



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS, CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Caio da Silva Cuneo

**Efeito do Combustível na Síntese de Óxido de Zinco Via Combustão de
Solução Aplicado em Catálise Heterogênea**

Florianópolis

2024

Caio da Silva Cuneo

**Efeito do Combustível na Síntese de Óxido de Zinco Via Combustão de
Solução Aplicado em Catálise Heterogênea**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia de Materiais do Centro Tecnológico do Campus Florianópolis da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Alicia Correa Lucena, Eng.
Coorientador: Prof. Cristiano Binder, Dr.

Florianópolis

2024

Cuneo, Caio da Silva

Efeito do Combustível na Síntese de Óxido de Zinco Via Combustão de Solução Aplicado em Catálise Heterogênea / Caio da Silva Cuneo ; orientadora, Alicia Correa Lucena, coorientador, Cristiano Binder, 2024.

66 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Graduação em Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Fotocatálise. 3. Síntese por combustão de solução. 4. Óxido de Zinco. 5. Tetraciclina. I. Lucena, Alicia Correa. II. Binder, Cristiano. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. IV. Título.

Caio da Silva Cuneo

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 16 de dezembro de 2024.



Coordenação do Curso

Banca examinadora



Eng. Alicia Correa Lucena

Orientadora



Dr. Leandro Lima Evangelista

Universidade Federal de Santa Catarina



Dra. Roberta Ruschel Campedelli

TNS nano

Florianópolis, 2024.

Este trabalho é dedicado a meus pais e meu irmão, Roberto, Adriana e João.

E à minha parceira Maria Julia.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de começar agradecendo ao Laboratório de Materiais (Labmat) pela disponibilização de todos os espaços, equipamentos, insumos e tudo que foi necessário para a elaboração deste trabalho. Em especial ao Prof. Dr. Cristiano Binder, coordenador do laboratório e professor coorientador desta pesquisa.

Agradeço à Eng. Alicia Lucena que me orientou desde o início da pesquisa e me ajudou durante toda a escrita e execução deste trabalho de conclusão de curso, aceitando minhas ideias e confiando no meu potencial.

À minha colega de laboratório M.Sc. Tainá Pigosso que me deu observações essenciais durante a discussão de resultados e auxílio em análises feitas durante este trabalho. Agradeço também à Raiane Madureira e Sofia Alves que vivenciaram o dia a dia do laboratório comigo e me ajudaram na execução de ensaios.

Agradeço meus pais, Roberto Cuneo e Adriana da Silva, que aceitaram minha decisão de trocar de curso para engenharia de materiais e me possibilitaram realizar as oportunidades que obtive durante a realização deste curso.

A meu irmão, João Cuneo, por estar comigo e deixar o ambiente sempre mais descontraído.

A Maria Julia Mezzari que, mesmo de longe nestes últimos meses, vem a 3 anos acreditando no meu potencial e me motivando a continuar a fazer o que eu gosto. Além de ter a paciência de me ouvir reclamar e falar sobre este trabalho direto nos últimos 3 meses.

Por fim, agradeço a todos os colegas do Labmat pelos ensinamentos, conversas, troca de experiências e risadas e que tiveram um papel direto e indireto na execução deste trabalho. São vocês que fazem o Labmat ser o lugar que é e construir grandes engenheiros e pesquisadores.

“The good thing about science is that it's true whether or not you believe in it”

Neil deGrasse Tyson

RESUMO

A crescente industrialização e crescimento populacional resultam em contaminações de diversos recursos hídricos pelos chamados contaminantes emergentes, sendo um deles as tetraciclinas. A remoção destes poluentes requer métodos avançados de tratamento de efluentes que, além de eficientes, precisam ser de baixo impacto ambiental. A fotocatalise, um processo de oxidação avançada, é uma técnica que consiste na geração de espécies reativas de oxigênio capazes de degradar moléculas complexas quando em contato com o material fotocatalisador. Semicondutores, como o óxido de zinco (ZnO), são materiais capazes de serem utilizados como materiais fotocatalisadores por conta da sua capacidade de gerar tais espécies quando irradiados por uma fonte luminosa. A síntese de combustão em solução (SCS) é um processo rápido e versátil capaz de produzir semicondutores nanoestruturados, a partir da reação de combustão gerada ao misturar um reagente oxidante e precursor do cátion metálico com combustíveis orgânicos em temperaturas relativamente altas. As características dos combustíveis utilizados, como composição e estrutura química, são responsáveis por impactar diretamente tanto na reação de combustão quanto nas propriedades finais do pó nanoestruturado. Neste contexto, este trabalho buscou avaliar o efeito da utilização de diferentes combustíveis na SCS do ZnO, quanto às suas propriedades físico-químicas e o seu potencial fotocatalítico frente à fotocatalise heterogênea do cloridrato de tetraciclina (TC-HCl). O oxidante utilizado foi o nitrato de zinco hexahidratado (N) e os combustíveis utilizados foram: sacarose (S), ureia (U), glicina (G) e acetato de zinco diidratado (A). Foram criadas 5 amostras com diferentes combinações destes combustíveis: NSU, NASU, NG, NAG e NA. A estrutura cristalina dos pós foi analisada por difratometria de raios-X (DRX). O tamanho de partícula foi medido manualmente a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e comparados com resultados de tamanho hidrodinâmico em número analisados via espalhamento de luz dinâmico. A energia de *band gap* (E_g) foi obtida pela conversão de Tauc a partir de análise de absorbância de um espectrômetro UV-Vis. Os ensaios de atividade fotocatalítica foram conduzidos em uma solução 10 ppm de TC-HCl com 0,5 g/L de ZnO durante 120 min, sendo os primeiros 20 min no escuro. Foi identificado um aumento de 6,6% na eficiência do processo quando adicionado acetato de zinco na formulação do sistema de combustíveis com sacarose e ureia. Todas as amostras apresentaram a estrutura wurzita hexagonal, correspondente ao ZnO. Todas as amostras ficaram na escala nanométrica (de 41 à 333 nm) e apresentaram característica bastante porosa, com exceção da NA que apresentou baixa porosidade. A E_g das amostras variou entre 3,22 e 3,28 eV. A condição NSU apresentou a maior remoção do poluente durante os ensaios de fotocatalise, atingindo 90,75% de remoção final. As amostras NASU, NG e NAG chegaram a valores muito próximos de remoção: 83,23%, 83,71% e 81,40%, respectivamente, após os 120 min de ensaio. A amostra NG alcançou este resultado de remoção nos primeiros 20 min com a lâmpada acesa. Por fim, a amostra NA apresentou o pior resultado com uma adsorção de apenas 37,36% e uma remoção total de 65,81%.

Palavras-chave: Síntese por Combustão de Solução, Óxido de Zinco, Fotocatalise, Tetraciclina.

ABSTRACT

Increasing industrialization and population growth have resulted in contamination of various water resources by so-called emerging contaminants, one of which is tetracyclines. Removing these pollutants requires advanced effluent treatment methods which, as well as being efficient, need to have a low environmental impact. Photocatalysis, an advanced oxidation process, is a technique that consists of generating reactive oxygen species capable of degrading complex molecules when in contact with the photocatalyst material. Semiconductors, such as zinc oxide (ZnO), are materials that can be used as photocatalysts due to their ability to generate such species when irradiated by a light source. Solution combustion synthesis (SCS) is a fast and versatile process capable of producing nanostructured semiconductors from the combustion reaction generated by mixing an oxidizing reagent and metal cation precursor with organic fuels at relatively high temperatures. The characteristics of the fuels used, such as their composition and chemical structure, have a direct impact on both the combustion reaction and the final properties of the nanostructured powder. In this context, this work sought to evaluate the effect of using different fuels in the SCS of ZnO, in terms of its physicochemical properties and its photocatalytic potential in the heterogeneous photocatalysis of tetracycline hydrochloride (TC-HCl). The oxidizer used was zinc nitrate hexahydrate (N) and the fuels used were sucrose (S), urea (U), glycine (G) and zinc acetate dihydrate (A). Five samples were created with different combinations of these fuels: NSU, NASU, NG, NAG and NA. The crystalline structure of the powders was analyzed by X-ray diffractometry (XRD). Particle size was measured manually from scanning electron microscopy (SEM) images and compared with hydrodynamic number size results analyzed via dynamic light scattering. The band gap energy (E_g) was obtained by Tauc conversion from absorbance analysis of a UV-Vis spectrometer. The photocatalytic activity tests were conducted in a 10 ppm TC-HCl solution with 0.5 g/L of ZnO for 120 min, the first 20 min being in the dark. A 6.6% increase in process efficiency was identified when zinc acetate was added to the formulation of the fuel system with sucrose and urea. All the samples had the hexagonal wurzite structure corresponding to ZnO. All the samples were in the nanometric range (from 41 to 333 nm) and had very porous characteristics, except for NA, which had low porosity. The E_g of the samples varied between 3.22 and 3.28 eV. The NSU condition showed the highest pollutant removal during the photocatalysis tests, reaching 90.75% final removal. The NASU, NG and NAG samples reached remarkably close removal values: 83.23%, 83.71% and 81.40%, respectively, after 120 min of testing. The sample NG achieved this removal result in the first 20 min with the lamp on. By last, the NA sample showed the worst result with adsorption of only 37.36% and total removal of 65.81%.

Keywords: Solution Combustion Synthesis; Zinc Oxide; Photocatalysis; Tetracycline.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de introdução de antibióticos como a Tetraciclina no meio ambiente.....	20
Figura 2: Estrutura molecular da clorotetraciclina.....	20
Figura 3: Mecanismo de material semicondutor para formação do par e^-/h^+ e degradação de poluentes.....	23
Figura 4: Representação da estrutura wurzita hexagonal dos cristais de ZnO.	25
Figura 5: Representação das moléculas dos combustíveis (a) glicina, (b) ureia, (c) sacarose e (d) acetato de zinco diidratado.....	30
Figura 6: Representação do recipiente para síntese de nano ZnO.	34
Figura 7: Esquematização do processo de síntese de combustão em solução (o recipiente cerâmico não foi adicionado no esquema para facilitar a visualização).	35
Figura 8: Representação da medição manual (linhas amarelas) das partículas de pó utilizando o ImageJ.....	37
Figura 9: Reator utilizado para realização de ensaios de fotocatalise, exterior (esquerda) e interior (direita).....	39
Figura 10: (a) Picos de DRX do ZnO sintetizado com diferentes combustíveis por SCS. (b) Visualização do deslocamento da posição do pico e alargamento pela ampliação do pico (101) das amostras com os valores de 2θ dos picos.....	42
Figura 11: Micrografias de MEV das amostras NSU ((a) e (b)), NASU ((c) e (d)), NG ((e) e (f)), NAG ((g) e (h)) e NA ((i) e (j)) na ampliação de 50k vezes e 150k vezes, respectivamente.....	46
Figura 12: Histogramas do tamanho de partículas das amostras NSU, NASU, NG, NAG e NA.	49
Figura 13: Medida de DLS do diâmetro hidrodinâmico em número das partículas.....	50
Figura 14: Espectro de absorvância UV-Vis das amostras calculado a partir da relação de Kubelka-Munk.....	51
Figura 15: Conversão de Tauc da absorvância para definição da energia de <i>band gap</i> das amostras de ZnO.....	53

Figura 16: Eficiência fotocatalítica das amostras de ZnO na remoção de uma solução 10 ppm de TC-HCl, usando-se 0,5 g/L de cada fotocatalisador.....55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características dos reagentes utilizados nas sínteses.	31
Tabela 2: Formulações das amostras sintetizadas.....	32
Tabela 3: Massa dos componentes para síntese de um grama de pó de ZnO.	33
Tabela 4: Dados das sínteses das amostras NSU e NASU para cálculo do rendimento da síntese.....	41
Tabela 5: Resultados dos parâmetros de rede α e c e do tamanho de cristalito das amostras de ZnO obtidos a partir do refinamento de Rietveld.....	43
Tabela 6: Resultados de adsorção e remoção da triplicata dos ensaios de atividade fotocatalítica e o tempo necessário até a remoção chegar ao seu valor máximo.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

λ	Comprimento de Onda
Φ	Razão Combustível-oxidante
A	Acetato de Zinco Diidratado
AOP	<i>Advanced Oxidative Process</i>
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C	Concentração Analisada
C_0	Concentração do Poluente no Início do Ensaio
C_{ads}	Concentração Quando Lâmpada é Acesa
D	Degradação
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i>
DRX	Difração de Raios X
E_g	Energia de <i>Band gap</i>
G	Glicina
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N	Nitrato de Zinco Hexahidratado
n_o	Número de Mols do Oxidante
n_r	Número de Mols do Redutor
O_2°	Superóxido
O_2	Gás Oxigênio
OH_2°	Hidroxila
R	Remoção
ROS	<i>Reactive Oxygen Species</i>
S	Sacarose
SCS	Síntese por Combustão em Solução
TC-HCl	Cloridrato de Tetraciclina
TiO_2	Dióxido de Titânio
U	Ureia
UV	Ultravioleta
V_o	Vacâncias de Oxigênio
V_{Zn}	Vacâncias de Zinco
ZnO	Óxido de Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	QUESTÃO AMBIENTAL	19
3.2	FOTOCATÁLISE	21
3.3	MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS	23
3.3.1	Óxido de zinco.....	24
3.4	SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS.....	26
3.4.1	Síntese por combustão de solução.....	26
3.4.1.1	Influência dos Reagentes na Síntese.....	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1	MATERIAIS	31
4.2	SÍNTESE POR COMBUSTÃO DE SOLUÇÃO (SCS).....	32
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	35
4.3.1	Rendimento da síntese adicionando acetato de zinco dihidratado.....	35
4.3.2	Difração de raios - X (DRX)	35
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
4.3.4	Espalhamento dinâmico de luz (DLS)	37
4.3.5	Espectrofotometria UV-VIS	37
4.3.6	Fotocatálise	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1	RESULTADOS DA SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO.....	40
5.2	ESTRUTURA CRISTALINA	41
5.3	MORFOLOGIA E TAMANHO DE PARTÍCULA	44
5.4	ABSORBÂNCIA E BAND GAP	50
5.5	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	53
6	CONCLUSÃO	58
6.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	60
7	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, pode-se citar como riscos para o meio-ambiente e à saúde pública a poluição de recursos hídricos com poluentes emergentes, poluição atmosférica e presença de patógenos no ar (PIGEOT-RÉMY *et al.*, 2011). Entre os contaminantes emergentes, os antibióticos são vistos como o medicamento mais bem sucedido na indústria farmacêutica para tratamento tanto humano quanto animal. A China, um dos maiores consumidores desse tipo de fármaco no mundo, consome cerca de 180.000 toneladas de antibióticos por ano para ambos os tratamentos. As tetraciclina, família de antibiótico a qual está presente o cloridrato de tetraciclina (TC-HCl), são o terceiro tipo de antibiótico mais produzido no mundo e são de difícil metabolização por humanos e animais, sendo 80% desse fármaco excretado por eles. Rejeitos desses antibióticos provindos do uso e de resíduos de indústrias farmacêuticas alcançam as vias hídricas mesmo após passarem por processos de tratamentos comuns (BORGHI; PALMA, 2014; FIAZ; ZHU; SUN, 2021).

Uma abordagem inovadora para solucionar tais problemas é a utilização de processos de oxidação avançada (AOP, do inglês *advanced oxidative process*). Esse método consiste na geração de espécies reativas de oxigênio que, ao entrarem em contato com moléculas orgânicas, são capazes de realizar a sua decomposição (DEWIL *et al.*, 2017). Dessa forma, é possível aplicar este tipo de método para a remoção de poluentes e patógenos dos recursos hídricos e do ar, diminuindo, assim, os problemas mencionados.

A fotocatalise é um processo de oxidação avançada bastante estudado para a degradação de poluentes orgânicos. Este processo consiste na ativação de um semicondutor a partir de uma fonte luminosa que emita comprimentos de onda de energia igual ou maior à energia de *band gap* do material fotocatalítico. Assim, ao entrar em contato com a água e a umidade do meio, esse material é capaz de gerar espécies reativas de oxigênio, as quais atuam quebrando moléculas orgânicas complexas, como antibióticos, em moléculas inertes (H₂O, CO₂ e N₂) (DEWIL *et al.*, 2017; MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017).

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do tipo n e apresenta ótimo potencial para ser utilizado como material fotocatalisador. Entretanto, possui um amplo *band gap*, limitando sua utilização em comprimentos de onda do espectro ultravioleta, o qual compreende apenas 5% do espectro solar (KUMAR; RAO, 2015).

