na produção de nanocristais de óxido de zinco, será utilizada uma técnica intermediária de soloquímica e coprecipitação, com temperatura ambiente e adição gradual dos reagentes.

Foram encontradas na literatura algumas rotas químicas para produção do óxido de zinco por coprecipitação e soloquímica, todas com algumas vantagens e desvantagens quando pretende-se escalar o processo para o nível industrial.

2.3 ROTAS DE PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO

Segundo Moezzi, Cortie e McDonagh (2011), as equações químicas que caracterizam a síntese de ZnO por rota química de coprecipitação e soloquímica são:





Os referidos autores ainda destacam que a primeira equação foi reduzida à forma iônica para maior compreensão da leitura enquanto, na realidade, ocorre a formação de um intermediário na forma de $\text{Zn}_a(\text{OH})_b(\text{X}^-)_{(2a-b)/c} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde X é o contra-íon do sal precursor de zinco da reação. Esse intermediário ocorre pela insuficiência de íons hidroxila no meio reacional, na proporção mínima de 2:1 de $\text{OH}^-:\text{Zn}^{2+}$. Esse intermediário também foi obtido por Gusatti (2010) quando conduziu a reação entre cloreto de zinco 0,7 M e NaOH 1,0 M e obteve uma mistura de fases de ZnO e $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A primeira rota, que também foi o início dos estudos para o projeto, consistiu na base da tese de doutorado de Gusatti (2010), citada acima, e estabeleceu um método para produção de nanocristais de ZnO a partir de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de zinco (ZnCl_2) com hidróxido de sódio (NaOH), em diversas concentrações de solução precursora e temperaturas. Com o trabalho foi possível observar a relação de diversas variáveis com o produto, alterando a morfologia e tamanho das partículas. O trabalho descrito na tese de Gusatti (2010) também apontou a forte dependência entre a forma do cristal e o contra-íon do sal da solução precursora, indicando que é possível escolher uma metodologia adequada para a obtenção de cristais com forma e tamanho desejáveis para cada aplicação.

Segundo Moezzi, Cortie e McDonagh (2011), uma rota alternativa pode ser realizada utilizando sulfato de zinco (ZnSO_4) como solução precursora, e o trabalho foi realizado alterando as proporções estequiométricas entre $\text{Zn}^{2+}:\text{OH}^-$, alterando a temperatura de reação e a maneira de combinar os reagentes. Obteve-se resultados interessantes sobre a morfologia, cristalinidade das partículas, tamanho e área superficial, e estabeleceu-se as condições estequiométricas mínimas para ser possível obter cristais de ZnO puros.

Os trabalhos de Mudunkotuwa *et al.* (2012), Omar, Aziz e Stoll (2014), e Takada *et al.* (1978), estabelecem uma relação entre a forma e tamanho dos cristais, além de descrever a fenomenologia do envelhecimento de Ostwald (*Ostwald Ripening*), observado também por Gusatti (2010). Esse fenômeno está ligado ao equilíbrio dinâmico em que o óxido metálico se encontra quando em solução após o ponto de saturação, isto é, a relação entre a quantidade de óxido que se encontrará em forma de sal ou solução, além de descreverem as curvas de solubilidade para ZnO durante a etapa de amadurecimento.

Esse amadurecimento é descrito como a dissolução progressiva de todos os nanocristais, de maneira que os cristais menores são reduzidos a monômeros, enquanto os maiores consomem os monômeros e crescem (GUSATTI, 2010). Essa etapa de dissolução e crescimento é governada pelo equilíbrio de solubilidade e este último sofre grande influência do pH da mistura reacional. Segundo Omar, Aziz e Stoll (2014), em regiões próximas ao pH neutro ($6,6 < \text{pH} < 7,7$) a suspensão manteve-se estável, mas próximo às extremidades da escala de pH houve uma maior dissolução dos cristais. Isto está de acordo com o esperado pois, em regiões neutras, a solubilidade do ZnO é de 0,0016 g/L a 29 °C, mas adquire comportamento mais solúvel quando a condição de operação é mais ácida ou alcalina.

O emprego correto das nanopartículas está ligado ao formato de partícula obtido na reação, de modo que algumas propriedades são favorecidas com um formato, enquanto outras características são suprimidas. As principais morfologias obtidas para as nanopartículas de ZnO via síntese química são nanoesfera, nanoflor, nanobastão, nanofios, e nanofolhas, com crescimento favorecido nas formas hexagonal e dodecagonal/cilíndrico. Segundo Wilson *et al.* (2016), o crescimento e a morfologia dos cristais são governados pelas condições termodinâmicas durante seu crescimento, destacando-se as energias superficiais e estabilidade das faces do cristal. Portanto, a morfologia do cristal é determinada tanto pelos parâmetros cinéticos da reação, quanto pelos efeitos termodinâmicos da nanoestrutura. Nesse sentido, cada formato documentado tem suas vantagens e desvantagens de acordo com a utilização pretendida para as nanopartículas.

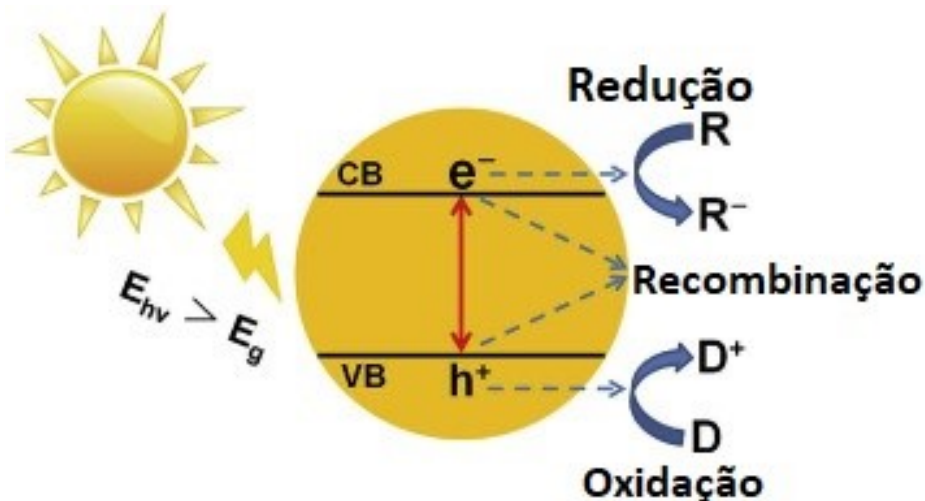
2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Processos Oxidativos Avançados (POAs) são processos de degradação, que transformam contaminantes em espécies mais simples como o dióxido de carbono (CO_2), ânions inorgânicos e água, por meio da quebra de compostos orgânicos. O processo é caracterizado pela geração de espécies altamente oxidantes, principalmente radicais hidroxilas ($\text{OH}\cdot$), capazes de promover a degradação de vários compostos poluentes, de forma rápida. Geralmente nesses processos a matéria orgânica dissolvida na água é oxidada por uma sequência de reações em cadeia em que há geração de radicais livres. As reações químicas foto-ativadas, ou fotocatalíticas, são caracterizadas pela formação de radicais devido à interação de fótons, com energia adequada e espécies químicas presentes na superfície de um catalisador. A elevada reatividade do radical hidroxila ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) faz com que a sua produção seja necessária no próprio meio reacional,

justificando o seu grande potencial para utilização em tratamentos biológicos de substâncias tóxicas e refratárias em meios aquosos (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA e JESIONOWSKI, 2014).

Essa técnica é bastante utilizada devido sua alta eficiência na degradação de poluentes e corantes, e baixa seletividade tornando possível a degradação de uma vasta quantidade de moléculas orgânicas. Por essa razão seu uso é extremamente vantajoso no tratamento de efluentes, em relação aos processos convencionais comumente utilizados, como: precipitação, coagulação, floculação, sedimentação, flotação, filtração, ultrafiltração, uso de membranas, adsorção de orgânicos e inorgânicos, “air-stripping”, centrifugação, osmose reversa, extração, destilação e evaporação. Os métodos tradicionais fundamentam-se na transferência de fase do contaminante, sem que o mesmo seja de fato destruído. Nesse caso, obtém-se uma fase contendo água líquida e outra contendo o contaminante concentrado sem que haja completa remoção do contaminante (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA e JESIONOWSKI, 2014). Nos POAs caracterizam-se pela alta eficiência na degradação de moléculas, que são destruídas e não apenas realocadas para outra fase, devido ao alto potencial oxidativo do radical hidroxila.

Figura 2 - Mecanismo fundamental da fotocatalise heterogênea.



Fonte: Adaptado de Qi *et al.* (2017).

2.5 APLICAÇÃO DE ZNO EM SISTEMA FOTOCATALÍTICOS

A fotocatalise estuda reações catalíticas que ocorrem através da absorção de luz por um catalisador ou substrato e formação de espécies reativas capazes de realizar um processo químico. A fotocatalise requer a presença de um fotocatalisador ou semicondutor, com a

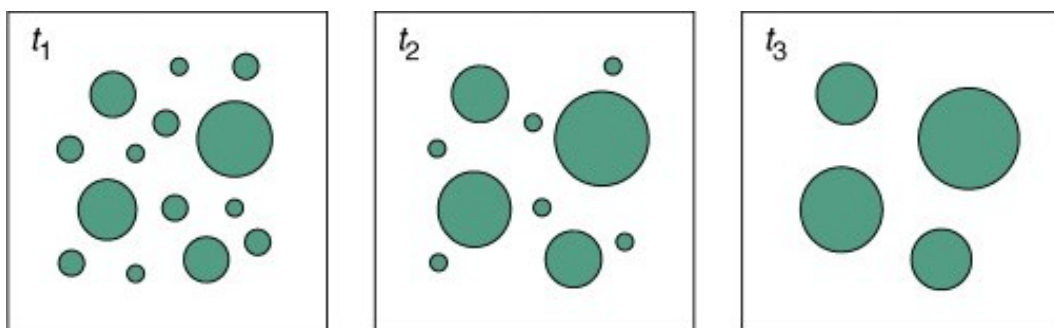
finalidade de promover rápida transferência de elétrons na superfície. O desempenho ou atividade do fotocatalisador é dependente de variáveis, como: tamanho da partícula, área superficial, cristalinidade, habilidade de adsorção, intensidade da luz, concentração do catalisador e pH da solução. Dentre os fotocatalisadores mais utilizados, destacam-se: ZnO, WO₃, CdS, ZnS, SiTiO₃ e FeO₃. Os óxidos de zinco e de titânio são largamente utilizados devido ao baixo custo, facilidade de recuperação, e menor impacto ambiental. O uso desses fotocatalisadores vêm sendo utilizados para eliminar contaminantes em ambientes aquáticos.

O semicondutor ZnO apresenta a mesma energia de “band-gap” e a mesma capacidade fotocatalítica que o TiO₂. Sua vantagem é a de que possui um espectro de absorção solar maior que o TiO₂, ampliando seu potencial como fotocatalisador, utilizando a luz solar como fonte de energia.

2.6 ENVELHECIMENTO DE OSTWALD

O processo de envelhecimento de Ostwald (*Ostwald ripening*) acontece no meio reativo durante a formação dos cristais nas técnicas de coprecipitação e soloquímico pois, quando “um átomo é solubilizado a partir de uma saliência menos estável da estrutura e migra aleatoriamente pela superfície, até interagir com outro agregado, sendo incluído neste último e formando uma nova estrutura, mais estável” (FRANCIS *et al.*, 2022). Dessa forma, a tendência natural de crescimento dos cristais é a de os cristais menores serem completamente solubilizados e os cristais maiores crescerem ainda mais, como observado na Figura 3, elaborada por Werz *et al.*, (2014).

Figura 3 - Ilustração do envelhecimento de Ostwald.

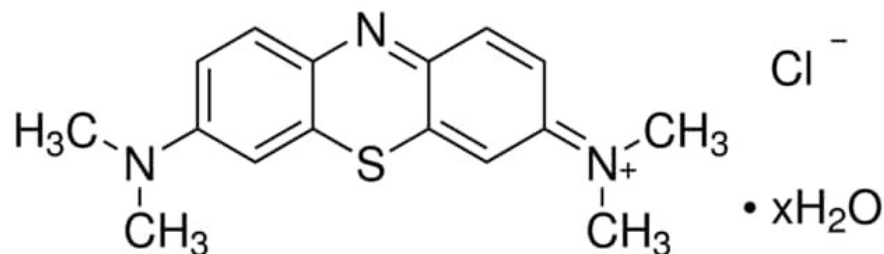


Fonte: Werz *et al.* (2014).

2.7 AZUL DE METILENO

O corante azul de metileno é largamente utilizado nas mais diversas áreas da indústria moderna. “Devido ao seu baixo custo, solubilidade em água e boa pigmentação, o azul de metileno é utilizado como indicador químico, corante e marcador biológico, entre outros. É encontrado em águas residuárias, possui ecotoxicidade e é carcinogênico” (TONG *et al.*, 2022). A indústria têxtil não seria exceção. “Os efluentes de tinturaria industrial contêm um alto número de substâncias químicas nocivas e muitas delas contêm azul de metileno. Azul de metileno é um corante catiônico e pode causar uma série de problemas de saúde, como queimaduras nos olhos, pele, doenças do trato digestivo e outros problemas de saúde em humanos e animais” (KARTHI *et al.*, 2022). Devido à sua ampla aplicação na indústria e nocividade ao meio ambiente, além da ampla disponibilidade em quase todos os lugares do planeta, o azul de metileno é tido como contaminante padrão para avaliação de tratamentos fotocatalíticos e de POA’s.

Figura 4 - Estrutura química do azul de metileno.



Fonte: Sigma-Aldrich (2022).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritas as metodologias e materiais utilizados para síntese e aplicação do óxido de zinco estruturado como fotocatalisador, além do planejamento experimental utilizado para a síntese, as etapas do processo e as técnicas de caracterização utilizadas. Ressalta-se que todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Materiais e Computação Científica (LabMAC) vinculado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), e no Laboratório da Tinturaria, na empresa Cores e Tons Ltda.

3.1 MATERIAIS DE PARTIDA

Para a síntese dos materiais de óxido de zinco, foram utilizados reagentes P.A., como recebidos, sem purificação adicional. Como fonte de zinco, foram utilizados os reagentes cloreto de zinco 97% e acetato de zinco 98%, fornecidos pela empresa Neon. Foi utilizado, ainda, o hidróxido de sódio micropérola 97%, também fornecido pela empresa Neon. Como solvente, foi utilizada água destilada prepara *in situ* para os experimentos.

3.2 SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO

A síntese do óxido de zinco foi realizada por duas metodologias, denominadas a partir de agora como rota do acetato e rota do cloreto.

A semelhança entre os métodos reside no fato de que ambas as rotas foram realizadas utilizando soluções hidróxido de sódio que foram adicionadas às soluções de precursor de zinco segundo a especificidade de cada rota. Como um dos objetivos da pesquisa era avaliar influência dos limites dos equipamentos industriais na qualidade dos materiais obtidos, foram utilizadas soluções de precursor e de hidróxido, de forma que o volume reacional final dentro do reator totalizasse 0,5 L, bem como uma concentração final de 0,25 M de precursor e 0,5 M de hidróxido, obedecendo a relação molar de 2:1 de $\text{OH}^-:\text{Zn}^{2+}$ (MOEZZI, CORTIE e McDONAGH, 2011). Para isso, foram preparadas soluções de precursor com 0,05 L, 0,25 L, 0,45 L e 0,125 mol de precursor (27,4375 g para o acetato e 34,0725 g para o cloreto), e os mesmos volumes e 0,25 mol para o hidróxido (10 g).

