



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
COORDENADORIA ESPECIAL DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Gabriel Sanches Evangelho

**Síntese do Óxido de Zinco dopado com Íons de Terras Raras: Impacto nas
Propriedades Fotoluminescentes e Fotocatalíticas.**

Blumenau

2025

Gabriel Sanches Evangelho

Síntese do Óxido de Zinco dopado com Íons de Terras Raras: Impacto nas Propriedades Fotoluminescentes e Fotocatalíticas.

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

Orientador(a): Prof. Dra. Laura Ximena Lovisa Oliveira

Blumenau

2025

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.

Dados inseridos pelo próprio autor.

Evangelho, Gabriel Sanches

Síntese do Óxido de Zinco dopado com íons de Terras Raras : Impacto nas Propriedades Fotoluminescentes e Fotocatalíticas / Gabriel Sanches Evangelho ; orientadora, Laura Ximena Lovisa Oliveira, 2025.

80 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,
Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2025.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Óxido de Zinco. 3. Terras Raras. 4. Dopagem. 5. Fotoluminescência e Fotocatálise. I. Oliveira, Laura Ximena Lovisa . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia de Materiais. III. Título.

Gabriel Sanches Evangelho

Síntese do Óxido de Zinco dopado com Íons de Terras Raras: Impacto nas Propriedades Fotoluminescentes e Fotocatalíticas.

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de “Engenharia de Materiais” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Blumenau, 08 de Dezembro de 2025.

Banca examinadora

Prof. Dra. Laura Ximena Lovisa Oliveira
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dra. Luciana Maccarini Schabbach
Universidade Federal de Santa Catarina

Mr. Theresa Beatriz Oliveira Nunes
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Blumenau, 2025.

Este trabalho dedico aos meus pais Cesar e Lucimara, minha irmã Nathalia, minha namorada Flávia, família e amigos por todo o carinho, amor e apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pela oportunidade de cursar uma graduação em uma instituição pública, gratuita e de excelência. Durante esses anos, pude vivenciar o valor da educação acessível e de qualidade, que forma profissionais críticos, éticos e comprometidos com o desenvolvimento científico e social. A UFSC também me proporcionou o espaço e os recursos necessários para a execução deste Trabalho de Conclusão de Curso, contribuindo diretamente para meu crescimento acadêmico e pessoal.

Expresso minha gratidão à minha orientadora, Prof.^a Dra. Laura Ximena Lovisa Oliveira, pela orientação cuidadosa, pela paciência e pela dedicação em todas as etapas desta pesquisa. Agradeço aos professores e servidores do curso, cujos ensinamentos contribuíram para minha formação e ampliaram minha compreensão sobre ciência e pesquisa. Agradeço ao Laboratório de Beneficiamento, LABENE, UFSC Blumenau, pela realização dos ensaios fotocatalíticos. Agradeço ao Laboratório de Nanoestruturas Optoeletrônicas, LabNanO, UFSC Blumenau, pela realização dos ensaios de fotoluminescência. Agradeço ao Laboratório Institucional de Microscopia Eletrônica e Caracterização de Materiais, LIME, UFRN, pela realização das análises de DRX e MEV com EDS.

Aos meus pais, Cesar e Lucimara, à minha irmã Nathalia, e à minha namorada Flávia, minha mais profunda gratidão pelo amor, apoio e incentivo incondicional. Foram minha base e minha motivação em todos os momentos, acreditando em mim mesmo quando eu duvidava. Cada conquista alcançada é reflexo do exemplo de esforço, honestidade e dedicação que sempre me transmitiram.

Aos meus amigos Chen, Willian, Andressa e Gustavo, agradeço pela amizade, pelas conversas que aliviaram os dias cansativos e pela companhia ao longo dessa caminhada. A presença de vocês tornou os desafios mais leves e as conquistas mais significativas. Compartilhar essa jornada com pessoas tão especiais foi um dos maiores presentes que a universidade me deu.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, seja por meio de palavras de apoio, gestos de gentileza ou colaborações acadêmicas. Cada contribuição foi essencial para que este projeto se concretizasse.

*“Na vida, não existe nada a se temer,
apenas a ser compreendido”*

- Marie Curie

RESUMO

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do tipo n de grande interesse na ciência dos materiais devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas, tornando-se promissor para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, sensores e revestimentos funcionais. Suas emissões fotoluminescentes são promovidas por defeitos eletrônicos presentes em sua rede estrutural. Uma das estratégias para potencializar as propriedades ópticas deste material é dopagem com íons metálicos, em particular, os íons de terras raras (TR). Os íons TR apresentam uma capacidade de intensificar e modular diversas emissões de luz dentro da faixa do ultravioleta, visível e infravermelho. Dessa forma, sua utilização amplia áreas de aplicações como na fotônica, biofotônica, conversores de luz, sensores e fotocatalisadores conforme amplamente reportado na literatura. A escolha de elementos como Európio (Eu), Disprósio (Dy) e Túlio (Tm) se deve às suas transições eletrônicas características, que podem gerar emissões seletivas em diferentes regiões do espectro, possibilitando o ajuste fino das propriedades ópticas do ZnO para diferentes aplicações. Esta pesquisa propõe a síntese de ZnO puro e dopado com os íons citados, individualmente e em conjunto, por meio do método de coprecipitação, escolhido por sua simplicidade, baixo custo e pela capacidade de produzir partículas nanoestruturadas, cujo tamanho e morfologia influenciam diretamente as propriedades ópticas. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas: difração de raios-X (DRX) para análise microestrutural; microscopia eletrônica de varredura (MEV) para observação morfológica; espectroscopia UV-Visível, para avaliação das atividades fotocatalíticas; e fotoluminescência (PL) para caracterização dos parâmetros da colorimétricos. A partir dos resultados obtidos, buscou-se investigar o efeito das dopagens com íons TR nas propriedades ópticas da matriz cerâmica do ZnO. A relevância deste estudo está na perspectiva de desenvolver novos materiais luminescentes aplicáveis em conversores de luz na região do visível e fotocatalisadores para remediação ambiental.

Palavras-chave: Óxido de Zinco; Terras Raras; Dopagem; Fotoluminescência; Fotocatálise.

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) is an n-type semiconductor of great interest in materials science due to its optical and electronic properties, making it promising for applications in optoelectronic devices, sensors, and functional coatings. Its photoluminescent emissions are promoted by electronic defects present in its structural lattice. One of the strategies to enhance the optical properties of this material is doping with metallic ions, particularly rare earth (RE) ions. RE ions have the ability to intensify and modulate various light emissions within the ultraviolet, visible, and infrared ranges. In this way, their use expands application areas such as photonics, biophotonics, light converters, sensors, and photocatalysts, as widely reported in the literature. The choice of elements such as Europium (Eu), Dysprosium (Dy), and Thulium (Tm) is due to their characteristic electronic transitions, which can generate selective emissions in different regions of the spectrum, enabling fine-tuning of the optical properties of ZnO for various applications. This research proposes the synthesis of pure ZnO and ZnO doped with the mentioned ions, both individually and combined, through the co-precipitation method, chosen for its simplicity, low cost, and ability to produce nanostructured particles whose size and morphology directly influence the optical properties. The samples were characterized using the following techniques: X-ray diffraction (XRD) for microstructural analysis; scanning electron microscopy (SEM) for morphological observation; UV-Visible spectroscopy for photocatalytic activity evaluation; and photoluminescence (PL) for characterization of colorimetric parameters. From the results obtained, the aim is to investigate the effect of RE ion doping on the optical properties of the ZnO ceramic matrix. The relevance of this study lies in the prospect of developing new luminescent materials applicable in visible light converters and photocatalysts for environmental remediation.

Keywords: Zinc Oxide; Rare Earth; Doping; Photoluminescence; Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Estruturas possíveis de bandas eletrônicas nos sólidos a 0 K (a) Condutores, com estados disponíveis na mesma banda; (b) Condutores, com sobreposição de bandas; (c) Isolantes e (d) Semicondutores.....20
- Figura 2 – Estruturas cristalinas para o ZnO (a) cúbico zinc blende ; (b) cúbico rocksalt e (c) hexagonal wurtzite.....21
- Figura 3 – Arranjo da tabela periódica com destaque em vermelho para as terras raras. Com a disposição sugerida para os lantanídeos (verde) e actinídeos (laranja)25
- Figura 4 – Espectro emissão do Eu (a) Emissão do Eu^{2+} e (b) Emissão do Eu^{3+} ...27
- Figura 5 – (a) ZnO puro e (b) ZnO dopado com Lantânio24
- Figura 6 – Diagrama de Perrin-Jablonski demonstrando os possíveis processos de absorção e emissão de uma molécula excitada.....31
- Figura 7 – Princípios eletrônicos de um processo fotocatalítico.....33
- Figura 8 – Representação esquemática do processo de coprecipitação do ZnO35
- Figura 9 – Etapas do processo de coprecipitação para obtenção do ZnO (a) Mistura sob agitação de água deionizada e nitrato de zinco hexahidratado; (b) Solução com pH ajustado para 12, apresentando aspecto mais viscoso; (c) Material após a etapa de centrifugação e lavagens sucessivas com água deionizada; e (d) ZnO obtido após o processo de calcinação.....36
- Figura 10 – Representação esquemática do processo de coprecipitação do ZnO + TR.37
- Figura 11 – Imagem representativa obtida por DRX ZnO, CuO e $(\text{CuO})_x(\text{ZnO})_{1-x}$. 38

Figura 12 – a) Esquema simplificado da estrutura e dos componentes internos de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e (b) Imagem representativa obtida por MEV mostrando a morfologia típica Do ZnO.....	39
Figura 13 – Preparação da amostra e sistema experimental para o ensaio de fotoluminescência (a) Amostra sobre lâmina microscópica; (b) Arranjo experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência.	41
Figura 14 – Estrutura química do corante Reactive Red 239.....	43
Figura 15 – Diagrama ilustrativo da câmara de radiação UV.	44
Figura 16 – Difração de raios X da amostra de ZnO sintetizada sem dopagem.	45
Figura 17 – Difractogramas de raios X (a) ZnO puro; (b) Disprósio; (c) Európio; (d) Túlio; (e) Dy-Eu-Tm.....	46
Figura 18 – Recorte ampliado do difratograma destacando os picos mais intensos do ZnO entre 30° e 36°	49
Figura 19 – Micrografias de MEV do ZnO puro obtidas em duas ampliações distintas. (a) x 10.000 e (b) x 20.000.	51
Figura 20 – Análises de EDS do ZnO puro a) micrografia de MEV, (b) espectro de energia dispersiva e (c) mapeamentos elementares de Zn e O.	52
Figura 21 – Micrografias de MEV do ZnO e Dy obtidas em duas ampliações distintas. (a) x 10.000 e (b) x 20.000.	53
Figura 22 – Micrografias de MEV do ZnO e Eu obtidas em duas ampliações distintas. (a) x 10.000 e (b) x 20.000.	54

Figura 23 – Micrografias de MEV do ZnO e Tm obtidas em duas ampliações distintas. (a) x 10.000 e (b) x 20.000	54
Figura 24 – Análises de EDS do ZnO dopado com Dy (a) micrografia de MEV, (b) espectro EDS e (c) mapeamentos elementares de Zn, O e Dy.....	56
Figura 25 – Análises de EDS do ZnO dopado com Eu (a) micrografia de MEV, (b) espectro EDS e (c) mapeamentos elementares de Zn, O e Eu.....	56
Figura 26 – Análises de EDS do ZnO dopado com Tm (a) micrografia de MEV, (b) espectro EDS e (c) mapeamentos elementares de Zn, O e Tm.....	57
Figura 27 – Micrografias de MEV do ZnO dopado com Dy + Eu + Tm, obtidas em duas ampliações distintas (a) x 10.000 e (b) x 20.000	58
Figura 28 – Análises de EDS do ZnO dopado com Dy+ Eu + Tm (a) micrografia de MEV, (b) espectro EDS e (c) mapeamentos elementares de Zn, O e íons TR.	59
Figura 29 – Espectro de fotoluminescência do ZnO puro.	60
Figura 30 – Espectros de emissão de fotoluminescência ZnO, ZnO: 3% Tm, ZnO: 3% Dy, ZnO: 3% Eu, ZnO: 3% (Tm/Dy/Eu).	61
Figura 31 – Transições eletrônicas do Eu^{3+} no ZnO: 3% Eu.	62
Figura 32 – Coordenadas de cromaticidade CIE 1931.....	63
Figura 33 – Curva de calibração do corante reativo Red 239.	65
Figura 34 – Degradação fotocatalítica do corante Red 239 por ZnO puro.	66
Figura 35 – Fotodegradação do corante Red 239 em comparação as amostras de ZnO pura e dopadas.	67

Figura 36 – Exemplificação de Gráfico de $\ln(C_0/C)$ do ZnO em função do tempo para determinação de k_{ap}68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes empregados na síntese do ZnO.....	34
Tabela 2 – Soluções Terra Raras.....	34
Tabela 3 – Equipamentos e acessórios utilizados no ensaio de fotoluminescência..	40
Tabela 4 – Equipamentos e acessórios utilizados no ensaio de fotocatalise.	42
Tabela 5 – Parâmetros de rede das amostras de ZnO puro e dopado com terras raras.	47
Tabela 6 – Parâmetros de rede das amostras de ZnO puro e dopado com TR.	50
Tabela 7 – Dados fotométricos a partir dos resultados de PL de emissão do ZnO e ZnO dopado.	64
Tabela 8 – Constantes de velocidade de degradação para os testes fotocatalíticos.	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
EROs	Espécies Reativas de Oxigênio
IRC	Índice de Reprodução de Cor
k_{ap}	Constante de velocidade aparente de pseudo-primeira ordem
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PL	Fotoluminescência
POA	Processos Oxidativos Avançados
TCC	Temperatura Correlata da Cor
TR	Terras Raras
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Região Espectral Ultravioleta–Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	OBJETIVOS GERAIS	18
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	PROBLEMATIZAÇÃO.....	18
3.2	SEMICONDUCTORES	19
3.2.1	Óxido de Zinco	20
3.3	DOPAGEM DE NANOPARTÍCULAS	22
3.4	TERRAS RARAS	24
3.4.1	Terra Rara Európio	26
3.4.2	Terra Rara Disprósio	28
3.4.3	Terra Rara Túlio	29
3.5	FOTOLUMINESCÊNCIA.....	30
3.6	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	32
3.6.1	Fotocatálise	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	MATERIAIS.....	33
4.2	MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO	34
4.2.1	Síntese das amostras de ZnO puro	34
4.2.2	Síntese das amostras de ZnO com TR	36
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	37
4.3.1	Difração de Raios X	37
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	38
4.3.3	Fotoluminescência	39
4.3.4	Fotocatálise	42
5	RESULTADO E DISCUSSÃO	44
5.1	ESTRUTURA CRISTALINA (DRX)	44
5.2	MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA (MEV E EDS).....	51
5.3	FOTOLUMINESCÊNCIA.....	59

5.4	FOTOCATÁLISE.....	64
6	CONCLUSÃO	70
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	71

1 INTRODUÇÃO

A cerâmica é um dos materiais mais antigos utilizados pelo homem, presente desde artefatos rudimentares até construções arquitetônicas. Tradicionalmente, os produtos cerâmicos englobam desde esculturas e utensílios até materiais de construção (SMITH; HASHEMI, 2019). Entretanto, nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas em ciência e engenharia dos materiais, aliada à crescente necessidade de materiais mais precisos para atender às exigências de inovação, a aplicabilidade da cerâmica expandiu-se significativamente em áreas tecnológicas, originando as chamadas cerâmicas avançadas. Diferentemente das cerâmicas tradicionais, as cerâmicas avançadas são produzidas a partir de matérias-primas de alta pureza, processadas por métodos que permitem um maior controle microestrutural, o que lhes confere propriedades superiores, como elevada resistência mecânica e térmica, estabilidade química e desempenho óptico e eletrônico (BORYSIEWICZ, 2019). Atualmente, esse grupo de materiais desempenha papel essencial no desenvolvimento tecnológico, estando presente em áreas estratégicas como eletrônica, biomateriais, energia e meio ambiente (SMITH; HASHEMI, 2019; BORYSIEWICZ, 2019).

O ZnO é um material cerâmico semicondutor que tem se destacado devido às suas propriedades físico-químicas versáteis e pelo baixo custo de produção, permitindo sua multifuncionalidade, conforme o artigo publicado por Prato et al. (2025), o autor escolhe o ZnO por ser um semicondutor versátil, usado em aplicações eletrônicas, fotocatalíticas, sensoriais e biomédicas, apresentando síntese simples, com precursores de baixo custo e permitindo ajustes microestruturais por diferentes métodos, o que favorece dopagens e outras modificações.