A fim de contornar essa limitação, o ZnO pode ser modificado por fenômenos de dopagem ou heterojunções, por exemplo, no intuito de produzir novos níveis de energia inferiores ao do *band gap* intrínseco desse material, permitindo assim sua fotossensibilização por radiações do espectro visível.

O método de produção empregado para obter o ZnO impacta significativamente nas propriedades finais do material. A utilização de uma técnica rápida e que não gere resíduos tóxicos é essencial para uma produção em larga escala e que não necessite de tratamento de resíduos. A síntese por combustão em solução (SCS) é um método de produção de pós nanoestruturados e porosos a partir de uma solução aquosa de um agente oxidante (precursor do cátion metálico) e um redutor (combustível). Ao ser submetido à temperaturas de 300 a 500°C a mistura entra em combustão, gerando uma grande quantidade de gases e formando, ao final, um material óxido nanoparticulado com um bom grau de pureza e porosidade (NOVITSKAYA *et al.*, 2021).

As características do pó gerado estão diretamente relacionadas com os reagentes redutores (combustíveis) utilizados na síntese. Por exemplo, átomos de nitrogênio presentes na molécula do combustível podem oferecer uma dopagem *in situ* do pó de ZnO nanoestruturado, enquanto que o tamanho da molécula irá influenciar na morfologia, tamanho e porosidade das partículas (RAJESHWAR; DE TACCONI, 2009). Dessa forma, ao modificar parâmetros de síntese, como o tipo do combustível, é possível modificar as propriedades finais do material e, possivelmente, seu desempenho fotocatalítico.

Neste estudo, nanopartículas de óxido de zinco serão produzidas via síntese por combustão de solução em um sistema onde o nitrato de zinco atuará como reagente oxidante e a fonte de combustível irá variar entre sistemas utilizando sacarose, ureia, glicina e acetato de zinco. O estudo tem como propósito avaliar o efeito de cada combustível nas propriedades morfológicas e estruturais e no potencial de degradação da TC-HCl pelas nanopartículas produzidas sob ação de irradiação simulada da luz solar.

2 OBJETIVOS

Este estudo visa analisar a influência do combustível, em um sistema nitrato-combustível, utilizado para a síntese por combustão em solução de nanopartículas de óxido de zinco com potencial fotocatalítico para a remoção de cloridrato de tetraciclina, sob irradiação simulada da luz solar.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência do tipo de combustível utilizado nas propriedades físico-químicas das nanopartículas;
- Avaliar a influência do tipo de combustível utilizado no potencial fotocatalítico em luz visível das nanopartículas produzidas;
- Correlacionar a influência do combustível utilizado nas propriedades das nanopartículas com o potencial fotocatalítico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O referencial teórico trará uma revisão bibliográfica dos assuntos tratados neste trabalho de conclusão de curso. Tem como objetivo contextualizar os temas tratados de uma forma geral até o problema deste trabalho.

3.1 QUESTÃO AMBIENTAL

Um grande desafio enfrentado por grande parte da população mundial hoje em dia é o livre acesso à água potável. Segundo o relatório das Nações Unidas sobre o desenvolvimento mundial de água, alterações no ciclo da água podem colocar em risco a produção de energia, a segurança na alimentação, a saúde humana e a redução da pobreza, contrapondo os objetivos do desenvolvimento sustentável (MALATO *et al.*, 2009; REN *et al.*, 2021).

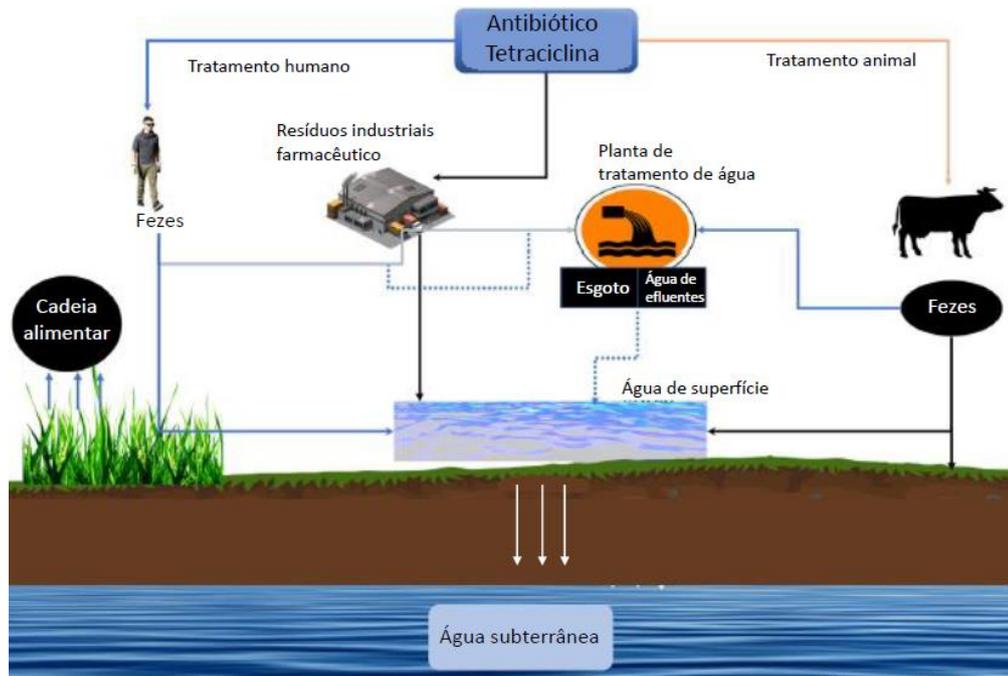
A crescente industrialização e crescimento populacional resultam em contaminações diversas de recursos hídricos, como águas superficiais, subterrâneas, esgoto e fontes de água potável, por metais pesados, antibióticos e compostos inorgânicos que são quimicamente estáveis, tóxicos e podem ser carcinogênicos (REN *et al.*, 2021). Os chamados contaminantes emergentes são compostos não regulamentados que apresentam alto risco para o meio ambiente. Além de serem persistentes no meio, a sua introdução no ambiente ocorre em uma taxa maior que sua remoção (MALATO *et al.*, 2009).

Antibióticos são as drogas mais bem sucedidas da indústria farmacêutica para o tratamento humano e animal, sendo só a China consumidor de cerca de 180.000 toneladas para estes fins por ano. Resíduos de antibióticos são frequentemente encontrados em rios, lagoas, águas subterrâneas e no solo. A principal rota de entrada destes fármacos no ambiente é o esgoto doméstico, resíduos de indústrias farmacêuticas e regiões agrícolas (Figura 1) (BORGHI; PALMA, 2014).

A tetraciclina é o terceiro antibiótico mais consumido no mundo, usado tanto para tratamento humano quanto para animal, só no Brasil são consumidos cerca de 23 kg por dia (BORGHI; PALMA, 2014). São consideradas drogas seguras por terem um largo espectro de eficiência, baixa toxicidade e baixo custo, porém, devido a sua imensa utilização, tem-se detectado um aumento no número de bactérias resistentes a este medicamento. A tetraciclina apresenta variações estruturais como a

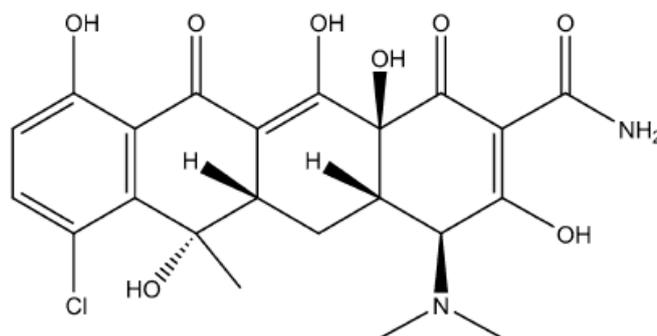
clorotetraciclina (Figura 2), esta variação possui alta eficiência para tratamento bactericida, mas somente parte dela é metabolizada por humanos e animais, portanto até 80% é excretada para o ambiente (FIAZ; ZHU; SUN, 2021).

Figura 1: Esquema de introdução de antibióticos, como a Tetraciclina, no meio ambiente.



Fonte: Autor, adaptado de (FIAZ; ZHU; SUN, 2021)

Figura 2: Estrutura molecular da clorotetraciclina.



Fonte: Adaptado de (FIAZ; ZHU; SUN, 2021)

Métodos convencionais de tratamento de efluentes domésticos e agropecuários não são eficientes o suficiente para uma adequada remoção destes compostos e, em sua maioria, são demasiadamente agressivos por conta de possuírem muitos produtos químicos envolvidos no processo, alto gasto de energia e alto investimento operacional, motivos os quais dificulta a implementação destes

processos em muitos locais. Portanto, é necessário a utilização de soluções inteligentes para recuperação de águas contaminadas de forma avançada, baixo custo, alta eficiência e que sejam amigáveis ao meio ambiente (FIAZ; ZHU; SUN, 2021)(REN *et al.*, 2021).

A utilização do mecanismo de adsorção e fotocatalise heterogênea têm se destacado como métodos mais eficientes para a degradação e remoção de contaminantes emergentes, como antibióticos (BAALOUJ *et al.*, 2021). Estruturas nanométricas de óxido de zinco (ZnO) com alta porosidade podem chegar a áreas superficiais acima de 20 m²/g possibilitando a adsorção de moléculas orgânicas em sua superfície, removendo-as do meio em que estão (LIN *et al.*, 2007)(VASEI; MASOUDPANAH, 2021). Estas mesmas estruturas podem ser fotossensibilizadas pela luz solar para auxiliar na degradação de compostos orgânicos complexos em subprodutos atóxicos e simples, como N₂, H₂O e CO₂ (HERNÁNDEZ-ALONSO *et al.*, 2009).

3.2 FOTOCATÁLISE

Os processos avançados de oxidação (AOP, do inglês *advanced oxidation processes*) são um conjunto de processos baseados na produção de radicais livres altamente reativos, conhecidos como espécies reativas de oxigênio (ROS, do inglês *reactive oxygen species*). As técnicas que compreendem os AOPs são: ozonização, processos Fenton, processos eletroquímicos e a fotocatalise (DEWIL *et al.*, 2017). Estes processos, quando comparados a processos convencionais que não são adequados para degradação e remoção de antibióticos, têm ótimo custo-benefício por obterem alto potencial de degradação e não apresentam seletividade para compostos orgânicos e inorgânicos (OLUWOLE; OLATUNJI, 2022). As ROS geradas no processo de fotocatalise são fundamentalmente superóxido (O₂^{•-}) e hidroxila (OH[•]), as quais são responsáveis pela degradação das moléculas dos poluentes, como antibióticos, em moléculas menores, atóxicas e inofensivas, como H₂O e CO₂ (PIGEOT-RÉMY *et al.*, 2011)(BAALOUJ *et al.*, 2021).

A fotocatalise heterogênea é um processo que teve origem na década de 70 com pesquisas em células fotoeletroquímicas para a finalidade de produção de combustíveis a partir de materiais mais baratos, buscando transformar a energia solar em energia química. Em 1972, foi descrito a oxidação da água provida por uma

suspensão de TiO₂, a qual foi irradiada em uma célula fotoeletroquímica gerando hidrogênio e oxigênio (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Desde então, novos materiais com propriedades fotocatalíticas, como por exemplo semicondutores, foram sendo estudados para esta aplicação, tendo em vista as diversas vantagens da técnica, como o tratamento de água para remoção de poluentes tóxicos, como antibióticos e microrganismos (BAALOUJ *et al.*, 2021; PIGEOT-RÉMY *et al.*, 2011; REN *et al.*, 2021)

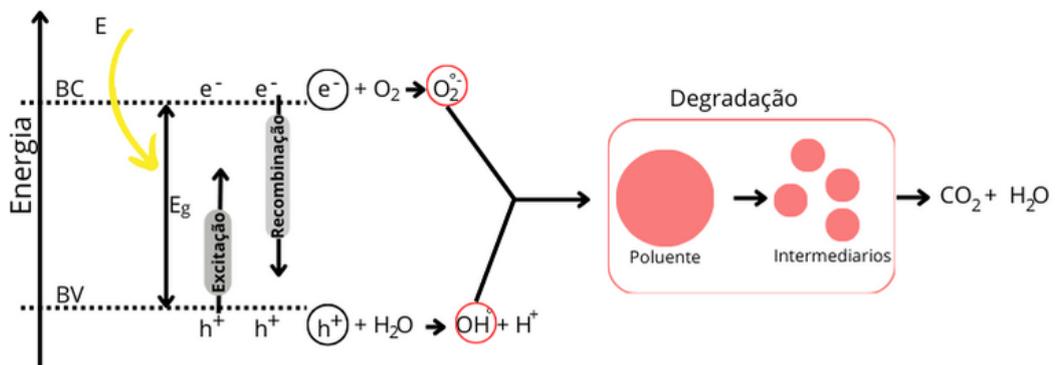
O conceito teórico que explica os fenômenos fotocatalíticos de materiais semicondutores tem sua base na teoria de banda dos sólidos. Semicondutores apresentam uma estrutura eletrônica formada por uma banda de valência (BV), de menor energia, e uma banda de condução (BC), de maior energia. Entre essas bandas existem intervalos de energia, chamados de “*band gap*” (E_g), nos quais não existem estados eletrônicos permitidos (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017). Quando o material semicondutor é irradiado por um fóton com energia (E) maior ou igual ao seu E_g ocorre excitação dos elétrons presentes na BV para a BC. Para cada elétron (e⁻) promovido, produz-se um “buraco” (h⁺) na banda de valência, formando assim, um par elétron/buraco (e⁻/h⁺). O par e⁻/h⁺ é a força motriz na fotocatalise para ativar o semicondutor e gerar as ROS (Figura 3), isto porque em sólidos nanocristalinos, as cargas do par e⁻/h⁺ podem migrar para a superfície da partícula e produzir sítios oxidantes e redutores. O e⁻ em contato com O₂ adsorvido na superfície produz superóxido e o h⁺ em contato com H₂O produz o radical hidroxila (HOFFMANN *et al.*, 1995).

A eficiência da fotocatalise está associada à competição entre a geração das espécies oxidantes e a recombinação do par elétron/buraco, pois esta cessa o efeito fotocatalítico (MARQUES; STUMBO; CANELA, 2017). As equações a seguir (Equação 1-5) descrevem as reações do processo de fotocatalise até a degradação do composto poluente.





Figura 3: Mecanismo de material semiconductor para formação do par e^-/h^+ e degradação de poluentes.



Fonte: Autor, adaptado de (MALATO *et al.*, 2009).

Portanto, a utilização do processo de fotocatalise pela sensibilização de um material semiconductor na degradação e remoção de poluentes emergentes, de vias hídricas tem sido extensamente utilizado pelas seguintes características do método: i) material de baixo custo e reutilizável; ii) processo realizado em temperatura ambiente; iii) a oxidação dos poluentes pode ser completa, não deixando assim qualquer subproduto tóxico; iv) o oxigênio necessário para reação é obtido da atmosfera; v) o catalisador pode ser empregado em diferentes matrizes; e vi) a energia necessária para a fotossensibilização pode ser obtida da luz solar (MALATO *et al.*, 2009)(PIGOSSO *et al.*, 2023).

Alguns dos pontos cruciais do processo é a utilização de um material semiconductor adequado que não seja tóxico, com um valor de *band gap* que se adeque à luz visível ($\lambda > 400\text{nm}$) e que admita processos de modificações na sua estrutura.

3.3 MATERIAIS FOTOCATALÍTICOS

Um material fotocatalisador é um tipo de material que ao absorver raios de luz eleva o seu valor de energia livre e utiliza essa energia para produzir uma substância reativa, a qual pode iniciar uma reação química (MCNAUGHT, WILKINSON E

JENKINS, 1997). As propriedades do material fotocatalisador estão diretamente conectadas com a sua aplicabilidade e eficiência. Características como área de superfície (HERNÁNDEZ-ALONSO *et al.*, 2009), porosidade (VASEI; MASOUDPANAH, 2021), valor de E_g , etc. são decisivas para os resultados do processo.