Para alcançar sempre os volumes e concentrações finais desejados, quando a solução de 0,05 L de precursor era utilizada, adicionou-se ao reator a solução de 0,45 L de NaOH, nomenclatura de 9:1 de relação volumétrica, conforme discutido nas seções seguintes. O mesmo procedimento se repete para as soluções de 0,25 L e 0,45 L de precursor, ou seja, 0,25 L e 0,05 L de NaOH, respectivamente.

Em nenhum momento durante a síntese o pH foi medido ou controlado, pois as condições de reação haviam sido avaliadas em trabalhos anteriores e na literatura, demonstrando que a condição suficiente para execução da reação é de relação de 2:1, entre os íons hidroxila (OH^-) e zinco (Zn^{2+}).

A rota do acetato foi executada em temperatura ambiente, sem controle adicional ou medição de temperatura, em reator de vidro de 1 L, com agitador mecânico Fisatom 713D e impelidor tipo hélice de aço inox. A alimentação foi realizada adicionando inicialmente toda a solução de precursor ao reator e dosando a solução de NaOH por bomba peristáltica MS TECNOPON LAP 101-3, a 86 mL/min, para simular a alimentação de um reator em escala industrial. Após a adição da solução de NaOH, era iniciada a contagem de tempo de reação e, após o tempo requerido para cada experimento, era realizada a descarga do reator em funil de Büchner com papel filtro, sobre um Kitasato ligado a bomba de vácuo. Após a reação, a solução era filtrada três vezes para recuperação do óxido insolúvel e posterior secagem do filtrado em estufa a 60 °C por 24 h.

A rota do cloreto foi executada a 90 °C, com controle de temperatura através de um termômetro de vidro, em chapa de aquecimento com agitador magnético, como descrito por Gusatti (2010), onde era adicionada a solução de precursor a um balão de destilação de três bocas e era iniciado o aquecimento da solução. Após atingida a temperatura de reação, iniciava-se o gotejamento da solução de hidróxido e a contagem do tempo. A adição da solução de hidróxido era realizada por bomba peristáltica por 1 h, com velocidade de alimentação adequada ao volume de solução de hidróxido do experimento.

Para os pontos experimentais em que o tempo estipulado era de 1 h, após cessada a alimentação, o reator era imediatamente removido da chapa de aquecimento e era realizada a descarga do reator em funil de Büchner com papel filtro sobre um Kitasato ligado a uma bomba de vácuo. Para os pontos com maior tempo, a filtração só ocorria após o período estipulado pelo planejamento. Eram realizadas três filtrações da fase líquida e posterior secagem do filtrado em estufa a 60 °C por 24 h. O sólido obtido pela filtração, era ainda submetido a calcinação a

650 °C por 5 h em mufla. Após esse período, aquecimento era cessado e as amostras eram recuperadas ao término de 24 h.

Foram utilizadas velocidades de rotação de 0 rpm, 470 rpm e 940 rpm, de modo a avaliar a influência da agitação no tamanho dos cristalitos obtidos. Essas velocidades foram escolhidas baseadas novamente no princípio de se alcançar os limites do equipamento (0 rpm de agitação e a velocidade máxima de segurança 940 rpm) onde iniciava um processo de vibração na haste do agitador, que poderia quebrar o reator de vidro. Foi utilizada, ainda, uma agitação intermediária (470 rpm) para elaboração do planejamento experimental. Outra variável avaliada durante os procedimentos experimentais foi o tempo de reação em cada rota. Foram avaliados os tempos de 1 h, 2,5 h e 4 h de reação para ambas as rotas, diferindo entre elas o evento que inicia a contagem do tempo, sendo este evento o início do gotejamento, para a rota do cloreto ou o término da alimentação, para a rota do acetato.

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para este trabalho, foram realizados dois planejamentos experimentais do tipo Box-Behnken, utilizando o *software* Statistica versão 13.0 com três variáveis independentes para cada rota: velocidade de agitação, proporção entre volumes de solução e tempo de reação. Os valores das variáveis independentes basearam-se na literatura e nos limites de segurança para operação dos equipamentos utilizados, como variável resposta, avaliou-se o tamanho de cristalito.

A escolha das variáveis para elaboração deste trabalho foi baseada no comportamento de alguns reatores industriais que necessitam de um volume mínimo de trabalho inicial. Por exemplo, os reatores com aquecimento via resistores, exigem um volume determinado para que o equipamento não seja danificado ao iniciar cada processo.

Para avaliar o comportamento dos cristais produzidos em laboratório quando esse fosse o caso, foi escolhido um caso extremo, em que o reator exige 90% do seu volume completo antes do início da operação de aquecimento por resistores elétricos. Nesse caso, esses 90% em volume deveriam compreender toda a quantidade molar ou em massa que seria necessária para a reação, enquanto os outros 10% adicionados depois deveriam conter o equivalente em massa, ou molar, do outro reagente. Com isso em mente, foi desenvolvido o planejamento experimental, tendo como ponto central a estrutura tradicional de duas soluções de 50% em volume, e nas extremidades do planejamento o caso 90:10 e 10:90.

3.3.1 Codificação de amostras

A síntese das estruturas foi realizada variando as condições de alimentação, rotação e tempo no reator. Desta forma, utilizou-se a nomenclatura abaixo para catalogar os experimentos:

- *PreA, B – C*: onde “Pre” refere-se ao precursor utilizado, cloreto (Cl) ou acetato (Ac) de zinco; A refere-se à proporção de volumétrica de hidróxido em relação ao volume de solução de precursor; B é a rotação utilizada; e C é o tempo de reação, de acordo com os gatilhos de cada rota.

Assim, *Ac9,470 – 2,5h* cita o experimento realizado pela rota do acetato, com 90% de volume de solução de hidróxido e 10% de precursor, com agitação nominal de 470 rpm, com tempo de reação de 2,5 h.

A nomenclatura dos experimentos conforme o planejamento experimental se encontra na Tabela 2.3 e Tabela 2.4.

Tabela 1 - Nomenclatura dos experimentos para a rota do acetato.

Ensaio	Codificação	Relação volumétrica (%v:%v)	Rotação (rpm)	Tempo (h)
1	Ac9,0-1h	9:1	0	1,0
2	Ac9,0-2,5h	9:1	0	2,5
3	Ac9,0-4h	9:1	0	4,0
4	Ac5,0-1h	5:5	0	1,0
5	Ac5,0-2,5h	5:5	0	2,5
6	Ac5,0-4h	5:5	0	4,0
7	Ac1,0-1h	1:9	0	1,0
8	Ac1,0-2,5h	1:9	0	2,5
9	Ac1,0-4h	1:9	0	4,0
10	Ac9,470-1h	9:1	470	1,0
11	Ac9,470-2,5h	9:1	470	2,5
12	Ac9,470-4h	9:1	470	4,0
13	Ac5,470-1h	5:5	470	1,0
14	Ac5,470-2,5h	5:5	470	2,5

Continua.

Tabela 1 - Nomenclatura dos experimentos para a rota do acetato.

Ensaio	Codificação	Relação volumétrica (%v:%v)	Rotação (rpm)	Tempo (h)
15	Ac5,470-4h	5:5	470	4,0
16	Ac1,470-1h	1:9	470	1,0
17	Ac1,470-2,5h	1:9	470	2,5
18	Ac1,470-4h	1:9	470	4,0
19	Ac9,940-1h	9:1	940	1,0
20	Ac9,940-2,5h	9:1	940	2,5
21	Ac9,940-4h	9:1	940	4,0
22	Ac5,940-1h	5:5	940	1,0
23	Ac5,940-2,5h	5:5	940	2,5
24	Ac5,940-4h	5:5	940	4,0
25	Ac1,940-1h	1:9	940	1,0
26	Ac1,940-2,5h	1:9	940	2,5
27	Ac1,940-4h	1:9	940	4,0
28	Ac5,470-2,5h	5:5	470	2,5
29	Ac5,470-2,5h	5:5	470	2,5

Conclusão.

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

Tabela 2 - Nomenclatura dos experimentos para a rota do cloreto.

Ensaio	Codificação	Relação volumétrica (%v:%v)	Rotação (rpm)	Tempo (h)
30	Cl9,0-1h	9:1	0	1,0
31	Cl9,0-2,5h	9:1	0	2,5
32	Cl9,0-4h	9:1	0	4,0
33	Cl5,0-1h	5:5	0	1,0
34	Cl5,0-2,5h	5:5	0	2,5
35	Cl5,0-4h	5:5	0	4,0
36	Cl1,0-1h	1:9	0	1,0

Continua.

Tabela 2 - Nomenclatura dos experimentos para a rota do cloreto.

Ensaio	Codificação	Relação volumétrica (%v:%v)	Rotação (rpm)	Tempo (h)
37	C11,0-2,5h	1:9	0	2,5
38	C11,0-4h	1:9	0	4,0
39	C19,470-1h	9:1	470	1,0
40	C19,470-2,5h	9:1	470	2,5
41	C19,470-4h	9:1	470	4,0
42	C15,470-1h	5:5	470	1,0
43	C15,470-2,5h	5:5	470	2,5
44	C15,470-4h	5:5	470	4,0
45	C11,470-1h	1:9	470	1,0
46	C11,470-2,5h	1:9	470	2,5
47	C11,470-4h	1:9	470	4,0
48	C19,940-1h	9:1	940	1,0
49	C19,940-2,5h	9:1	940	2,5
50	C19,940-4h	9:1	940	4,0
51	C15,940-1h	5:5	940	1,0
52	C15,940-2,5h	5:5	940	2,5
53	C15,940-4h	5:5	940	4,0
54	C11,940-1h	1:9	940	1,0
55	C11,940-2,5h	1:9	940	2,5
56	C11,940-4h	1:9	940	4,0
57	C15,470-2,5h	5:5	470	2,5
58	C15,470-2,5h	5:5	470	2,5

Conclusão.

Fonte: elaborado pelo autor (2022).

3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

As estruturas de óxido de zinco foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e análise de ponto de carga zero (PCZ).

As características de cada técnica e os parâmetros de análise utilizados serão discriminados nas próximas seções.

3.4.1 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica muito difundida nas ciências de materiais, utilizada para identificar fases mineralógicas de uma amostra.

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Utilizou-se o difratômetro Rigaku MiniFlex600 com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com filtro de níquel na ótica secundária, potência de 40 kV e 30 mA e fenda de divergência de 1°.

As condições de análise foram passo de 0,02°, velocidade de 10° por minuto e intervalo de medida em 2θ de 10° a 80°. Os resultados foram apresentados em forma de tabelas, que, quando aplicadas na forma de gráficos, apresentavam os picos cristalinos posicionados no eixo 2θ . Através da posição de cada pico foi possível identificar o material formado, comparando os gráficos obtidos com os da literatura, bases de dados e softwares de identificação. Neste trabalho, foram utilizados os *softwares* Match! para identificação dos difratogramas e Origin 8.5 para elaboração das figuras, gráficos e para realizar os cálculos do tamanho do cristalito e do grau de cristalinidade.

3.4.2 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica é utilizada nas ciências de materiais para avaliar as variações estruturais e de composição de uma amostra com a variação da temperatura. Utilizando esta técnica, é possível obter informações sobre diferentes alterações físicas e químicas, como transições de fase e oxidação/redução da amostra.

As análises de TGA foram realizadas na Central Analítica Multiusuário, na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Utilizou-se um analisador termogravimétrico STA6000/8000, com variação de temperatura de 30 °C a 900 °C, a 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio, para avaliar as temperaturas de transição e transformação de duas amostras sintetizadas pela rota do cloreto.

3.4.3 Ponto de carga zero

A análise de ponto de carga zero permite avaliar a variação da adsorção de íons ácidos e alcalinos com a variação do potencial da solução em que uma amostra está submetida. Esta análise permite determinar em que pH a superfície de um material apresenta adsorção igual de íons H^+ e OH^- , a partir de uma titulação potenciométrica.

As análises de PCZ foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Utilizou-se o difratômetro ZETASIZER NANO ZS, a 25 °C e pH variando entre 3 e 12.

3.4.4 Microscopia eletrônica de transmissão - MET

As imagens de MET foram obtidas para as amostras C19,0-h e C9,0-1h em um microscópio eletrônico JEM-1011, com resolução de 100 kV, disponível no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). A preparação das amostras consistiu na diluição de uma pequena quantidade do material em 10 mL de álcool isopropílico. O sobrenadante foi gotejado utilizando pipeta de precisão (100 μ L) em grades de cobre recobertas com filme de carbono amorfo (GRIDS) apropriadas para análise de MET.

3.4.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Com o intuito de analisar os grupos funcionais presentes nas amostras de óxido de zinco sintetizada, utilizou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A técnica em questão é utilizada para análises qualitativas e determinações quantitativas de traços de elementos devido à propriedade dos átomos possuírem frequências específicas de vibração, que variam com a estrutura, composição e modo de vibração da amostra.

As análises foram realizadas para a amostra C19,0-1h, utilizando pastilha de KBr utilizando uma proporção de 2% p/p de amostra e depois prensada para obtenção de uma pastilha circular.

Os experimentos de FTIR foram realizados em um espectrofotômetro da marca Agilent Technologies – modelo Cary 660 FTIR na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Alimentos (EQA) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.5 APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE

A aplicação fotocatalítica das estruturas foi realizada utilizando reator de vidro encamisado, com banho termostático, aeração mecânica e lâmpada de mercúrio com emissão na faixa do UV, de 8 W. Para a aeração, foi utilizada uma bomba de aquário, acoplada a um aerador de pedra porosa, imerso na solução contendo azul de metileno e o fotocatalisador. Todo o aparato foi envolto em papel alumínio, para evitar a interferência e possíveis alterações causadas pela luz externa ao reator. Para avaliar a atividade fotocatalítica na remoção do corante da solução, foi realizado um ensaio sem utilização da iluminação UV, para determinar a remoção devido à adsorção de corante no óxido de zinco.

Os ensaios foram realizados utilizando água destilada, hidróxido de sódio e ácido clorídrico para controle do pH inicial e azul de metileno (Vetec) como contaminante padrão. A eficiência de remoção foi avaliada utilizando um espectrofotômetro Molecular Devices, na faixa de 665 nm. Avaliou-se, neste ponto, a influência da concentração inicial de azul de metileno ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), da carga inicial de óxido de zinco (0,5 g; 1,0 g e 1,5 g) e do pH inicial da solução (8; 9,3 e 10,6). Ao longo do experimento não houve medidas e controle do pH e a temperatura do banho foi mantida a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, para dissipação da temperatura fornecida pela lâmpada. Os experimentos foram mantidos por 30 min sob agitação sem iluminação e por 2 h após a ligação da lâmpada de mercúrio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados das caracterizações e da aplicação do óxido de zinco em processo fotocatalítico para a degradação do corante azul de metileno em fase líquida, bem como a correspondente discussão dos resultados obtidos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

4.1.1 Difractometria de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para avaliar as fases cristalinas e confirmar que os materiais obtidos eram óxido de zinco.