Classificado como um semicondutor do tipo n, esse óxido apresenta elevada mobilidade eletrônica, boa estabilidade física e química, além de forte luminescência (GALDÁMEZ-MARTINEZ et al., 2020; BORYSIEWICZ, 2019; VIJAYAPRASATH et al., 2015). Essas características tornam o ZnO um candidato promissor para aplicações em dispositivos optoeletrônicos, sensores e revestimentos funcionais, sendo também amplamente empregado no desenvolvimento de cerâmicas avançadas. Sua estrutura cristalina do tipo wurtzita confere estabilidade e transparência na faixa do visível, o que reforça seu potencial de aplicação em

diferentes áreas tecnológicas e mantém o interesse crescente em sua investigação científica (BORYSIEWICZ, 2019; VIJAYAPRASATH *et al.*, 2015).

A dopagem do ZnO com elementos de terras raras (TR) surge como uma estratégia eficiente para modificação de sua estrutura de bandas eletrônicas e, por consequência, potencializar suas propriedades óptico-eletrônicas. Devido as transições eletrônicas características dos íons lantanídicos (4f), é possível obter emissões seletivas em diferentes regiões do espectro eletromagnético, permitindo modular o comportamento luminescente do material para aplicações específicas. Nesse contexto, o ZnO tem se apresentado como uma promissora matriz hospedeira para os íons de terras raras devido suas propriedades físico-químicas, permitindo a produção de conversores de luz, dispositivos ópticos, sensores ambientais, fotocatalisadores para remediação e até mesmo em dispositivos de energia, como células solares de maior eficiência (PRATOMO *et al.*, 2025; SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019; MARTINS). A escolha de dopantes como Európio (Eu), Disprósio (Dy) e Túlio (Tm) é especialmente relevante, pois cada um deles apresenta transições ópticas singulares, que, isoladas ou combinadas, podem gerar sinergias vantajosas para o desenvolvimento de novos materiais funcionais.

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar ZnO puro e ZnO dopado com diferentes íons de terras raras, utilizando o método de co-precipitação. A rota de co-precipitação tem se mostrado promissora devido sua simplicidade de execução, síntese limpa, de baixo custo e capaz de gerar partículas nanoestruturadas (KUMAR; DOSANJH, 2022).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Sintetizar e caracterizar óxido de zinco puro e dopado com íons de terras raras (Eu^{3+} , Dy^{3+} e Tm^{3+}), avaliando as modificações estruturais, morfológicas e ópticas, resultantes da dopagem, a fim de potencializar suas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o ZnO puro e o ZnO dopado pelo método de co-precipitação.
- Avaliar os efeitos dos íons terras raras nas propriedades microestruturais do ZnO.
- Avaliar os efeitos dos íons terras raras nas propriedades morfológicas das partículas do ZnO.
- Avaliar a atividade fotocatalítica do ZnO e do ZnO: TR na fotodegradação do corante têxtil Ácido Red Reativo 239.
- Investigar as propriedades fotoluminescentes do ZnO e do ZnO: TR e estimar os parâmetros colorimétricos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROBLEMATIZAÇÃO

A literatura aponta que, tanto na fotoluminescência quanto na fotocatalise, materiais semicondutores apresentam limitações intrínsecas relacionadas à sua estrutura eletrônica e à presença de defeitos. No caso da fotoluminescência, a recombinação não radiativa associada a vacâncias, intersticiais e desordem estrutural reduz a eficiência quântica e dificulta o controle espectral das emissões (DJURISIC; NG; CHEN, 2010; BORYSIEWICZ, 2019). Já na fotocatalise, a rápida recombinação dos pares elétron-lacuna e a absorção predominantemente restrita à região do ultravioleta comprometem o aproveitamento da radiação solar e a

eficiência na degradação de poluentes orgânicos (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; PIMENTA, 2021).

Nesse contexto, a inserção de íons de Terras Raras (TR) surge como uma estratégia consolidada para mitigar essas limitações. Diversos estudos mostram que íons TR^{3+} introduzem níveis energéticos discretos no band gap, atuando como centros emissores na fotoluminescência e como armadilhas de carga na fotocatalise, reduzindo a recombinação eletrônica (MARTINS; ISOLANI, 2005; PEREIRA et al., 2014). Íons como Dy^{3+} , Eu^{3+} e Tm^{3+} apresentam transições internas 4f–4f bem definidas, permitindo emissões em diferentes regiões do espectro visível, ao mesmo tempo em que favorecem a separação de cargas foto excitadas (MARANA; SAMBRANO; SOUZA, 2010; PANDEY et al., 2023). Dessa forma, a dopagem com TR permite estabelecer e correlacionar defeitos estruturais, propriedades fotoluminescentes e desempenho fotocatalítico, superando limitações comuns a ambas as áreas (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; KUMAR; DOSANJH, 2022).

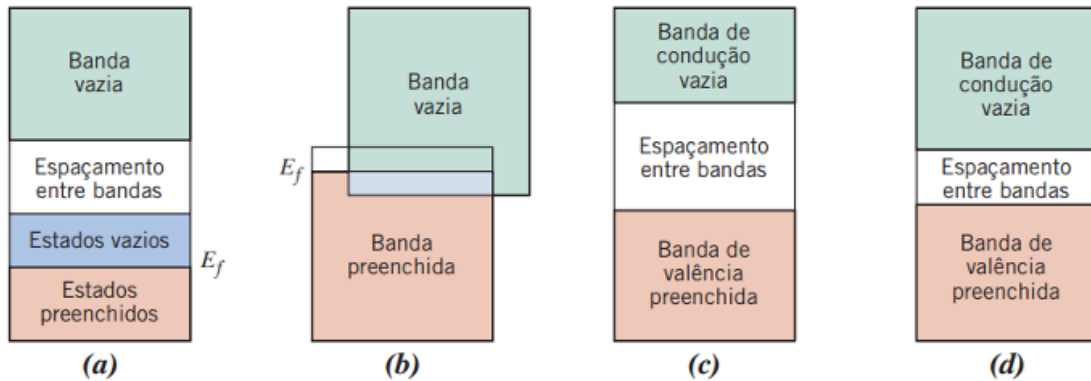
3.2 SEMICONDUTORES

Os materiais avançados têm se consolidado como fundamentais para o desenvolvimento de dispositivos de alta complexidade, a exemplo de computadores, sistemas de fibra óptica, aeronaves e equipamentos eletrônicos. Eles englobam diferentes classes, como metais, polímeros, cerâmicas e compósitos, caracterizando-se por propriedades aprimoradas que permitem atender as exigências cada vez mais específicas. Nesse contexto, destacam-se os semicondutores, cuja aplicação foi determinante para os avanços da microeletrônica, da optoeletrônica e de diversas outras áreas tecnológicas (SMITH; HASHEMI, 2019; KHAN; SAEED; KHAN, 2019).

Os semicondutores apresentam propriedades elétricas intermediárias entre os condutores metálicos e os isolantes, conforme ilustrado na Figura 01. Os metais apresentam elevada densidade de elétrons livres conferindo-lhes alta condutividade elétrica enquanto os isolantes possuem estrutura eletrônica que impede a condução, já os semicondutores situam-se em uma faixa intermediária de condutividade. A condução nesses materiais é explicada pela estrutura de bandas, em que elétrons que ultrapassam a banda proibida (band gap) podem se mover livremente na banda de condução, enquanto a ausência de um elétron na banda de valência cria uma

entidade chamada “buraco”, que também atua como portador de carga elétrica (SMITH; HASHEMI, 2019; KHAN; SAEED; KHAN, 2019).

Figura 1 – Estruturas possíveis de bandas eletrônicas nos sólidos a 0 K.
(a) Condutores, com estados disponíveis na mesma banda; (b) Condutores, com sobreposição de bandas; (c) Isolantes e (d) Semicondutores



Fonte: Callister Jr *et al.* (2016).

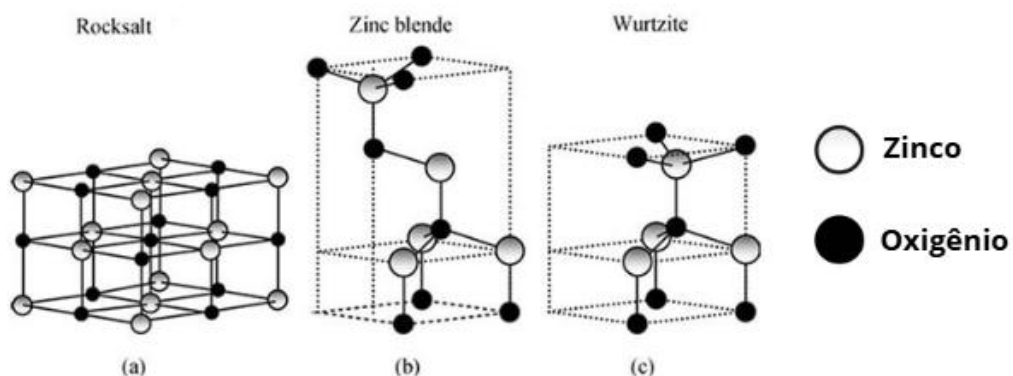
Existem dois tipos principais de semicondutores, definidos pela origem dos seus portadores de carga: extrínsecos e intrínsecos. Os semicondutores extrínsecos resultam da introdução de dopantes que atuam como doadores ou aceptores, estabelecendo elétrons (tipo n) ou lacunas (tipo p) como portadores majoritários, deslocando o nível de Fermi e aumentando a condutividade em relação ao material puro (BACCARO; GUTZ, 2017). Já os semicondutores intrínsecos apresentam comportamento determinado unicamente pelas propriedades naturais do sólido, a geração de portadores ocorre pela promoção térmica de elétrons da banda de valência para a banda de condução, produzindo concentrações iguais de elétrons e lacunas. Materiais como CuO, SnO e TiO₂ se enquadram nesse grupo, assim como o ZnO, destacado por sua estabilidade e por seu band gap elevado, que influenciam diretamente sua resposta óptica e eletrônica. (BACCARO; GUTZ, 2017; KAVITA *et al.*, 2016).

3.2.1 Óxido de Zinco

O ZnO é um semicondutor intrínseco do tipo n, caracterizado por sua propriedade óptica e transparência à luz visível. Apresenta-se geralmente como um pó branco, com densidade de 5,6 g/cm³. Seu band gap direto é de 3,37 eV, o que o torna adequado para aplicações optoeletrônicas nas faixas do ultravioleta (UV) e azul do espectro eletromagnético (LV; LI; CHAI, 2019). Ademais, o ZnO possui uma elevada energia de ligação de éxciton (60 meV), permitindo emissão excitônica eficiente mesmo à temperatura ambiente (DUTTA et al., 2009; DJURISIC; NG; CHEN, 2010).

Do ponto de vista cristalográfico, o ZnO pode se apresentar em diferentes estruturas: hexagonal do tipo wurtzita, cúbica do tipo blenda de zinco e, em condições específicas, na fase cúbica rocksalt (Figura 02). Entre essas formas, apenas a wurtzita é termodinamicamente estável em temperatura ambiente, sendo a mais comum e estudada. A fase zinc blende é observada apenas quando o crescimento ocorre em substratos cúbicos, enquanto a fase rocksalt se estabiliza somente sob altas pressões. Na estrutura wurtzita, os parâmetros de rede são: $a = b = 0,32495$ nm e $c = 0,52062$ nm, caracterizando-se por duas redes hexagonais compactas entrelaçadas de íons Zn^{2+} e O^{2-} . Cada cátion Zn^{2+} encontra-se coordenado a quatro ânions O^{2-} em um arranjo tetraédrico, e o mesmo ocorre em forma inversa. As ligações químicas são do tipo sp^3 híbridas, apresentado caráter aproximadamente equilibrado entre as naturezas iônicas e covalente (BORYSIEWICZ, 2019; MARANA; SAMBRANO; SOUZA, 2010; SIRELKHATIM *et al.*, 2015).

Figura 2 – Estruturas cristalinas para o ZnO.
(a) cúbico rocksalt; (b) cúbico zinc blende e (c) hexagonal wurtzite.



Fonte: Adaptado de Sirelhatim *et al.* (2015).

O ZnO, devido à sua natureza biocompatível, torna-se um candidato potencial para uso no tratamento de águas residuais por meio da fotocatalise. Quando o fotocatalisador de ZnO é exposto a radiações adequadas, ele popula elétrons (e^-) e lacunas (buracos) nas bandas de condução (BC) e de valência (BV), respectivamente. Isso inicia uma reação redox com água e oxigênio, resultando na geração de espécies reativas de oxigênio (EROs), que, por sua vez, degradam corantes ou efluentes orgânicos em CO_2 e minerais (KUMAR et al., 2023). De acordo com Sudrajat e Babel (2016), o material foi aplicado na decomposição de soluções aquosas contendo corantes orgânicos, típicos de efluentes industriais, alcançando elevada eficiência de degradação e confirmando seu potencial em processos de purificação de água e remediação ambiental (MARANA; SAMBRANO; SOUZA, 2010; SUDRAJAT; BABEL, 2016).

Além de suas propriedades estruturais e eletrônicas amplamente exploradas em dispositivos optoeletrônicos, o ZnO também apresenta uma funcionalidade adicional relacionada ao seu comportamento fotoluminescente. Caracterizado por suas propriedades fotoluminescentes marcantes, o ZnO conta com duas regiões principais de emissão: uma no ultravioleta, relacionada à recombinação excitônica próxima à borda da banda proibida, e outra no visível, decorrente de defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio e de zinco. A intensidade relativa dessas emissões pode variar de acordo com as condições de síntese e com tratamentos térmicos aplicados, permitindo ajustar a resposta óptica do material. (SIRELKHATIM et al., 2015; LV; LI; CHAI, 2019)

3.3 DOPAGEM DE NANOPARTÍCULAS

Uma das estratégias mais utilizadas para ajustar as propriedades de óxidos, além do controle do tamanho das partículas, é a modificação de sua estrutura de bandas eletrônicas por meio da dopagem. Esse processo permite a incorporação de novos elementos à estrutura cristalina, alterando o posicionamento das bandas de condução e valência e, conseqüentemente, modificando o bandgap do material (KHUILLI et al., 2020; CHELOUCHE et al., 2014).

A dopagem influencia diretamente os mecanismos de difusão, crescimento de grão e sinterização, impactando características químicas importantes, como a criação de sítios de adsorção ativos. Além disso, pode ampliar a capacidade de

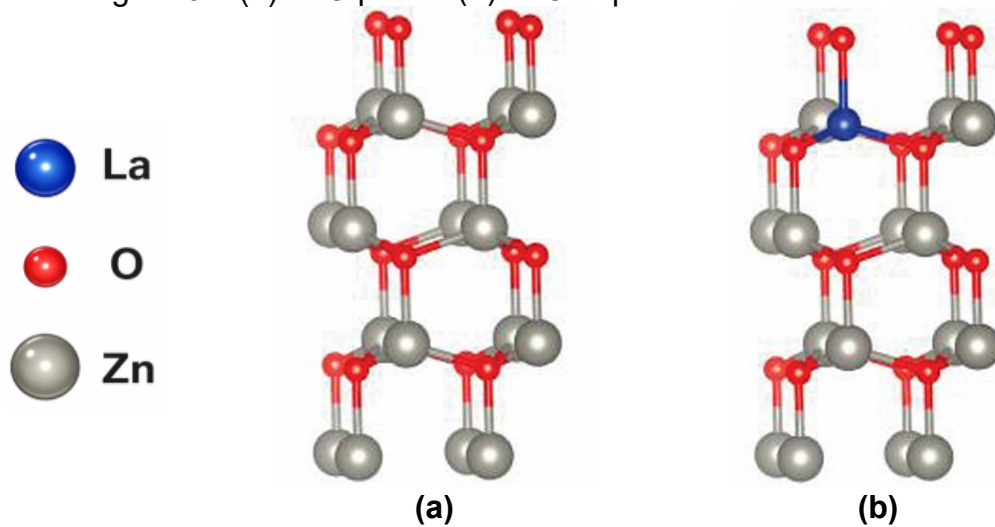
absorção do semicondutor, estendendo-a da região ultravioleta (UV) para o espectro visível. No entanto, a forma como esses níveis se estabelece não depende apenas da quantidade de dopantes, mas também do tipo de íon inserido, da cristalinidade da matriz e das condições de excitação. A criação desses estados intermediários funciona como um mecanismo de neutralização de carga amplamente observado em semicondutores, reduz a energia necessária para as transições eletrônicas e favorece processos ópticos característicos do material dopado. (KHUILLI et al., 2020; CHELOUCHE et al., 2014).