Semicondutores nanoestruturados são comumente utilizados como fotossensibilizantes em fotocatalise heterogênea para degradação de poluentes fármacos, alguns deles são: TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 e CdS (MAJUMDER *et al.*, 2020). O dióxido de titânio (TiO_2) é o semicondutor mais vastamente pesquisado por conta de suas propriedades ópticas favoráveis para aplicações fotocatalíticas. TiO_2 é um semicondutor do tipo n com energia de *band gap* de, aproximadamente, 3,2 eV. Este material tem sido utilizado como referência para purificação ambiental por conta da sua forte capacidade de oxidação, estabilidade e viabilidade (CASTELLÓ LUX *et al.*, 2023) (HERNÁNDEZ-ALONSO *et al.*, 2009). Porém, o TiO_2 possui limitações em algumas aplicações, já que, mesmo sendo um material com uma toxicidade baixa, quando na forma de nanopartículas pode causar problemas quando inaladas, como foi visto em ratos que sofreram inflamações nos pulmões e danos hepáticos (GRASSIAN *et al.*, 2007).

O ZnO é a principal alternativa para aplicações onde poderiam ser implementadas o TiO_2 por apresentar potencial fotocatalítico muito similar ao TiO_2 , não ser tóxico, ter menor custo e suas reações fotocatalíticas ocorrerem de forma mais eficiente em pH neutro (HERNÁNDEZ-ALONSO *et al.*, 2009)(WANG *et al.*, 2014). A remoção de compostos orgânicos poluentes se inicia antes do processo de fotocatalise em si. Estes materiais no tamanho nanométrico apresentam atividade na ausência de luz por conta de sua alta área de superfície que permitem um maior contato do poluente ao material e, conseqüentemente, uma maior taxa de remoção de poluentes (MAJUMDER *et al.*, 2020)(PRASANNA; VIJAYARAGHAVAN, 2015).

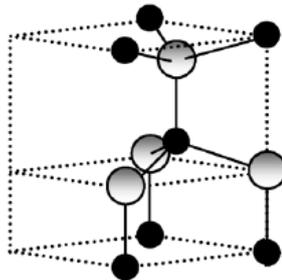
3.3.1 Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um material cerâmico classificado como semicondutor. A estrutura cristalina do ZnO é a wurzita hexagonal (Figura 4), onde cada ânion está cercado por 4 cátions nos cantos de um tetraedro, com parâmetros

de rede na faixa de $a = 3,24 \text{ \AA}$ e $c = 5,20 \text{ \AA}$ (KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; MORKOC, H.; ÖZGÜR, 2009).

O ZnO é um semicondutor do tipo n que apresenta um largo *band gap* de 3,32 eV, este material tem alta estabilidade química, térmica e mecânica em temperatura ambiente, o que permite sua utilização em uma gama de processos, como células fotovoltaicas, sensor bioquímico, aditivo para aplicações antimicrobianas, eletrônicos e fotocatalise (KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; LAKSHMI PRASANNA; VIJAYARAGHAVAN, 2015). No entanto, o ZnO apresenta algumas desvantagens: espontânea recombinação elétron/buraco, sendo mais rápida que a reação redox e a larga energia de *band gap* que permite somente a fotoativação em radiações da região do UV, impossibilitando o uso em larga escala em aplicações fotocatalíticas (WANG *et al.*, 2014).

Figura 4: Representação da estrutura wurzita hexagonal dos cristais de ZnO.



Fonte: (MORKOC, H.; ÖZGÜR, 2009)

Técnicas existentes para alcançar a maior eficiência da atividade fotocatalítica tem como princípio a adição de elementos ou fases adicionais no material fotocatalisador com o intuito de diminuir a E_g para que comprimentos de luz maiores (região do visível) possam ativar o catalisador e efetuar o processo de fotocatalise. Alguns destes processos são: design textural, heterojunção e dopagem (MAJUMDER *et al.*, 2020; MORKOC, H.; ÖZGÜR, 2009; PIGOSSO *et al.*, 2023; WANG *et al.*, 2014).

Nanomaterias a base de ZnO tem ganhado popularidade pela sua capacidade de apresentar estruturas nanométricas diversas e por apresentar maior estabilidade dimensional, nesta faixa de tamanho, do que o TiO_2 (KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; MAJUMDER *et al.*, 2020).

3.4 SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS

Nanoestruturas são materiais que apresentam ao menos uma de suas dimensões na escala nanométrica (1 a 100 nm). A principal característica destes materiais é de apresentar propriedades diferentes de seu mesmo material em micro e macro escala, sendo essas dependentes de seu tamanho, morfologia, distribuição e composição das partículas (EALIAS; SARAVANAKUMAR, 2017; SILVA; SILVA, 2017). Com a diminuição da partícula até a escala nano, o número de átomos disponíveis na superfície para reagir com outros compostos aumentam drasticamente, portanto, nestas condições há um aumento considerável nas propriedades físicas do material, como reatividade química, propriedades ópticas e elétricas e, conseqüentemente, atividade fotocatalítica.

As sínteses de nanopartículas, assim como as de ZnO, podem ser classificadas em dois grandes grupos: *top-down* e *bottom-up*, sendo o primeiro processos físicos e o segundo processos químicos (ZHANG; GÖKCE; BARCIKOWSKI, 2017). O *top-down* consiste em partir de um material *bulk* e reparti-lo gradualmente até atingir uma escala nanométrica de partículas. Processos como ablação a laser (USUI *et al.*, 2005), pulverização catódica (AMIRKHANLOU; KETABCHI; PARVIN, 2012) e moagem de alta energia (ACOSTA *et al.*, 1995) pertencem a esta classe. Entretanto, esses processos não permitem grande controle no tamanho e morfologia das nanopartículas (SIDDIQUE *et al.*, 2022). Já a estratégia *bottom-up* baseia-se em reações químicas entre reagentes para a formação de nanopartículas. As técnicas de sol-gel (HASNIDAWANI *et al.*, 2016) e síntese por combustão de solução fazem parte deste grupo, sendo a última o foco deste trabalho.

3.4.1 Síntese por combustão de solução

A síntese por combustão de solução (SCS) é um método simples, versátil, com ótimo custo-benefício, eficiente em questão de tempo e energia e de fácil escalonamento para a produção de pós cerâmicos puros nanoestruturados. Esse método permite a produção de óxidos metálicos nanoparticulados com alto volume de poros e defeitos, que são apropriados para aplicações em diversas tecnologias como catalisadores, sensores de gás, absorventes de luz UV, etc (GUAGLIANONI; GARCIA; BASEGIO, 2015; NOVITSKAYA *et al.*, 2021). A base da síntese por

combustão vem da teoria termoquímica formulada no campo de propulsores e explosivos e da sua extrapolação para síntese de óxidos metálicos (SIDDIQUE *et al.*, 2022).

Na SCS ocorre uma reação rápida e autossustentada entre um precursor metálico (agente oxidante) e um combustível orgânico (agente redutor). Em poucos segundos após a evaporação da água da solução, os reagentes produzem uma reação explosiva liberando calor e uma variedades de gases (CO_2 , H_2O , N_2 , CO e NO_2). O calor liberado pela reação é o responsável por fornecer a energia necessária para a formação dos óxidos metálicos, enquanto que os gases são responsáveis pela porosidade do pó (DEGANELLO; TYAGI, 2018; SUDRAJAT; BABEL, 2016). A mistura, em nível atômico, dos precursores resulta em um pó homogêneo, com defeitos intrínsecos e com impurezas orgânicas, recebidas do combustível (NOVITSKAYA *et al.*, 2021; SIDDIQUE *et al.*, 2022). Existem diferentes meios de ignição para a reação de combustão. A forma mais convencional é a utilização de fornos (GUAGLIANONI; GARCIA; BASEGIO, 2015). Entretanto, já foram reportados maneiras de iniciar a reação por aquecimento via micro-ondas (BOLAGHI; MASOUDPANAH; HASHEMINIASARI, 2018) e por corrente elétrica (LIN *et al.*, 2007).

Para o processo de SCS convencional iniciar, é necessário que o forno esteja a uma temperatura entre 300-500°C. Esta seleção depende da temperatura de decomposição de cada tipo de combustível, temperaturas mais baixas não iniciam o processo de ignição e em temperaturas mais altas, o processo é iniciado mais rapidamente, porém pode resultar em aumento significativo do tamanho do pó por conta do coalescimento das partículas (NOVITSKAYA *et al.*, 2021). Após a ocorrência da combustão, resíduos orgânicos são comuns de ficarem presos no pó. Essas impurezas podem ser facilmente eliminadas através de um processo de calcinação a temperaturas inferiores a 550°C para ocorrer somente a remoção do carbono residual (SUDRAJAT; BABEL, 2016).

As características do pó formado, como: tamanho de partícula, morfologia, distribuição de tamanho, área superficial específica e volume de poros está fortemente ligada com os parâmetros do processo. Portanto, é possível modificar e controlar os produtos do processo a partir do controle do oxidante, do combustível e do tempo e temperatura da síntese (SIDDIQUE *et al.*, 2022). O oxidante, na SCS, tem como papel fundamental o fornecimento do cátion metálico à mistura, assim como fornecer oxigênio para a oxidação do combustível. Oxidantes podem ser nitratos, sulfatos,

acetatos e carbonatos, mas os nitratos são os mais comuns devido a sua boa solubilidade em água, baixo custo e baixa temperatura de decomposição (SUDRAJAT; BABEL, 2016). Já o combustível tem como função a liberação de gases para produzir as partículas porosas e ser um bom complexante e dispersante dos íons metálicos do oxidante. Normalmente são compostos orgânicos, como ureia, glicina, sacarose, cadeias poliméricas e biocombustíveis. Um bom combustível não deve produzir gases tóxicos e tem que ser fonte dos componentes necessários para a combustão (BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; BOLAGHI; MASOUDPANAH; HASHEMINIASARI, 2018; GOWTHAMBABU *et al.*, 2021; SIDDIQUE *et al.*, 2022).

A proporção do oxidante e o combustível na mistura é dada pela razão combustível-oxidante (Φ) e é definida se baseando nas valências dos precursores que será evidenciado na seção 4.2. Na mistura estequiométrica ($\Phi = 1$) todo oxigênio necessário para a combustão vem do oxidante, sendo a reação mais energética. Misturas com deficiência em combustível ($\Phi < 1$) tem oxigênio suficiente para a reação, enquanto em misturas ricas em combustível ($\Phi > 1$) é necessário oxigênio do meio para a combustão total e a reação tem temperatura menor por conta da maior quantidade de gases liberados (BOLAGHI; MASOUDPANAH; HASHEMINIASARI, 2018; SIDDIQUE *et al.*, 2022). Porém, a dependência do Φ na razão n_r - n_o , sendo n_r o número de mols do redutor e n_o do oxidante, é altamente afetada pelo tipo de combustível utilizado na síntese porque diferentes combustíveis apresentam diferentes potenciais de redução.

3.4.1.1 Influência dos Reagentes na Síntese

A composição química do combustível e a sua estrutura alteram as características tanto da reação, quanto do produto nanoestruturado da síntese. Moléculas de cadeia longa produzem maior quantidade de gás durante o processo, onde essa liberação normalmente resulta em menores tamanhos de cristalito e menor aglomeração do pó por conta da maior dissipação de calor no sistema (NOVITSKAYA *et al.*, 2021). Outro fator a se considerar é a saturação da molécula, moléculas de cadeia saturada são menos reativas que moléculas de cadeia insaturada. A presença da ligação π libera mais energia durante sua decomposição (SIDDIQUE *et al.*, 2022).

A SCS, também, possibilita a dopagem de elementos metálicos e não metálicos, como o C e N, durante a síntese de forma simultânea, caso os combustíveis

utilizados apresentem em sua estrutura estes elementos. A alta temperatura alcançada na reação facilita a inserção de elementos como dopantes na rede cristalina (PIGOSSO *et al.*, 2023) (SUDRAJAT; BABEL, 2016).

O ácido aminoacético, popularmente chamado de glicina (Figura 5a), é uma molécula orgânica que apresenta um grupo nitrogenado em sua composição. Seu baixo custo e calor de combustão mais negativo que outros compostos de peso molecular similar, a fizeram ser foco de estudo em diversos trabalhos como combustível para SCS. Lin *et al.* utilizou nitrato de zinco e glicina para sintetizar nanopartículas de ZnO com um tamanho de 20-50 nm e com área superficial de até 20,81 m²/g (LIN *et al.*, 2007). Sathish *et al.* sintetizou, a partir de nitrato de zinco e glicina via SCS, nanopartículas de ZnO de 20-70 nm com uma distribuição irregular de tamanho e formato granular (SATHISH *et al.*, 2021).

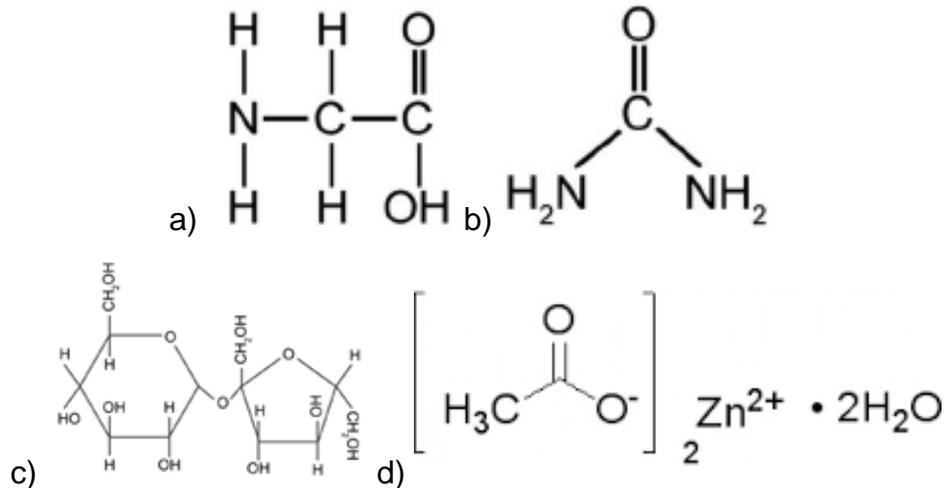
A ureia (Figura 5b) é considerada um dos combustíveis mais apropriados para a SCS por conta da sua fácil disponibilidade, baixo custo, alto potencial exotérmico e ótima complexação efetiva dos seus dois grupos amina com metais de transição (NOVITSKAYA *et al.*, 2021). Wu *et al.* produziu nanopartículas de ZnO dopadas com Al utilizando a ureia como combustível e obteve partículas com tamanho de cristalito de 30-50 nm com uma área superficial de 4,8 m²/g (WU, 2014).

A sacarose (Figura 5c) é uma molécula normalmente usada na SCS como complemento de outro combustível pois ela possui a função de controlar o tamanho das partículas por conta da grande liberação de gases durante sua combustão o que aumenta a porosidade dos pós formados (BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014). Pigozzo *et al.* sintetizou nanopartículas de ZnO via SCS utilizando somente sacarose como combustível e obteve pós com tamanho hidrodinâmico de 78 nm e área de superfície de 19,82 m²/g. Enquanto que em uma proporção 50/50 de sacarose com ureia, a área de superfície aumentou para 25,93 m²/g (PIGOSSO *et al.*, 2023).

Embora a utilização do acetato de zinco dihidratado (Figura 5d) na SCS já tenha sido reportada como um agente oxidante, assim como o nitrato de zinco, por alguns autores (DA SILVA *et al.*, 2017; KOZEROZHETS *et al.*, 2021), a sua utilização como combustível permite ao sistema uma nova fonte do cátion metálico, além daqueles vindos do oxidante, e assim obter um maior rendimento do processo. Ianos *et al.* produziu pós de ZnO pela técnica de SCS utilizando nitrato de zinco e acetato de zinco dihidratado como combustível e observou, a partir de análises

termogravimétricas, que a perda de massa foi 10% menor para esta combinação do que utilizando combustíveis sem o íon Zn^{2+} na estrutura (IANOŞ *et al.*, 2011).

Figura 5: Representação das moléculas dos combustíveis (a) glicina, (b) ureia, (c) sacarose e (d) acetato de zinco dihidratado.



Fonte: Adaptado de (NOVITSKAYA *et al.*, 2021)

Portanto, o processo de síntese de combustão em solução apresenta as seguintes vantagens de implementação: i) custo-benefício; ii) ecologicamente correto; iii) fácil de produzir em larga escala; iv) fácil método de síntese sem necessitar de equipamentos caros; v) reação auto propagativa que diminui o tempo de síntese; vi) produtos de alta pureza e vii) produtos com alta área superficial, características ideais para a utilização de seus produtos em processos de fotocatalise.

Neste trabalho de conclusão de curso, serão sintetizados pós nanoestruturados de óxido de zinco a partir do método de SCS tendo como oxidante o nitrato de zinco hexahidratado e como combustível, diferentes combinações dos seguintes reagentes: ureia, glicina, sacarose e acetato de zinco dihidratado com o objetivo de avaliar a influência do combustível nas propriedades físico-químicas e na eficiência fotocatalítica do ZnO formado, frente a remoção e degradação de cloridrato de tetraciclina (TC-HCl).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta etapa serão apresentados os reagentes e métodos utilizados para confecção dos experimentos, assim como os procedimentos e equipamentos utilizados ao longo deste trabalho.