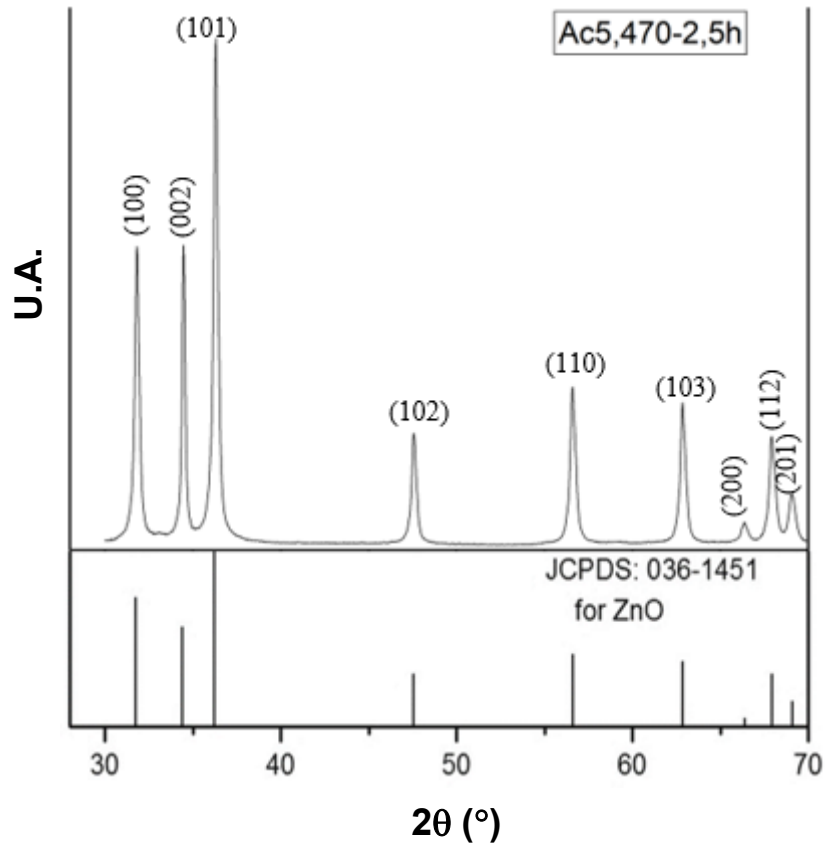
4.1.1.1 Rota do acetato

Na Figura 5 é possível observar que o difratograma encontrado é condizente com o fornecido pela JCPDS e está de acordo com resultados reportados na literatura (Shatnawi et al., 2016). Picos em $2\theta = 31,769^\circ$, $34,421^\circ$, $36,252^\circ$, $47,532^\circ$, $56,602^\circ$, $62,862^\circ$, $67,961^\circ$, $69,100^\circ$ e $66,378^\circ$ correspondendo aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201) e (200) correspondem ao padrão para o ZnO e todos os resultados obtidos neste trabalho encontram-se significativamente próximos destes valores. Obteve-se picos estreitos, caracterizando material de natureza cristalina.

De modo a se avaliar o efeito das diferentes condições de síntese dentro da rota do acetato sobre a cristalinidade do material obtido, plotou-se os difratogramas para todos os cenários investigados. Observa-se, a partir da Figura 6, que as diferentes condições resultaram em um comportamento semelhante em relação ao ZnO produzido quanto à cristalinidade.

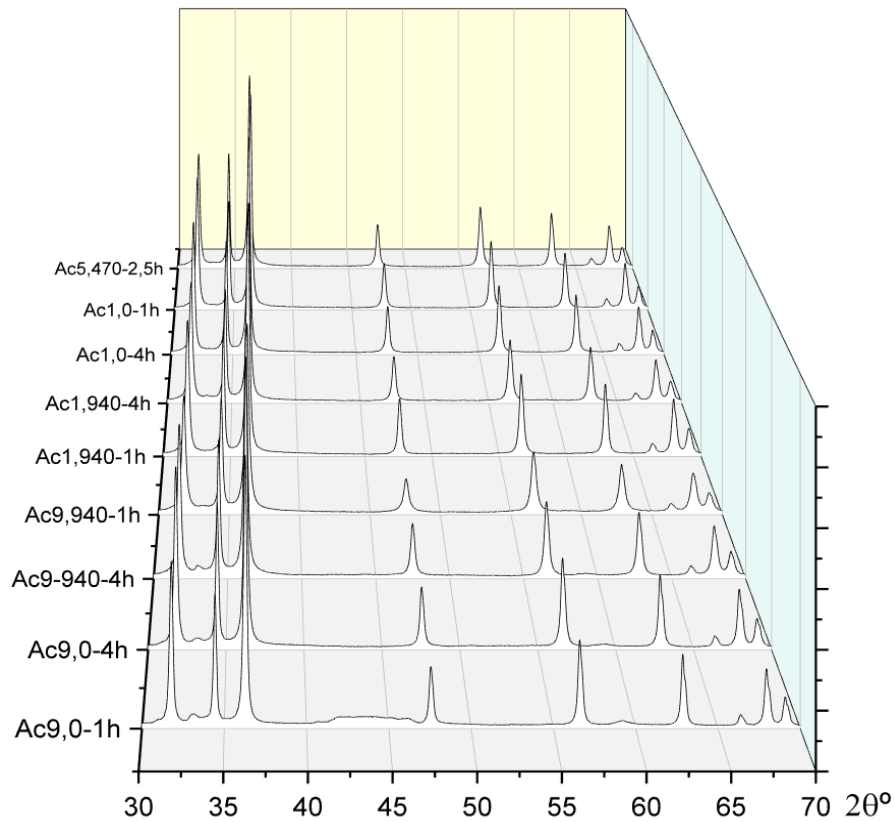
Destaca-se, contudo, que na síntese Ac9,0-1h, entre os ângulos de 40° e 50° , existe um halo amorfo, não encontrado nos demais difratogramas. Comparado com a condição que mais se aproxima, Ac9,0-4h, nota-se que o tempo total de síntese foi possivelmente o fator preponderante para a obtenção deste comportamento. Além disso, a ausência de rotação nesta condição não é um cenário favorável e provavelmente contribuiu, juntamente com o fator observado acima, para a obtenção do halo amorfo.

Figura 5 - Difratoograma obtido na rota do acetato em comparação ao cartão JCPDS: 036-1451 (SHATNAWI *et al.*, 2016).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 6 - Difratomogramas para o ZnO sintetizado em diferentes condições operacionais na rota do acetato.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Portanto, do ponto de vista da cristalinidade, a maioria das condições operacionais avaliadas apresentou comportamento satisfatório, pois, em geral, a cristalinidade apresentada pelos difratogramas está bastante elevada. Além disso, a análise de DRX permitiu determinar o tamanho médio de cristalito para as diferentes condições de síntese, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 - Tamanho médio de cristalito para síntese para rota do acetato.

Codificação	Tamanho de cristalito (nm)
Ac9,0-1h	28,1
Ac9,0-4h	25,7
Ac1,0-1h	23,7
Ac1,0-4h	24,0
Ac5,470-2,5h	23,0

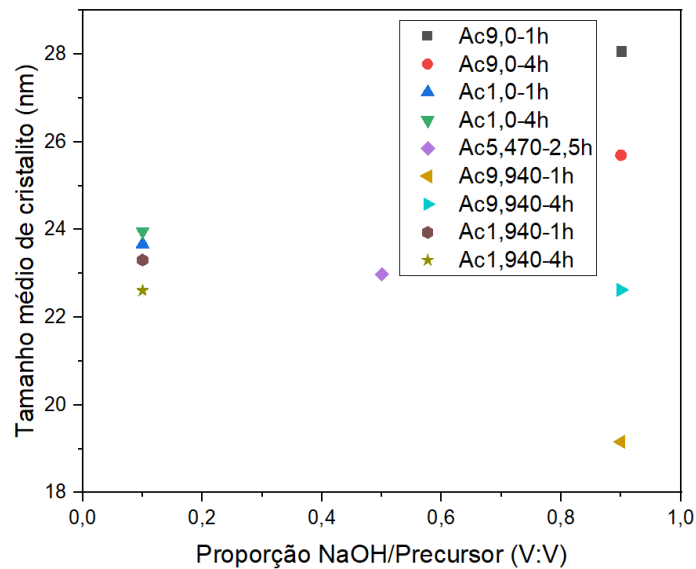
Continua.

Tabela 3 - Tamanho médio de cristalito para síntese para rota do acetato.

Codificação	Tamanho de cristalito (nm)
Ac9,940-1h	19,2
Ac9,940-4h	22,6
Ac1,940-1h	23,3
Ac1,940-4h	22,6

Conclusão.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

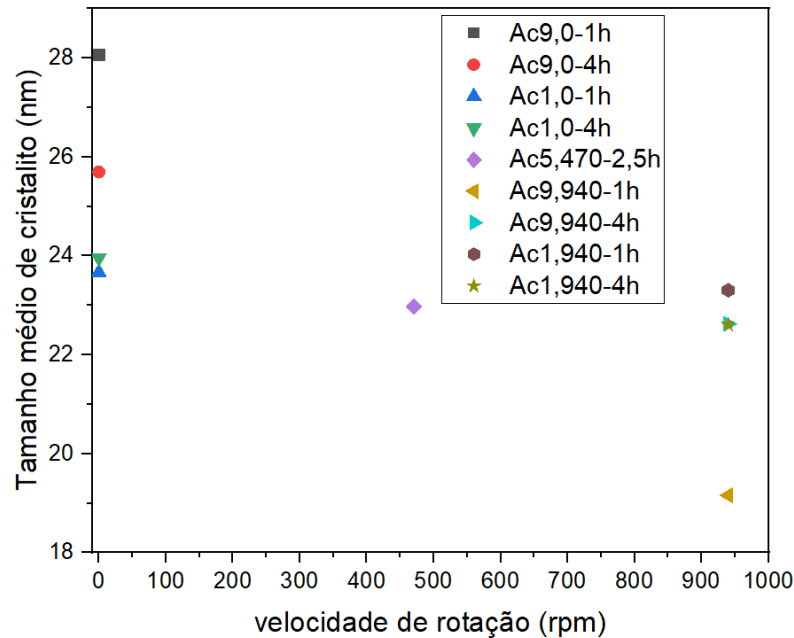
Figura 7 - Tamanho de cristalito em função da proporção de soluções iniciais na síntese de ZnO através da rota do acetato.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Observa-se que foram obtidos tamanhos de cristalito na faixa de 19,2 nm a 28,0 nm, coerentes com o trabalho de Dodoo-Arhin *et al.*, (2021) encontraram tamanhos de cristalito na faixa de 16 nm – 30 nm ao sintetizar ZnO partindo de precursor acetato de zinco.

Pela análise visual da Figura 7, não é possível inferir tendências entre o tamanho de cristalito e a proporção entre as soluções-mãe. Vale ressaltar, porém, o agrupamento formado pelos tamanhos de cristalito nas condições de 1:9 (10% volume total de solução de NaOH). Ou seja, nesta condição os tamanhos médios de cristalito obtidos tenderam a valores semelhantes apesar das alterações das demais variáveis.

Figura 8- Tamanho de cristalito em função da velocidade de rotação na síntese de ZnO através da rota do acetato.

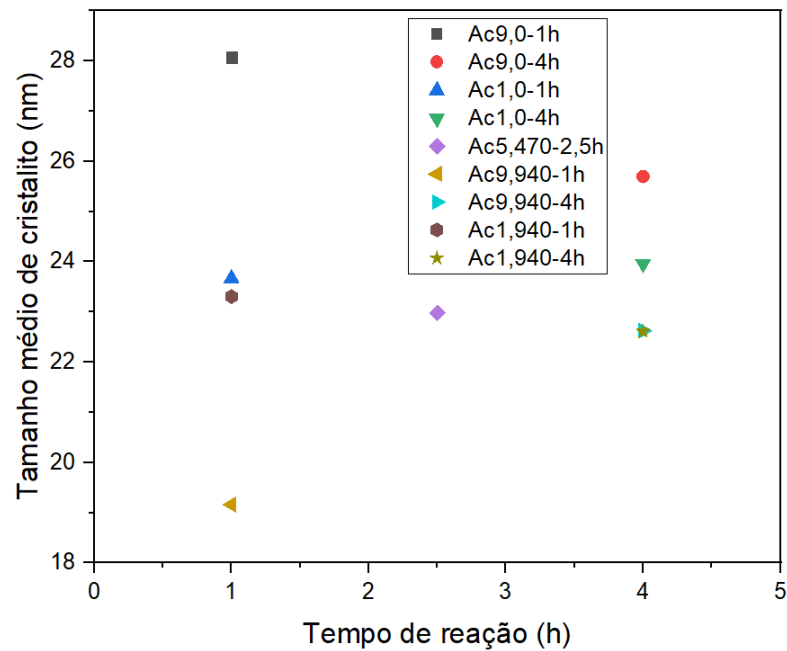


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Analisando a Figura 8, percebe-se uma tendência inversamente proporcional entre a velocidade de rotação e o tamanho de cristalito, ou seja, maiores velocidades de rotação (e, portanto, maior energia externa introduzida no sistema) tendem a gerar cristalitos menores. Ao analisar o resultado da Figura 9, nota-se, porém, que não há uma tendência entre o tamanho de cristalito e o tempo de reação. Maior dispersão foi observada no tempo de reação de 1 h. Os limites do intervalo de tamanhos de cristalito observado encontram-se nesse tempo total de reação, sendo observado o tamanho mínimo de 19,2 nm para a amostra Ac9,940-1h e máximo de 28,0 nm para a amostra Ac9,0-1h. Já para o tempo de reação de 4 h, observou-se um tamanho de cristalito médio de ~24 nm, com baixa dispersão de valores em relação às outras condições desta variável.

Desta forma, observa-se que a condição do experimento Ac9,940-1h mostra-se como mais promissor, por oferecer os menores tamanho de cristalito para a rota de síntese.

Figura 9 - Tamanho de cristalito em função do tempo de reação na síntese de ZnO através da rota do acetato.



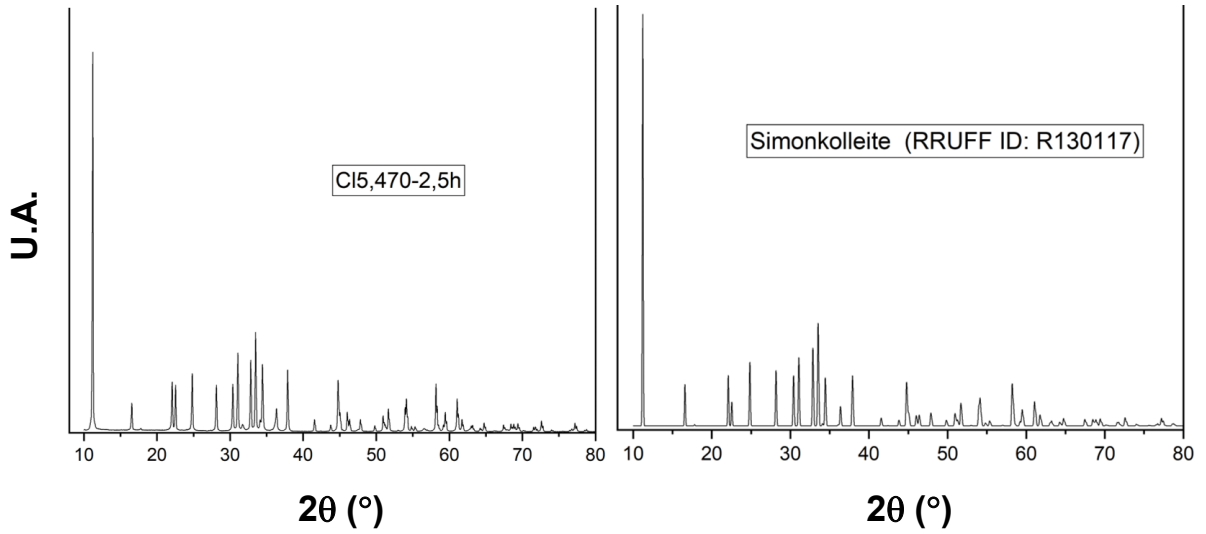
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.1.1.2 Rota do cloreto

A análise de difração de raios X do ZnO sintetizado a partir da rota do cloreto indicou a presença de estruturas diferentes do óxido de zinco puro, indicando que o material não apresentou alto grau de pureza em sua preparação. A Figura 10 apresenta o difratograma obtido na condição C15,470-2,5h em comparação ao difratograma do material simonkolleite, indicando que, essencialmente, trata-se do mesmo material.