Para que o processo de dopagem ocorra, é necessário um material hospedeiro e um íon ativador, podendo esse hospedeiro ser tanto cristalino quanto vítreo, desde que ofereça sítios adequados para a inserção do dopante. Os ativadores, geralmente metais de transição ou íons de terras raras, introduzem defeitos estruturais significativos na rede, que afetam propriedades como resistência mecânica, condutividade elétrica e reatividade química. Tais defeitos podem ser intrínsecos ou extrínsecos, pontuais ou estendidos, sendo os defeitos pontuais os mais comuns. Estes ocorrem em sítios isolados da rede, como no caso de uma vacância atômica (ausência de um átomo) ou da substituição de um átomo da rede por outro elemento (dopante ou impureza) (KHUILLI et al., 2020; CHELOUCHE et al., 2014).

O óxido de zinco (ZnO), em particular, apresenta grande facilidade para incorporar impurezas e dopantes, devido à sua estrutura cristalina relativamente aberta. Contudo, independentemente do semicondutor utilizado, qualquer alteração na rede cristalina provoca modificações nas propriedades elétricas e ópticas do material. Entre os defeitos mais recorrentes no ZnO estão as vacâncias de oxigênio e as vacâncias de zinco, resultantes da migração dos átomos de zinco na estrutura (KHUILLI et al., 2020; CHELOUCHE et al., 2014).

A Figura 05 a seguir apresenta a estrutura do ZnO dopada com íons La. As dopagens de íons de terras raras (La^{3+}) na matriz do ZnO têm se destacado por conferir propriedades ópticas diferenciadas e únicas, especialmente pela alta eficiência de emissão luminosa. Essa característica está relacionada à configuração eletrônica das terras raras: o orbital 4f, protegido (ou blindado) pelos orbitais 5s e 5p, sofre pouca influência do campo cristalino externo, o que resulta em emissões ópticas estáveis e bem definidas, dependentes da estrutura da matriz hospedeira (KHUILLI et al., 2020).

Figura 3 – (a) ZnO puro e (b) ZnO dopado com Lantânio



Fonte: Adaptado Khuili, Fazouan , *et al.* (2020)

3.4 TERRAS RARAS

As terras raras (TR) segundo a União Internacional de Química pura e Aplicada (IUPAC), constituem um grupo de 17 elementos químicos, englobando o escândio (Sc), o ítrio (Y) e os 15 lantanídeos (La-Lu). Esses elementos localizam-se na tabela periódica no bloco f, inseridos geralmente como uma linha destacada logo abaixo do corpo principal da tabela, em razão de suas particularidades eletrônicas e estruturais (Figura 03) (SOUSA FILHO; SERRA, 2014; ROCIO et al., 2012).

Compartilham entre si características químicas extremamente semelhantes, apresentado apenas diferenças sutis na reatividade de seus íons trivalentes (TR^{3+}), sobretudo em função das variações nos seus raios iônicos. Essa similaridade faz com que as TR sejam encontradas na natureza quase sempre associadas, formando depósitos minerais que podem ser classificados em dois grupos: as terras raras leves (La-Eu, também chamadas de terras céricas) e as terras raras pesadas (Gd-Lu e Y, conhecidas como terras ítricas). A distinção entre esses subgrupos é relevante não apenas do ponto de vista geológico, mas também para o aproveitamento tecnológico de seus compostos, já que cada fração apresenta aplicações específicas em diferentes setores industriais (SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019; MARTINS; ISOLANI, 2005).

Figura 4 – Arranjo da tabela periódica com destaque em vermelho para as terras raras. Com a disposição sugerida para os lantanídeos (verde) e actinídeos (laranja).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
Lantanídeos	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb			
Actinídeos	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No			

Fonte: Adaptado de Sousa *et al.* (2019)

Do ponto de vista eletrônico, os lantanídeos possuem configurações que envolvem elétrons no orbital 4f, os quais se encontram protegidos pelos orbitais 5s e 5p. Essa característica confere a esses elementos propriedades muito particulares, uma vez que os elétrons 4f apresentam baixa interação com o ambiente químico externo, conservando em compostos sólidos propriedades semelhantes às observadas em átomos isolados. Como consequência, os íons lantanídeos formam complexos com elevado caráter iônico e apresentam propriedades únicas, como intensa absorção e emissão de radiação eletromagnética, além de comportamento magnético diferenciado. (SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019; MARTINS; ISOLANI, 2005).

As propriedades ópticas e magnéticas das TR possibilitam seu emprego em diversas áreas, especialmente em tecnologias avançadas (ROCIO *et al.*, 2012). A combinação da elevada estabilidade dos orbitais 4f com a capacidade de absorver e emitir luz resulta na utilização desses elementos em lasers, lâmpadas de LED e dispositivos de imagem. O forte magnetismo, por sua vez, é explorado na produção de superímãs aplicados em discos rígidos, turbinas eólicas e motores de veículos elétricos. Além disso, as terras raras também são utilizadas como dopantes de óxidos metálicos, como o ZnO, modificando suas propriedades eletrônicas e ópticas. Nesse caso, a substituição de Zn^{2+} por íons de TR ocorre de forma eficiente devido

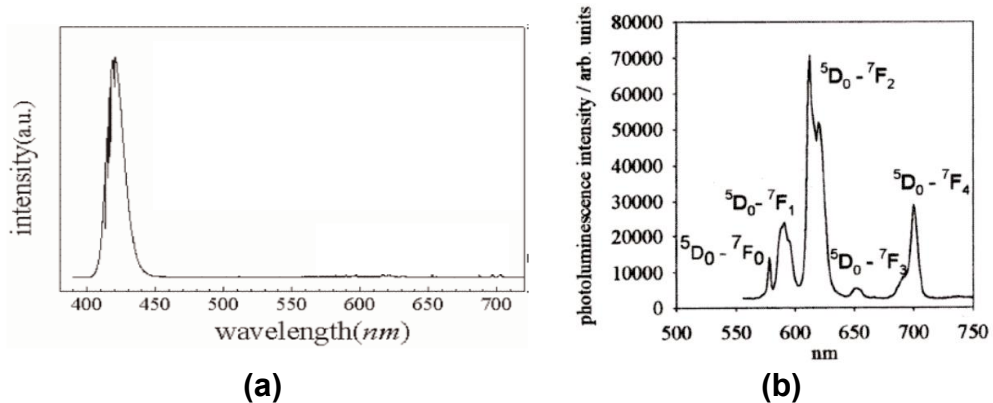
sua baixa energia de fônon, sua capacidade de transferência de energia para os íons dopantes e sua estabilidade química, permitindo o desenvolvimento de novos materiais funcionais, com potencial aplicação em optoeletrônica, catálise e sensores (SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019; MARTINS; ISOLANI, 2005).

A utilização de íons TR em matrizes cerâmicas tem se mostrado uma estratégia eficaz para potencializar propriedades ópticas, em especial a fotoluminescência. Em artigo publicado por Pereira *et al.* (2014), foram sintetizadas amostras de titanato de cálcio dopadas com estrôncio e diferentes íons de TR (Eu^{3+} , Sm^{3+} e Pr^{3+}), resultando em materiais homogêneos com estrutura perovskita. Os resultados demonstram que todos os dopantes contribuíram para a emissão luminescente em temperatura ambiente, com destaque para o íon Pr^{3+} , que apresentou maior intensidade de emissão devido à maior eficiência na transferência de carga entre a matriz hospedeira e o dopante (PEREIRA *et al.*, 2014). Esses achados reforçam a importância da dopagem de matrizes cerâmicas com TR, justificando investigações em outros óxidos semicondutores, como o ZnO, para explorar e ampliar suas aplicações em luminescentes aplicáveis em conversores de luz na região do visível e fotocatalisadores para remediação ambiental (BACCARO; GUTZ, 2017).

3.4.1 Terra Rara Európio

O Európio (Eu) é um elemento químico pertencente ao grupo das terras raras, integrante da série dos lantanídeos, de número atômico 63 e símbolo Eu (KUNTI; BANERJEE, 2023). Destaca-se por apresentar dois estados de oxidação principais: Eu^{2+} e Eu^{3+} . Essa dupla valência confere ao elemento uma versatilidade notável em aplicações ópticas, pois cada estado possui características de emissão distintas. O íon Eu^{2+} apresenta uma emissão azul intensa (transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$, em torno de 448 nm), sensível ao ambiente cristalino; enquanto o Eu^{3+} exibe emissão vermelha pura (transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, centrada em 612 nm), decorrente das transições internas 4f-4f (KUNTI; BANERJEE, 2023; MATHEW *et al.*, 2022).

Figura 5 – Espectro de emissão do Eu.
(a) Emissão do Eu^{2+} e (b) Emissão do Eu^{3+}



Fonte: Adaptado de Briz *et al.* (2006)

O európio é uma das terras raras mais empregadas em materiais luminescentes devido à sua capacidade de atuar em diferentes estados de oxidação e à forte contribuição espectral das transições intra-4f, especialmente no estado trivalente. No estudo de Mathew *et al.* (2022), o Eu foi incorporado em filmes finos de ZnO e ZnMgO obtidos por Molecular Beam Epitaxy (MBE), permitindo avaliar seu comportamento óptico nas duas matrizes. As análises mostraram a presença simultânea de Eu^{2+} e Eu^{3+} nas amostras como-crescidas, sendo o primeiro responsável por bandas largas na região azul e o segundo por emissões vermelhas estreitas associadas às transições $5\text{D}_0 \rightarrow 7\text{F}_J$, características do íon trivalente. Após o tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, a emissão atribuída ao Eu^{2+} é suprimida, enquanto as linhas de Eu^{3+} tornam-se predominantes, indicando estabilização no estado trivalente e maior eficiência nos processos de transferência de energia (MATHEW *et al.*, 2022).

Kumar e Dosanjh (2022) destacaram que a dopagem com Eu^{3+} em óxidos semicondutores resulta em melhora da atividade fotocatalítica, principalmente pela redução da recombinação elétron-lacuna. Os resultados indicam aumento da eficiência na degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso, associado à atuação do Eu^{3+} como centro de captura de carga e à introdução de níveis energéticos intermediários no band gap. O estudo mostra que o európio contribui para maior estabilidade e melhor cinética fotocatalítica sob irradiação UV e visível (KUMAR; DOSANJH, 2022).

Esses resultados evidenciam a relevância do európio não apenas como dopante luminescente, mas também como modificador das propriedades fotocatalíticas, uma vez que sua incorporação influencia a dinâmica de recombinação de cargas e a eficiência de degradação de poluentes em óxidos semicondutores.

3.4.2 Terra Rara Disprósio

O Disprósio (Dy) é um elemento pertencente ao grupo das terras raras e tem sido amplamente estudado por suas propriedades magnéticas, ópticas e eletrônicas. Devido à sua elevada anisotropia magnética e à habilidade de modificar estruturas cristalinas, o Dy tem grande potencial para melhorar o desempenho de materiais semicondutores, catalíticos e magnéticos. Em sistemas à base de óxidos e vanadatos de bismuto, por exemplo, a incorporação de íons Dy^{3+} promove mudanças estruturais e eletrônicas significativas, afetando diretamente a mobilidade de carga e a eficiência de processos fotoinduzidos (NAQVI et al., 2018; (YU; PAN; ZHANG; GE, 2013).

O estudo de Naqvi et al. (2018) demonstrou que a dopagem de Dy em $Bi_4V_2O_{11}$ resultou na formação de nanopartículas com maior estabilidade estrutural e condutividade elétrica, devido à substituição de íons V^{5+} (0,68 Å) por Dy^{3+} (0,912 Å). Essa substituição ampliou o parâmetro de rede e levou à transição de fases ($\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$), estabilizando a fase γ de alta condutividade. Além disso, a dopagem reduziu o band gap do material e aumentou sua área superficial específica, proporcionando mais sítios ativos para reações fotocatalíticas. Como consequência, as nanopartículas de Dy/BVO apresentaram maior eficiência na degradação fotocatalítica de tetraciclina sob luz visível, mostrando-se promissoras para o tratamento de efluentes industriais (NAQVI et al., 2018).

Também no trabalho de Naqvi et al. (2018), os autores reconhecem que o Dy^{3+} , na fotoluminescência é um parâmetro relevante. Isso se deve às transições eletrônicas internas do tipo $4f-4f$ do Dy^{3+} , responsáveis por emissões características nas regiões azul e amarela do espectro visível, pouco influenciadas pelo campo cristalino em função do blindamento dos orbitais $4f$, o que fundamenta seu uso como dopante luminescente em matrizes óxidas.

Dessa forma, o Dy se destaca como um dopante multifuncional, capaz de aprimorar simultaneamente as propriedades fotocatalíticas e fotoluminescentes de materiais avançados, além de influenciar respostas magnéticas, consolidando seu papel de relevância na engenharia de materiais funcionais.

3.4.3 Terra Rara Túlio

O Túlio (Tm) é um elemento da série dos lantanídeos, com número atômico 69 (SOUSA FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019). O íon Tm^{3+} tem recebido atenção crescente devido às suas vantagens espectroscópicas, especialmente pela capacidade de atuar simultaneamente como doador e aceptor em processos de cross-relaxation (CRET), o que reduz a necessidade de co-dopagem e evita canais adicionais de relaxação não desejados. Além das emissões no infravermelho próximo, situadas entre 1,7 e 2,1 μm , o Tm^{3+} também é conhecido por suas emissões na região do azul, associadas a transições intra-4f como ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$, ${}^3P_0/1I_6 \rightarrow {}^3H_4$ e ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ (DARSHAN et al., 2016 ; LIU et al., 2024).

Devido a essas características, o Tm tem sido amplamente utilizado como dopante em materiais vítreos e cerâmicos, com o objetivo de melhorar as propriedades luminescentes e de emissão óptica. O íon Tm^{3+} é particularmente eficiente para aplicações em amplificadores ópticos, lasers de fibra e dispositivos de fônica integrada, graças à sua capacidade de emitir na região de 1,9–2,0 μm , faixa de grande interesse para telecomunicações, sensoriamento remoto e aplicações médicas (RAHMAT et al., 2017; ANASHKINA; DOROFEEV; ANDRIANOV, 2021).

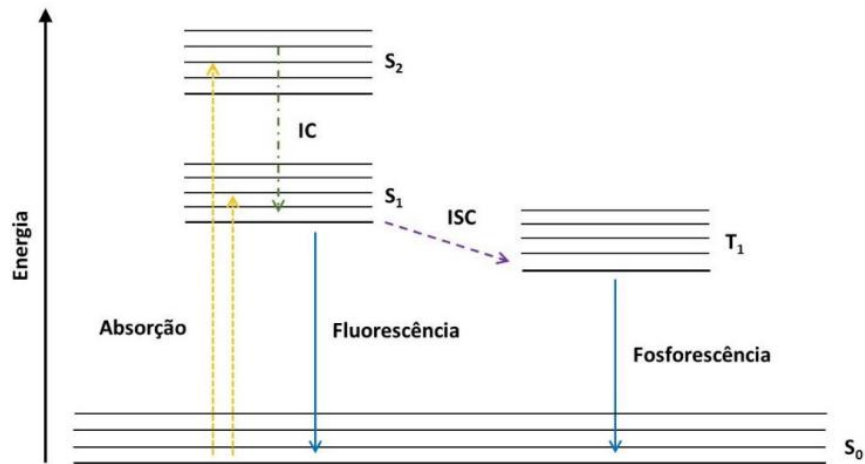
Segundo Rahmat et al. (2017), o processo de dopagem com Tm^{3+} pode ser realizado de forma eficiente por meio da síntese de nanopartículas dopadas, como no caso das nanopartículas de alumina dopadas com Túlio, obtidas via método sol-gel. Essa rota permite controlar o tamanho das partículas, alcançando dimensões inferiores a 100 nm, com distribuição uniforme e alta homogeneidade, o que evita problemas de aglomeração e interações iônicas indesejadas entre os íons de Tm^{3+} . Os autores destacam que a incorporação do Tm^{3+} na matriz de alumina favorece uma melhor dispersão e estabilidade estrutural, além de possibilitar a conversão de fibras ópticas passivas em fibras ativas, ampliando a eficiência em sistemas de transmissão óptica (RAHMAT et al., 2017).

Em aplicações fotônicas, o Tm^{3+} tem se destacado como dopante ativo em vidros teluretos e outros materiais de alto índice de refração, graças ao seu alto ganho óptico. No estudo de Anashkina, Dorofeev e Andrianov (2021), foram desenvolvidos microlasers baseados em vidro telureto dopado com Túlio, capazes de gerar emissão contínua na faixa de 1,9 a 2,0 μm sob bombeamento de 1,55 μm , sendo uma vantagem significativa, já que essa faixa de bombeamento coincide com fontes comerciais usadas em telecomunicações. O modelo teórico desenvolvido pelos autores descreveu o comportamento óptico dos íons Tm^{3+} , mostrando que o aumento da concentração dopante eleva o ganho do sistema e melhora a eficiência do laser, mantendo uma boa estabilidade térmica e espectral (ANASHKINA; DOROFEEV; ANDRIANOV, 2021).