4.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados para a síntese das nanopartículas de óxido de zinco via combustão em solução (Tabela 1) podem ser classificados quanto à sua função na combustão: agente oxidante e agente redutor (combustível). O nitrato de zinco hexahidratado se manteve como agente oxidante e percursos de zinco em todas as formulações, enquanto o combustível foi alterado para cada formulação, a partir de diferentes combinações dos seguintes reagentes: sacarose, ureia, ácido aminoacético (glicina) e acetato de zinco diidratado.

Tabela 1: Características dos reagentes utilizados nas sínteses.

Material	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Papel na síntese	Produtor
Nitrato de Zinco Hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297,49	Oxidante	Neon Comercial
Acetato de Zinco diidratado	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	219,51	Combustível	Neon Comercial
Sacarose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342,30	Combustível	Neon Comercial
Ureia	NH_2CONH_2	60,06	Combustível	Neon Comercial
Glicina	NH_2CH_2COOH	75,07	Combustível	Neon Comercial

Fonte: Autor (2024)

As 5 formulações sintetizadas neste trabalho estão apresentadas na Tabela 2. Os nomes das amostras referem-se aos precursores utilizados na síntese, “N” para o nitrato de zinco hexahidratado, “A” para o acetato de zinco diidratado, “S” para sacarose, “U” para ureia e “G” para glicina.

Tabela 2: Formulações das amostras sintetizadas.

Nome da amostra	Nitrato de zinco hexahidratado	Acetato de zinco diidratado	Sacarose	Ureia	Glicina
NSU	X	-	X	X	-
NASU	X	X	X	X	-
NG	X	-	-	-	X
NAG	X	X	-	-	X
NA	X	X	-	-	-

Fonte: Autor (2024).

4.2 SÍNTESE POR COMBUSTÃO DE SOLUÇÃO (SCS)

A razão combustível/oxidante (Φ) foi fixada em um valor constante para todas as formulações, o Φ tem influência direta no mecanismo da síntese, seja ele igual, maior ou menor que zero. Portanto, para eliminar esta variável, o Φ definido para este trabalho foi de 1,4026. A escolha deste valor se deu por base em outro trabalho realizado previamente no Laboratório de Materiais (PIGOSSO, 2022). A razão combustível/oxidante é calculada pela Equação 6 (JAIN; ADIGA; PAI VERNEKER, 1981), sendo a valência presente na razão baseada em cada elemento que compõe os reagentes. O valor total das valências de cada componente está inserido na Tabela 3 (NOVITSKAYA *et al.*, 2021). Como exemplo, a valência do nitrato de zinco hexahidratado é calculado pela Equação 7 – 10 (SHEA *et al.*, 1996).

$$\varphi = \frac{\sum(n^{\circ} \text{ mols dos compostos de combustível}). (\text{valência})}{\sum(n^{\circ} \text{ mols dos compostos de oxidante}). (\text{valência})} \quad (6)$$

Valência total do nitrato de zinco hexahidratado:

$$\text{Zn} = 1 \times (-2) = -2 \quad (7)$$

$$\text{N} = 2 \times (0) = 0 \quad (8)$$

$$\text{O} = 6 \times (2) = 12 \quad (9)$$

$$\text{Total} = 10 \quad (10)$$

As quantidades de cada combustível foram definidas ao fixar, na Equação 6, o valor de $\phi = 1.4026$ e a quantidade necessária dos precursores de zinco (nitrato de zinco hexahidratado e acetato de zinco diidratado) para sintetizar 1 g de ZnO. Os

valores em massa de cada reagente e as formulações estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Massa dos componentes para síntese de um grama de pó de ZnO.

Formulação	Reagentes	mMols	Valência
NSU	Nitrato de zinco	12,288	10
	Sacarose	3,192	-48
	Ureia	3,192	-6
NASU	Nitrato de zinco	10,240	10
	Acetato de zinco	2,052	-16
	Sacarose	2,052	-48
	Ureia	2,052	-6
NG	Nitrato de zinco	12,288	10
	Glicina	19,150	-9
NAG	Nitrato de zinco	7,872	10
	Acetato de zinco	4,416	-16
	Glicina	4,416	-9
NA	Nitrato de zinco	6,548	10
	Acetato de zinco	5,740	-16

Fonte: Autor (2024)

O método de síntese de nanopartículas de óxido de zinco produzidas via SCS neste trabalho foi adaptado do método utilizado por Islam *et al.* (ISLAM *et al.*, 2019). No qual a mistura de precursores era diluída em 3 mL de água destilada e colocada diretamente em um recipiente cerâmico. Porém, durante a síntese das formulações, notou-se que para algumas formulações a reação de combustão era demasiadamente violenta o que causava uma evacuação do pó produzido para fora do recipiente cerâmico na qual a solução precursora era depositada, inviabilizando a produção. Para contornar este problema, as quantidades de oxidante e combustível foram misturadas em um béquer de 100 mL junto com a adição de 3 mL de água e agitada até completa dissolução. O béquer de 100 mL foi colocado dentro do recipiente cerâmico e outro béquer de 250 mL foi colocado sobre o conjunto, conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6: Representação do recipiente para síntese de nano ZnO.



Fonte: Autor (2024)

Para a síntese de ZnO nanoestruturado, a solução aquosa dos precursores é colocada em um forno Mufla pré-aquecido a 500°C, o que faz a mistura se transformar em uma pasta viscosa uniforme e iniciar a se decompor, liberando grande quantidade de gás. A reação de combustão ocorre muito rápido, em questão de segundos, e os gases liberados sopram a pasta viscosa, normalmente formando uma espuma porosa que é alcançada devida a decomposição do sal metálico para produzir as nanopartículas de óxido de zinco. Um tempo de 10 min foi fixado para a reação. Durante esse período, os combustíveis são carbonizados pela desidratação e polimerização durante a reação. Devido a este efeito, é comum o pó conter carbono residual incorporado na estrutura.

Após o tempo de 10 min de reação, é desligado o aquecimento do forno Mufla e ao atingir a temperatura de 320°C o conjunto é retirado do forno para a remoção do béquer superior. Então a estrutura porosa é quebrada com um bastão de vidro e depositada no recipiente cerâmico. Tendo a temperatura novamente a 500 °C pelo forno Mufla, o recipiente é reinsertado e permanece no forno por mais 20 min para total calcinação do pó. Finalizado o processo de síntese e calcinação, a estrutura porosa é macerada em um almofariz cerâmico e, por fim, armazenada. O processo de síntese foi esquematizado e é apresentado na Figura 7. O recipiente cerâmico utilizado na base do béquer foi removido do esquema para uma melhor visualização do sistema.

Figura 7: Esquemática do processo de síntese de combustão em solução.



Fonte: Autor (2024)

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para a caracterização dos pós sintetizados foram usadas diversas técnicas e equipamentos ligados a ciência e engenharia de materiais, as quais são explicitadas nesta seção.

4.3.1 Rendimento da síntese adicionando acetato de zinco dihidratado

Para o cálculo do rendimento da síntese ao se adicionar acetato de zinco dihidratado como combustível foi feita a razão da massa de pó obtida na síntese pela massa total de reagentes utilizados na síntese, conforme Equação 11. A diferença dos resultados da razão da o aumento no rendimento.

$$R_{sín} = \frac{\text{massa de pó}}{\text{massa de reagentes}} \quad (11)$$

Sendo $R_{sín}$ o rendimento da síntese.

4.3.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é utilizada para identificar a estrutura cristalina do ZnO. Os difratogramas de raios X foram adquiridos em um difratômetro RIGAKU MINIFLEX600 (Cu K α / λ = 1.5406 Å) com faixa angular de $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$, intervalo de medida de $0,01^\circ$ e uma taxa de varredura de $10^\circ/\text{min}$.

O tratamento dos dados é realizado através do software X'pert Highscore Plus e suportado pelo banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Os dados obtidos pela técnica de DRX foram utilizados também para obter informações de tamanho do cristalito e parâmetros de rede, os quais são calculados a partir do refinamento de Rietveld no software Maud v2.933 (2022) com o uso do banco de dados Crystallography Open Database (COD). A qualidade dos refinamentos foi quantificada pelo parâmetro de controle χ^2 , calculado simultaneamente no refinamento, que refere-se a um teste estatístico de conformidade.

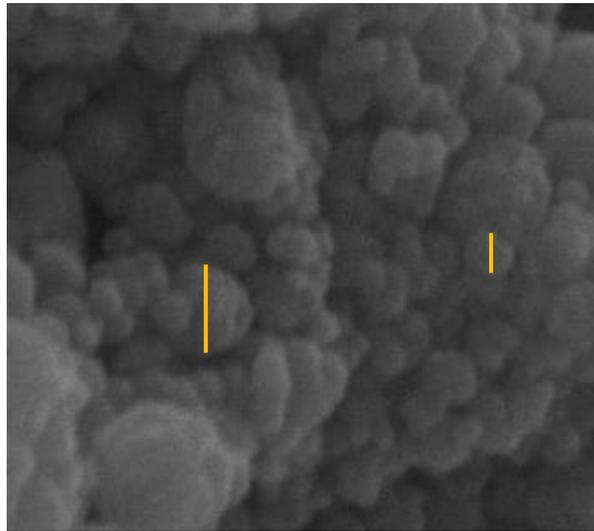
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite a visualização da morfologia e tamanho das nanopartículas de ZnO. As micrografias foram adquiridas utilizando uma energia de 15 kV em um detector de elétrons secundários, a uma distância de trabalho de 3 mm, em ampliações de 50.000x e 150.000x, em um equipamento da marca TESCAN modelo VEGA3 LM.

Para realização da análise, as amostras são dispersas em álcool isopropílico e são agitadas por 1 min e 30 s em um ultrassom de ponteira (MISONIX, modelo S-4000-010). Após a dispersão, uma alíquota da suspensão é depositada, utilizando uma micropipeta, sobre uma placa de silício aquecida à 75°C, formando uma dispersão do pó na placa após a evaporação do álcool. Por fim, a amostra passa por uma etapa de recobrimento com ouro.

Para a medição do tamanho das partículas foi utilizado o software ImageJ. Foram medidas mais de 150 partículas em duas micrografias diferentes utilizando uma linha vertical cruzando o centro de cada partícula, conforme Figura 8. O comprimento das linhas verticais indica o tamanho de cada partícula. O tamanho médio das partículas foi calculado por média simples.

Figura 8: Representação da medição manual (linhas amarelas) das partículas de pó utilizando o ImageJ.



Fonte: Autor (2024)

4.3.4 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

O espalhamento dinâmico de luz é uma ferramenta de caracterização que permite avaliar o tamanho hidrodinâmico das partículas e aglomerados pelo espalhamento da luz que elas geram.

As medidas foram executadas por um equipamento ZETASIZER NANO ZS da empresa MALVERN INSTRUMENTS, operando por difusão dinâmica de luz em 173° . As nanopartículas foram dispersadas em uma solução de água destilada de pH 11, obtida pela adição de NaOH 0,1 mol/L. A concentração de nanopartículas foi de $16,2 \mu\text{g/mL}$. A suspensão passou por um processo de agitação por ultrassom antes dos ensaios, para garantir uma boa dispersão.

4.3.5 Espectrofotometria UV-VIS

A espectrofotometria UV-Vis é uma técnica para determinar a quantidade de luz absorvida e espalhada pelas amostras, conhecidos por absorbância e reflectância, respectivamente. A análise foi realizada em um espectrofotômetro UV-Vis da marca Shimadzu modelo UV-2600i. Neste trabalho, a técnica será empregada para obter a curva de absorbância no espectro de luz solar (UV-Visível) da quantidade de poluente presente na solução após fotocatalise e, também, para obter a curva de reflectância

dos materiais sintetizados, pó de ZnO, e, a partir desta, calcular o valor de band gap. Para o cálculo deste último, será aplicado a relação Kubelka-Munk ($F(R)$) (Equação 12) (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018), este cálculo é feito automaticamente pelo software “Shimadzu LabSolutions UV-Vis”, e o método de Tauc (Equação 13) modificado (SOMAILY, 2022) e mostrado abaixo:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (12)$$

$$(F(R)hv)^{\frac{1}{\gamma}} = A(hv - E_g) \quad (13)$$

Onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, E_g é a energia do *band gap* e A é uma constante. O fator γ depende da natureza da transição eletrônica, podendo ser igual a $1/2$ ou 2 para transições diretas e indiretas, respectivamente. Através do gráfico $(F(R)hv)^{1/\gamma}$ versus a energia do fóton ($h\nu$), ao se extrapolar a curva através de uma linha reta até $(F(R)h\nu)^{1/\gamma} = 0$, encontra-se o valor da energia do *band gap*.

4.3.6 Fotocatálise

Cloridato de tetraciclina ($C_{22}H_{24}N_2O_8.HCl$) da MedQuimica foi utilizado como poluente modelo para os ensaios de atividade fotocatalítica.

Para a realização do ensaio de fotocatalise, inicialmente é preparado uma solução de 250 mL com concentração de 10 ppm. Para isso, é adicionado em 245 mL de água destilada 5 mL de uma solução mãe de TC-HCl com concentração de 500 ppm. É retirado uma alíquota de 4 mL dessa solução para aferir sua absorbância no Espectrofotômetro UV-Vis.

Adiciona-se 0,125 g do pó da amostra de ZnO a ser analisada na solução de TC-HCl 10 ppm, atingindo uma suspensão com concentração de 0,5 g/L. A homogeneização é feita por um ultrassom de ponteira durante 2 min.

Preparada a suspensão, essa é posicionada sobre um agitador magnético dentro do reator de fotocatalise, o qual é forrado com folhas de alumínio para manter o sistema o mais isolado possível. Como fonte luminosa foi utilizado uma lâmpada

fluorescente espiral de 85 W da Foxlux (temperatura de cor 6500K) (Figura 9). O ensaio tem duração de 120 min, sendo os 20 primeiros no escuro para estabilização da adsorção da TC-HCl nas nanopartículas e os 100 min restantes com a lâmpada ligada. A cada 20 min é retirado uma alíquota de 10 mL, a qual é centrifugada a 4000 rpm por 15 min para separação das nanopartículas da solução de TC-HCl. Após este processo, 4 mL da solução centrifugada é passada por um filtro de seringa PTFE de 220 nm da Filtrilo, resultando na alíquota final de TC-HCl a qual tem sua absorbância medida.

Figura 9: Reator utilizado para realização de ensaios de fotocatalise, exterior (esquerda) e interior (direita).



Fonte: autor.

Para a caracterização da remoção da TC-HCl são realizadas medidas de absorbância por espectrofotometria UV-Vis na faixa de 500 – 200 nm de cada uma das alíquotas. O pico de absorção em 357 nm é referente à TC-HCl e a intensidade deste pico é proporcional à quantidade de TC-HCl na solução.

A partir deste ensaio é obtido o valor de remoção total, que se refere ao total do poluente que é removido da solução, calculado pela Equação (OLUWOLE; OLATUNJI, 2022).

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (14)$$

Sendo R a remoção, C_0 a concentração do poluente no início do ensaio e C a concentração analisada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, os resultados obtidos durante a execução deste trabalho serão apresentados e discutidos. Primeiro será descrito as propriedades físico-químicas das amostras de ZnO sintetizadas alterando o combustível. Após, os resultados dos ensaios de fotocatalise sob luz visível serão evidenciados para entender a influência do tipo de combustível para a remoção de cloridrato de tetraciclina.

5.1 RESULTADOS DA SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

As cinco amostras de pós de ZnO foram produzidas pela técnica de SCS descrita pela Figura 7. As amostras NSU e a NASU formaram uma estrutura bastante porosa e volumosa dentro do bequer de 100 mL, como foi observado na literatura para materiais produzidos por esta mesma técnica (PIGOSSO *et al.*, 2023; TONEL *et al.*, 2015). As demais, NG, NAG e NA, não formaram uma estrutura porosa volumosa, o pó produzido era carregado pelos gases liberados e se espalhava por dentro e fora do béquer. Ao abrir o forno, notava-se que nestas três amostras, uma quantidade considerável de pó escapava do sistema e se depositava no forno. Mas mesmo com esta perda, a eficiência do processo após a alteração do sistema de síntese justificava o pó que era desperdiçado. A amostra NG, quando sintetizada utilizando somente o recipiente cerâmico, resultava em uma perda de quase 98% do pó produzido. Enquanto que no novo sistema a massa de pó que ficava retido dentro do recipiente era maior do que a quantidade que escapava, alcançando perdas de até 40% do pó de ZnO.