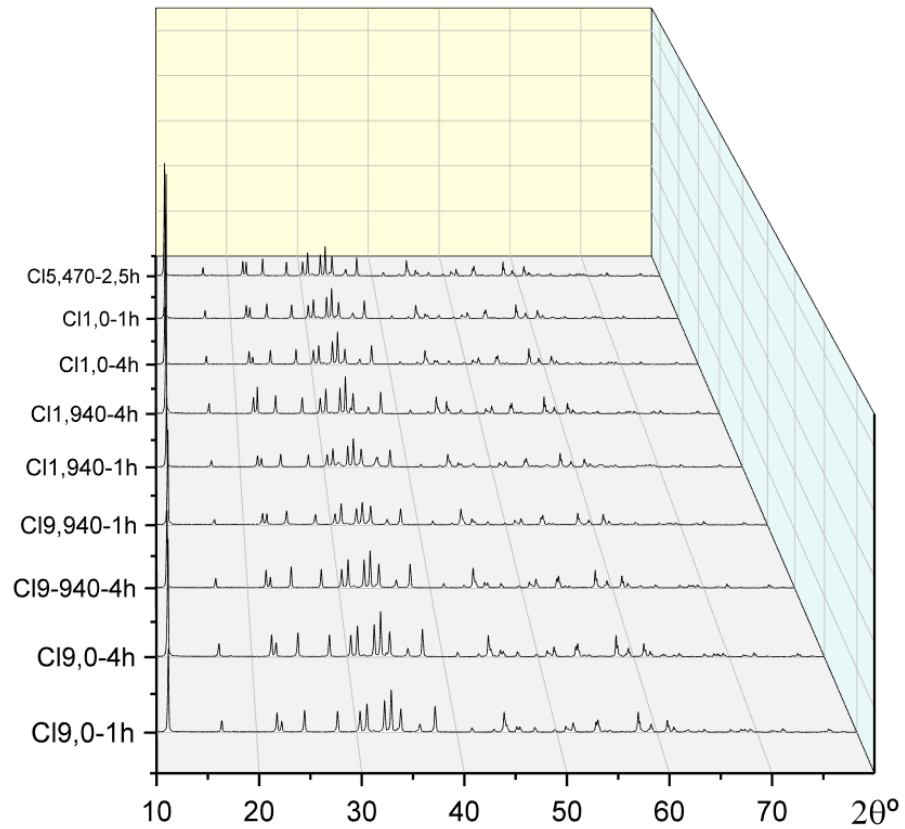
Além disso, a Figura 11 apresenta os difratogramas do material sintetizado pela rota do cloreto nas diversas condições operacionais avaliadas. Observa-se que, embora o material sintetizado mantenha-se essencialmente cristalino, a modificação das variáveis operacionais levou a deslocamentos de picos e modificação de intensidades relativas. Portanto, as variáveis analisadas impactam as características do material produzido.

Figura 10 - Difratoograma do ZnO sintetizado a partir da rota do cloreto em comparação ao cartão RRUFF ID: R130117.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 11 - Difratoogramas para o ZnO sintetizado em diferentes condições operacionais na rota do cloreto.

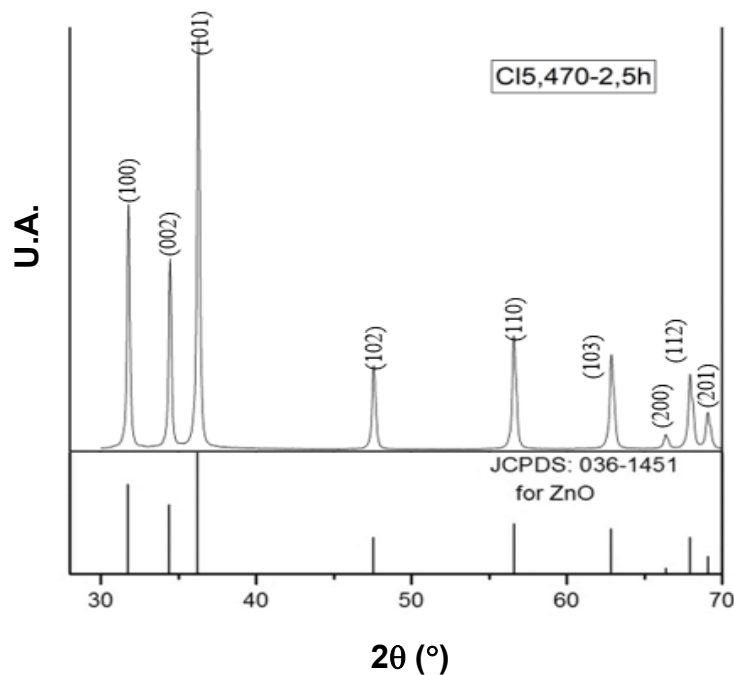


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Por não corresponder ao difratograma esperado para os cristais de óxido de zinco, foi utilizado o software Match! 3.0 para identificação das estruturas. A correspondência encontrada pelo software foi a de simonkolleite, hidróxido de cloreto de zinco monohidratado. Esta estrutura trata-se de um intermediário da síntese de óxido de zinco, que exige calcinação e é formado pela alta reatividade do cloreto de zinco com a água. Para completa conversão deste intermediário, foi realizada a calcinação a 650 °C por 5 h, conforme descrito no capítulo de materiais e métodos. Essa temperatura foi obtida através da análise de termogravimetria.

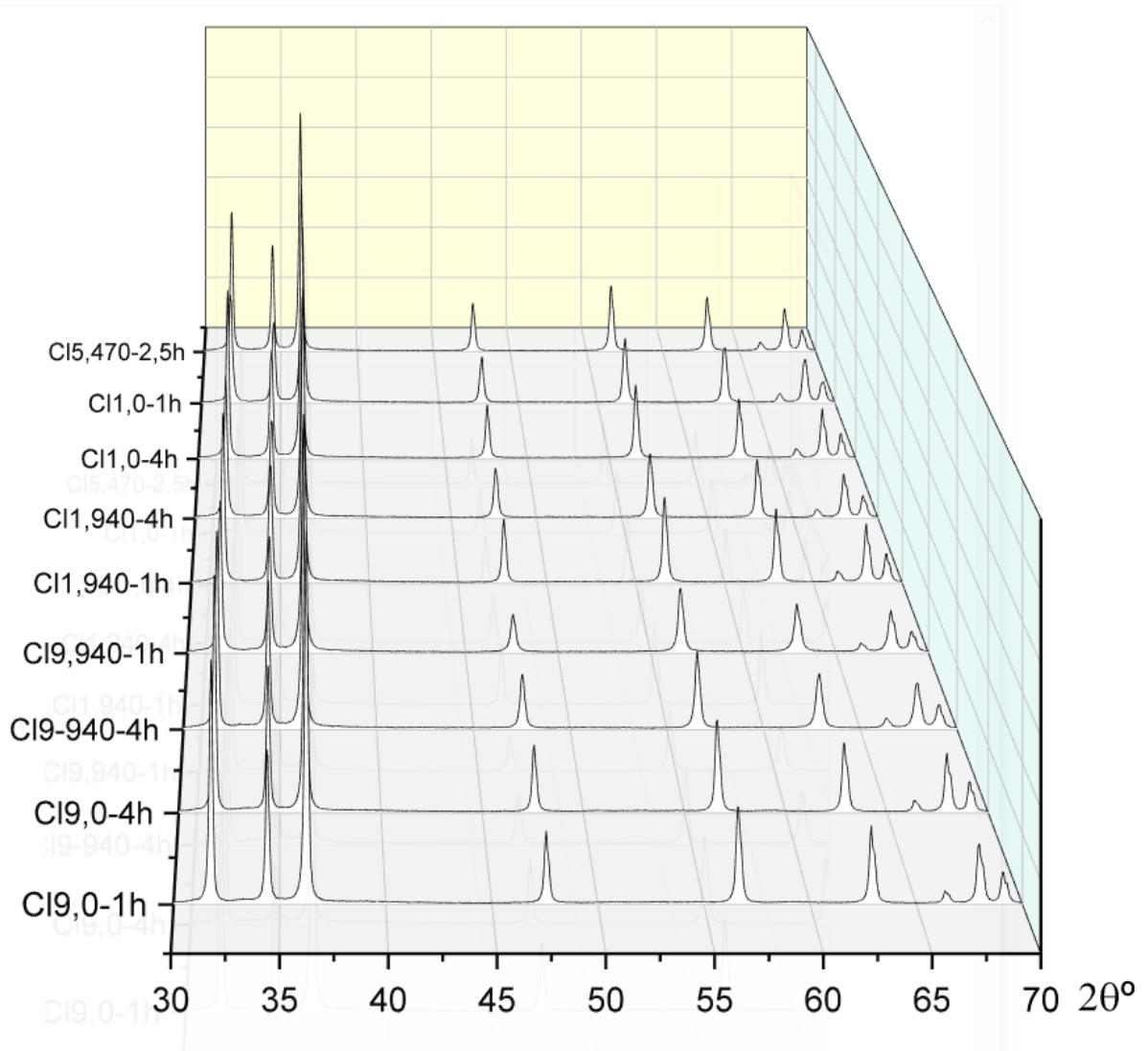
Após calcinação, o difratograma obtido corresponde ao padrão JCPDS do padrão de ZnO, indicando sucesso na conversão da simonkolleite em óxido de zinco, conforme indicado na Figura 12. A Figura 13 apresenta, portanto, os difratogramas correspondentes às diferentes condições de síntese do ZnO na rota do cloreto após calcinação a 650 °C por 5 h. Nota-se a reprodutibilidade da estrutura cristalina do ZnO obtido no final desta rota de síntese em todas as condições avaliadas. Portanto, as variáveis de processo estudadas não influenciam a cristalinidade do material obtido, após a calcinação.

Figura 12 - Difratograma do ZnO produzido através da rota do cloreto pós-calcinação em comparação com o cartão JCPDS: 036-1451 (SHATNAWI *et al.*, 2016).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 13 - Difratogramas para o ZnO sintetizado em diferentes condições operacionais na rota do cloreto após calcinação a 650 °C por 5 h.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Ainda pela análise de DRX foi possível analisar o tamanho médio de cristalito do ZnO sintetizado a partir da rota do cloreto, após calcinação a 650 °C por 5 h, conforme a Tabela 4.

Tabela 4 - Tamanho médio de cristalito e rendimento da síntese de ZnO na rota do cloreto.

Codificação	Tamanho de cristalito (nm)
CI9,0-1h	32,3
CI9,0-4h	32,4
CI1,0-1h	27,5

Continua.

Tabela 4 - Tamanho médio de cristalito e rendimento da síntese de ZnO na rota do cloreto.

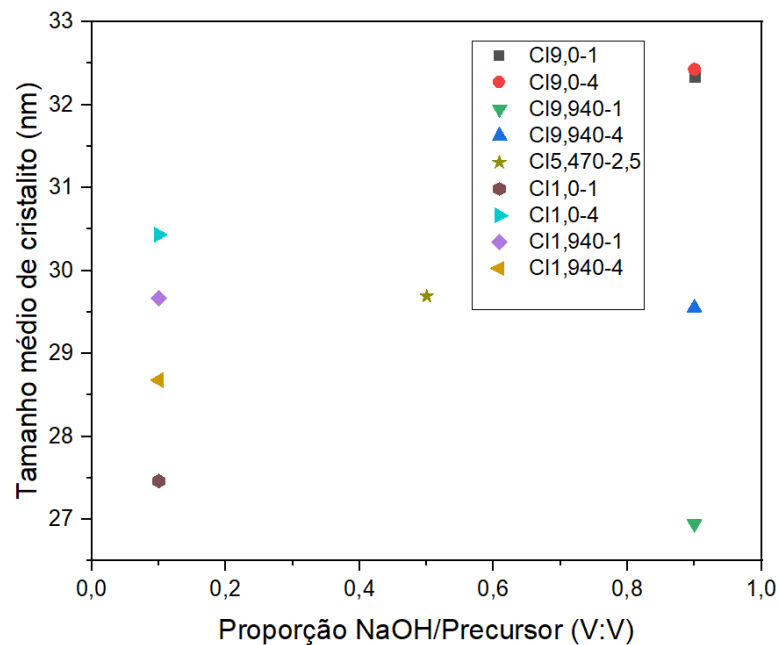
C11,0-4h	24,0
C15,470-2,5h	29,7
C19,940-1h	26,9
C19,940-4h	29,6
C11,940-1h	29,7
C11,940-4h	28,7

Conclusão.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O tamanho médio de cristalito obtido pela rota do cloreto foi superior àquele encontrado na rota do acetato com tamanhos de cristalito na faixa 24,0 nm – 32,4 nm, condizente com o trabalho de Verma *et al.* (2022), que sintetizou ZnO por uma rota de cloreto, encontrando tamanhos médios de cristalito de ~25 nm.

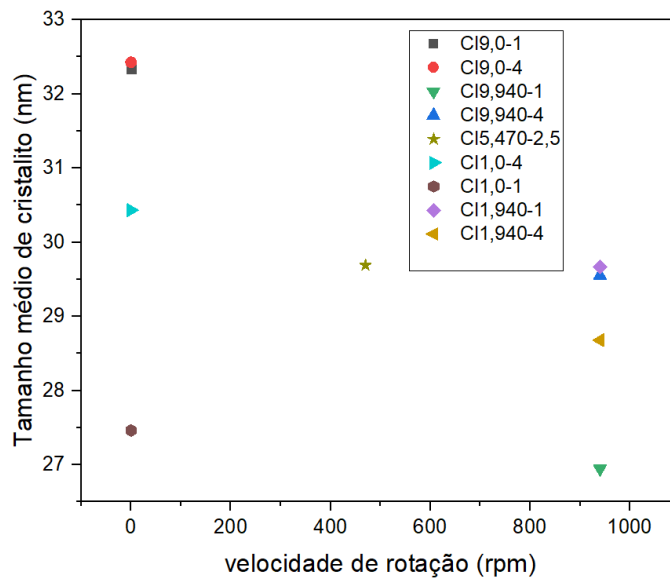
Pela distribuição dos pontos que indicam o tamanho de cristalito para cada condição experimental (Figura 14), não é possível inferir indícios de tendência de entre o tamanho de cristalito e as variáveis analisadas.

Figura 14 - Tamanho de cristalito em função da proporção de soluções iniciais para o ZnO sintetizado a partir da rota do cloreto.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

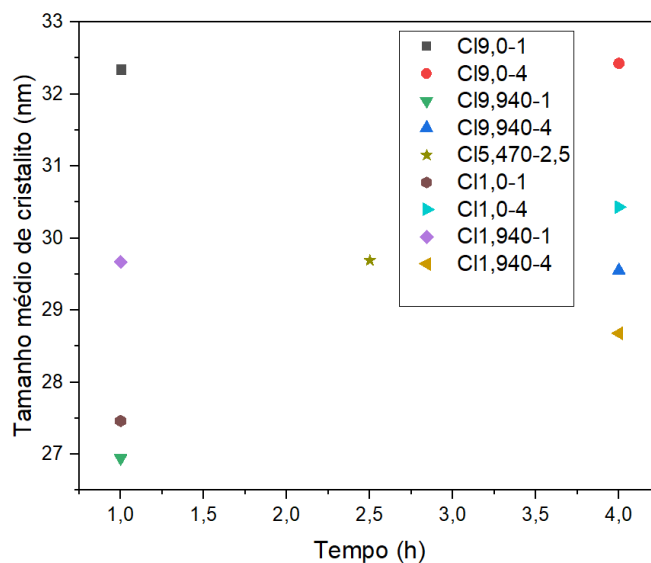
Por outro lado, a Figura 15 indica, assim como na síntese pela rota do acetato, que o aumento da velocidade de agitação tem um efeito inversamente proporcional no tamanho de cristalito. Ou seja, ao aumentar a velocidade de agitação, inserindo maior quantidade de energia externa no sistema, obtém-se um material com menor tamanho de cristalito.