3.5 FOTOLUMINESCÊNCIA

A fotoluminescência ocorre quando um material absorve radiação eletromagnética e é promovido a estados eletrônicos excitados. Esse processo começa com a interação entre o material e fótons, que representam pacotes discretos de energia e apresentam simultaneamente características ondulatórias e corpusculares. Entre suas propriedades mais relevantes estão o comprimento de onda e a frequência, diretamente ligados à energia transportada. Após a absorção, o sistema pode seguir diferentes caminhos de relaxação, envolvendo etapas radiativas e não radiativas, como conversão interna e cruzamento intersistema, até retornar ao estado fundamental. Esses processos são tradicionalmente representados em diagramas de energia, como o modelo de Perrin-Jablonski, que organiza visualmente os fenômenos de absorção, relaxação e emissão, incluindo fluorescência e fosforescência (Figura 06) (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012 ; SOUZA; DOS SANTOS, 2004; LAURETO et al., 2005)).

Figura 6 – Diagrama de Perrin-Jablonski demonstrando os possíveis processos de absorção e emissão de uma molécula excitada.



Fonte: Adaptado Valeur e Berberan-Santos (2012).

As propriedades físicas envolvidas na fotoluminescência incluem a dinâmica de recombinação eletrônica, os mecanismos radiativos e não radiativos e a influência da estrutura cristalina. Em semicondutores como o ZnO, o retorno dos elétrons ao estado fundamental pode gerar emissões em diferentes faixas do espectro, refletindo tanto transições próximas à banda proibida quanto processos mediados por defeitos estruturais. Comprimento de onda, intensidade e largura de banda da emissão fornecem informações sobre pureza, cristalinidade, presença de vacâncias e profundidade dos níveis eletrônicos (GALDÁMEZ-MARTINEZ et al., 2020; ZHANG; XIONG, 2015).

A relevância da fotoluminescência torna-se ainda mais evidente ao analisar o artigo Zhang e Xiong (2015), que apresenta um panorama abrangente sobre nanopartículas de ZnO fotoluminescentes e suas aplicações biológicas. Os autores destacam que a compreensão dos mecanismos fotoluminescentes foi essencial para otimizar a dispersão em meio aquoso, a estabilidade da emissão e a funcionalização superficial das nanopartículas. Estratégias como dopagem com íons metálicos, modificação da superfície com silanos e construção de estruturas core-shell mostraram-se decisivas para ajustar a emissão de azul a amarelo, melhorar a eficiência luminosa e permitir aplicações como sensores, marcadores celulares e detectores de moléculas biológicas. Segundo Zhang e Xiong (2015), o controle preciso da fotoluminescência possibilitou desenvolver partículas com resposta óptica previsível, seletiva e sensível, ampliando seu uso no campo biomédico.

3.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) englobam métodos de tratamento que se baseiam na formação de espécies altamente reativas, especialmente o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), reconhecido pelo seu forte poder oxidante (OLIVEIRA, 2019). Esses processos têm sido aplicados com destaque no tratamento de águas e efluentes porque conseguem atuar sobre compostos estáveis e de difícil degradação, favorecendo sua quebra e mineralização. Uma característica importante dos POA é a geração dessas espécies reativas diretamente no meio de reação, o que amplia sua eficiência. Além disso, operam em condições experimentais relativamente simples e podem ser combinados com outras etapas de tratamento, ampliando seu alcance (LEI et al., 2015; ARAÚJO et al., 2016; OLIVEIRA, 2019).

Os POA podem ser conduzidos por rotas diferentes, como processos fotoquímicos, eletroquímicos e catalíticos. Exemplos incluem sistemas que utilizam $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , reações do tipo Fenton e abordagens heterogêneas baseadas em semicondutores. Dentro desse último grupo está a fotocatalise, que se tornou um dos métodos mais investigados, sobretudo por unir eficiência e potencial de uso sob luz natural (ARAÚJO et al., 2016; OLIVEIRA, 2019 ; PIMENTA, 2021).

3.6.1 Fotocatálise

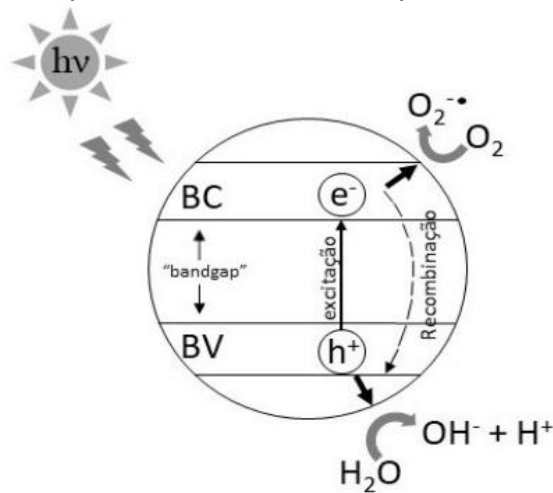
A fotocatalise é um processo químico que utiliza a energia luminosa para acelerar reações de oxidação e redução na presença de um material semicondutor que atua como catalisador. Esse processo é amplamente estudado como uma tecnologia sustentável para a degradação de poluentes orgânicos em meio aquoso, especialmente em efluentes industriais. Sua principal vantagem é a capacidade de mineralizar compostos complexos e tóxicos em substâncias simples, como água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2), sem gerar resíduos secundários prejudiciais (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; YANG; YANG; CHEN; YANG, 2022; GIOVANAZZI et al., 2024).

O mecanismo fundamental da fotocatalise baseia-se na excitação fotoinduzida de elétrons na estrutura do semicondutor. Quando o material

fotocatalisador, é exposto à radiação com energia igual ou superior ao seu band gap, ocorre a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando simultaneamente uma lacuna (h^+) na banda de valência. Essa separação de cargas dá origem ao chamado par elétron-lacuna, responsável pelas reações químicas que promovem a degradação de compostos orgânicos (Figura 07) (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; YANG; YANG; CHEN; YANG, 2022; GIOVANAZZI et al., 2024 ; PIMENTA, 2021).

Na superfície do semicondutor, essas espécies carregadas interagem com moléculas adsorvidas de oxigênio (O_2) e água (H_2O), produzindo radicais altamente reativos, como o radical hidroxila (OH) e o radical superóxido (O_2^-), conforme Figura 07. Tais espécies são capazes de oxidar moléculas orgânicas complexas, quebrando suas ligações químicas e conduzindo à mineralização completa dos poluentes (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; YANG; YANG; CHEN; YANG, 2022).

Figura 7 – Princípios eletrônicos de um processo fotocatalítico.



Fonte: Oliveira (2019).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Para a realização das sínteses foram utilizados reagentes de alta pureza, classificados como PA (Puro para Análise), a fim de assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos. Ressalta-se que o Zinco Hexahidratado e o Hidróxido de Sódio empregados foram os mesmos em todas as sínteses, garantindo uniformidade nas

sínteses. A Tabela 01 e 02 apresenta os materiais utilizados, suas respectivas fórmulas químicas, fabricantes e grau de pureza.

Tabela 1 – Reagentes empregados na síntese do ZnO.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante	Grau de Pureza
Zinco Hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NEON	PA (>99,9%)
Hidróxido de Sódio	NaOH	CRQ Química	PA (>98%)
Ácido Nítrico	HNO_3	Anidrol	PA (70%)

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Tabela 2 – Soluções Terra Raras.

Elemento Dopante	Concentração
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,094 mol/L
$\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,026 mol/L
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	0,028 mol/L

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Com base na Tabela 02, observa-se que as TR foram preparadas na forma de soluções de seus respectivos nitratos, os nitratos de TR utilizados na síntese foram obtidos a partir da dissolução dos respectivos óxidos em meio aquoso. A utilização dos nitratos garante completa solubilização e permite adicionar as espécies de modo controlado, assegurando que os íons TR^{3+} fiquem disponíveis na solução para posterior interação com o material ou processo em estudo.

4.2 MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO

4.2.1 Síntese das amostras de ZnO puro

Para a síntese de ZnO puro, o procedimento experimental foi realizado no Laboratório de Metalografia da UFSC Blumenau, empregando o método de co-

precipitação. Esse método se baseia na formação de um precipitado a partir da geração de espécies de baixa solubilidade em condições de supersaturação, induzidas por uma reação química controlada entre os precursores.

Inicialmente, foi preparada uma solução contendo 70 mL de água deionizada e 0,0368 mol (10,95 g) de nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), mantida sob agitação constante em um agitador magnético com aquecimento Modelo SSAGa 10L (Marca SolidSteel), em temperatura entre 40 e 50 °C até a completa dissolução do sal. Posteriormente, adicionou-se gradualmente uma solução de NaOH 4 mol/L, com o objetivo estabilizar o pH em 12 a partir da saturação do hidróxido de zinco.

Após a obtenção do precipitado, a suspensão foi submetida a três ciclos de centrifugação em uma centrífuga Modelo MSLZL19 (Marca NOVA), intercalados por lavagens com água deionizada, visando a remoção de íons residuais e a purificação do material. O sólido obtido foi então transferido para um béquer e submetido a secagem em estufa Modelo SSDcr 40L (Marca SolidSteel), a 80 °C por 24 horas. Por fim, as partículas foram tratadas termicamente em um forno mufla Modelo SSFM 6,7L (Marca SolidSteel), na temperatura de 600 °C por 2 horas em uma taxa de aquecimento de 10 °C/minutos para obtenção de material com alta cristalinidade. Após o tratamento térmico, as amostras foram resfriadas e armazenadas em ambiente controlado, assegurando a preservação de suas propriedades e evitando contaminações externas. A representação esquemática e as etapas do processo estão ilustradas nas Figuras 8 e 9.

Figura 8 – Representação esquemática do processo de coprecipitação do ZnO

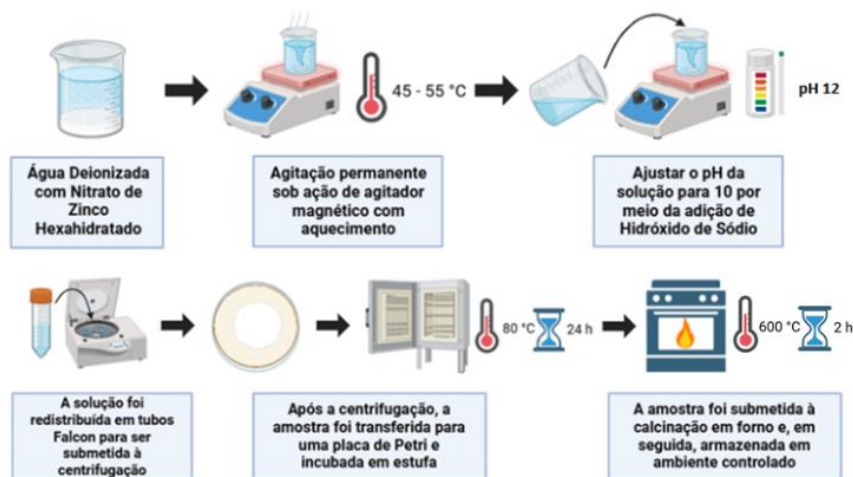
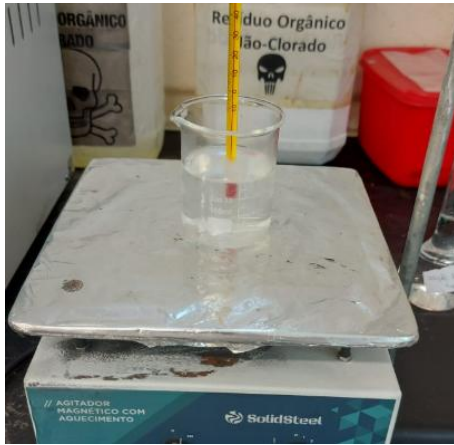


Figura 9 – Etapas do processo de coprecipitação para obtenção do ZnO.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

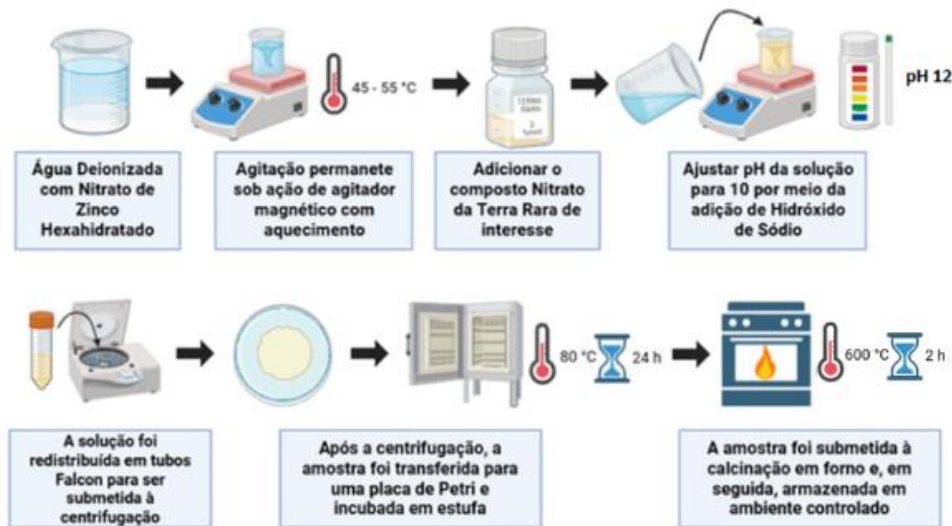
4.2.2 Síntese das amostras de ZnO com TR

As amostras de ZnO dopado seguiram o mesmo procedimento descrito no item 4.2.1 para preparação do ZnO puro, sendo diferenciada na etapa de introdução dos íons de TRs (Figura 10). Foram preparadas quatro composições distintas, correspondentes às dopagens com Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} e à co-dopagem Eu-Dy-Tm . As soluções dos nitratos foram adicionadas respeitando 3% em mol para as amostras individuais e 1% em mol de cada íon na amostra co-dopada.

Após a adição dos dopantes, a síntese prosseguiu de forma idêntica ao ZnO puro, incluindo o ajuste do pH para cerca de 12 com NaOH, promovendo o

precipitado. Em seguida, o material passou por três ciclos de centrifugação com lavagens em água deionizada para remoção de íons residuais. O sólido obtido foi seco em estufa a 80 °C por 24 h e depois tratado termicamente a 600 °C por 2 h.

Figura 10 – Representação esquemática do processo de coprecipitação do ZnO + TR.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

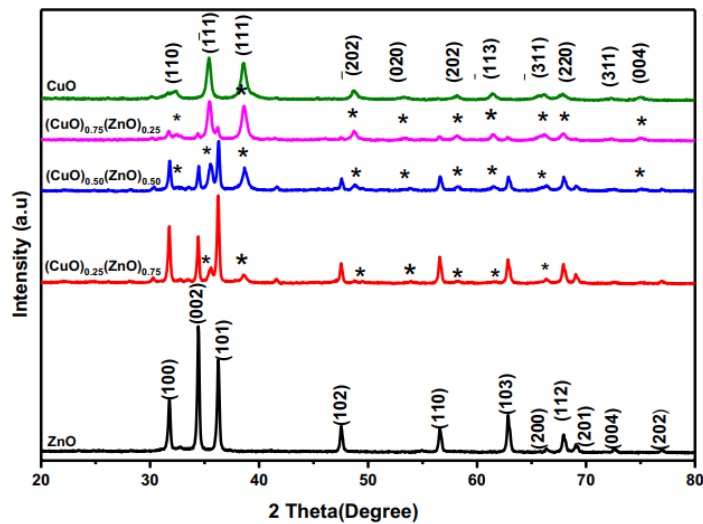
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.3.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) é utilizada para identificar fases cristalinas em materiais sólidos. Cada composto cristalino gera um padrão característico de difração, definido pelos espaçamentos interplanares e pelas intensidades relativas dos picos, o que permite confirmar a estrutura cristalina, avaliar pureza de fase e verificar possíveis alterações provocadas por dopagem ou defeitos estruturais (RANI et al., 2022; WILSON, 2024). Para este estudo, os padrões experimentais foram comparados com os valores de referência do cartão JCPDS 36-145, próprio para o ZnO com estrutura hexagonal tipo wurtzita (WILSON, 2024). A preparação das amostras consistiu na secagem do pó e posterior deposição em porta-amostra de alumínio, formando uma camada homogênea e

estável, adequada para garantir a incidência uniforme do feixe de raios X. A Figura 11 ilustra o padrão de difração característico do ZnO wurtzita utilizado como referência e seu resultado.

Figura 11 –
Imagem representativa obtida por DRX do ZnO, CuO e $(\text{CuO})_x(\text{ZnO})_{1-x}$.



Fonte: Adaptado Rani *et al* (2022).