Por conta destes acontecimentos, a avaliação da influência do acetato de zinco dihidratado na eficiência do processo foi calculada somente com as amostras de NSU e NASU. As formulações estabelecidas para a sínteses dos pós foi fixada para gerar 1 g de ZnO, portanto, nas amostras que contém acetato de zinco diidratado a quantidade de nitrato de zinco hexahidratado foi reduzida para manter a produção final do ZnO (Tabela 3). O rendimento da equação foi calculado utilizando a Equação 11. Calculando a diferença entre o R_{sin} das amostras NSU e NASU, foi obtido um aumento de 6,6% no rendimento da síntese da formulação NASU, em relação à formulação, conforme Tabela 4. Esse aumento comprova que a presença dos íons

metálicos em duas fontes aumentou a quantidade de pó produzido para os sistemas estudados.

Tabela 4: Dados das sínteses das amostras NSU e NASU para cálculo do rendimento da síntese.

Amostra	Massa de precursores (g)	Massa de pó sintetizada (g)	Rendimento da síntese (%)
NSU	4,941	1,0249	20,7
NASU	4,321	1,1813	27,3

Fonte: Autor (2024).

5.2 ESTRUTURA CRISTALINA

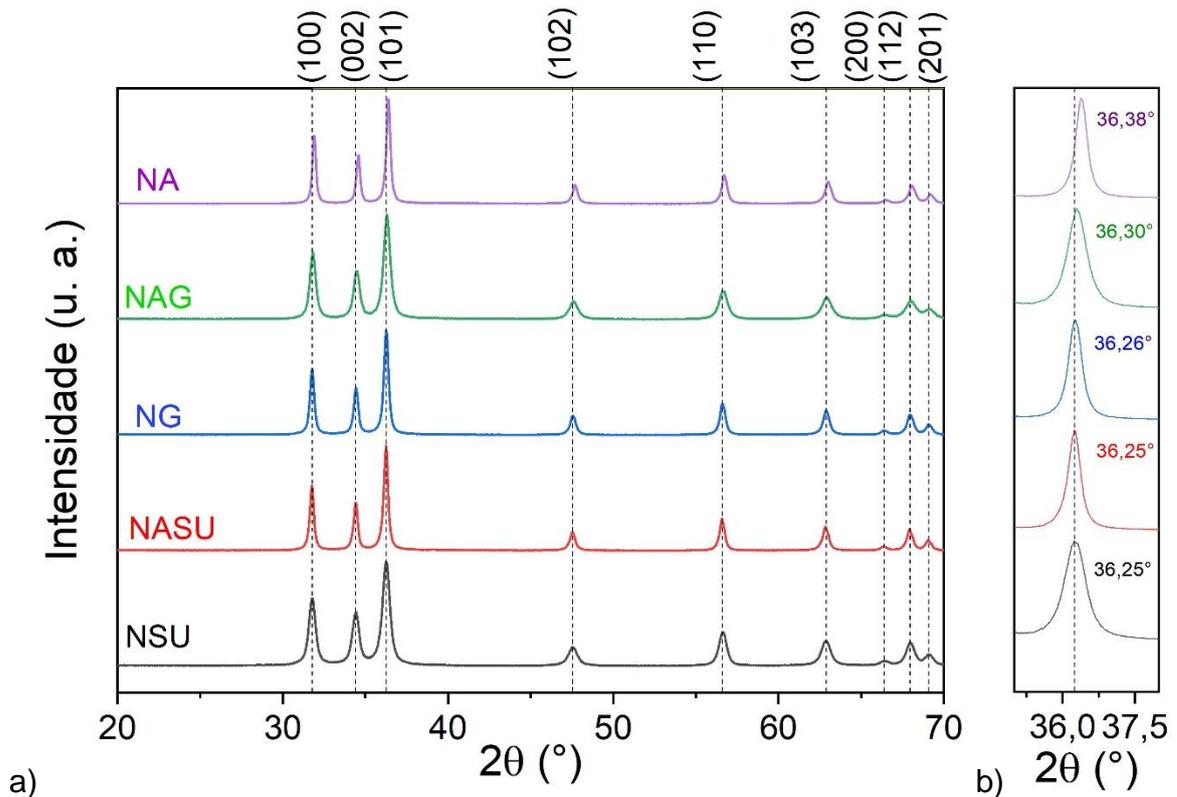
Os resultados das análises de difração de raios X das amostras de ZnO sintetizadas pela técnica de SCS alterando-se os combustíveis da reação estão apresentados na Figura 10a. O ZnO nanoestruturado apresenta picos característicos nos ângulos $2\theta = 31,7^\circ, 34,4^\circ, 36,19^\circ, 47,5^\circ, 56,5^\circ, 62,8^\circ, 66,3^\circ, 67,9^\circ$ e $69,0^\circ$, os quais são referentes aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201) da rede cristalina do ZnO. Esses ângulos referem-se ao padrão ICSD nº 31052 (grupo cristalográfico $P6_3mc$) que corresponde à estrutura wurzita hexagonal do óxido de zinco.

A Figura 10 (a) apresenta o padrão de difração de raios-X das amostras sintetizadas com os picos característicos em 2θ da carta padrão do ZnO (nº31052) evidenciados por retas pontilhadas na vertical. Os picos de DRX das amostras coincidem com os picos da carta padrão, portanto podemos afirmar que estes pós possuem estrutura wurzita hexagonal e que o óxido de zinco foi produzido diretamente da reação de combustão auto propagadora e exotérmica (SIDDIQUE *et al.*, 2022). Além disso, não é observado picos secundários de impurezas nos difratogramas de raios-X, portanto o material apresenta uma homogeneidade cristalina e a ausência de resíduos na rede.

Uma das características principais da técnica de SCS é a criação de defeitos (vacâncias, interstícios, substituições etc.) na rede cristalina do material sintetizado, esse efeito gera condições favoráveis para o material ser utilizado como fotocatalisador por estreitar o gap de energia (NOVITSKAYA *et al.*, 2021). Esses defeitos causam deslocamentos nas posições dos picos de DRX, podendo ir para

posições em ângulos maiores (tensão trativa) ou menores (tensão compressiva) (KUMARI; SAHAI; GOSWAMI, 2015). A Figura 10b) evidencia o pico (101) onde a linha pontilhada indica o pico de DRX padrão no ângulo $2\theta = 36,19^\circ$ e, também, mostra este pico referente a cada amostra.

Figura 10: (a) Picos de DRX do ZnO sintetizado com diferentes combustíveis por SCS. (b) Visualização do deslocamento da posição do pico e alargamento pela ampliação do pico (101) das amostras com os valores de 2θ dos picos.



Fonte: Autor.

O deslocamento observado na Figura 10b em todas as amostras para ângulos $2\theta > 36,19^\circ$ confirma a presença de defeitos na estrutura cristalina. Com exceção da amostra NA, todas as outras apresentam um combustível nitrogenado. Sudrajat *et al* observou que a utilização de combustíveis nitrogenados permite a geração de defeitos, como N substitucional e intersticial, na rede do ZnO durante o processo de SCS, o que causou um deslocamento dos picos de DRX para ângulos maiores nas amostras sintetizadas no seu trabalho (SUDRAJAT; BABEL, 2016). Como o raio iônico do N (146 pm) é maior que o raio iônico do oxigênio (138 pm), a substituição do N pelo O na rede do ZnO pode resultar em uma deformação trativa que resulta em

deslocamento do pico para ângulos maiores (KUMARI; SAHAI; GOSWAMI, 2015; SUTANTO *et al.*, 2017).

Mesmo sem a presença de um combustível com nitrogênio em sua composição, a NA obteve também um deslocamento do pico referente ao plano (101) para $2\theta = 36,38^\circ$, o maior entre as amostras. Esse deslocamento pode estar relacionado também à presença do nitrogênio, mas tendo a fonte deste átomo vindo do nitrato de zinco hexahidratado. Shifu *et al.* produziu pós de ZnO dopados com nitrogênio tendo somente o nitrato como fonte de N (SHIFU *et al.*, 2009). O deslocamento maior observado nesta amostra pode indicar que ela apresenta a maior deformação na sua estrutura.

A Tabela 5 informa os dados obtidos da análise de DRX e tratados a partir do refinamento de Rietveld. Os parâmetros de rede a e c do ZnO na estrutura wurzita hexagonal são de 3,2494 Å e 5,2054 Å, respectivamente (MORKOC, H.; ÖZGÜR, 2009). Comparando com os dados obtidos das análises, notamos um aumento no tamanho do parâmetro de rede a e c em quase todas as amostras, indicando que dentro da estrutura cristalina de cada pó sintetizado existem defeitos que estão ocasionando estas mudanças nos valores. As amostras com o acetato de zinco dihidratado como combustível apresentaram maiores variações dos parâmetros de rede quando comparados as amostras sem este combustível.

Tabela 5: Resultados dos parâmetros de rede a e c e do tamanho de cristalito das amostras de ZnO obtidos a partir do refinamento de Rietveld.

Amostra	Parâmetro de rede (Å)		Tamanho de cristalito (nm)	X ²
	a	c		
	3,2494	5,2054		
NSU	3,2490	5,2079	27,47	1,4832
NASU	3,2535	5,2126	49,22	1,3486
NG	3,2521	5,2096	47,13	1,2321
NAG	3,2533	5,2121	33,08	1,2719
NA	3,2543	5,2116	55,77	1,4716

Fonte: Autor

O tamanho de cristalito, apresentado na Tabela 5, das amostras está na faixa de 29 a 56 nm. A NSU e a NAG apresentaram o menor valor de tamanho de cristalito com 27,47 nm e 33,08 nm, respectivamente. Potti *et al.* (2012) observou que amostras que apresentam pequeno tamanho de cristalito com alta deformação sofrem combustão fumegante (combustão abaixo de 650°C) o que resulta em uma diminuição

da intensidade dos picos, mas favorecendo a formação de pequenos cristais (POTTI; SRIVASTAVA, 2012). Como observado na Figura 10 (b), o pico principal destas amostras demonstrar maior largura a meia-altura que os demais, isso pode indicar uma combustão mais fumegante, o que levou ao menor tamanho de cristalito. É interessante notar, também, que a utilização do acetato de zinco e da glicina juntos resultou em tamanho de cristalitos menores quando comparado com as amostras que utilizaram somente um desses combustíveis. Isso pode indicar alguma sinergia na mistura desses dois precursores que não ocorre com eles separados.

Embora o tamanho de cristalito de uma breve visão da dimensão das partículas, esse resultado não pode ser generalizado. Dessa forma, outras análises, como MEV, devem ser conduzidas para uma visualização real do formato e dimensão das nanopartículas de ZnO.

5.3 MORFOLOGIA E TAMANHO DE PARTÍCULA

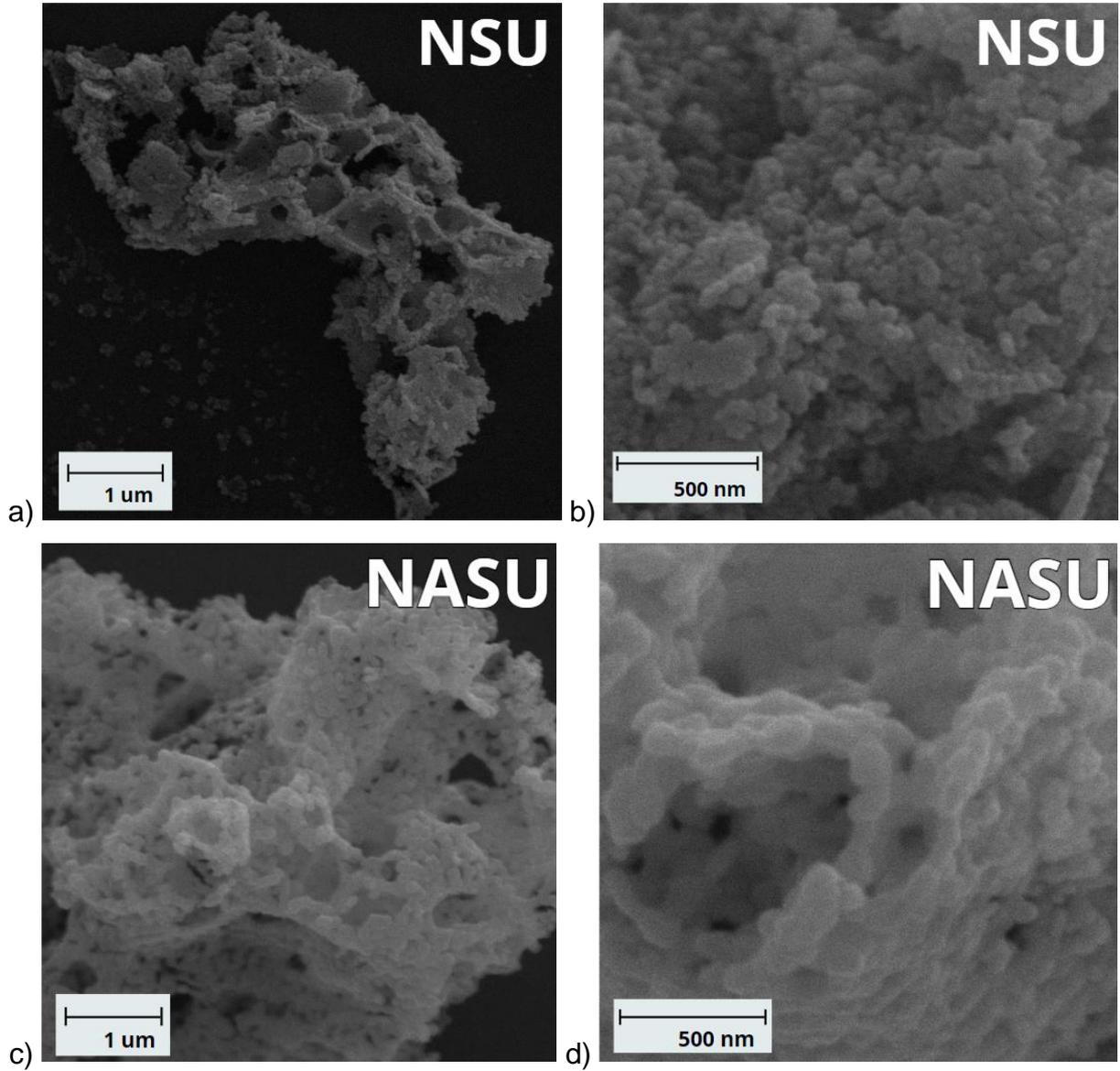
A morfologia dos pós de ZnO produzidos pela técnica de SCS pode ser observada através das micrografias de MEV apresentadas na Figura 11. Essa característica da técnica faz com que a síntese resulte em pós com alta porosidade e área superficial. Observando-se as micrografias das amostras NSU (Figura 11a), NASU (Figura 11c), NG (Figura 11e) e NAG (Figura 11g), é possível perceber que os aglomerados de partículas de pó apresentam estruturas porosas. Com as imagens da Figura 11 (a) e (e), das amostras NSU e NG, respectivamente, podemos notar uma mudança na morfologia dos pós ao realizar a mudança dos combustíveis. Na NSU, os aglomerados de partículas do pó apresentam paredes finas e com porosidade ao longo de toda sua estrutura, enquanto na NG os aglomerados aparentam característica mais densa, porém também, com porosidade ao longo de sua estrutura. Essas variações de morfologia podem ser atribuídas ao processo de síntese por combustão, onde há grande liberação de gases, e que se relaciona com o tipo de combustível utilizado como precursor, podendo produzir mais ou menos gases, dependendo da sua composição. Essa característica da técnica faz com que a síntese resulte em pós com alta porosidade e área superficial.