Figura 15 - Tamanho de cristalito em função da velocidade de rotação na síntese de ZnO pela rota do cloreto.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 16 - Tamanho de cristalito em função do tempo na síntese de ZnO pela rota do cloreto.



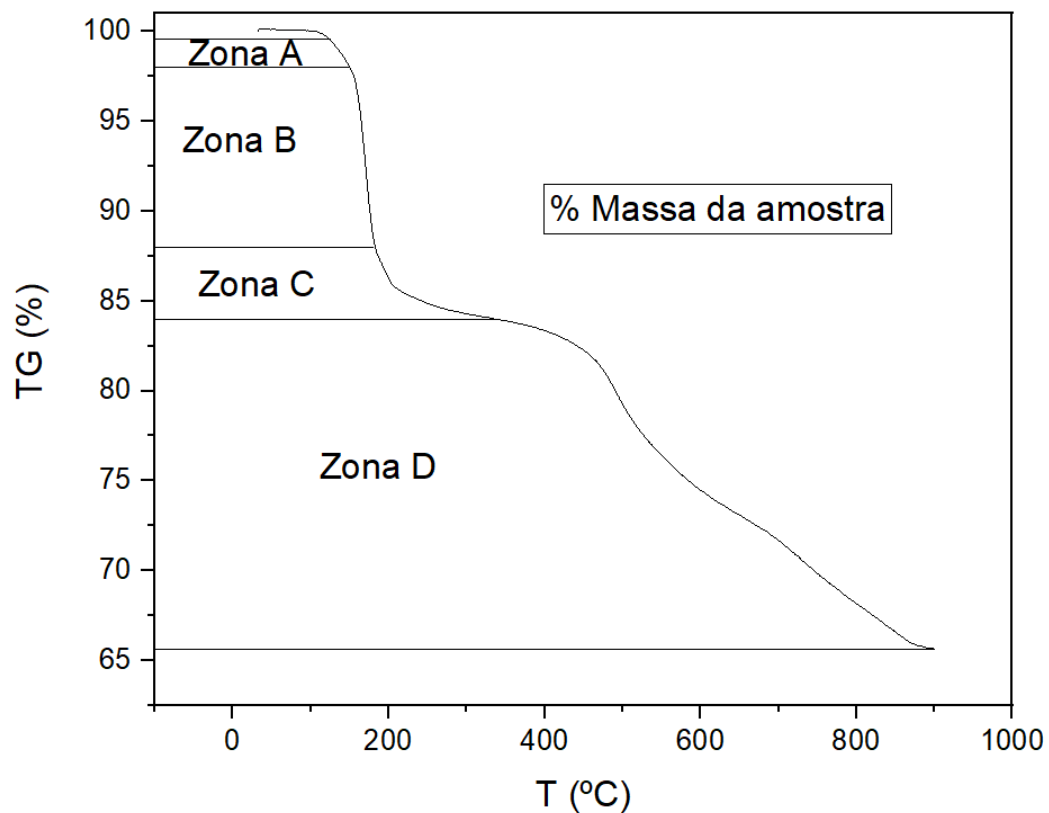
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Analisando a Figura 16, por sua vez, não é possível inferir que maiores tempos de reação impliquem em menores tamanhos de cristalito, pois não há indicação de tendências pelo gráfico gerado. Além do mais, espera-se ainda que o aumento no tempo de reação tenha sim impacto no tamanho da partícula formada pelos vários cristalitos e que essa formação se dê, também, através de colisões, envelhecimento de Ostwald, fratura em lâminas do impelidor e vários outros fenômenos fogem do escopo deste trabalho.

4.1.2 Análise Termogravimétrica

A análise de termogravimetria (Figura 17) foi realizada para determinar as temperaturas de transição/transformação da simonkolleite para uma amostra sintetizada pela rota do cloreto. A análise foi realizada com duas amostras individuais e o resultado foi determinante para dimensionamento do processo de calcinação da simokolleite em óxido de zinco.

Figura 17 - Análise termogravimétrica da amostra da rota do cloreto.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

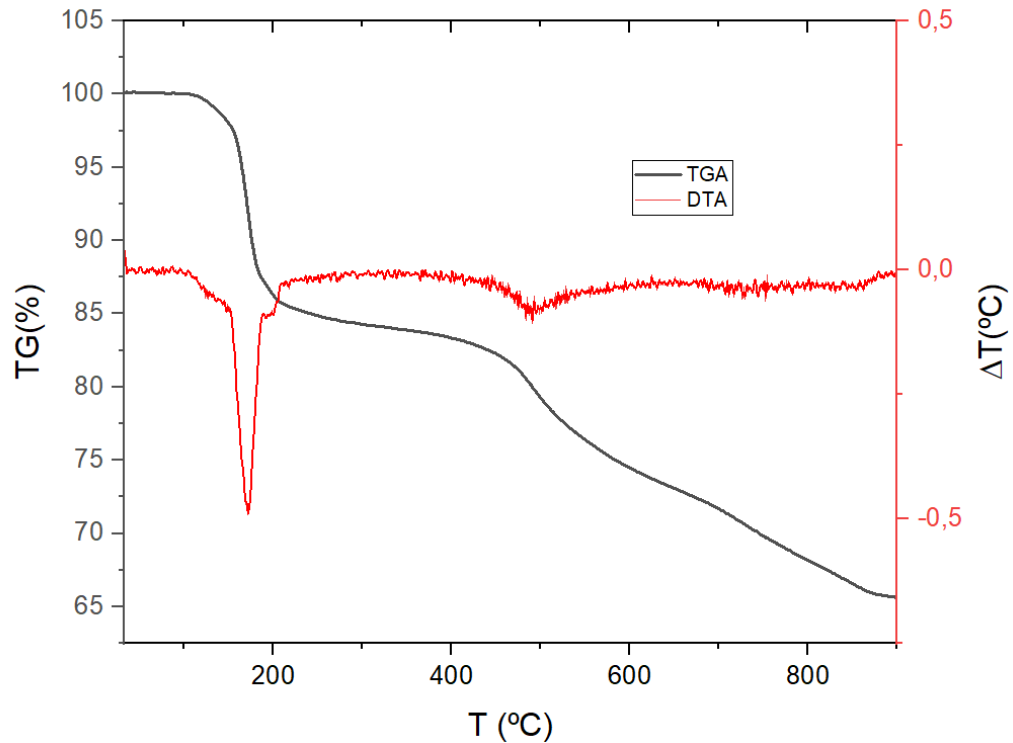
As faixas de temperatura e o comportamento da amostra foram semelhantes aos resultados encontrados por Moezzi, Cortie e McDonagh (2016). Conforme discutido pelos autores, em temperaturas inferiores a 100 °C não houve perda significativa de massa, indicando pouco conteúdo de umidade livre. Entre 100 °C e 197 °C, zonas A e B, ainda segundo os autores, ocorre a liberação de água de ligação, iniciando o processo de conversão de hidróxido cloreto de zinco em óxido de zinco.

Nessas zonas, como os autores puderam acoplar o analisador termogravimétrico e o difratômetro de raios X, foi possível observar uma faixa de temperaturas onde ocorre a diminuição dos picos relativos ao hidróxido e inicia-se o aparecimento dos picos do óxido simultaneamente, ainda com presença de fases intermediárias. Entre 197 °C e 225 °C, zona C, os autores notaram que a perda de massa é condizente com a diminuição de todos os picos não relacionados ao óxido de zinco, indicando uma das temperaturas de transição de fases.

Os autores ainda discutem que até 400 °C existe o incremento na intensidade dos picos relativos ao óxido de zinco e até 600 °C não houve mais alterações nos difratogramas, indicando que não houve mais nenhuma mudança significativa observável via DRX. Em contrapartida, a análise termogravimétrica aponta que ainda ocorrem perdas de massa além desse ponto e os autores discutem que isso pode ser devido à decomposição da fase amorfa, formada durante a fase de desidratação do intermediário reativo.

Com esses dados, foi possível definir a temperatura mais adequada para calcinação do intermediário reativo e, por fim, obter o óxido de zinco pela rota do cloreto.

Figura 18 - Análise de DTA-TGA da amostra da rota do cloreto.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Ao traçar a curva da derivada numérica do gráfico de TGA (Figura 18), é possível observar um pico bastante pronunciado na região da zona C, corroborando os dados destacados pelos autores da referência em que nessa região existe uma transição bastante definitiva para a conversão da simonkolleite em óxido de zinco.

4.1.3 Potencial zeta

A análise de potencial zeta, por sua vez, foi realizada para definir a região de pH de interesse nos ensaios fotocatalíticos. A Figura 19 apresenta o resultado obtido.

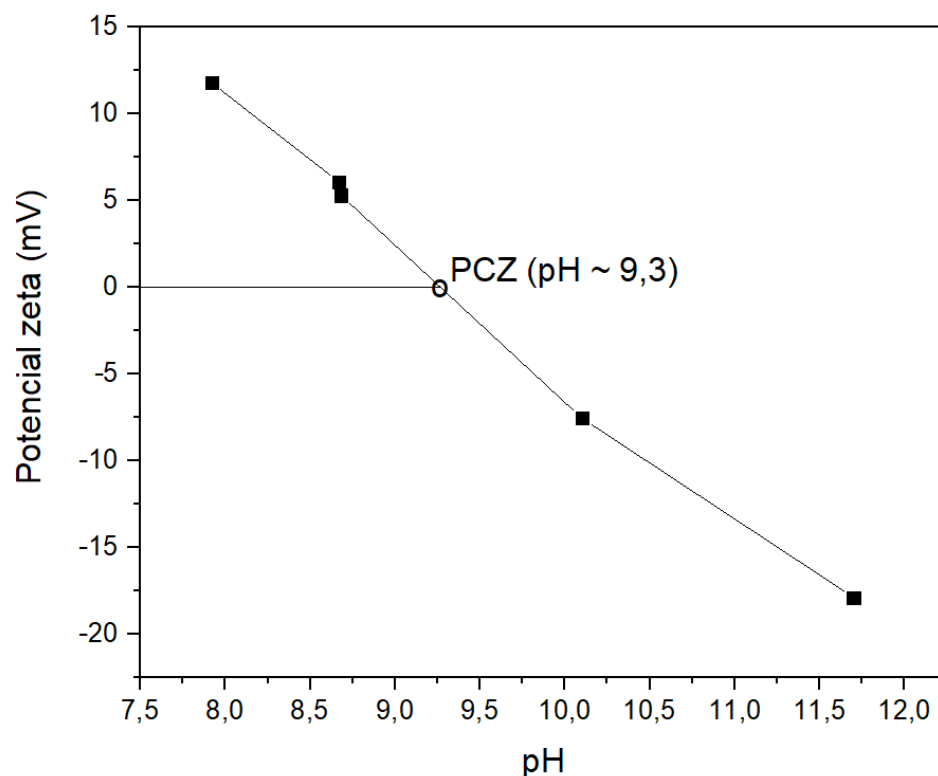
Observou-se que o ponto de carga zero (PCZ) encontra-se na região de pH próxima a 9,3, tornando-se este o ponto central para o planejamento experimental dos ensaios fotocatalíticos.

Um dos métodos mais utilizados para analisar os aspectos de estabilidade de nanopartículas presentes em sistemas coloidais é a análise de potencial zeta. O potencial zeta de uma nanopartícula é comumente usado para caracterizar as propriedades de carga superficial de nanopartículas. Tal método reflete o potencial elétrico das nanopartículas e é influenciado pela composição das nanopartícula e pelo meio no qual está disperso. As nanopartículas com um potencial zeta acima de

(+/-) 30 mV mostram-se estáveis em suspensão, uma vez que a carga superficial impede a agregação das nanopartículas (MOHANRAJ e CHEN, 2006).

É importante destacar que a fotocatalise heterogênea é, essencialmente, um fenômeno de superfície. Desprezando-se resistências à transferência de massa externa, o que é factível dada a agitação promovida no sistema e considerando que a resistência à transferência de massa interna é desprezível, pois o fenômeno de fotocatalise ocorre na superfície iluminável das partículas, a velocidade global é controlada pela reação na superfície. Neste contexto, o pH da solução tem um efeito significativo, uma vez que influencia na abundância de espécies superficiais e na aglomeração de partículas, o que pode diminuir a quantidade de sítios ativos disponíveis para adsorção e reação e mesmo impor resistências à transferência de massa interna consideráveis, pois uma aglomeração de partículas de tamanho significativo, reduzirá consideravelmente a superfície disponível para que ocorra a reação de fotocatalise.

Figura 19 - Análise de potencial zeta para determinação do ponto de carga zero das estruturas de ZnO sintetizadas.

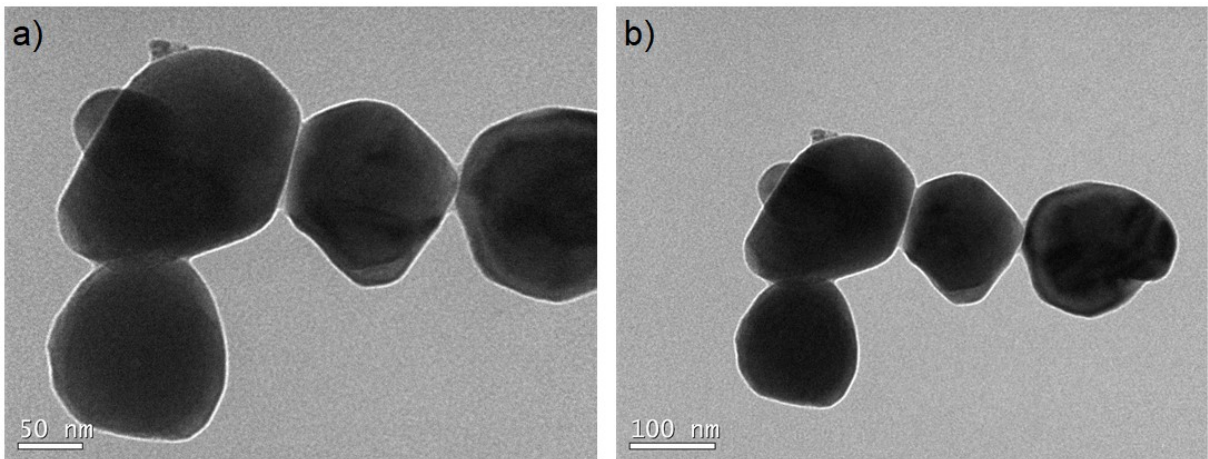


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.1.4 Ensaio em Microscopia Eletrônica de Transmissão

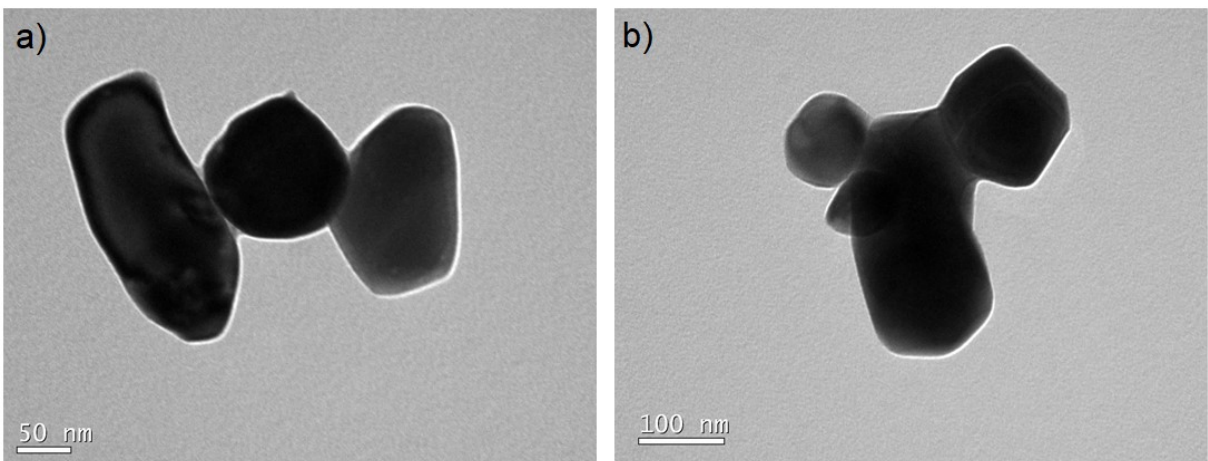
Os ensaios em Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizados com o objetivo de visualizar o formato predominante das nanopartículas de ZnO para as amostras C19,0-h (Figura 20) e C19,0-1h (Figura 21).