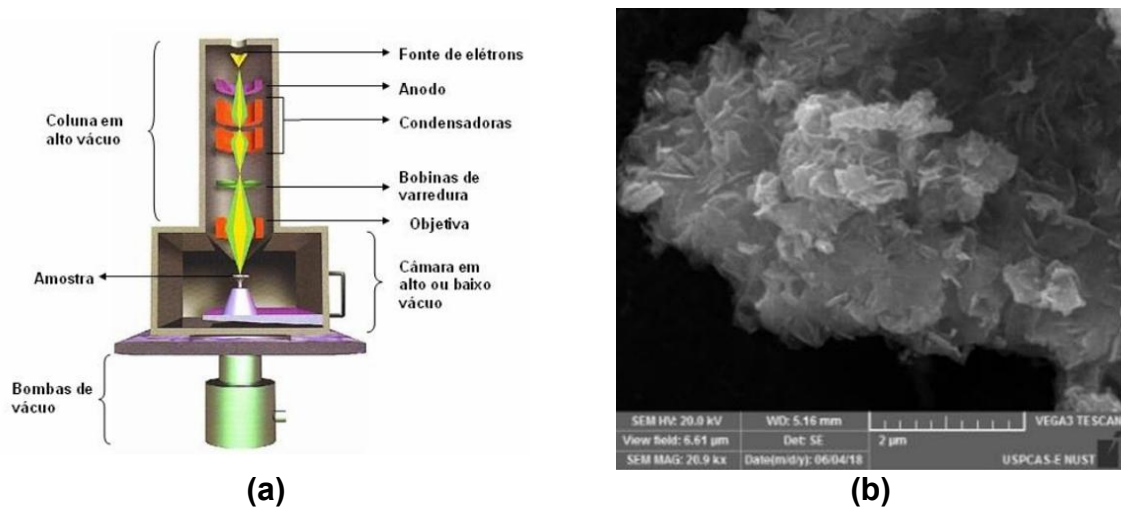
A análise de DRX das amostras sintetizadas foi realizada em um difratômetro Shimadzu 7000, equipado com tubo de radiação Cu K α com comprimento de onda $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. O ensaio foi conduzido em condições usuais para caracterização de semicondutores e óxidos metálicos, utilizando 40 kV de voltagem e 30 mA de corrente, faixa de varredura de 10° a 90° , passo angular de $0,020^\circ$ e velocidade de $1^\circ/\text{min}$. Os picos registrados foram posteriormente indexados com base no cartão JCPDS de referência.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a morfologia das amostras cerâmicas à base de ZnO. Nessa técnica, um feixe focalizado de elétrons de alta energia interage com a superfície do material, produzindo sinais como elétrons secundários e retroespalhados, que permitem observar detalhes topográficos, tamanho de partículas, aglomeração e porosidade. O funcionamento do equipamento envolve a emissão do feixe pelo canhão eletrônico, sua focalização

por lentes eletromagnéticas e a varredura controlada sobre a superfície da amostra. A Figura 12 (a) apresenta os principais componentes do microscópio eletrônico de varredura, incluindo o canhão de elétrons, as lentes condensadoras, a câmara de amostra, o sistema de varredura e os detectores utilizados na aquisição das imagens.

Figura 12 – a) Esquema simplificado da estrutura e dos componentes internos de um microscópio eletrônico de varredura (MEV);
(b) Imagem representativa obtida por MEV mostrando a morfologia típica Do ZnO.



Fonte: Adaptado Santos (2017) e Rani *et al* (2022).

As amostras em forma de pó foram previamente secas e depositadas sobre stubs de alumínio utilizando fita de carbono dupla face, formando uma camada estável e homogênea. Devido ao caráter isolante do ZnO, foi realizado recobrimento metálico fino por sputtering, garantindo dissipação de carga durante a análise e melhoria no contraste das imagens. A morfologia das partículas foi observada utilizando um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG; Carl Zeiss, modelo Supra 35-VP) operado a 6 kV. As condições de operação foram mantidas constantes em todas as análises, permitindo comparação direta entre o ZnO puro e as amostras dopadas.

4.3.3 Fotoluminescência

Os equipamentos e acessórios empregados no ensaio de fotoluminescência estão apresentados na Tabela 03, juntamente com suas especificações e respectivas funções no procedimento experimental.

Tabela 3 – Equipamentos e acessórios utilizados na fotoluminescência.

Equipamento	Especificação	Fabricante	Função no ensaio
Espectrômetro compacto	350 – 700 nm	ThorLabs	Coleta do espectro de emissão
Laser	405 nm	LaserLand	Fonte de excitação da amostra
Cabo de fibra óptica duplex	Conector tipo ST/PC	Pier Telecom	Transmissão da radiação emitida
Lente óptica	-	-	Coletar e colimar a luz emitida pela amostra

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Para a realização do ensaio de fotoluminescência, as amostras foram preparadas a partir do pó obtido após a síntese. Esse pó foi cuidadosamente depositado sobre uma lâmina de vidro para microscopia (lâmina porta objeto), buscando-se evitar a presença de vazios e garantir uma superfície uniforme (Figura 13 (a)), condição essencial para assegurar a uniformidade da excitação óptica. A lâmina contendo o material foi então posicionada na base do microscópio de luminescência, de forma estável, para permitir a incidência precisa do feixe de laser sobre a amostra.

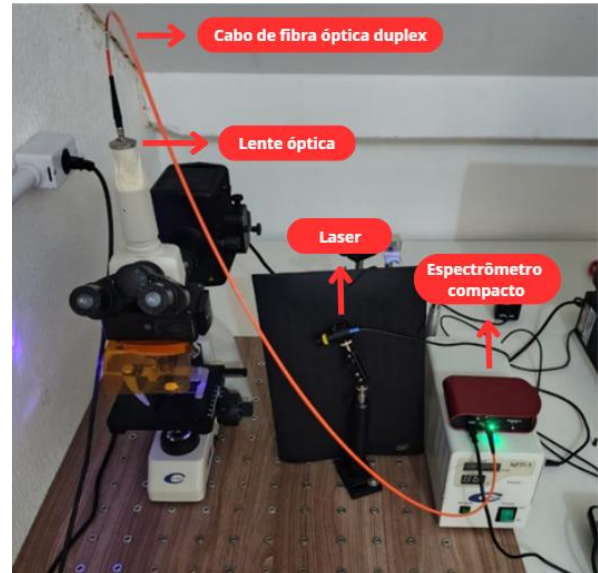
Figura 13 – Preparação da amostra e sistema experimental para o ensaio de fotoluminescência:

(a) Amostra sobre lâmina microscópica;

(b) Arranjo experimental utilizado nas medidas de fotoluminescência.



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

O equipamento de excitação utilizado foi um laser de 405 nm, direcionado para a superfície da amostra por meio de um sistema óptico composto por uma lente acoplada ao espectrômetro. O feixe de luz incidente promoveu a excitação dos elétrons do material, e a radiação emitida em resposta foi coletada pelo conjunto óptico conectado ao espectrômetro compacto (faixa de detecção de 350–700 nm) por meio de um cabo de fibra óptica, com base na Figura 13 (b). As medições foram realizadas no software Thorlabs OSA, no qual foi possível ajustar parâmetros experimentais, como o tempo de integração, que neste estudo foi fixado em 10 segundos para todas as análises.

Após a aquisição dos espectros de emissão, os dados obtidos foram exportados para o software Origin, onde foram tratados e plotados os gráficos correspondentes à intensidade em função do comprimento de onda. Esse procedimento foi repetido individualmente para as cinco amostras estudadas, assegurando a reprodutibilidade dos resultados e permitindo a comparação entre as emissões das diferentes TRs.

4.3.4 Fotocatálise

Os equipamentos e acessórios empregados no ensaio de fotocatálise estão apresentados na Tabela 04, juntamente com suas especificações e respectivas funções no procedimento experimental.

Tabela 4 – Equipamentos e acessórios utilizados no ensaio de fotocatálise.

Equipamento	Especificação	Fabricante	Função no ensaio
Espectrofotômetro UV-Vis	UV M-51	Bel Photonics	Determinar a absorvância de uma solução
Câmara de radiação UV	-	Departamento de Engenharia Têxtil - UFSC	Promover reações fotocatalíticas
Agitador magnético com aquecimento	SSAGa 10L	SolidSteel	Evitar sedimentação do catalisador
Corante	Reactive Red 239	-	Avaliar a eficiência do fotocatalisador

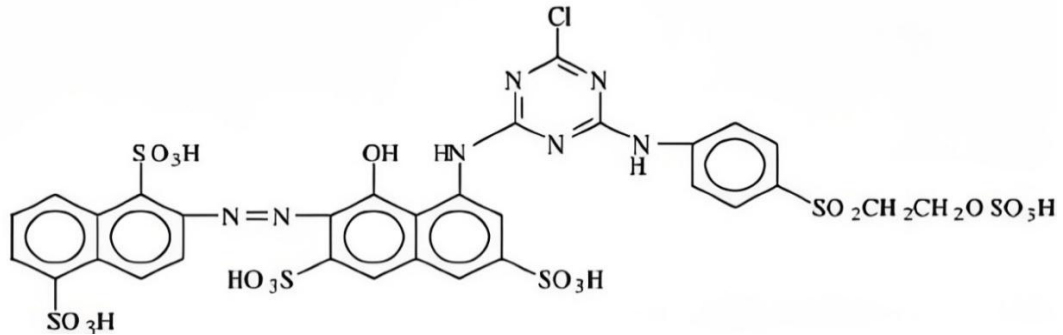
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Para a avaliação fotocatalítica, foram testadas as seguintes condições: a solução contendo apenas o corante, a solução com ZnO puro e a solução com ZnO dopado com íons de TR.

A solução do corante Reactive Red 239 (Figura 14) foi selecionada a partir de análises práticas comparativas com outros corantes, como o Azul de Metileno. Verificou-se que o Reactive Red 239 apresentou melhores resultados de degradação, o que facilitou a interpretação e a discussão do processo fotocatalítico nos óxidos. Dessa forma, a solução do corante isolado foi analisada diretamente no espectrofotômetro UV-Vis, servindo como referência inicial para a comparação dos espectros ao longo do processo de degradação.

Já as amostras contendo ZnO e ZnO dopado foram preparadas dispersando o fotocatalisador diretamente na solução de corante, sob ação de um agitador magnético, garantindo homogeneidade e evitando sedimentação durante o período de adsorção e irradiação.

Figura 14 – Estrutura química do corante Reactive Red 239.

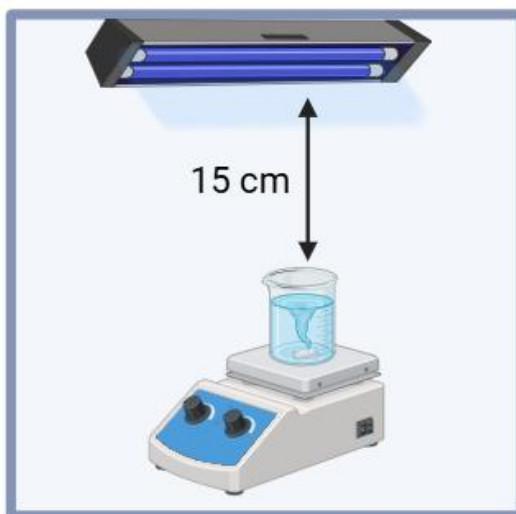


Fonte: Karadag et al. (2007).

A Figura 15 mostra uma representação esquemática do sistema utilizado. A fonte de radiação empregada foi uma lâmpada fluorescente UV-C de alta intensidade ($\lambda \approx 254$ nm) e potência de 15 W, conectada a um reator eletrônico (GIOVANAZZI et al., 2024). A lâmpada foi posicionada na horizontal no interior da câmara, a fim de maximizar a entrega de fótons à solução, sendo acionada externamente por um interruptor, o que permite operar o equipamento sem abrir a estrutura. A solução contendo o corante na concentração de 10 ppm em 100 mL e o fotocatalisador na massa de 0,05 g foi posicionada a uma distância fixa de aproximadamente 15 cm da lâmpada, assegurando exposição uniforme à radiação UV durante todo o experimento.

Todo o procedimento foi conduzido em temperatura ambiente. O sistema operou de forma estática, interrompido apenas nos momentos de coleta das alíquotas.

Figura 15 – Diagrama ilustrativo da câmara de radiação UV.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

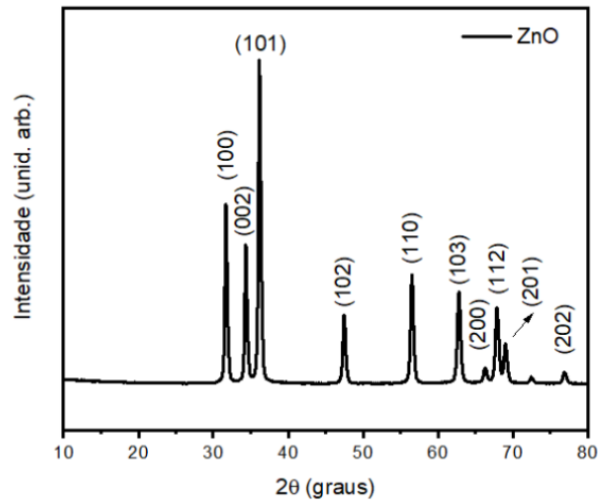
Antes da realização da fotocatalise, a solução permaneceu em repouso durante 30 minutos sem a presença de luz UVC para a solução atingir o equilíbrio termodinâmico por adsorção. A retirada das amostras foi feita com auxílio de uma seringa acoplada a um microfiltro, permitindo separar as partículas de ZnO antes da análise no UV-Vis. Cada alíquota foi centrifugada para sedimentação do catalisador, filtrada e então submetida à leitura espectral. Após cada medição, o volume coletado era devolvido ao reator para manter constante a quantidade total de solução e a concentração de fotocatalisador ao longo da cinética. Os ensaios foram conduzidos em temperatura ambiente, realizado de 30 em 30 minutos durante 3 horas e, após, foi medido o espectro de absorção.

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 ESTRUTURA CRISTALINA (DRX)

A Figura 16 apresenta o difratograma obtido para a amostra de ZnO puro, servindo como referência estrutural para as análises posteriores.

Figura 16 – Difração de raios X da amostra de ZnO sintetizada sem dopagem.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

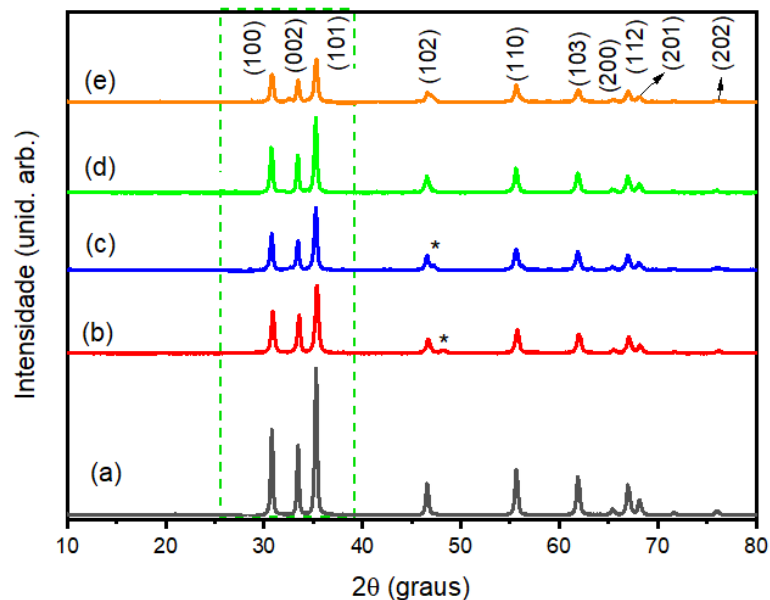
O difratograma da Figura 16 mostra os principais reflexos do ZnO puro, com destaque para os picos situados entre 30 e 40 graus, associados aos planos cristalinos (100), (002) e (101), posicionados aproximadamente em 31.8°, 34.4° e 36.3°. Esses planos são os mais representativos da estrutura hexagonal do ZnO e funcionam como referências importantes para confirmar a formação da fase desejada (RANI *et al.*, 2022). Também aparecem os planos (102), próximo de 47.5°, além dos reflexos (110), (103), (200), (112), (201) e (202), distribuídos entre cerca de 56° e 70°. Cada posição angular corresponde ao espaçamento interplanar característico dessa estrutura, seguindo a relação descrita pela lei de Bragg (BORYSIEWICZ, 2019).