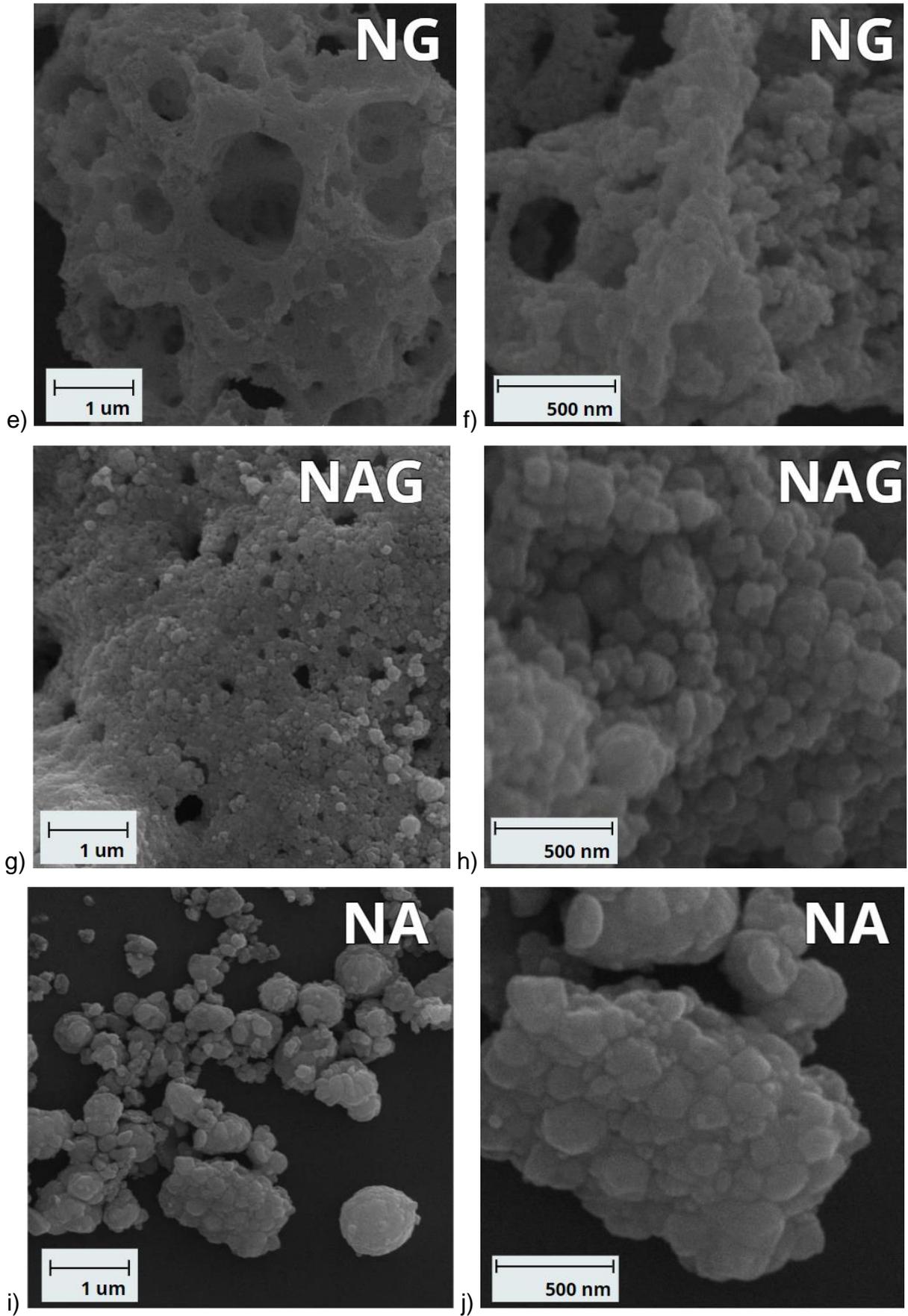
Já entre as imagens da Figura 11 (c) e (g), das amostras NASU e NAG, respectivamente, a troca da sacarose e ureia para a glicina resultou em uma diminuição da porosidade aparente. Assim como a adição do acetato de zinco

dihidratado como combustível em ambas as amostras resultou em uma diminuição aparente da porosidade dos aglomerados de partículas do pó. Estes resultados indicam que a combinação de combustíveis sacarose e ureia, em uma proporção molar de 1:1, geram mais gases durante a síntese do que as amostras com glicina, resultando em uma temperatura máxima de reação menor que diminui o processo de sinterização das partículas. A grande cadeia carbônica da sacarose gera vazios de alto volume durante a queima no processo de combustão, controlando o tamanho dos aglomerados e sua porosidade (PIGOSSO *et al.*, 2023).

Já para a amostra NA, Figura 11 (i), não é observado porosidade aparente nas partículas e, de fato as partículas da amostra aparentam ter sofrido sinterização durante o processo de síntese, por conta da alta energia térmica liberada durante a combustão (NOVITSKAYA *et al.*, 2021). Outra explicação para este resultado pode ser a baixa liberação de gases durante a SCS usando o acetato de zinco como combustível (IANOŞ *et al.*, 2011), o qual causa a coalescência das partículas resultando em um aumento do tamanho do pó e dificulta a formação de vazios nas partículas.

Figura 11: Micrografias de MEV das amostras NSU ((a) e (b)), NASU ((c) e (d)), NG ((e) e (f)), NAG ((g) e (h)) e NA ((i) e (j)) na ampliação de 50k vezes e 150k vezes, respectivamente.



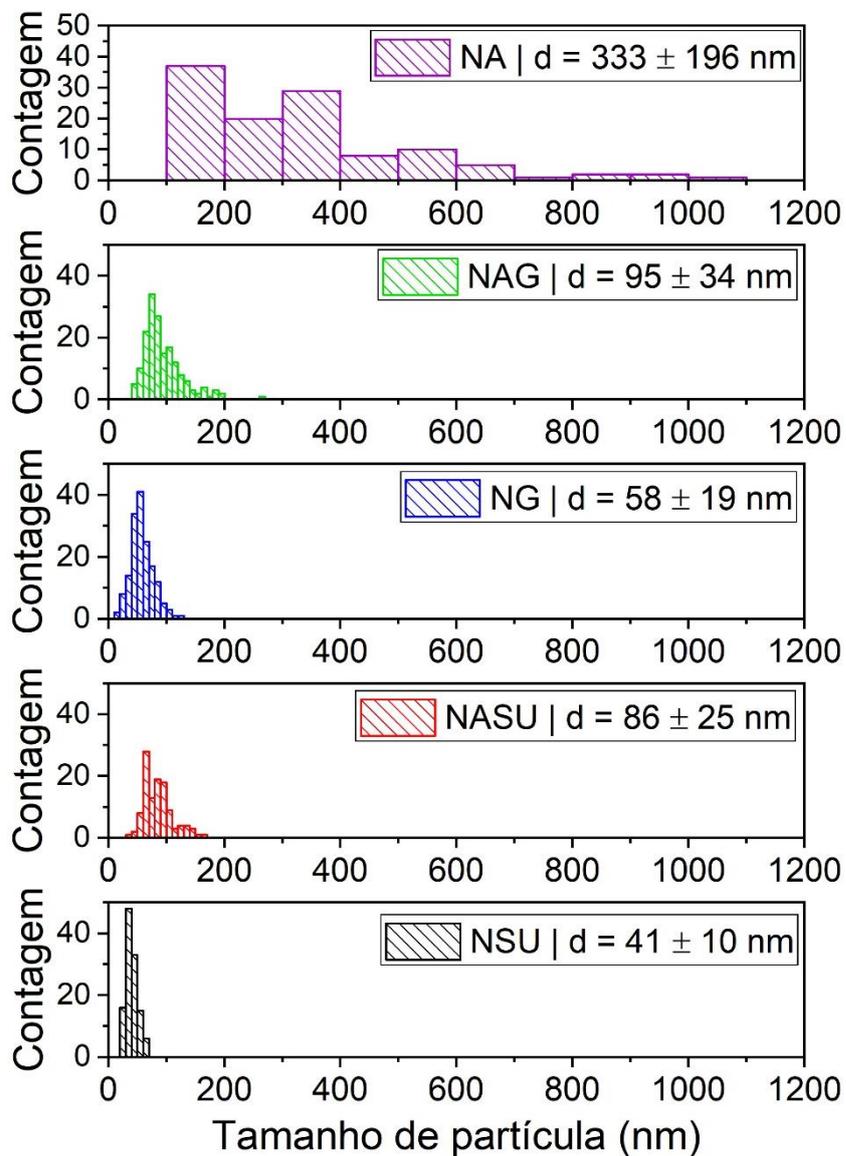


Fonte: Autor (2024).

Observando a morfologia das partículas formadas (Figura 11), é possível notar que elas tendem a possuir um formato esferoide, mas por conta do coalescimento entre elas durante o processo de síntese e calcinação, as partículas não possuem um formato bem definido. Na NSU (Figura 11 (b)), as partículas estão com seus contornos bem definidos e com menor tamanho em relação as outras, conforme também será discutido na Figura 12. A ureia é uma molécula que libera alta energia durante a sua queima, porém, combinando-se com a sacarose como complemento, possibilita-se a maior dispersão dos cátions metálicos e uma grande liberação de gases, que ajudam no controle do tamanho e na porosidade do pó sintetizado (BADKE; VOLKMER; MACHADO, 2014; NOVITSKAYA *et al.*, 2021). Já para a NG (Figura 11 (f)), a separação das partículas não é tão perceptível. Mesmo que a glicina seja uma molécula de tamanho similar ao da ureia, o calor de reação dos combustíveis na SCS tem um fator importante no mecanismo de síntese. O calor de reação da glicina (-530,1 kJ/mol) é quase duas vezes maior que o da ureia (-333,3 kJ/mol), e sem uma molécula controladora de tamanho como a sacarose, resulta em uma quantidade maior de energia sendo liberada. E, assim, tende a induzir o coalescimento entre as partículas, resultando em um tamanho maior (Figura 12) (NOVITSKAYA *et al.*, 2021). Comparando a condição NG com as amostras que possuem o acetato em sua composição, é possível notar que as partículas da NG estão também em um tamanho menor que as demais. Para as amostras NASU, NAG e NA, Figura 11 (d), (h) e (j), respectivamente, é notável o aumento no tamanho das partículas quando comparados com as amostras NSU e NG. Com isso, é visível que a introdução de acetato de zinco dihidratado como combustível nos sistemas resulta no aumento do tamanho de partícula (Figura 12).

Utilizando as imagens da Figura 11 é possível medir manualmente o tamanho das partículas utilizando uma ferramenta de medição a partir do software ImageJ. Uma amostragem aleatória de cerca de 150 partículas foi medida verticalmente por uma linha que cortava o meio de cada uma, conforme procedimento apresentado na seção 4.3.3 e Figura 8. A Figura 12 apresenta os histogramas do tamanho de partícula das amostras.

Figura 12: Histogramas do tamanho de partículas das amostras NSU, NASU, NG, NAG e NA.

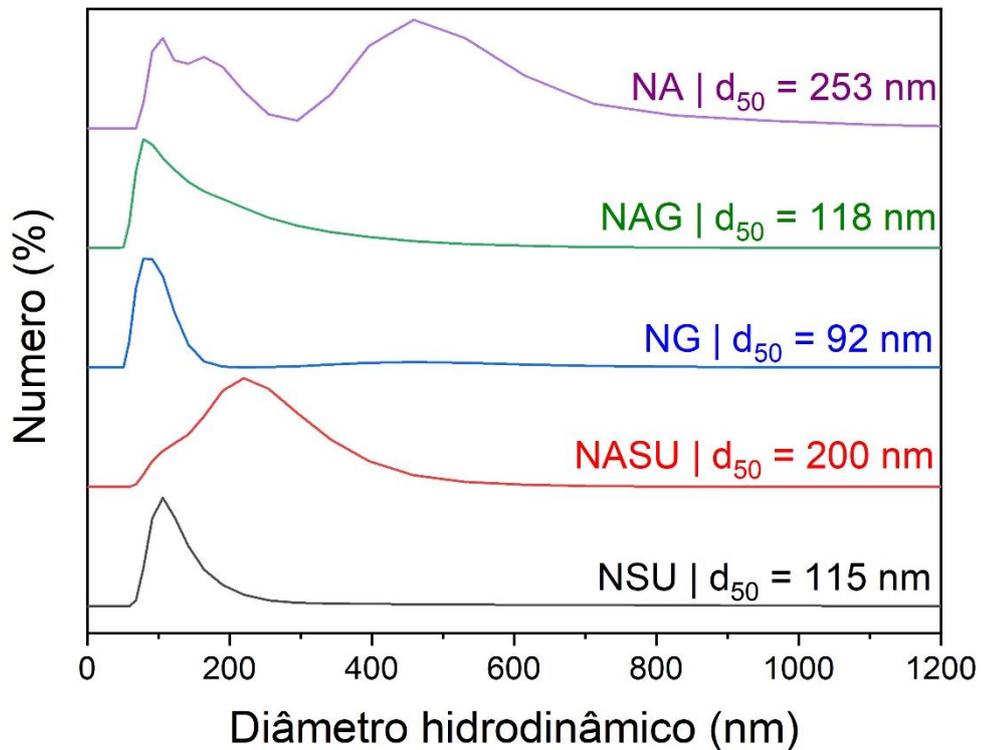


Fonte: Autor (2024).

A análise de DLS, Figura 13, das amostras de nanopartículas de ZnO foi utilizada como uma outra ferramenta para a medição do tamanho das partículas. Os resultados obtidos pela medida de DLS por número apresentam um valor aproximado do valor real das partículas, ou dos aglomerados de partículas, já que esta técnica mede o tamanho hidrodinâmico das partículas de pó, por detectar também as gotículas de água que estão aderidas à superfície do ZnO.

A Figura 13 informa o diâmetro hidrodinâmico médio (d_{50}) de cada uma das amostras, unindo estes resultados com aqueles obtidos pela medida manual representado na Figura 12, vemos um valor aproximado entre os resultados das medidas e a relação de tamanho entre as amostras se manteve.

Figura 13: Medida de DLS do diâmetro hidrodinâmico em número das partículas.



Fonte: Autor (2024).

O diâmetro médio das partículas e a morfologia são parâmetros importantes em processos fotocatalíticos. Normalmente partículas menores possuem uma maior área de superfície disponível para realizarem os processos de oxidação avançada. Porém, a capacidade do semicondutor absorver luz e utilizar esta energia para excitar elétrons também é determinante para uma boa eficiência do processo de fotocatalise (PRASANNA; VIJAYARAGHAVAN, 2015).

5.4 ABSORBÂNCIA E BAND GAP

A capacidade de absorção de luz em comprimentos de onda UV-Vis é uma característica intrínseca de semicondutores e que revelam algumas propriedades do material. Para o ZnO, a absorbância apresenta um pico no comprimento de onda de 372 nm que é característica da excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução ($O\ 2p \rightarrow Zn\ 3d$) gerando um *band gap* de 3,32 eV (ISLAM *et al.*, 2019).

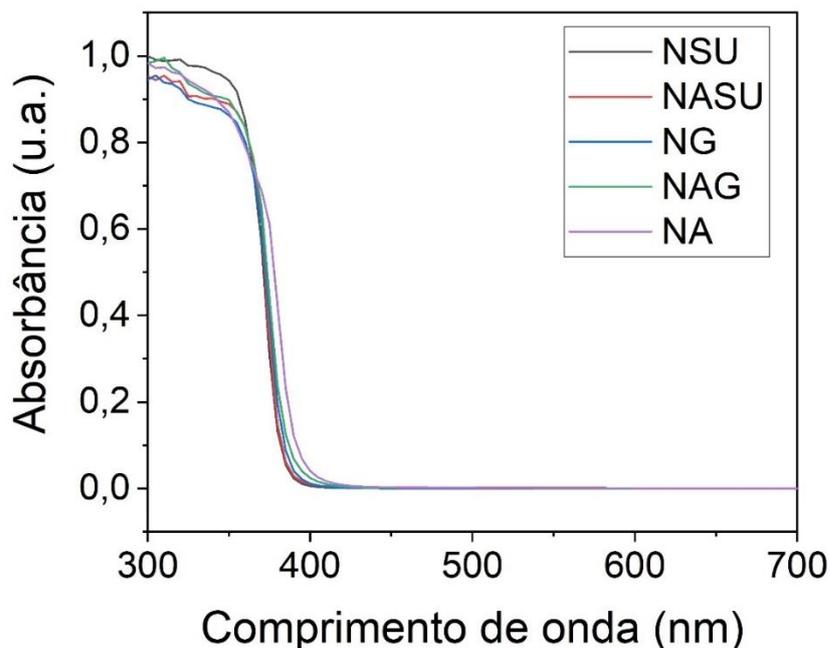
A medida de absorbância de cada amostra de ZnO, Figura 14, foi feita a partir da conversão do resultado da análise de reflectância do pó, compactado, por um

espectrofotômetro de luz UV-Vis. A relação de Kubelka-Munk (Equação 12) é calculada automaticamente pelo software do equipamento para transformar o sinal de reflectância para absorbância.