Figura 20 - Micrografias em MET das amostras C19,0-h em duas escalas diferentes: (a) 50 nm e (b) 100 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 21 - Micrografias em MET da amostras C19,0-1h em duas escalas diferentes: (a) 50 nm e (b) 100 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

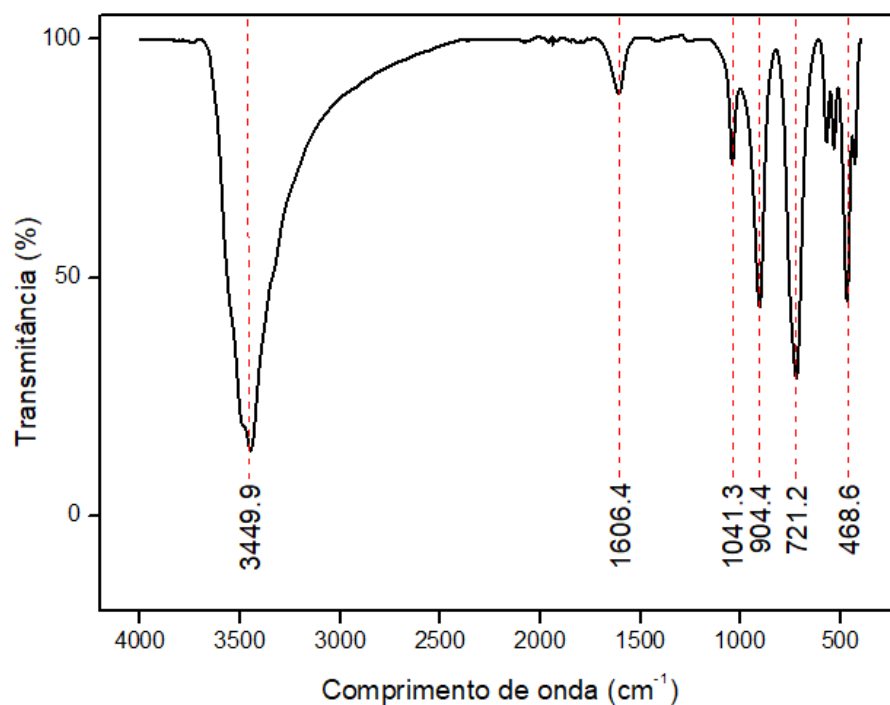
Para as amostras C19,0-h (Figura 20) tamanho médio das nanopartículas foi detectado como sendo de 77,37 nm, já para a amostra C19,0-1h, o tamanho médio detectado foi de 95 nm. As

imagens em MET confirmam a presença de nanopartículas de prata apresentando também formato predominantemente esférico, porém uniformemente distribuídos (monodispersos) sem a detecção de pontos de aglomeração.

4.1.5 Espectroscopia FTIR

As amostras contendo as nanopartículas de ZnO prescritas como C19,0-1h foram analisadas em FTIR para identificar os possíveis grupos funcionais responsáveis pela atuação no processo de síntese. O espectro de FTIR é apresentado na Figura 22.

Figura 22 - Espectro em FTIR da amostra C19,0-1h com a identificação dos respectivos comprimentos de onda.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

As medições em FTIR das amostras mostraram a presença de seis bandas a 3449,9 cm⁻¹, 1606,4 cm⁻¹, 1041,3 cm⁻¹, 904,4 cm⁻¹, 721,2 cm⁻¹ e 468,6 cm⁻¹ (Figura 22). Os respectivos grupos funcionais estão listados e referenciados na Tabela 6. As bandas descritas ainda a presença de grupos funcionais tais como alcenos, sulfóxidos, ácidos carboxílicos e benzenos substituídos.

Tabela 5 - Espectros no FTIR e seus respectivos grupos funcionais encontrados em ZnO referente a amostra C19,0-1h.

Grupo funcional	Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Comprimento de onda de referência (cm ⁻¹)	Referências
Ligação intermolecular de hidrogênio (O – H) resultante de água residual	3449.9	3550 - 3350	Cunha <i>et al.</i> (2020); Silverstein, Webster e Kiemle (2006)
Estiramento conjugado linear de alcenos (C = C)	1606.4	1640 - 1600	Silverstein, Webster e Kiemle (2006)
Ligação fortemente conjugada de estiramento de sulfóxidos (S = O)	1041.3	1050 -1030	Li, Li e Lang (2020)
Extensa banda de intensidade média, devido a deformação angular fora do plano de estiramento de C=O de ác. carboxílico	904.4	920 - 900	Han <i>et al.</i> (2017)
Flexão em fase, fora do plano de um átomo de hidrogênio do anel fortemente acoplado a átomos de hidrogênio adjacentes	721.2	725 - 690	Silverstein, Webster e Kiemle (2006)
Banda de absorção de benzenos substituídos atribuída à flexão do anel fora do plano de estiramento	468.6	500 - 420	Kellenberger, Dmitrieva e Dunsch (2011); Silverstein, Webster e Kiemle (2006)

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

4.1.6 Atividade fotocatalítica

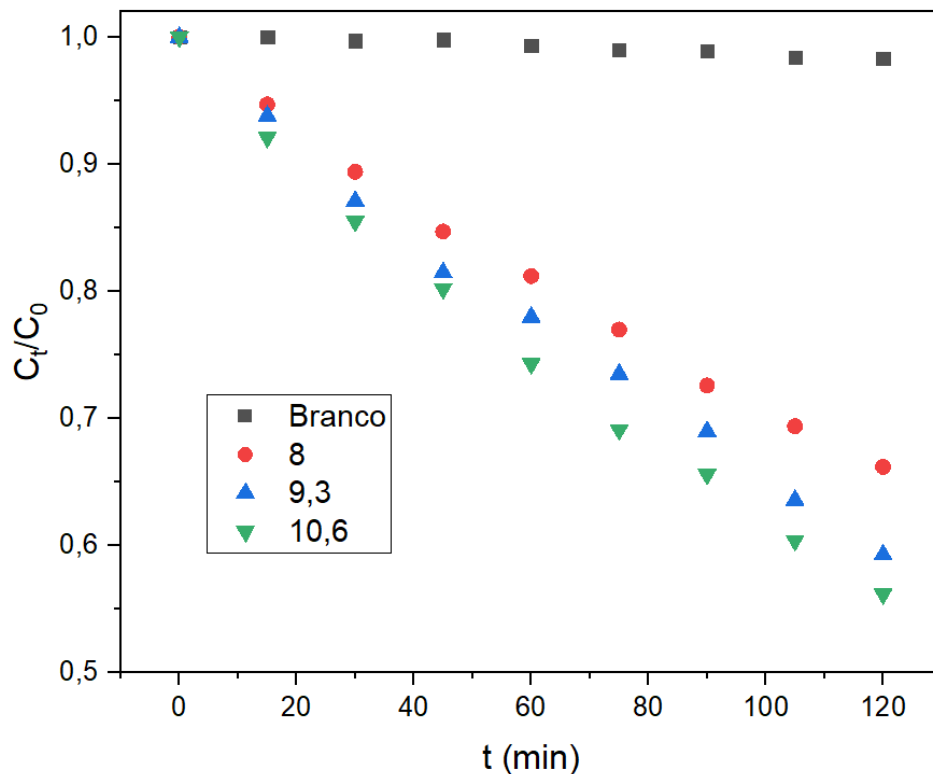
Os ensaios de atividade fotocatalítica utilizando os óxidos de zinco sintetizado a partir de acetato e de cloreto de zinco não apresentaram diferenças significativas em seu comportamento. Levando em consideração as variáveis descritas no capítulo anterior, foi possível obter os resultados apresentados a seguir. Para execução dos experimentos, foi utilizada a amostra de menor tamanho de cristalito de cada uma das rotas.

4.1.6.1 *Variação de pH*

Durante a avaliação da atividade fotocatalítica, foi realizado um experimento denominado “branco”, onde buscava-se avaliar a interferência da adsorção de azul de metileno na diminuição da concentração do corante na solução na ausência de iluminação. O resultado obtido está apresentado na Figura 23 e indica que a remoção do corante apenas por adsorção não foi significativa ao longo das 2 h de reação avaliadas, havendo uma remoção percentual de menos de 2%.

Entretanto, como se pode observar na Figura 24, ao se incidirem fótons no sistema a concentração do corante diminuiu significativamente ao longo do tempo de reação.

Figura 23 - Concentração de contaminante em função do tempo – ensaios com variação de pH.

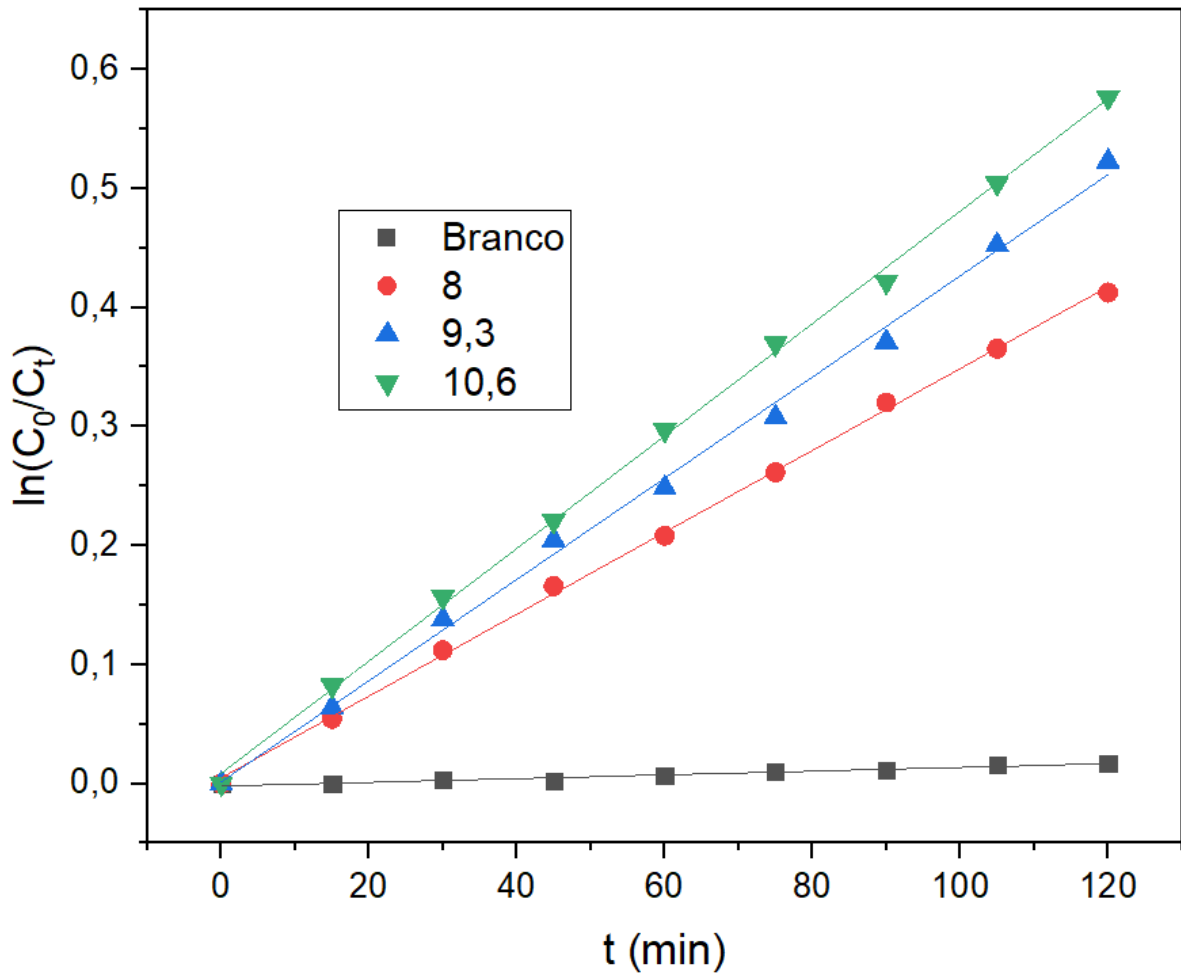


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Pode-se observar que o desempenho do óxido de zinco na remoção fotocatalítica de azul de metileno é favorecido em pH mais alcalino em relação ao seu PCZ, pois o experimento com pH de 10,6 apresentou aproximadamente 5,3% mais remoção do que aquele a 9,3 e este último apresentou 10,4% maior desempenho em relação ao pH de 8. Este comportamento deve-se ao fato de o corante azul de metileno apresentar caráter catiônico. Em pHs mais elevados em relação ao PCZ aumenta-se a abundância relativa de grupos funcionais carregados negativamente na superfície do material, o que favorece a adsorção e, conseqüentemente, a reação na superfície, resultando em maior consumo do poluente na solução.

Ao traçar as curvas de $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt$ é possível obter as constantes de pseudo-primeira ordem para a reação de decomposição de azul de metileno e elaborar os gráficos comparativos para as três condições (Figura 24). O mesmo procedimento foi adotado para a elaboração dos resultados dos próximos tópicos.

Figura 24 - Cinéticas de pseudo-primeira ordem: concentração de contaminante em função do tempo mediante variação de pH.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

As constantes para os experimentos “Branco”, em pH = 8, pH = 9,3 e pH = 10,6 foram, respectivamente, de $0,0002 \text{ min}^{-1}$, $0,0034 \text{ min}^{-1}$, $0,0043 \text{ min}^{-1}$ e $0,0047 \text{ min}^{-1}$. Ou seja, ao incidir fótons com energia e comprimento de onda adequados no sistema, a constante de velocidade aumentou 17 vezes no experimento em pH = 8, 21,5 vezes no experimento em pH = 9,3 e 23,5 vezes no experimento em pH = 10,6 em relação ao experimento “branco”. Por sua vez, observou-se, durante o processo fotocatalítico, um aumento da constante de velocidade na ordem de 26% em pH = 9,3 em relação ao experimento em pH = 8. No experimento em pH = 10,6, o aumento do valor da constante de velocidade foi de 9% vezes em relação ao experimento em pH = 9,3.

Nota-se, ainda, que remoções de contaminante na ordem de 34% a 45% foram obtidas no processo fotocatalítico em pH na faixa de 8,0 a 10,6, ao longo de 2 h de reação. Conhecendo-se a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, porém, pode-se estimar o tempo de reação necessário para se alcançar uma conversão de 90% neste mesmo reator. Para o processo operando em pH = 8,0, são necessárias aproximadamente 11,3 h de reação para uma remoção de 90% do corante inicialmente presente em solução. Por outro lado, no processo operando em pH = 10,6, são necessárias aproximadamente 8,2 h para uma remoção de 90% do azul de metileno inicialmente presente na solução. Logo, há uma redução de aproximadamente 28% do tempo total de reação necessário para se alcançar 90% de conversão apenas alterando o pH da solução.