Para o tratamento dos difratogramas, foram realizadas modificações no software OriginLab, incluindo correção da linha de base, aplicação de suavização, normalização das intensidades e ajuste individual dos picos. Esse processo permitiu estimar a largura à meia-altura (FWHM) com maior precisão, tomando como referência os picos mais bem definidos e os respectivos índices de Miller destacados no gráfico. Após o processamento dos dados, o padrão de difração obtido evidencia um material com elevado grau de cristalinidade, sem indícios de fases adicionais ou impurezas estruturais, confirmando a síntese bem-sucedida do ZnO puro.

Os difratogramas das amostras dopadas apresentados na Figura 17 mostram que todas as sínteses mantiveram o mesmo conjunto de picos característicos observados no ZnO puro, indicando que a estrutura cristalina principal permaneceu

preservada após a introdução dos íons de TR. Um dos indicativos de uma dopagem bem-sucedida em análises de DRX é o deslocamento dos planos cristalinos, associado a variações nos parâmetros de rede decorrentes da substituição iônica. Em todas as amostras, os reflexos mais intensos aparecem na região entre 30 e 40 graus, correspondentes aos planos (100), (002) e (101), permanecendo próximos aos valores típicos do ZnO hexagonal, o que indica que a incorporação dos dopantes não promoveu deslocamentos angulares significativos, preservando a estabilidade da fase formada.

Figura 17 – Difratoogramas de raios X:
(a) ZnO puro; (b) Disprósio; (c) Európio; (d) Túlio; (e) Dy-Eu-Tm.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Observa-se que os demais planos cristalinos, como (102), (110), (103), (200), (112), (201) e (202), também se repetem em todas as amostras, independentemente do tipo de dopante utilizado. A repetição desses reflexos confirma que a inserção e a combinação dos três dopantes ocorreram sem grandes modificações a estrutura global do ZnO. Observa-se ainda a presença de picos adicionais, indicados por “*”, nas amostras dopadas com Dy (b) e Eu (c), ausentes no ZnO puro. Esses reflexos são atribuídos a uma fase secundária relacionada aos óxidos das terras raras, sugerindo que parte dos íons dopantes permanece segregada, embora a maior

fração esteja incorporada à estrutura do ZnO, uma vez que o conjunto principal de picos se mantém inalterado.

A Tabela 05 apresenta os parâmetros de rede obtidos para todas as sínteses realizadas, permitindo comparar as dimensões fundamentais da célula unitária do cristal de ZnO em cada condição estudada. Os valores de 'a' e 'c', expressos em angströms (Å), correspondem, respectivamente, à distância entre os átomos no plano basal hexagonal, enquanto o parâmetro c representa a altura da célula unitária ao longo do eixo vertical.

Tabela 5 – Parâmetros de rede das amostras de ZnO puro e dopado com terras raras.

Amostras	a = b [Å]	c [Å]	Volume da célula
ZnO Puro	3,29938	5,29102	49,8724
ZnO + Dy	3,30250	5,30176	50,0768
ZnO + Eu	3,30182	5,29985	50,0381
ZnO + Tm	3,30207	5,29499	49,9998
ZnO + Dy + Eu + Tm	3,30161	5,29758	50,0101

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

O aumento dos parâmetros de rede 'a' e 'c', assim como do volume da célula unitária, está associado à incorporação dos íons de TR na estrutura do ZnO. Como esses dopantes possuem raios iônicos maiores que o Zn^{2+} (0,74 Å), sua entrada na rede provoca um leve afastamento entre os átomos vizinhos. No caso dos dopantes

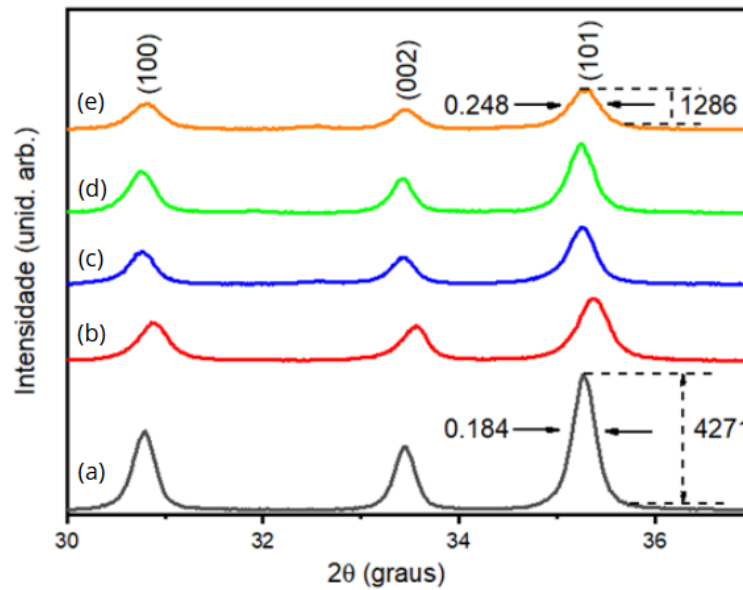
utilizados, o Dy^{3+} apresenta raio iônico de aproximadamente 0,91 Å, o Eu^{3+} possui cerca de 0,94 Å e o Tm^{3+} apresenta raio em torno de 0,88 Å (ALMESSIERE et al., 2019; PRATOMO et al., 2025). Esses valores superiores ao do Zn^{2+} geram uma expansão estrutural uniforme no plano basal e ao longo do eixo vertical, resultando em valores mais elevados de a , c e volume da célula nas amostras dopadas em comparação ao ZnO puro.

Para a análise do tamanho de cristalito e da microdeformação, foi selecionado um recorte ampliado do difratograma, apresentado na Figura 18, destacando os picos mais intensos situados entre 30° e 36° , associados aos planos (100), (002) e (101). Essa ampliação permite observar com maior clareza dois parâmetros essenciais obtidos de cada pico: a largura à meia-altura (β) e a intensidade máxima registrada. A largura β , após convertida para radianos, é utilizada diretamente nos cálculos do tamanho de cristalito e na determinação da microdeformação da rede. A intensidade máxima, embora não faça parte das equações, contribui para identificar os picos mais bem definidos e adequados para a análise.

Nos materiais dopados analisados, a interpretação de β dos picos de DRX é fundamental porque esse parâmetro reflete simultaneamente o tamanho de cristalito e o nível de microdeformação presente na rede. Nos trabalhos de Pratomo et al. (2025) e Darshan et al. (2016), observa-se o mesmo comportamento encontrado nos resultados deste estudo, ou seja, a dopagem provoca o alargamento dos picos, resultado direto das distorções estruturais geradas pela diferença de raio iônico entre o dopante e o cátion da matriz, bem como pela introdução de defeitos e tensões internas que impedem o crescimento ordenado dos domínios cristalinos. Esse alargamento aumenta o valor de β e leva à redução do tamanho de cristalito calculado, ao mesmo tempo em que indica maior microdeformação, como descrito pelos autores ao relacionarem a inclinação dos métodos de Williamson–Hall ao surgimento de regiões comprimidas ou alongadas na rede.

Figura 18 – Recorte ampliado do difratograma destacando os picos mais intensos do ZnO entre 30° e 36°.

(a) ZnO puro; (b) Disprósio; (c) Európio; (d) Túlio; (e) Dy-Eu-Tm



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

A partir dos valores de β obtidos para os picos mais intensos situados entre 30° e 36°, juntamente com os respectivos ângulos (θ), o tamanho de cristalito foi determinado utilizando a equação de Scherrer, apresentada na Equação 1.

$$D = K \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

Nessa expressão, D corresponde ao tamanho médio de cristalito, K é o fator de forma adotado igual a 0,9, λ representa o comprimento de onda da radiação Cu-K α (1,5406 Å), β refere-se à largura à meia-altura já convertida para radianos e θ é o ângulo de difração associado a cada plano analisado (GONÇALVES, 2023). O procedimento consistiu em aplicar a equação para cada um dos planos selecionados, combinando o valor de β ao seu respectivo ângulo θ . Após esse processo, os resultados individuais foram reunidos e utilizados para calcular a média geral do tamanho de cristalito, apresentada na Tabela 06.

O cálculo da microdeformação foi realizado pelo método de Williamson–Hall, que avalia simultaneamente a influência do tamanho de cristalito e das tensões internas sobre o alargamento dos picos de difração (GONÇALVES, 2023; PANDEY

et al., 2023). Esse procedimento se baseia na relação linear apresentado no Método de Williamson-Hall (Equação 02), na qual ϵ representa a microdeformação.

$$\beta \cos(\theta) / \frac{\lambda}{D} + 4 \epsilon \sin(\theta) \quad (2)$$

Com os valores de $\beta \cos \theta$ e $4 \epsilon \sin \theta$ obtidos para cada plano analisado, ajusta-se uma reta cujos coeficientes permitem determinar separadamente o tamanho de cristalito a partir do intercepto, e a microdeformação a partir da inclinação. Os valores finais obtidos por essa abordagem, expressos como a média das microdeformações calculadas para os diferentes planos, serão apresentados na Tabela 06.

Tabela 6 – Parâmetros de rede das amostras de ZnO puro e dopado com TR.

	ZnO Puro	ZnO + Dy	ZnO + Eu	ZnO + Tm	ZnO + Dy + Eu + Tm
D [nm]	44,0883	34,6579	38,3309	33,1621	32,6492
ϵ [u.a]	0,0023	0,0029	0,0026	0,0030	0,0031

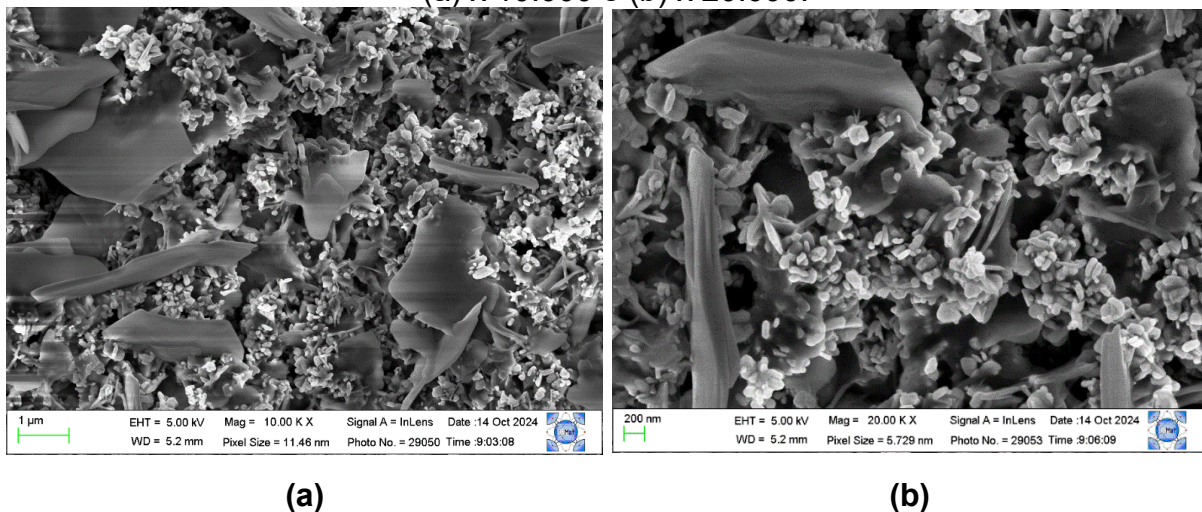
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Os resultados da Tabela 6 indicam que a dopagem do ZnO com íons de TR promoveu alterações significativas na estrutura cristalina, refletidas na redução do tamanho de cristalito e no aumento da microdeformação. O ZnO puro apresentou maior ordenamento cristalino, enquanto a presença dos dopantes dificultou o crescimento dos cristalitos devido às distorções geradas pela diferença de raio iônico em relação ao Zn^{2+} . Como consequência, observou-se aumento das tensões internas e da desordem estrutural, efeito mais pronunciado no sistema co-dopado. Essas modificações estruturais estão diretamente associadas à maior densidade de defeitos, influenciando as propriedades ópticas e fotocatalíticas do material.

5.2 MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA (MEV E EDS)

A microscopia eletrônica de varredura permite observar a morfologia, distribuição de tamanhos e organização superficial das partículas. A espectroscopia de energia dispersiva é acoplada ao microscópio e identifica os elementos presentes por meio da emissão de raios X característicos. Essa combinação é usada para verificar a formação das partículas, confirmar a presença de dopantes e avaliar a homogeneidade química dos materiais. A seguir são apresentadas duas micrografias de ZnO puro obtidas em diferentes ampliações (Figura 19), uma com escala de 1 μm e outra com 200 nm, para ilustrar a estrutura superficial do material.

Figura 19 – Micrografias de MEV do ZnO puro obtidas em duas ampliações distintas. (a) x 10.000 e (b) x 20.000.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

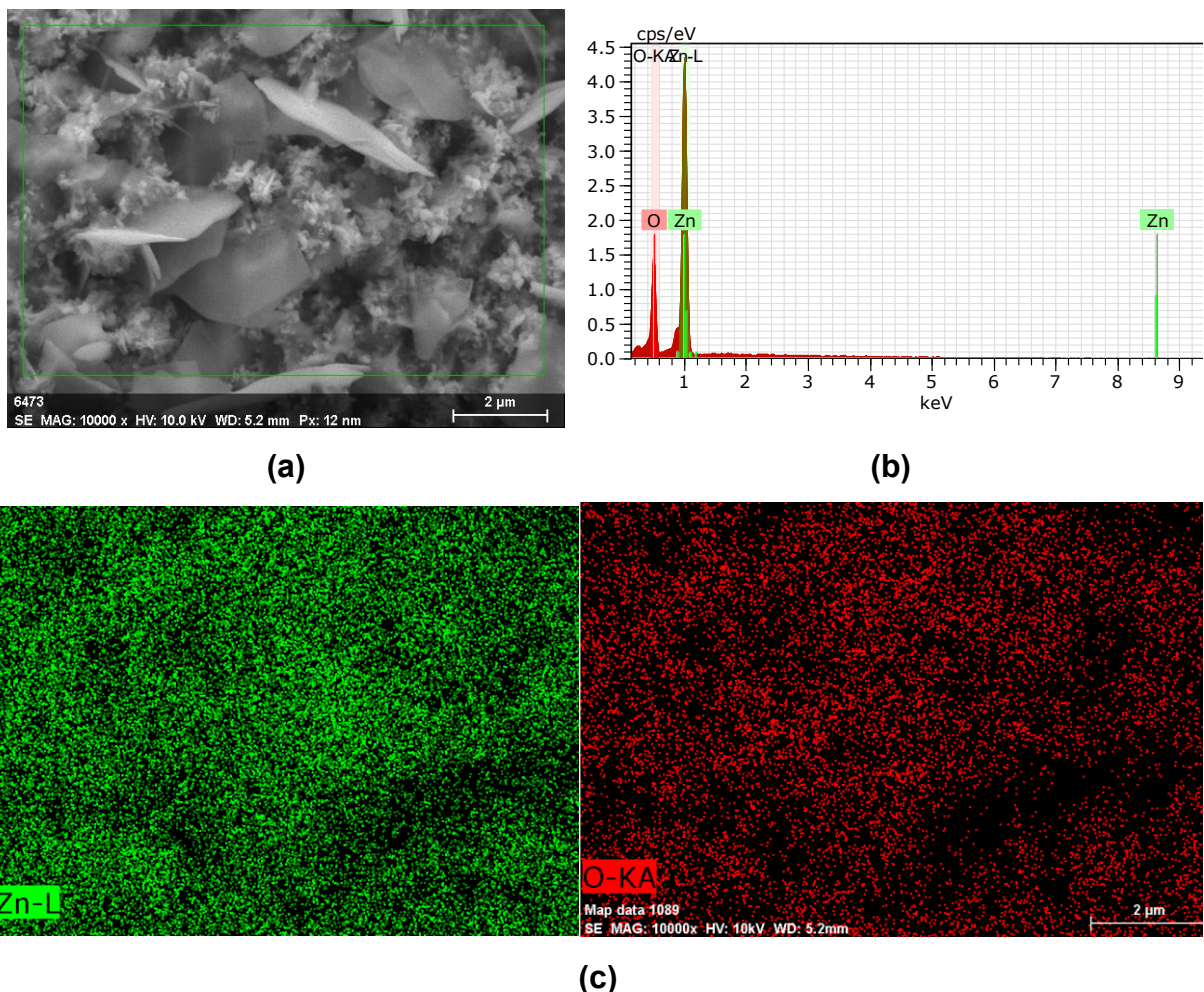
As micrografias mostram que o ZnO puro apresenta partículas com diferentes tamanhos, com predominância de partículas nanométricas, as quais tendem a se organizar por meio de processos de self-assembly (ZHAO; LI; LOU, 2014). Verifica-se que em algumas regiões há pontos de fixação entre as partículas que caracterizam as morfologias hierárquicas, constituídas por partículas de menores dimensões com um grau de regularidade. Tal aspecto denota uma organização estrutural do sistema.