Os resultados do teste de absorbância dos pós estão apresentados na Figura 14. A variação da combinação de combustíveis em cada amostra resultou em diferentes intensidades do sinal de absorção próximos da queda do sinal. No entanto, as amostras que tiveram um combustível nitrogenado em sua formulação apresentaram uma queda de absorbância no mesmo comprimento de onda. Enquanto a amostra NA teve a queda em um comprimento ligeiramente maior, no entanto, estes valores ficaram abaixo de 400 nm, ou seja, ainda na região da luz UV.

A quantidade de defeitos intrínsecos na estrutura cristalina do ZnO, sejam vacâncias, átomos intersticiais ou átomos substitucionais, está relacionada com a capacidade de absorção de luz visível. Normalmente, quanto maior esta quantidade, a absorção se estende para maiores comprimentos de onda (SHIFU *et al.*, 2009). Não observamos grandes mudanças na absorbância entre as amostras, portanto os defeitos gerados na estrutura do material não foram suficientes para gerar um deslocamento pronunciável.

Figura 14: Espectro de absorbância UV-Vis das amostras calculado a partir da relação de Kubelka-Munk.



Fonte: Autor (2024).

A fundamental característica de se utilizar semicondutores como materiais fotocatalíticos se dá pela sua capacidade de criar radicais altamente oxidativos quando irradiados por luz. A eficiência desse processo vem da facilidade de os elétrons serem promovidos da banda de valência para a banda de condução e para a realização de tal feito, é necessário fornecer uma energia superior ao seu *band gap*. Portanto, quanto menor a E_g do semicondutor, é possível que comprimentos maiores de onda de luz, como a região do visível (400 até 700 nm), sejam suficientes para a superação desse *gap* de energia e assim melhorar a eficiência do processo sob luz solar (GOWTHAMBABU *et al.*, 2021).

A variação do combustível ocasiona em uma variação da reação de combustão. Essa variação de energia influencia na quantidade e tipos de defeitos na estrutura cristalina do ZnO (ISCHENKO *et al.*, 2005). Pigozzo *et al* sintetizou nano ZnO via SCS utilizando sacarose e ureia como combustível e obteve uma E_g de 2,89 eV, enquanto que utilizando somente ureia como combustível a E_g foi de 1,65 eV (PIGOSSO *et al.*, 2023).

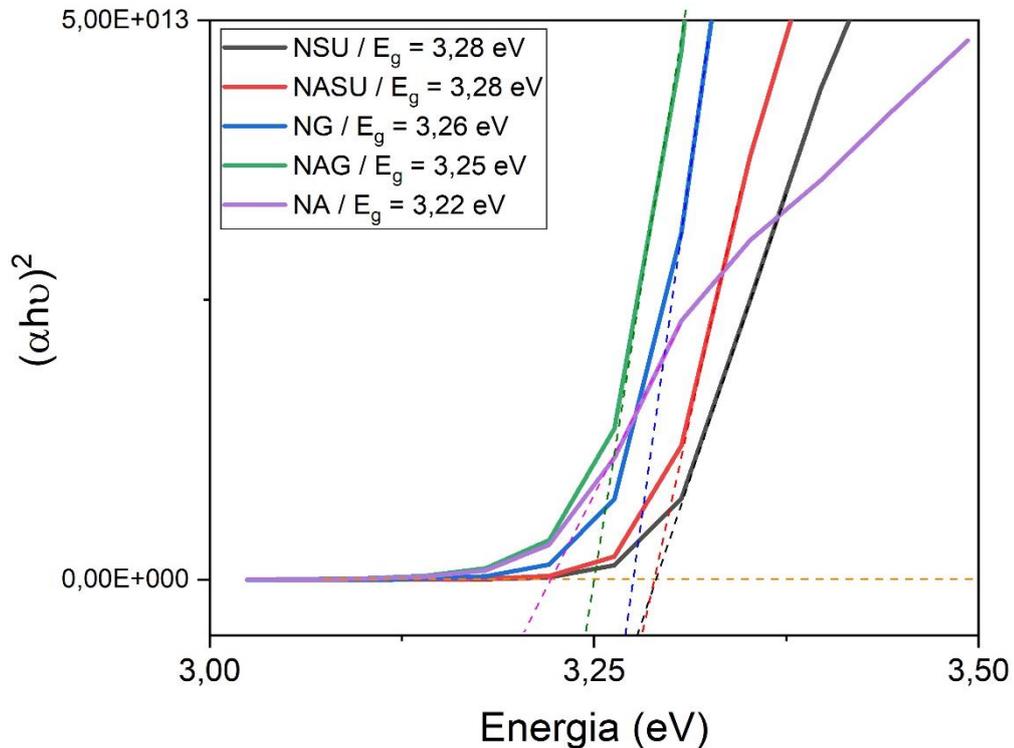
Tauc *et al.* propôs um método para estimar a energia de *band gap* de semicondutores amorfos usando absorção óptica (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966). O método de Tauc é baseado na suposição que o coeficiente de absorção depende da energia e pode ser expresso pela Equação 13 com o fator γ igual a 0,5.

A Figura 15 apresenta as curvas obtidas a partir do método de Tauc no gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ por E_g . O valor da energia de *band gap* é obtido pela intersecção da extrapolação da porção linear de cada curva (linhas pontilhadas na Figura 15) com a extensão do fit linear da plotagem de Tauc, o valor no eixo x dessa intersecção indica o valor de E_g .

O *band gap* das amostras NSU, NASU, NG, NAG e NA são, respectivamente, 3,28 eV, 3,28 eV, 3,26 eV, 3,25 eV e 3,22 eV. O valor de *band gap* teórico do ZnO livre de defeitos cristalinos é 3,32 eV, essa diferença pode indicar um aumento dos defeitos estruturais durante a síntese dos pós via combustão de solução. Este efeito pode erguer a banda de valência para uma região mais próxima da banda de condução, diminuindo a E_g (RAJESHWAR; DE TACCONI, 2009).

Estes resultados mostram que mesmo com a alteração dos combustíveis e, conseqüentemente, da variação da reação de combustão, não houve variações relevantes nos valores de E_g que indicariam uma combinação de combustível mais eficaz na redução do *band gap*.

Figura 15: Conversão de Tauc da absorbância para definição da energia de *band gap* das amostras de ZnO.



Fonte: Autor (2024).

Após estas caracterizações das propriedades físicas e químicas das amostras dos pós e comparação dos resultados, foi avaliado o potencial fotocatalítico de cada amostra na remoção de TC-HCl.

5.5 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

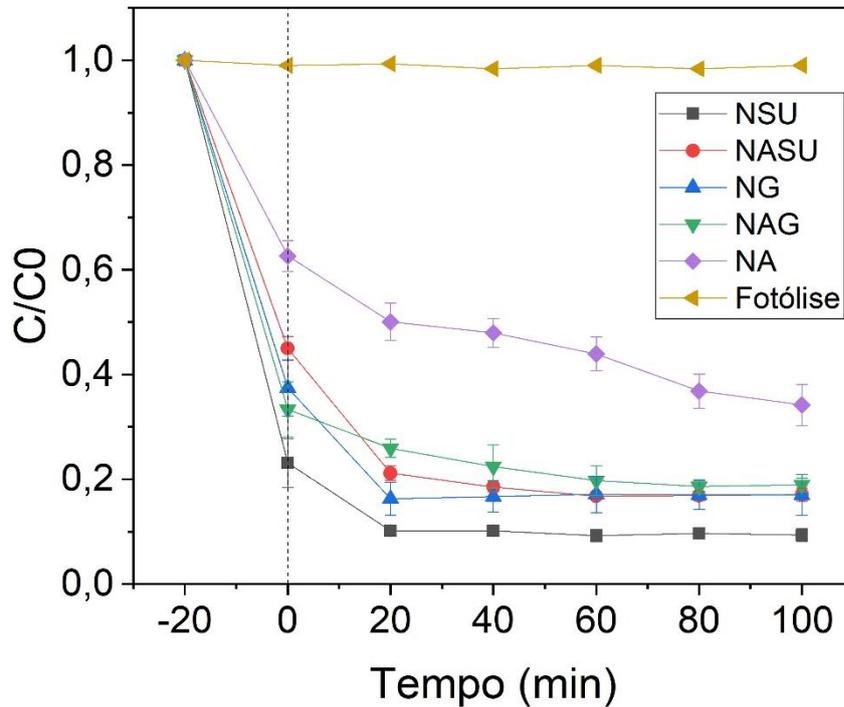
Tendo o conhecimento da estrutura cristalina, morfologia, tamanho de partícula e propriedades ópticas dos pós de ZnO sintetizados pelo processo de SCS, chegou-se à conclusão de que estes apresentam as características necessárias para serem utilizados como materiais fotocatalisadores. Portanto, foi feita a avaliação dos resultados dos ensaios fotocatalíticos, procedimento apresentado e detalhado na seção 4.3.5, com o objetivo de remoção e degradação do contaminante emergente: cloridrato de tetraciclina (TC-HCl).

A Figura 16 apresenta o gráfico tempo vs. C/C_0 , onde os pontos são as médias dos resultados da triplicata dos ensaios com seus devidos desvios padrões. No gráfico da Figura 16, o tempo -20 min é considerado o ponto em que a suspensão de TC-HCl

com o fotocatalisador foi colocada no reator e permaneceu com a lâmpada desligada. Já o tempo de 0 min é o ponto onde a lâmpada foi ligada. Neste primeiro intervalo de 20 min, com a lâmpada apagada, a solução atinge o equilíbrio de adsorção-dessorção, ou seja, as moléculas do poluente interagem com a superfície do pó e são adsorvidas nela, sendo removidas do meio aquoso (PIGOSSO *et al.*, 2023). A partir do momento que a lâmpada é acesa, se inicia o processo de fotocatalise propriamente dito, no qual a energia fornecida pelos comprimentos de onda da lâmpada é absorvida pelos elétrons da banda de valência do ZnO que saltam para a banda de condução gerando o par e^-/h^+ que são capazes de criar as ROS para quebrar as moléculas do poluente (Figura 3). Vale ressaltar que mesmo após o equilíbrio da adsorção no escuro, a luz ser ligada e o processo de fotocatalise ter início, o mecanismo de adsorção também atua junto à degradação das moléculas.

A fotólise da TC-HCl (Figura 16) foi conduzida para avaliar a sensibilidade deste poluente sob a luz e se a molécula sofre auto degradação durante o período do ensaio de fotocatalise. Os resultados comprovaram que esta molécula não sofre deste efeito durante a realização do ensaio, já que a remoção do poluente ficou abaixo de 2%. Sendo assim, a fotólise foi desconsiderada como um fator relevante no processo e toda a adsorção e remoção da TC-HCl da solução foi considerada como influência dos pós de ZnO.

Figura 16: Eficiência fotocatalítica das amostras de ZnO na remoção de uma solução 10 ppm de TC-HCl, usando-se 0,5 g/L de cada fotocatalisador.



Fonte: Autor (2024).

A variação dos sistemas de combustíveis utilizados na síntese dos pós de ZnO nanoestruturados resulta em diferentes resultados de atividade fotocatalítica. A Tabela 6 apresenta a média dos resultados de adsorção e remoção da triplicata dos ensaios fotocatalíticos. Assim como o tempo levado por cada amostra para atingir o pico de remoção. A adsorção é a quantidade do poluente que foi removida durante o período escuro e a remoção é a quantidade total removida do poluente durante o ensaio.

Tabela 6: Resultados de adsorção e remoção da triplicata dos ensaios de atividade fotocatalítica e o tempo necessário até a remoção chegar ao seu valor máximo.

Amostra	Adsorção (%)	Remoção (%)	Tempo até a remoção final (min)
NSU	76,91 ± 4,6	90,75 ± 1,1	20
NASU	55,03 ± 2,3	83,23 ± 0,2	60
NG	62,58 ± 5,3	83,71 ± 3,2	20
NAG	66,69 ± 5,3	81,40 ± 1,2	80
NA	37,36 ± 2,9	65,81 ± 3,9	100

Fonte: Autor (2024).

A NSU foi a amostra que obteve os melhores resultados de adsorção e remoção, com uma adsorção no escuro de 76,91% e uma remoção total de 90,75% da TC-HCl do meio. Seguido dela, as amostras NASU, NG e NAG obtiveram remoções muito semelhantes com 83,23%, 83,71% e 81,40%, respectivamente. Porém, as suas capacidades de adsorção do poluente durante a fase escura tiveram uma variação maior, com 55,03%, 62,58% e 66,69% para a NASU, NAG e NG, respectivamente. A amostra NA obteve resultados muito abaixo da média, com uma remoção final quase inferior aos valores de adsorção durante a fase no escuro das outras amostras. Esta amostra obteve 37,36% de adsorção no escuro e 65,81% de remoção total.

A quantidade do poluente que é adsorvido na superfície das partículas do pó é diretamente proporcional à área de superfície total deste. Oluwole *et al* observaram, durante ensaios de atividade fotocatalítica de compósitos de SnO₂ para remoção da tetraciclina, que a adsorção do poluente nas amostras aumentou paralelamente com o aumento da medida de área de superfície a partir de análises de BET (OLUWOLE; OLATUNJI, 2022). A amostra NSU obteve uma adsorção superior às demais, enquanto a amostra NA resultou no menor valor de adsorção, indicando que provavelmente essa diferença de aproximadamente 40% está possivelmente relacionada com a área de superfície dessas amostras. A Figura 11a) e 12i) com as imagens de MEV dessas amostras, mostram a grande diferença morfológica de ambas que comprovadamente afeta sua eficiência fotocatalítica (GOMEZ-SOLÍS *et al.*, 2015).

A remoção baixa da amostra NA se deu principalmente por conta do tamanho de suas partículas, mesmo apresentando a E_g mais baixa dentre as amostras, o que significa que uma faixa maior de comprimentos de luz emitidos pela lâmpada durante o ensaio seria capaz de ativar o semicondutor. Porém, para as ROS geradas pelo ZnO durante o processo reagirem com as moléculas do poluente é necessário que ele entre em contato com a superfície do pó. Pela curva de remoção (Figura 16) desta amostra, identifica-se que a remoção não atingiu um platô como as demais, sugerindo que se o ensaio continuasse por um período maior, a NA poderia ser capaz de remover mais TC-HCl do meio.

As amostras NASU, NG e NAG podem ser consideradas com um potencial fotocatalítico similar, pois após o tempo de 100 min a sua remoção apresentou uma variação muito baixa. O maior diferencial destas amostras foi no tempo necessário para alcançar esse valor máximo de remoção. A amostra NG chegou ao seu ápice

nos primeiros 20 min de ensaio, se mostrando com alta taxa de remoção. A amostra NASU atingiu seu limite em 60 min e apresentou a menor adsorção entre essas 3 amostras. Já a NAG, mesmo tendo a maior adsorção entre as 3 amostras, apresentou o menor potencial fotocatalítico e atingiu seu maior ponto de remoção em 80 min de ensaio.

A NSU se mostrou como a melhor formulação para a SCS de ZnO aplicado em catálise heterogênea para a remoção da TC-HCl. Mesmo tendo apresentado o maior valor de *band gap* dentre as amostras sintetizadas, o seu pequeno diâmetro de partícula e pós com aglomerados porosos resultou em uma remoção de cerca de 90% do poluente através da fotocatalise quando irradiado por comprimentos de onda na faixa da luz visível.

Para uma avaliação mais detalhada dos resultados dos ensaios fotocatalíticos seria necessário o conhecimento da área superficial das partículas, porém não foi possível conduzir esta análise durante a execução deste trabalho. No entanto, após a discussão dos resultados, foi possível observar que a variação dos combustíveis na SCS afeta diretamente as propriedades físico-químicas dos pós de ZnO e na sua capacidade de remoção fotocatalítica da TC-HCl.

6 CONCLUSÃO

A realização deste trabalho de conclusão de curso possibilitou avaliar o efeito do sistema de combustíveis utilizados durante a síntese de ZnO nanoestruturado pela técnica de síntese de combustão de solução e aplicar os materiais semicondutores em fotocatalise heterogênea de um poluente emergente: a TC-HCl. Os resultados obtidos e discutidos na sessão anterior são resumidos aqui:

- A síntese de combustão de solução de ZnO com diferentes sistemas de combustíveis foi realizada e se obteve pós nanoestruturados a partir de todas as composições de combustíveis;

- A adição do acetato de zinco dihidratado no sistema com sacarose e ureia resultou em um aumento de rendimento da síntese de 6,6% comparado a amostra com somente sacarose e ureia;

- A estrutura wurzita hexagonal foi obtida por todas as amostras e não foi detectado impurezas pela análise de DRX;

- Todas as amostras apresentaram aumento do índice de parâmetro de rede resultado de uma distorção da estrutura cristalina pela geração de defeitos na estrutura durante o processo de SCS. Sendo as amostras em que os sistemas de combustível que continham o acetato de zinco apresentaram distorção maior que os sistemas sem o acetato de zinco.