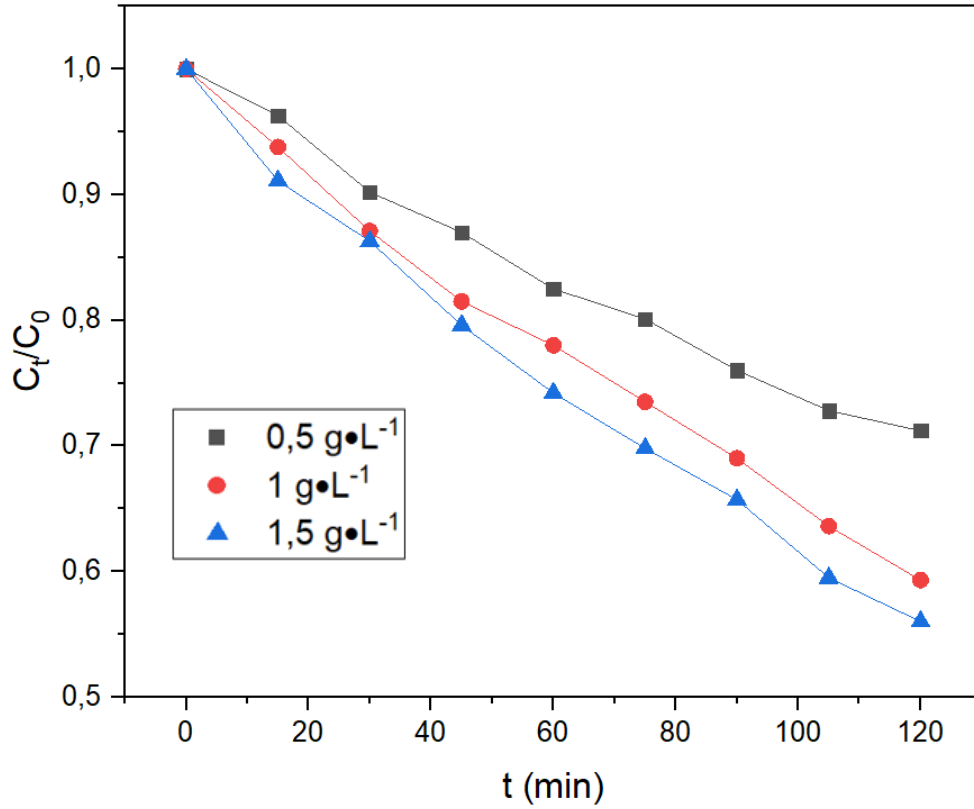
4.1.6.2 Variação da carga de óxido de zinco

Durante a avaliação da carga de fotocatalisador, variou-se a massa de óxido de zinco sintetizado em $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, mantendo-se o pH no PCZ (Figura 25).

Para estas condições, as constantes de pseudo-primeira ordem foram de $0,0029 \text{ min}^{-1}$ para a carga de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $0,0043 \text{ min}^{-1}$ para a carga de $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,0047 \text{ min}^{-1}$ para a carga de $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figura 26). Obteve-se, assim, um aumento de aproximadamente 48% na constante de velocidade de pseudo-primeira ordem quando a carga de ZnO foi aumentada de $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Por outro lado, quando a carga de fotocatalisador foi aumentada de $1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem aumentou cerca de 9%.

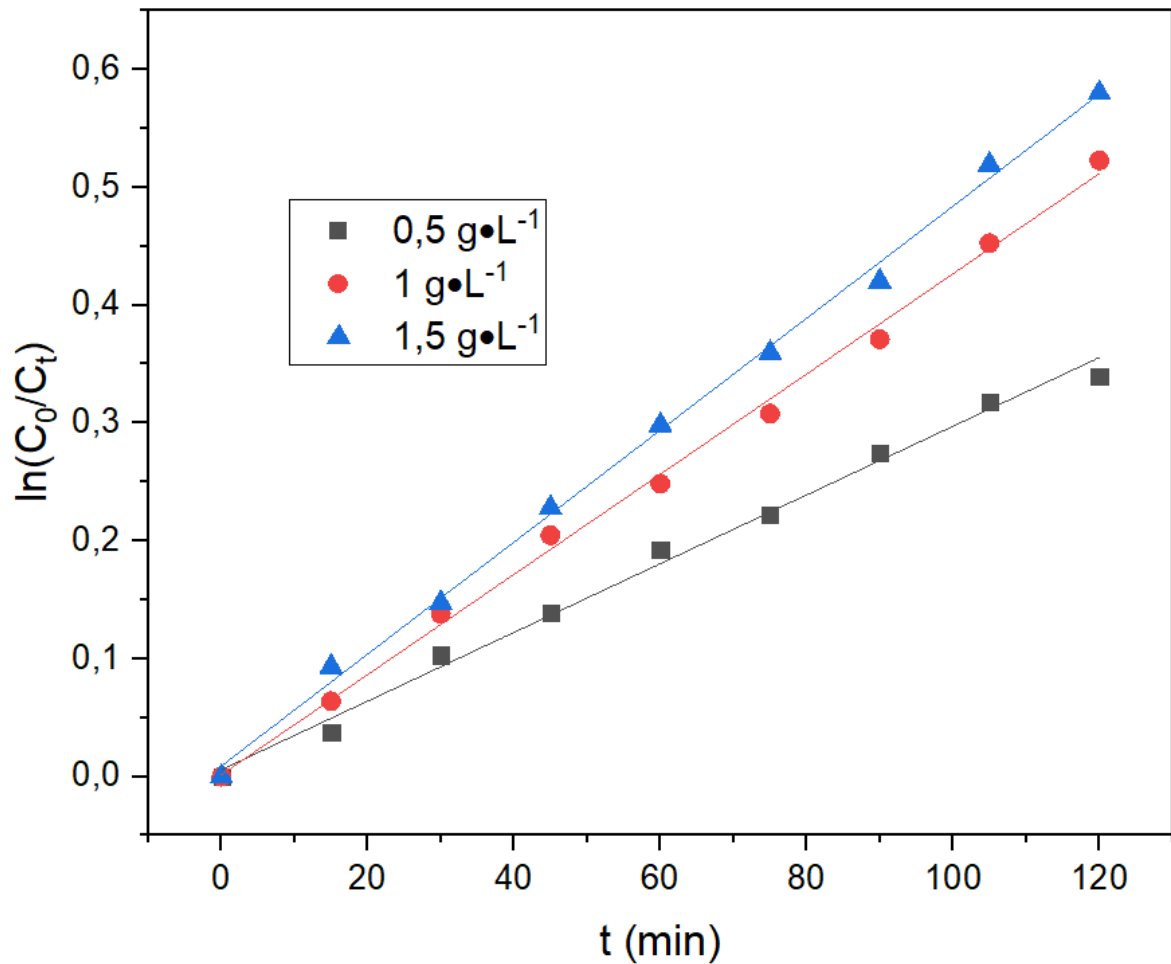
Destaca-se aqui um ponto interessante, de que o aumento da constante não foi tão expressivo do segundo experimento para o terceiro, pois mesmo havendo o aumento de carga de fotocatalisador e o aumento de sítios disponíveis para ocorrer a decomposição do contaminante, houve também o aumento da turbidez do sistema reacional, o que dificultou a penetração de luz e, conseqüentemente, diminuiu a efetividade total do sistema. Em caso de aumento ainda maior da carga de fotocatalisador no reator, espera-se um comportamento deletério. Neste caso, o aumento da turbidez do meio reacional sobreporia qualquer ganho resultante do aumento do número de sítios ativos e a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem sofreria, inclusive, uma redução no seu valor. Existe, portanto, um ponto de ótimo para a dosagem de fotocatalisador em tais sistemas, como discutido por Abid *et al.* (2014).

Figura 25 - Concentração de contaminante em função do tempo - variação de carga de fotocatalisador.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 26 - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem de concentração de contaminante em função do tempo com a variação de carga inicial de ZnO.

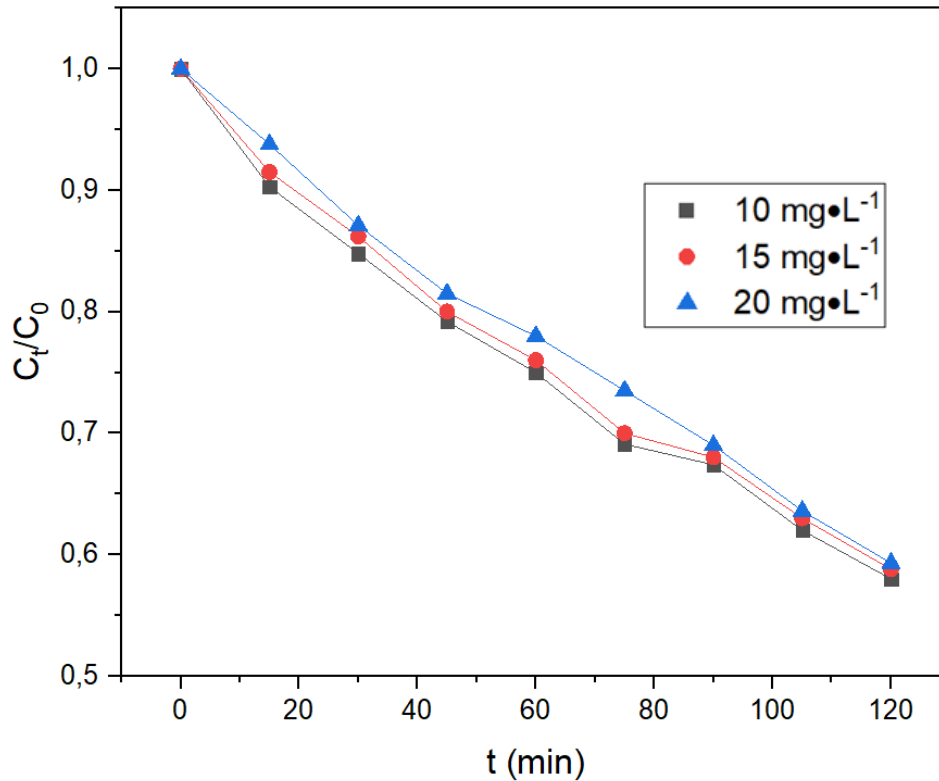


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.1.6.3 Variação da concentração inicial de azul de metileno

Para a avaliação do efeito da concentração inicial de azul de metileno sobre o desempenho do processo fotocatalítico, a carga inicial de contaminante foi variada em 10 mg·L⁻¹, 15 mg·L⁻¹ e 20 mg·L⁻¹, mantendo-se fixos o pH e a carga de ZnO (Figura 27).

Figura 27 - Concentração de contaminante em função do tempo - variação da concentração inicial de contaminante.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

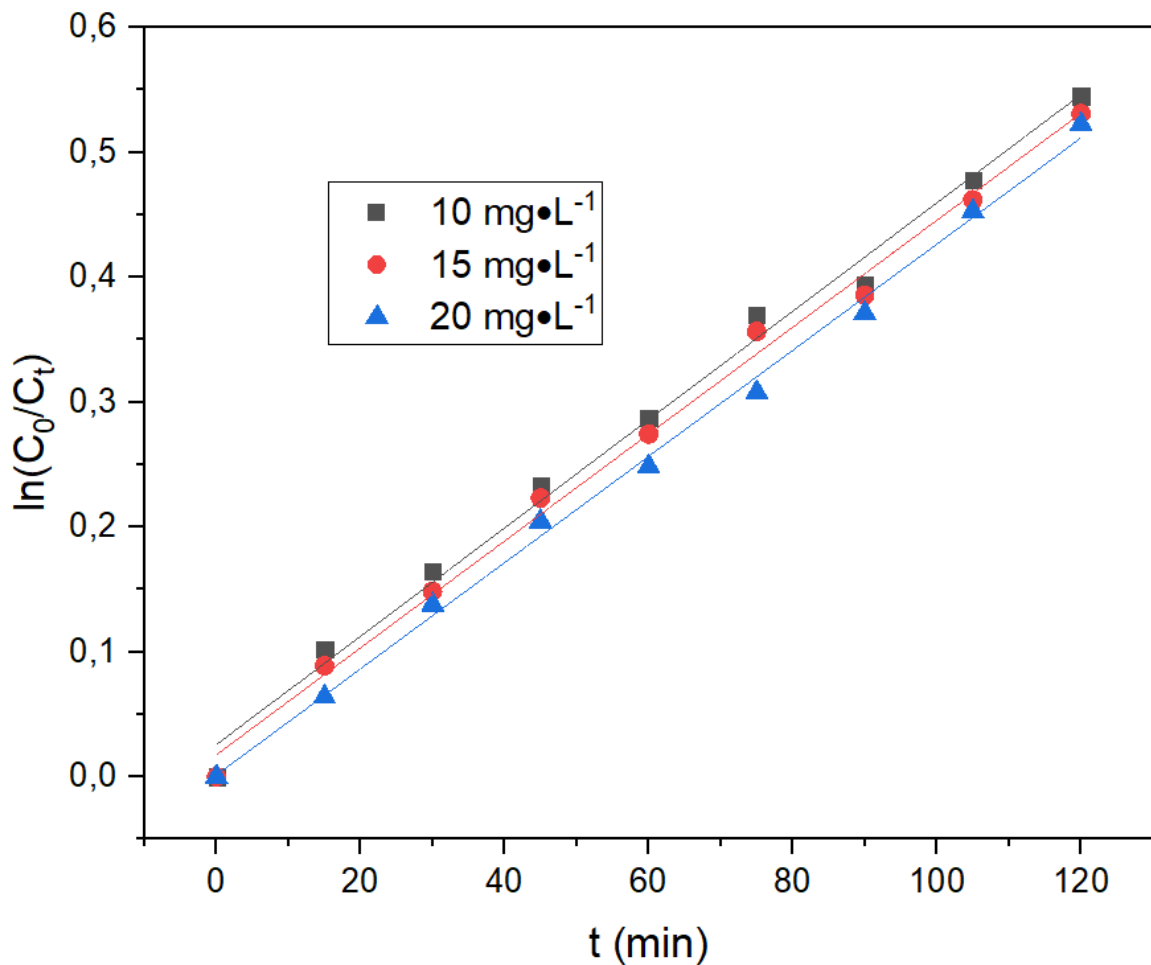
Pode-se observar na Figura 27 que o aumento da concentração inicial de azul de metileno apresentou um efeito negativo na eficiência do processo fotocatalítico. Um aumento da concentração inicial de corante é benéfico do ponto de vista da transferência de massa, pois ocorre um aumento do gradiente de concentração entre o bulk e a superfície do sólido. Entretanto, como o sistema avaliado foi mantido sob agitação, o benefício de tal efeito não foi observável. Um cenário diferente ocorreria caso a reação fosse conduzida em reator de escoamento contínuo com um filme de ZnO depositado nas paredes ou formando um leito fixo com pellets do material fotocatalítico.

Por outro lado, o aumento da concentração de corante é prejudicial do ponto de vista ótico. Maiores concentrações iniciais de azul de metileno impõem uma resistência maior ao transporte de fótons no interior do reator, reduzindo a intensidade luminosa efetivamente incidente no material em suspensão. Além disso, há que se considerar que o número de sítios ativos para a adsorção do contaminante é finito na superfície sólida. Portanto, há um limite para a adsorção do azul de metileno e sua consequente degradação. Logo, há também uma concentração inicial

ótima de corante a ser alimentada no sistema para maximizar o desempenho do processo fotocatalítico.

Conforme observável na Figura 28, a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem manteve-se aproximadamente constante em $0,0043 \text{ min}^{-1}$ em todos os cenários avaliados.