Associadas a estas nanopartículas, observam-se estruturas lamelares micrométricas distribuídas entre partículas menores, que parecem se organizar em aglomerados mais compactos. Esse comportamento é comum em sistemas de ZnO

obtidos por síntese química, nos quais ocorre crescimento preferencial ao longo de eixos cristalográficos específicos, resultando nessas placas ou lâminas alongadas (RANI et al., 2022). A ampliação maior evidencia com mais clareza as partículas finas depositadas sobre as estruturas lamelares, indicando que o pó apresenta elevada rugosidade superficial e grande área específica.

A Figura 20 apresenta os resultados obtidos por EDS para a amostra de ZnO puro, confirmando que a síntese foi bem-sucedida. O espectro mostrado na imagem (b) evidencia apenas os elementos Zn e O, com picos característicos em suas energias de emissão, sem a presença de impurezas ou elementos residuais. Já os mapeamentos químicos exibidos nas imagens (c) demonstram a distribuição homogênea desses elementos na superfície do material.

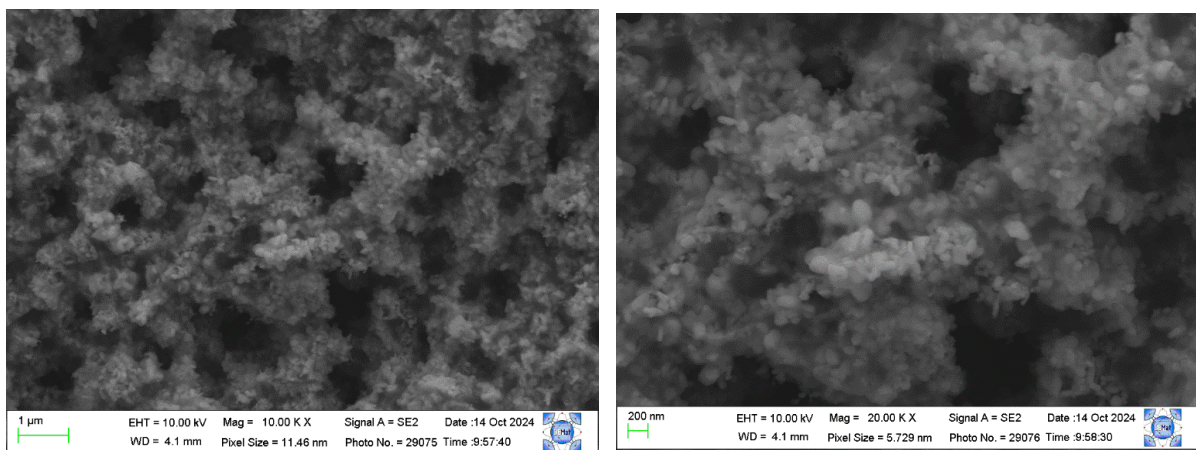
Figura 20 – Análises de EDS do ZnO puro.
(a) micrografia de MEV, (b) espectro de energia dispersiva e (c) mapeamentos elementares de Zn e O.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

As amostras dopadas com íons de TR apresentaram modificações morfológicas consistentes com o que é descrito na literatura para ZnO dopado, indicando que esses elementos interferem no crescimento cristalino e reduzem a qualidade cristalina do material (VIJAYAPRASATH et al., 2015). Diferentemente do ZnO puro, que exhibe estruturas lamelares bem definidas, as amostras dopadas mostram partículas mais finas, altamente dispersas e com menor organização superficial. Na Figura 21 referente a amostra ZnO: 3% Dy, observa-se que as lamelas presentes no ZnO puro deixam de aparecer, dando lugar a aglomerados menores e mais fragmentados, refletindo a distorção de rede causada pelo raio iônico maior do dopante. A Figura 22 de ZnO: 3% Eu, apresenta comportamento semelhante, com uma superfície composta por partículas finas e aglomerados mais densos, também associados à redução do crescimento preferencial das lamelas do ZnO. Já na Figura 23 da amostra de ZnO: 3% Tm, a morfologia se torna ainda mais homogênea e granulada, caracterizada por *nanoflakes* e uniformemente distribuídos, indicando que o Tm limita ainda mais o crescimento das partículas (GHOSH; MAJUMDER; SEN; ROY, 2014). Em conjunto, essas alterações concordam com estudos que relatam que dopantes de TR, por possuírem raios iônicos superiores ao Zn^{2+} .

Figura 21 – Micrografias de MEV do ZnO e Dy obtidas em duas ampliações distintas. (a) x 10.000 e (b) x 20.000.

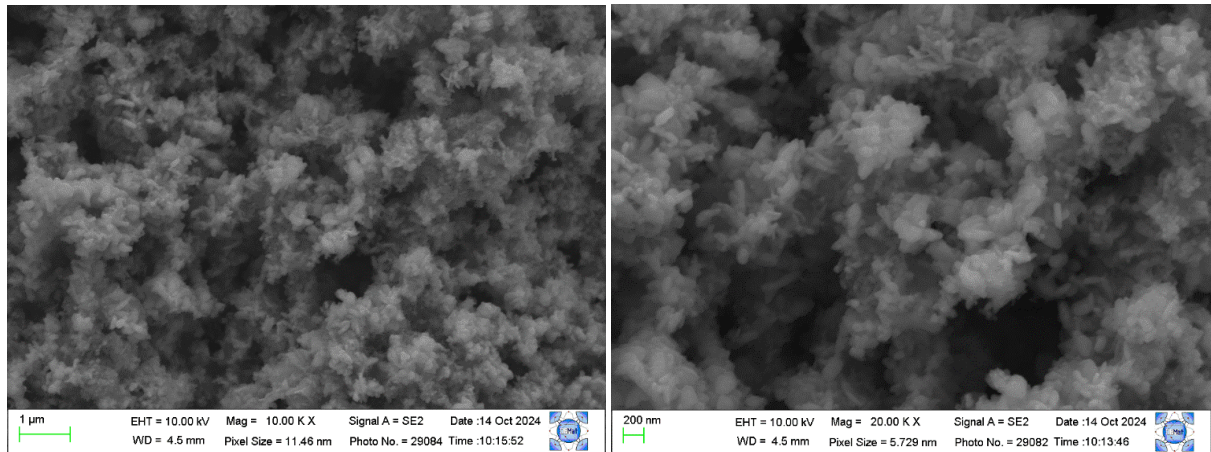


(a)

(b)

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Figura 22 – Micrografias de MEV do ZnO e Eu obtidas em duas ampliações distintas. (a) x 10.000 e (b) x 20.000.

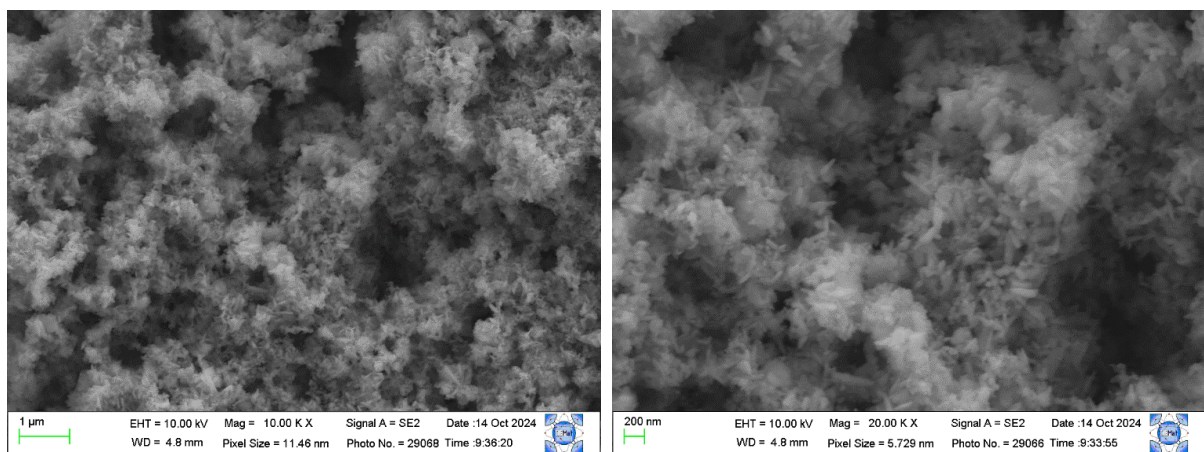


(a)

(b)

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Figura 23 – Micrografias de MEV do ZnO e Tm obtidas em duas ampliações distintas. (a) x 10.000 e (b) x 20.000.



(a)

(b)

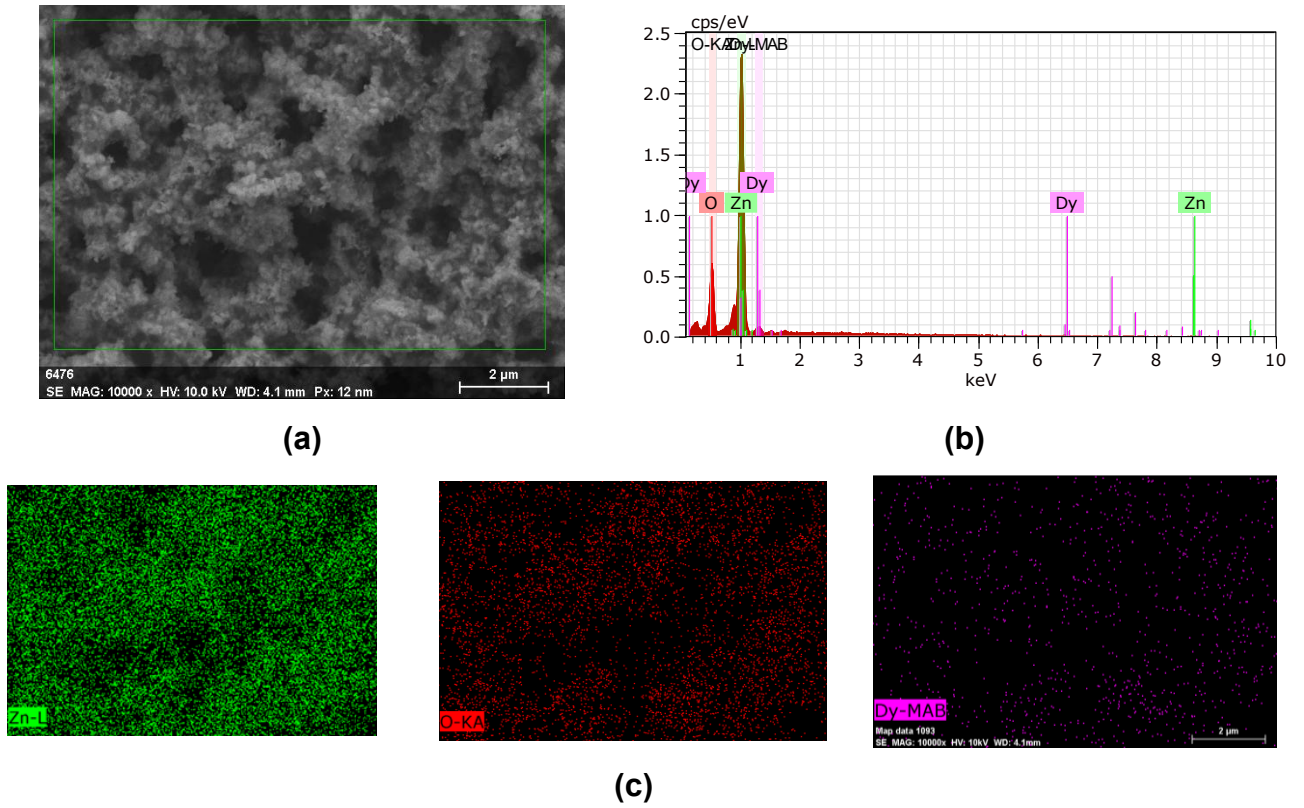
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

As modificações morfológicas observadas nas amostras dopadas com íons de TR mostram plena coerência com os resultados obtidos por DRX, indicando que ambas as técnicas descrevem o mesmo efeito estrutural causado pela dopagem. A redução do tamanho de cristalito vista na Tabela 06 acompanha o alargamento da

largura à meia-altura (β), característica associada à limitação no crescimento dos domínios e ao aumento de defeitos, o que também se reflete na maior microdeformação calculada. A queda na intensidade dos planos cristalinos reforça a perda de ordem estrutural; esse comportamento aparece visualmente nas imagens de MEV, onde as lamelas definidas do ZnO puro dão lugar a partículas menores, fragmentadas e mais desordenadas. Assim, os resultados de DRX e MEV se complementam e confirmam que a dopagem com TR gera distorções de rede, aumenta a desordem e reduz a cristalinidade do material.

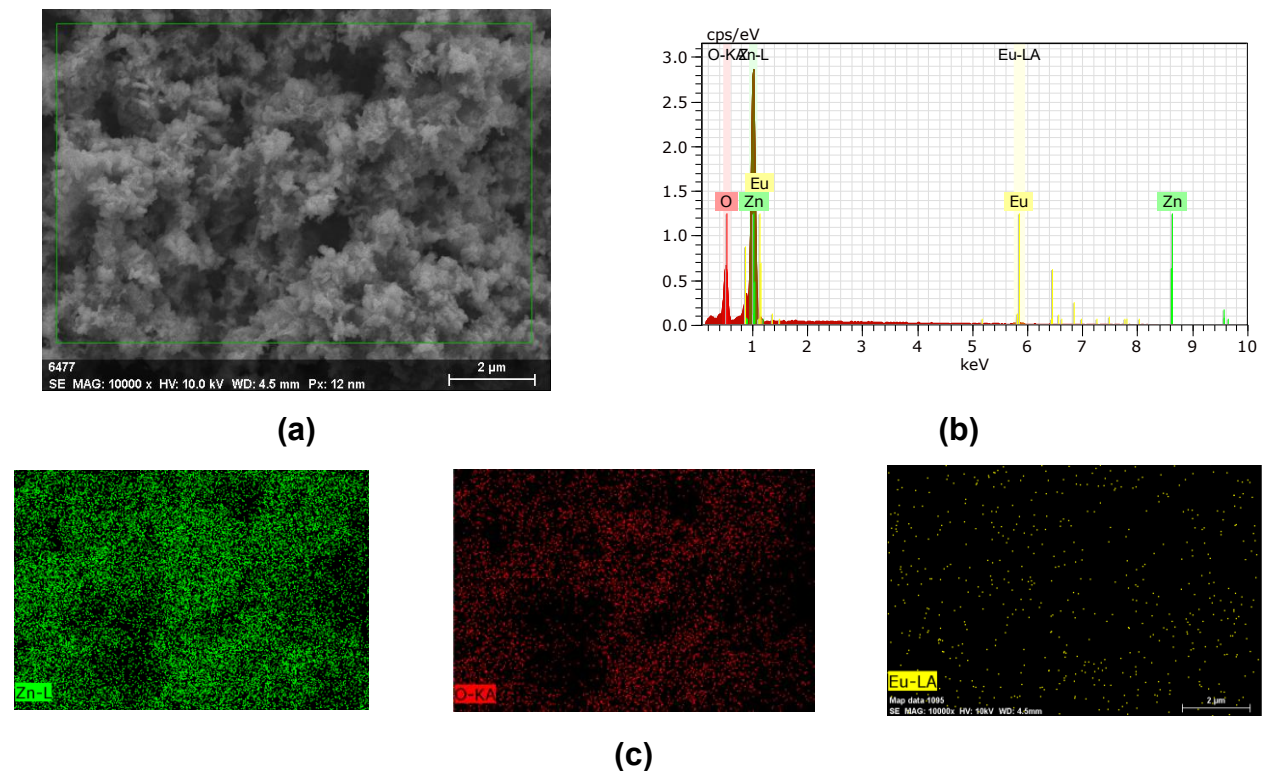
As análises de EDS realizadas para as amostras dopadas confirmaram a incorporação dos íons de terras raras à matriz do ZnO. Na Figura 24 (ZnO: 3% Dy), os picos característicos do disprósio aparecem claramente no espectro, acompanhados pelos mapeamentos que mostram sua distribuição homogênea sobre a superfície. O mesmo comportamento é observado na Figura 25 (ZnO: 3% Eu), em que os sinais de európio são identificados no espectro e reforçados pelos mapas elementares. Já na Figura 26 (ZnO: 3% Tm), os picos associados ao túlio também são evidenciados, juntamente com a sua distribuição uniforme no mapeamento químico. Esses resultados confirmam que os dopantes foram efetivamente inseridos nas amostras, validando a síntese dos materiais modificados.

Figura 24 – Análises de EDS do ZnO dopado com Dy.
 (a) micrografia, (b) espectro EDS e (c) mapeamentos elementares de Zn, O e Dy.