- As amostras apresentaram tamanho de cristalito variando de 27 a 56 nm, sendo o menor com a NSU e a maior com a NA;

- Todas as amostras produziram pós com porosidade visível por micrografias de MEV, com exceção da NA que por conta da baixa liberação de gases durante a combustão apresentou grande coalescimento das partículas e não foi possível observar a presença de poros;

- A adição do acetato de zinco dihidratado nos sistemas de combustíveis resultou em um aumento do tamanho de partícula em relação aos sistemas que não apresentavam o acetato de zinco.

- A partir da análise de MEV, realizando medição manual do diâmetro das partículas e comparação com resultados de diâmetro hidrodinâmico das partículas de ZnO, se obteve partículas em torno de 41 nm para a NSU;

- O *band gap* das amostras tiveram uma redução máxima de 0,1 eV comparado com a literatura, isto indica um aumento dos defeitos intrínsecos do ZnO, mas a variação de apenas 0,06 eV da E_g entre amostras sintetizadas neste trabalho não possibilita uma avaliação eficaz da influência do combustível nestes resultados;

- A NSU apresentou a melhor eficiência fotocatalítica com uma adsorção de 77% e removendo cerca de 90% da TC-HCl em apenas 60 min;

- As amostras NASU, NG e NAG tiveram uma remoção total estatisticamente igual em cerca de 82%. Porém apresentaram valores de adsorção diferentes entre 55 e 65 %. A NG foi a amostra com a maior velocidade de remoção entre essas, atingindo o pico de remoção em apenas 20 min;

- A NA apresentou o resultado mais inferior com uma remoção total de 65% após 100 min de ensaio.

A variação dos combustíveis utilizados na SCS de óxido de zinco resultou em pós com diferentes propriedades físicas e químicas e que tiveram forte efeito na sua utilização como fotocatalisador da TC-HCl. A adição do acetato de zinco dihidratado como combustível nos sistemas de precursores resultou em um aumento do rendimento de síntese e uma maior quantidade de defeitos intrínsecos na rede cristalina, mas acompanhado de um aumento de tamanho de partícula, o que é desfavorável para processos fotocatalíticos. Estes efeitos possivelmente provocados por conta de uma reação de combustão mais energética, já que o acetato de zinco dihidratado pode estar contribuindo também como oxidante durante a síntese e sua pequena cadeia carbônica não gera muitos gases. A utilização da glicina foi pensada como um combustível que seria análogo a combinação da sacarose e ureia, no entanto os resultados das análises não corroboraram com esta hipótese. O aumento no tamanho das partículas observado na glicina resultou em um menor potencial fotocatalítico em relação à combinação de sacarose e ureia, mesmo que aquela apresentou uma sutil diminuição da energia de *band gap*. A principal causa deste efeito se dá possivelmente pela maior geração de gases da sacarose, por conta de obter uma cadeia carbônica maior. Por tanto, a combinação de sacarose e ureia se mostrou mais eficaz, a energia liberada pela combustão da ureia junto com o efeito controlador de tamanho de partícula da sacarose resultou em partículas pequenas e com alto potencial fotocatalítico.

6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após as conclusões deste trabalho de conclusão de curso, o autor indica sugestões de trabalhos futuros que poderiam ser abordados:

- Estudar a influência do sistema onde está sendo sintetizado o pó nas propriedades do material, como porosidade e morfologia. Um sistema fechado por um béquer aumenta a pressão dos gases liberados, limita a entrada de oxigênio no sistema e a diminui a dissipação de calor;

- Analisar a influência dos combustíveis na área superficial do pó sintetizado, com medidas utilizando BET, e seu impacto na adsorção e taxa de remoção da TC-HCl durante ensaios de atividade fotocatalítica;

- Estudar o efeito do combustível utilizado na síntese por combustão de solução nas propriedades dos pós de ZnO e sua utilização em outras aplicações, como: efeito antibactericida e autolimpante.

7 REFERÊNCIAS

ACOSTA, D. R.; LOVERA, O.; MALDONADO, A.; ASOMOZA, R.; GÓMEZ, H.; PALAFOX, A.; OLVERA, M.; PALACIOS-GÓMEZ, J. ZnO: In THIN FILMS PREPARED WITH DIFFERENT PRECURSOR. **Material Research Society**, v. 355, p. 587–592, 1995.

AMIRKHANLOU, S.; KETABCHI, M.; PARVIN, N. Nanocrystalline/nanoparticle ZnO synthesized by high energy ball milling process. **Materials Letters**, v. 86, p. 122–124, 2012.

BAALOU DJ, O.; ASSADI, I.; NASRALLAH, N.; EL JERY, A.; KHEZAMI, L.; ASSADI, A. A. Simultaneous removal of antibiotics and inactivation of antibiotic-resistant bacteria by photocatalysis: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, n. January, p. 102089, 2021.

BADKE, L. B.; VOLKMER, T. M.; MACHADO, F. M. **Síntese e caracterização de óxido de zinco nanoestruturado via síntese por combustão em solução** *Disciplinarum Scientia* 2014.

BOLAGHI, Z.; MASOUDPANAH, S. M.; HASHEMINIASARI, M. Photocatalytic properties of ZnO powders synthesized by conventional and microwave-assisted solution combustion method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 86, n. 3, p. 711–718, 2018.

BORGHI, A. A.; PALMA, M. S. A. Tetracycline: Production, waste treatment and environmental impact assessment. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 50, n. 1, p. 25–40, 2014.

CASTELLÓ LUX, K.; HOT, J.; FAU, P.; BERTRON, A.; KAHN, M. L.; RINGOT, E.; FAJERWERG, K. Nano-gold decorated ZnO: An alternative photocatalyst promising for NO_x degradation. **Chemical Engineering Science**, v. 267, n. 2, 2023.

DA SILVA, G. T. S. T.; CARVALHO, K. T. G.; LOPES, O. F.; GOMES, E. S.; MALAGUTTI, A. R.; MASTELARO, V. R.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. A. J. L. Synthesis of ZnO Nanoparticles Assisted by N Sources and their Application in the Photodegradation of Organic Contaminants. **ChemCatChem**, v. 9, n. 19, p. 3795–3804, 2017.

DEGANELLO, F.; TYAGI, A. K. Solution combustion synthesis, energy and

environment: Best parameters for better materials. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 64, n. 2, p. 23–61, 2018.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017.

EALIAS, A. M.; SARAVANAKUMAR, M. P. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 263, n. 3, 2017.

FIAZ, A.; ZHU, D.; SUN, J. Environmental fate of tetracycline antibiotics: degradation pathway mechanisms, challenges, and perspectives. **Environmental Sciences Europe**, v. 33, n. 1, 2021.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

GOMEZ-SOLÍS, C.; BALLESTEROS, J. C.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M.; JUÁREZ-RAMÍREZ, I.; DÍAZ TORRES, L. A.; ELVIRA ZARAZUA-MORIN, M.; LEE, S. W. Rapid synthesis of ZnO nano-corncobs from Nital solution and its application in the photodegradation of methyl orange. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 298, p. 49–54, 2015.

GOWTHAMBABU, V.; BALAMURUGAN, A.; DHIVYA BHARATHY, R.; SATHEESHKUMAR, S.; KANMANI, S. S. ZnO nanoparticles as efficient sunlight driven photocatalyst prepared by solution combustion method involved lime juice as biofuel. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 258, p. 119857, 2021.

GRASSIAN, V. H.; ADAMCAKOVA-DODD, A.; PETTIBONE, J. M.; O'SHAUGHNESSY, P. I.; THORNE, P. S. Inflammatory response of mice to manufactured titanium dioxide nanoparticles: Comparison of size effects through different exposure routes. **Nanotoxicology**, v. 1, n. 3, p. 211–226, 2007.

GUAGLIANONI, W. C.; GARCIA, A. P.; BASEGIO, T. M. Caracterização Microestrutural E Atividade Activity of Zinc Oxide Nanostructured Synthesized By. p. 153–158, 2015.

HASNIDAWANI, J. N.; AZLINA, H. N.; NORITA, H.; BONNIA, N. N.; RATIM,

S.; ALI, E. S. Synthesis of ZnO Nanostructures Using Sol-Gel Method. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 211–216, 2016.

HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D.; FRESNO, F.; SUÁREZ, S.; CORONADO, J. M. Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities. **Energy and Environmental Science**, v. 2, n. 12, p. 1231–1257, 2009.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995.

IANOȘ, R.; LAZĂU, I.; PĂCURARIU, C.; SFÎRLOAGĂ, P. Aqueous combustion synthesis and characterization of ZnO powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 3, p. 881–886, 2011.

ISCHENKO, V.; POLARZ, S.; GROTE, D.; STAVARACHE, V.; FINK, K.; DRIESS, M. Zinc oxide nanoparticles with defects. **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 12, p. 1945–1954, 2005.

ISLAM, M. T.; DOMINGUEZ, A.; ALVARADO-TENORIO, B.; BERNAL, R. A.; MONTES, M. O.; NOVERON, J. C. Sucrose-Mediated Fast Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water. **ACS Omega**, v. 4, n. 4, p. 6560–6572, 2019.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, v. 40, n. C, p. 71–79, 1981.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc oxide-from synthesis to application: A review. **Materials**, v. 7, n. 4, p. 2833–2881, 2014.

KOZEROZHETS, I. V.; PANASYUK, G. P.; SEMENOV, E. A.; DANCHEVSKAYA, M. N.; IVAKIN, Y. D.; TSVETOV, N. S. Combustion synthesis of highly dispersed zinc oxide. **Inorganic Materials**, v. 57, n. 6, p. 592–597, 2021.

KUMAR, S. G.; RAO, K. S. R. K. Zinc oxide based photocatalysis: Tailoring surface-bulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications. **RSC Advances**, v. 5, n. 5, p. 3306–3351, 2015.

KUMARI, R.; SAHAI, A.; GOSWAMI, N. Effect of nitrogen doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 25, n. 4, p. 300–309, 2015.

LAKSHMI PRASANNA, V.; VIJAYARAGHAVAN, R. Insight into the Mechanism of Antibacterial Activity of ZnO: Surface Defects Mediated Reactive Oxygen Species even in the Dark. **Langmuir**, v. 31, n. 33, p. 9155–9162, 2015.

LIN, C. S.; HWANG, C. C.; LEE, W. H.; TONG, W. Y. Preparation of zinc oxide (ZnO) powders with different types of morphology by a combustion synthesis method. **Materials Science and Engineering: B**, v. 140, n. 1–2, p. 31–37, 2007.

MAJUMDER, S.; CHATTERJEE, S.; BASNET, P.; MUKHERJEE, J. ZnO based nanomaterials for photocatalytic degradation of aqueous pharmaceutical waste solutions – A contemporary review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 14, n. June, 2020.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da Água. **Quimica Nova**, v. 40, n. 5, p. 561–571, 2017.

MORKOC, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. [s.l: s.n.]

NOVITSKAYA, E.; KELLY, J. P.; BHADURI, S.; GRAEVE, O. A. A review of solution combustion synthesis: an analysis of parameters controlling powder characteristics. **International Materials Reviews**, v. 66, n. 3, p. 188–214, 2021.

OLUWOLE, A. O.; OLATUNJI, O. S. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous systems under visible light irradiation using needle-like SnO₂ nanoparticles anchored on exfoliated g-C₃N₄. **Environmental Sciences Europe**, v. 34, n. 1, 2022.

PIGEOT-RÉMY, S.; SIMONET, F.; ERRAZURIZ-CERDA, E.; LAZZARONI, J. C.; ATLAN, D.; GUILLARD, C. Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 3–4, p. 390–398, 2011.

PIGOSSO, T. N-Doped Zinc Oxide Nanoparticles Obtained By Solution Combustion Synthesis for the Photocatalytic Removal of Tetracycline Hydrochloride. **Repositório UFSC**, n. 8.5.2017, p. 2003–2005, 2022.

PIGOSSO, T.; MELO, B. A. A.; EVANGELISTA, L. L.; GÓMEZ GONZÁLEZ, S. Y.; BINDER, C. Rapid synthesis of in situ nitrogen-doped ZnO nanoparticles for visible-light-driven photocatalytic removal of emerging contaminants. **Materials Today Chemistry**, v. 33, n. September, 2023.

POTTI, P. R.; SRIVASTAVA, V. C. Comparative studies on structural, optical, and textural properties of combustion derived ZnO prepared using various fuels and their photocatalytic activity. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 23, p. 7948–7956, 2012.

PRASANNA, V.; VIJAYARAGHAVAN, R. Insight into the Mechanism of Antibacterial Activity of ZnO: Surface Defects Mediated Reactive Oxygen Species even in the Dark. **Langmuir**, v. 31, n. 33, p. 9155–9162, 2015.

RAJESHWAR, K.; DE TACCONI, N. R. Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 7, p. 1984–1998, 2009.

REN, G.; HAN, H.; WANG, Y.; LIU, S.; ZHAO, J.; MENG, X.; LI, Z. Recent advances of photocatalytic application in water treatment: A review. **Nanomaterials**, v. 11, n. 7, 2021.

SATHISH, P.; DINESHBABU, N.; RAVICHANDRAN, K.; ARUN, T.; KARUPPASAMY, P.; SENTHILPANDIAN, M.; RAMASAMY, P. Combustion synthesis, characterization and antibacterial properties of pristine ZnO and Ga doped ZnO nanoparticles. **Ceramics International**, v. 47, n. 19, p. 27934–27941, 2021.

SHEA, L. E.; MCKITTRICK, J.; LOPEZ, O. A.; SLUZKY, E. **Synthesis of red-emitting, small particle size luminescent oxides using an optimized combustion process** *Journal of the American Ceramic Society* 1996.

SHIFU, C.; WEI, Z.; SUJUAN, Z.; WEI, L. Preparation, characterization and photocatalytic activity of N-containing ZnO powder. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 2–3, p. 263–269, 2009.

SIDDIQUE, F.; GONZALEZ-CORTES, S.; MIRZAEI, A.; XIAO, T.; RAFIQ, M. A.; ZHANG, X. Solution combustion synthesis: the relevant metrics for producing advanced and nanostructured photocatalysts. **Nanoscale**, v. 14, n. 33, p. 11806–11868, 2022.

SILVA, L. P.; SILVA, L. D. Nanotecnologia verde para síntese de nanopartículas metálicas. **Biotecnologia Aplicada à Agro & Indústria**, 2017.

SUDRAJAT, H.; BABEL, S. A Novel Visible Light Active N-doped ZnO for Photocatalytic Degradation of Dyes. **Jornal of eater Process Engineering**, v. 1, p. 1–10, 2016.

SUTANTO, H.; HIDAYANTO, E.; IRWANTO, M.; MUKHOLIT; WIBOWO, S.; HADIYANTO. The influence of nitrogen doping concentration on the strain and band gap energy of n-doped zinc oxide prepared using spray coating technique. **Solid State Phenomena**, v. 266 SSP, p. 141–147, 2017.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. **Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium** *Phys. Stat. Sol.* 1966.

TONEL, M.; FARIAS, E.; FAGAN, S.; RAFFIN, R.; MACHADO, F. **Pós de óxido de zinco nanoestruturados produzidos pelo método de síntese por combustão em solução utilizando glicina como combustível.pdf** 2015.

USUI, H.; SHIMIZU, Y.; SASAKI, T.; KOSHIZAKI, N. “Photoluminescence of ZnO Nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Different Surfactant Solutions”, Hiroyuki Usui, Yoshiki Shimizu, Takeshi Sasaki, and Naoto Koshizaki, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 1, p. 120–124, 2005.

VASEI, H. V.; MASOUDPANAH, S. M. Structural, optical and photocatalytic properties of cuboid ZnO particles. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 11, p. 112–120, 2021.

WANG, H.; ZHANG, L.; CHEN, Z.; HU, J.; LI, S.; WANG, Z.; LIU, J.; WANG, X. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 15, p. 5234–5244,

2014.

WU, C. Facile one-step synthesis of N-doped ZnO micropolyhedrons for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde under visible-light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 319, n. 1, p. 237–243, 2014.

ZHANG, D.; GÖKCE, B.; BARCIKOWSKI, S. Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 5, p. 3990–4103, 2017.