Figura 28 - Cinética de pseudo-primeira ordem na remoção de contaminante em função do tempo - variação de concentração inicial de contaminante.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

De modo geral, é importante destacar que através da rota do acetato as partículas são sintetizadas a temperatura ambiente. Por outro lado, na rota do cloreto, o material requer aquecimento durante a síntese. Além disso, conforme se verificou durante a caracterização, foi necessária a aplicação de uma etapa de calcinação pós-síntese para a conversão de simonkolleite em ZnO quando a rota do cloreto foi empregada. Deste modo, há que se considerar que embora

o acetato de zinco seja um precursor mais caro em relação ao cloreto de zinco, o processo de síntese pela rota do acetato é mais sustentável do ponto de vista energético. Em termos de desempenho fotocatalítico, as partículas sintetizadas por ambas as rotas apresentaram desempenho equivalente após testes com ambas as rotas.

Portanto, um ótimo global deve levar em consideração aspectos econômicos e ambientais na formulação da função objetivo. Entretanto, se o fator sustentabilidade for ponderado com maior peso, pode-se dizer que o ZnO obtido pela rota do acetato é mais adequado, apresentando elevada eficiência fotocatalítica e demandando menos energia no processamento.

5 CONCLUSÕES

A partir da síntese, caracterização e aplicação dos materiais de óxido de zinco, observou-se que:

- Ambas as rotas de produção foram eficientes na obtenção do óxido, com maior ou menor rendimento devido às perdas na etapa de calcinação.
- As análises realizadas indicam os materiais obtidos são de óxido de zinco e isso foi corroborado pela literatura.
- Os óxidos obtidos foram capazes de realizar fotocatalise na decomposição do contaminante azul de metileno.
- É necessário analisar todos os pontos do planejamento experimental para avaliar a real influência das variáveis analisadas e o tamanho dos cristalitos obtidos.
- Ambas as rotas se mostraram seguras e viáveis para síntese do óxido de zinco.
- Os óxidos obtidos se mostraram interessantes para aplicação no refinamento do tratamento de efluentes com componentes recalcitrantes, como o azul de metileno.

Dessa forma, as variáveis analisadas nesse trabalho se mostraram interessantes pontos de discussão, servindo de norte para trabalhos futuros e até mesmo para um possível aprofundamento deste mesmo trabalho no futuro.

6 REFERÊNCIAS

ABID, M. F.; ABDULRAHMAN, A. A.; HAMZA, N. H. Hydrodynamic and kinetic study of a hybrid detoxification process with zero liquid discharge system in an industrial wastewater treatment. **J Environ Health Sci Eng**. 2014 Dec 24;12(1):145. doi: 10.1186/s40201-014-0145-z. PMID: 25648793; PMCID: PMC4308886.

BAKKER, A.; HAIDARI, A. H.; MARSHAL, E. M. Design Reactors via CFD. **Chemical Engineering Progress**, Lebanon, EUA, p.30-39, dez. 2001.

BEEGAM, A. et al. Environmental Fate of Zinc Oxide Nanoparticles: Risks and Benefits. **Toxicology - New Aspects To This Scientific Conundrum**, Kottayam, Índia, p.81-112, 26 out. 2016. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/65266>.

CARDOZA, C. et al. Emerging applications of nanotechnology in cosmeceutical health science: Latest updates. **Health Sciences Review**, v. 4, p. 100051, set. 2022.

CHAVES, A. et al. **Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials. npj 2D Materials and Applications** Nature Research, , 1 dez. 2020.

CHENG, X.l. et al. ZnO Nanoparticulate Thin Film: Preparation, Characterization and Gas-Sensing Property. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Harbin, China, v. 102, n. 2, p.248-252, set. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2004.04.080>.

DENG, Yang; ZHAO, Renzun. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, [S.L.], v. 1, n. 3, p. 167-176, set. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.

DEWIL, Raf; MANTZAVINOS, Dionissios; POULIOS, Ioannis; RODRIGO, Manuel A.. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 195, p. 93-99, jun. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.010>.

EFTEKHARI, A.; MOLAEI, F.; ARAMI, H.. Flower-like Bundles of ZnO Nanosheets as an Intermediate Between Hollow Nanosphere and Nanoparticles. **Materials Science And Engineering: A**, Teerã, Irã, v. 437, n. 2, p.446-450, nov. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.033>.

FAJARDO, C. et al. **Nanotechnology in aquaculture: Applications, perspectives and regulatory challenges**. **Aquaculture and Fisheries**KeAi Communications Co, 1 mar. 2022.

FRANCIS, S. et al. Ostwald ripening microkinetic simulation of Au clusters on MgO(0 0 1). **Applied Surface Science**, v. 572, 15 jan. 2022.

FUENTES, J. F. et al. Nanotechnology applied to the inhibition and remediation of formation damage by fines migration and deposition: A comprehensive review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, p. 110767, set. 2022.

GHAHRIZJANI, R. T.; YOUSEFI, M. H.. Effects of three seeding methods on optimization of temperature, concentration and reaction time on optical properties during growth ZnO nanorods. **Superlattices And Microstructures**, Isfahan, Irã, v. 112, p.10-19, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2017.08.041>.

GOPAL, V. R. V.; KAMILA, S.. Effect of Temperature on the Morphology of ZnO Nanoparticles: a comparative study. **Applied Nanoscience**, Bangalore, Índia, v. 7, n. 3-4, p.75-82, 11 mar. 2017. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s13204-017-0553-3>.

GUSATTI, M. et al. Effects of Reaction Temperature on Structural Properties of ZnO Nanocrystals Prepared via Solochemical Technique. **Journal Of Nanoscience And Nanotechnology**, Florianópolis, Brasil, v. 12, n. 10, p.7986-7992, 1 out. 2012. American Scientific Publishers. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2012.6646>.

GUSATTI, M. et al. Effect of Reaction Parameters on the Formation and Properties of ZnO Nanocrystals Synthesized via a Rapid Solochemical Processing. **Journal Of Nanoscience And Nanotechnology**, Florianópolis, Brasil, v. 13, n. 12, p.8307-8314, 1 dez. 2013. American Scientific Publishers. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2013.7924>.

GUSATTI, M. et al. Growth of Variable Aspect Ratio ZnO Nanorods by Solochemical Processing. **Journal Of Materials Science & Technology**, Florianópolis, Brasil, v. 31, n. 1, p.10-15, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2014.08.001>.

GUSATTI, M.. Síntese de Nanocristais de ZnO via Processamento Soloquímico. **TESE DE DOUTORADO**. Universidade Federal de Catarina, Florianópolis, SC, 2010.

JANG, E. S. et al. Fine Tuning of the Face Orientation of ZnO Crystals to Optimize Their Photocatalytic Activity. **Advanced Materials**, Seul, Coreia do Sul, v. 18, n. 24, p.3309-3312, 18 dez. 2006. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200601455>.

KARTHI, S. et al. Removal of methylene blue dye using shrimp shell chitin from industrial effluents. **Materials Today: Proceedings**, 2022.

KIM, H.; MOON, J. Y.; LEE, H. S.. Effect of ZnCl₂ concentration on the growth of ZnO by electrochemical deposition. **Current Applied Physics**, Daegu, Coreia do Sul, v. 12, p.S35-S38, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2012.05.036>.

KIM, K. et al. Optimization of parameters for the synthesis of zinc oxide nanoparticles by Taguchi robust design method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Ansan, Coreia do Sul, v. 311, n. 1-3, p.170-173, dez. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.06.017>.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, Agnieszka; JESIONOWSKI, Teofil. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: a review. *Materials*, [S.L.], v. 7, n. 4, p. 2833-2881, 9 abr. 2014. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma7042833>.

KUDA, A.; YADAV, M. Opportunities and challenges of using nanomaterials and nanotechnology in architecture: An overview. **Materials Today: Proceedings**, v. 65, p. 2102–2111, 2022.

LEE, S. Y. et al. Fabrication of ZnO Thin Film Diode Using Laser Annealing. **Thin Solid Films**, Seul, Coreia do Sul, v. 473, n. 1, p.31-34, fev. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.06.194>.

LEE, Kian Mun; LAI, Chin Wei; NGAI, Koh Sing; JUAN, Joon Ching. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. **Water Research**, [S.L.], v. 88, p. 428-448, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>.

LIU, C. et al. Promising applications of wide bandgap inorganic perovskites in underwater photovoltaic cells. **Solar Energy**, v. 233, p. 489–493, 1 fev. 2022.

MAGESH, G. et al. Study of structural, morphological, optical and biomedical properties of pH based ZnO nanostructures. **Superlattices And Microstructures**, Coimbatore, Índia, v.124, p.41-51, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2018.10.002>.

MISHRA, S. et al. **The emergence of nanotechnology in mitigating petroleum oil spills. Marine Pollution Bulletin** Elsevier Ltd, , 1 maio 2022.

MOAZZEN, M. A. M.; BORGHEI, S. M.; TALESKI, F.. Change in the morphology of ZnO nanoparticles upon changing the reactant concentration. **Applied Nanoscience**, Karaj, Irã, v. 3, n. 4, p. 295-302, 28 jul. 2012. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s13204-012-0147-z>.

MOEZZI, A.; CORTIE, M.; MCDONAGH, A. Transformation of zinc hydroxide chloride monohydrate to crystalline zinc oxide. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 17, p. 7385–7390, 7 maio 2016.

MOEZZI, A.; CORTIE, M.; MCDONAGH, A.. Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles. **Dalton Transactions**, Sydney, Austrália, v. 40, n. 18, p. 4871-4878, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0dt01748e>.

MOHAMMAD F. A., AMIR A. A., NOOR H. H. Hydrodynamic and kinetic study of a hybrid detoxification process with zero liquid discharge system in an industrial wastewater treatment. **Journal of Environmental Health Science & Engineering** (2014) 12:145 [DOI 10.1186/s40201-014-0145-z](https://doi.org/10.1186/s40201-014-0145-z)

MOHANRAJ, V. J.; CHEN, Y. Nanoparticles - A Review. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, 5(1), 561–573. 2006.

MUDUNKOTUWA, I. A. et al. Dissolution of ZnO Nanoparticles at Circumneutral pH: A Study of Size Effects in the Presence and Absence of Citric Acid. **Langmuir**, Cidade de Iowa, USA, v. 28, n. 1, p. 396-403, 15 dez. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/la203542x>.

OMAR, F. M.; AZIZ, H. A.; STOLL, S.. Stability of ZnO Nanoparticles in Solution. Influence of pH, Dissolution, Aggregation and Disaggregation Effects. **Journal Of Colloid Science And Biotechnology**, Genebra, Suíça, v. 3, n. 1, p. 75-84, 1 mar. 2014. American Scientific Publishers. <http://dx.doi.org/10.1166/jcsb.2014.1072>.

POORNIMA, S. et al. Emerging nanotechnology based advanced techniques for wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 303, 1 set. 2022.

PUA, F. et al. Direct production of biodiesel from high-acid value Jatropha oil with solid acid catalyst derived from lignin. **Biotechnology for Biofuels**, Selangor, Malásia, v. 4, n. 56, p. 1-8, 7 dez. 2011. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-4-56>.

QI, K. et al. **Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO**. **Journal of Alloys and Compounds** Elsevier Ltd, , 15 dez. 2017.

RAJPUT, V. D. et al. Effects of zinc-oxide nanoparticles on soil, plants, animals and soil organisms: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, Rostov do Don, Rússia, v. 9, p.76-84, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enmm.2017.12.006>.

RAO, U. S.; SRINIVAS, G.; RAO, T. P.. Influence of Precursors on Morphology and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles. **Procedia Materials Science**, Guntur, Índia, v. 10, p.90-96, 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mspro.2015.06.029>.

SABIR, S.; ARSHAD, M.; CHAUDHARI, S. K.. Zinc Oxide Nanoparticles for Revolutionizing Agriculture: Synthesis and Applications. **The Scientific World Journal**, Rawalpindi, Paquistão, v. 2014, p. 1-8, 2014. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/925494>

SHAH, K. W. et al. Application of phase change materials in building components and the use of nanotechnology for its improvement. **Energy and Buildings**. Elsevier Ltd, 1 maio 2022.

SHATNAWI, M. *et al.* Influence of Mn doping on the magnetic and optical properties of ZnO nanocrystalline particles. **Results in Physics**, v. 6, p. 1064–1071, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.11.041>

SORNALATHA, D. J. *et al.* Solochemical synthesis and characterization of ZnO nanostructures with different morphologies and their antibacterial activity. **Optik**, Chennai, Índia, v. 126, n.1, p. 63-67, jan.2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2014.07.138>.

STYPUŁA, B.; KMITA, A.; HAJOS, M.. Morphology and Structure of ZnO Nanoparticles Produced by Electrochemical Method. **Materials Science**, Cracóvia, Polônia, v. 20, n. 1, p. 3-9, 2 abr. 2014. Publishing House Technologija. <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ms.20.1.4417>.

TAKADA, T. *et al.* Effect of pH Values on the Formation and Solubility of Zinc Compounds. **Bulletin of the Institute for Chemical Research**, Kyoto, Japão, v. 5, n. 5 p. 242-246, 1978. <http://hdl.handle.net/2433/76795>.

THANIGAIVEL, S. *et al.* Role of nanotechnology for the conversion of lignocellulosic biomass into biopotent energy: A biorefinery approach for waste to value-added products. **Fuel**, v. 322, 15 ago. 2022.

TONG, Y. *et al.* Synergistic degradation of methylene blue by laser cavitation and activated carbon fiber. **Optics & Laser Technology**, v. 155, p. 108417, nov. 2022.

UMAPATHY, V. R. *et al.* Current trends and future perspectives on dental nanomaterials – An overview of nanotechnology strategies in dentistry. **Journal of King Saud University - Science**, v. 34, n. 7, p. 102231, out. 2022.

VAEZI, M. R.. Two-step solochemicalsynthesis of ZnO/TiO₂ nano-composite materials. **Journal Of Materials Processing Technology**, Karaj, Irã, v. 205, n. 1-3, p. 332-337, ago. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.11.122>.

VEGA-POOT, A. G. et al. The nucleation kinetics of ZnO nanoparticles from ZnCl₂ in ethanol solutions. **Nanoscale**, Merida, México, v. 2, n. 12, p.2710-2717, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0nr00439a>.

VAEZI, M. R.; SADRNEZHAAD, S. K.. Nanopowder Synthesis Of Zinc Oxide Via Solochemical Processing. **Materials & Design**, Teerã, Irã, v. 28, n. 2, p. 515-519, jan. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2005.08.016>.

WANG, Z. L. et al. Semiconducting and Piezoelectric Oxide Nanostructures Induced by Polar Surfaces. **Advanced Functional Materials**, Pequim, China, v. 14, n. 10, p. 943-956, out. 2004. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200400180>.

WERZ, T. et al. Particle tracking during Ostwald ripening using time-resolved laboratory X-ray microtomography. **Materials Characterization**, v. 90, p. 185–195, abr. 2014.

WILSON, H. F.; TANG, C.; BARNARD, A. S.. Morphology of Zinc Oxide Nanoparticles and Nanowires: Role of Surface and Edge Energies. **The Journal Of Physical Chemistry C**, Austrália, v. 120, n. 17, p. 9498-9505, 21 abr. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01479>.

WU, S.; SIKDAR, P.; BHAT, G. S. Recent progress in developing ballistic and anti-impact materials: Nanotechnology and main approaches. **Defence Technology**, jul. 2022.

ZHU, Y.; LI, Z.; CHEN, J.. Applications of Lignin-Derived Catalysts for Green Synthesis. **Green Energy & Environment**, Guangdong, China, p. 2-99, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gee.2019.01.003>.