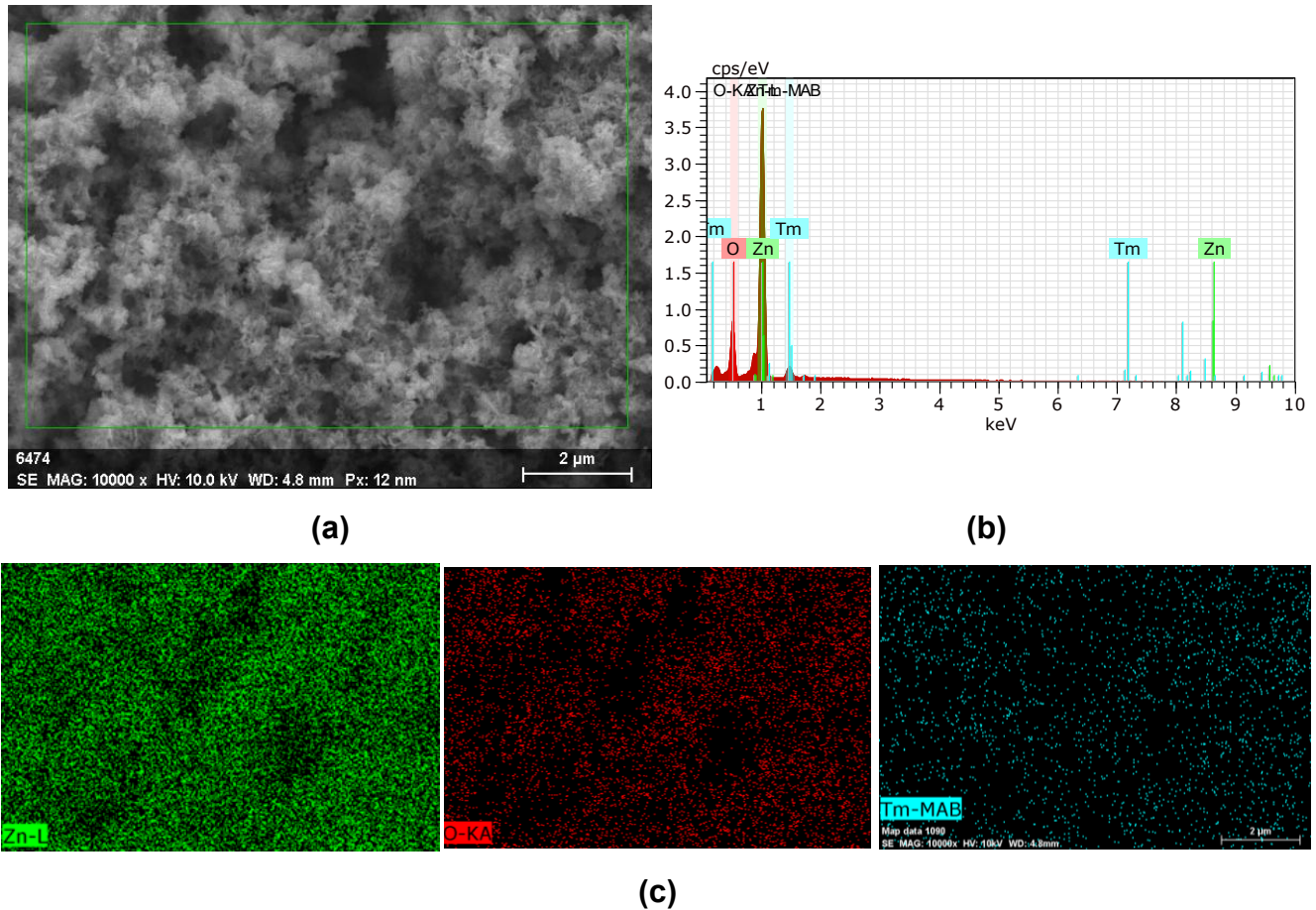
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Figura 25 – Análises de EDS do ZnO dopado com Eu.
 (a) micrografia, (b) espectro EDS e (c) mapeamentos elementares de Zn, O e Eu.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Figura 26 – Análises de EDS do ZnO dopado com Tm.
 (a) micrografia de MEV, (b) espectro EDS e (c) mapeamentos elementares de Zn, O e Tm.



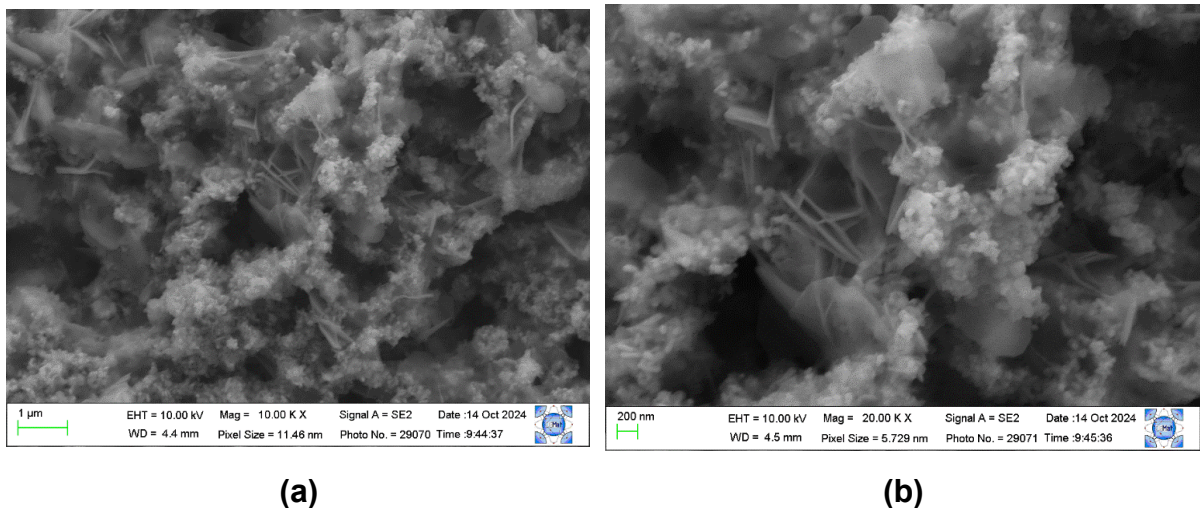
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

A micrografia na Figura 27, mostra uma superfície mais complexa e desordenada, formada por aglomerados finos misturados com estruturas alongadas e filamentosas. Esse padrão não aparece no ZnO puro nem nos materiais contendo apenas um dopante, indicando que a co-dopagem com Dy, Eu e Tm modifica de forma mais intensa o mecanismo de formação do material. A presença simultânea dos três íons parece favorecer uma nucleação mais acelerada e irregular, ao mesmo tempo em que limita o crescimento orientado das lamelas típicas observadas no ZnO não dopado.

A literatura mostra que íons de TR tendem a reduzir a cristalinidade do ZnO e alterar sua morfologia porque seus raios iônicos são maiores do que o do Zn^{2+} , gerando distorção da rede e instabilidade durante o crescimento dos cristalitos. Como consequência, formam-se partículas menores, superfícies mais rugosas e

estruturas menos organizadas, fenômenos já bem descritos em diferentes estudos. Além disso, a dopagem também altera o mecanismo de crescimento das partículas: o aspecto morfológico indica uma elevada taxa de nucleação, enquanto a taxa de crescimento não se desenvolve de forma tão efetiva, resultando em uma morfologia mais refinada que, inclusive, tende a favorecer o aumento da área superficial (SCHMIDT-MENDE; MACMANUS-DRISCOLL, 2007; VIJAYAPRASATH et al., 2015; SUDRAJAT; BABEL, 2016). Trabalhos mais recentes reforçam que, quando mais de um íon RE^{3+} é incorporado simultaneamente, essas alterações se tornam ainda mais evidentes: a morfologia fica mais heterogênea, a densidade de defeitos aumenta e o crescimento cristalino perde orientação (RANI et al., 2022; BORYSIEWICZ, 2019).

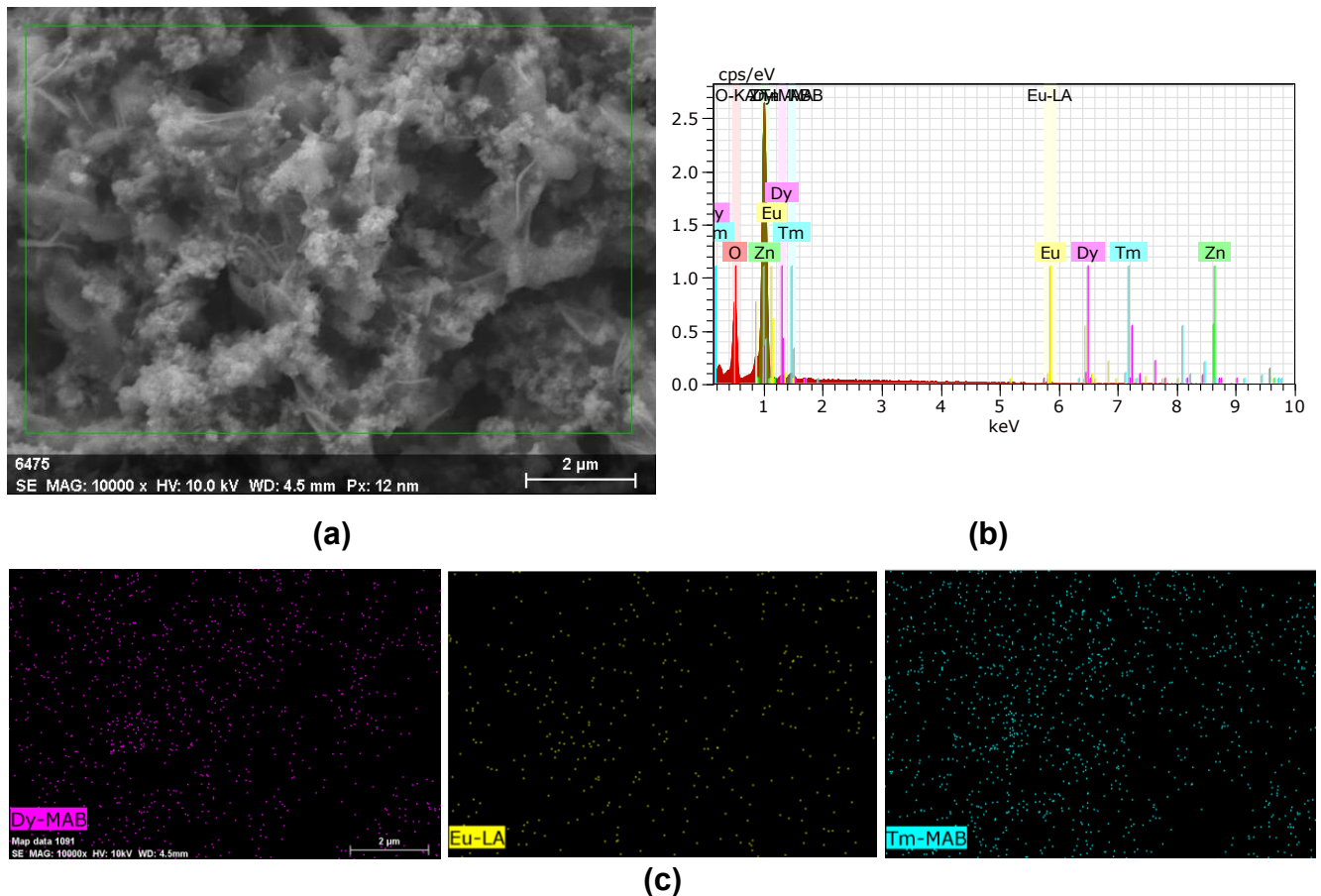
Figura 27 – Micrografias de MEV do ZnO dopado com Dy + Eu + Tm, obtidas em duas ampliações distintas.
(a) x 10.000 e (b) x 20.000.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

A Figura 28 apresenta os resultados de EDS obtidos para a amostra co-dopada com Dy, Eu e Tm, permitindo confirmar a incorporação simultânea dos três íons de terras raras na matriz de ZnO. O espectro EDS mostrado em (b) exibe picos bem definidos atribuídos a Zn, O e aos elementos Dy, Eu e Tm, evidenciando a presença efetiva de todos os dopantes na composição final do material. Os mapeamentos elementares apresentados em (c) mostram uma distribuição homogênea dos íons RE^{3+} ao longo da superfície, sem regiões de segregação visível, reforçando que a síntese resultou em uma co-dopagem uniforme.

Figura 28 – Análises de EDS do ZnO dopado com Dy+ Eu + Tm.
 (a) micrografia de MEV, (b) espectro EDS e (c) mapeamentos elementares de Zn, O e íons TR.



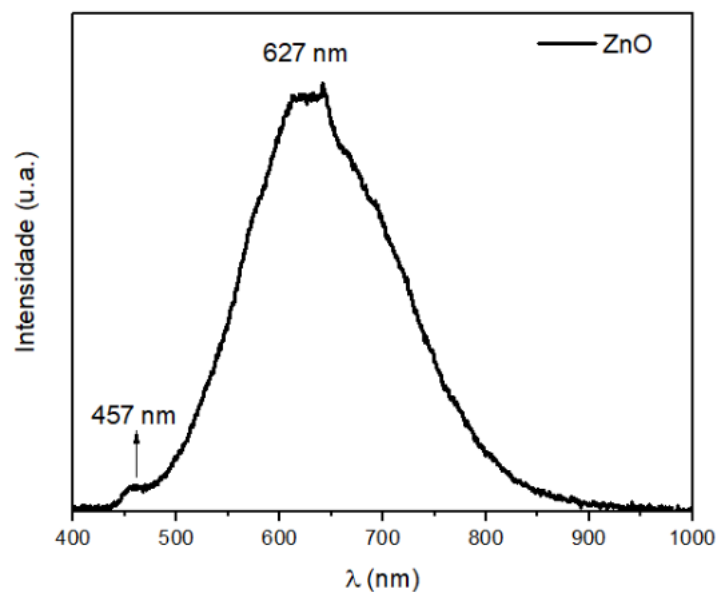
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

5.3 FOTOLUMINESCÊNCIA

A fotoluminescência é amplamente utilizada para investigar a estrutura eletrônica e os defeitos presentes em semicondutores, pois sua resposta óptica depende diretamente dos processos de excitação e recombinação dos portadores de carga (SCHMIDT-MENDE; MACMANUS-DRISCOLL, 2007). Quando o material é irradiado com luz de energia superior ao seu band gap, elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução. O retorno desses elétrons para estados de menor energia ocorre por diferentes caminhos, originando emissões características cuja intensidade e posição espectral refletem tanto transições banda-banda quanto recombinação via níveis defeituosos (BORYSIEWICZ, 2019; (SOUZA; DOS SANTOS, 2004).

Essa técnica é particularmente útil para materiais como ZnO, nos quais vacâncias, interstícios e o processo de dopagem modificam de forma significativa os níveis eletrônicos e, conseqüentemente, o perfil emissivo (GALDÁMEZ-MARTINEZ et al., 2020; VIJAYAPRASATH et al., 2015). A Figura 29 apresenta o espectro fotoluminescente obtido para o ZnO puro sintetizado, que servirá como referência para avaliar as alterações eletrônicas e emissivas introduzidas pelos dopantes de terras raras.

Figura 29 – Espectro de fotoluminescência do ZnO puro.



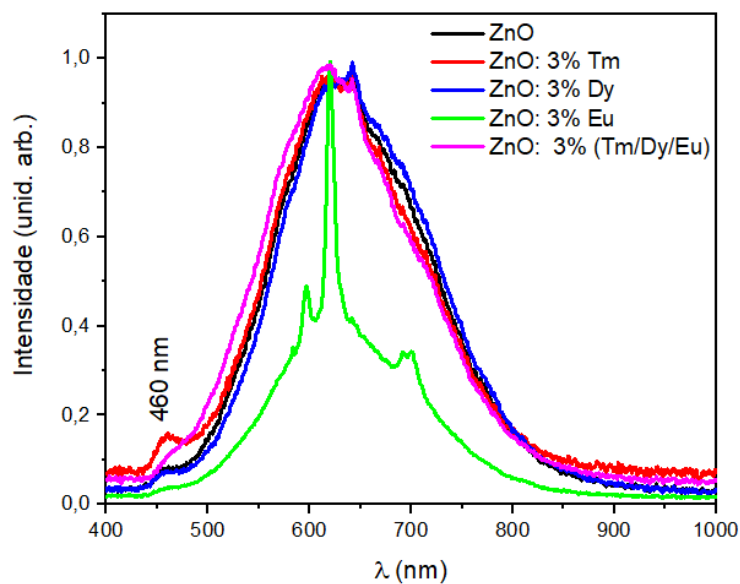
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

No espectro obtido, aparecem duas regiões principais: uma emissão azul fraca em torno de 457 nm e uma emissão larga e intensa centrada em aproximadamente 627 nm. Essas emissões são típicas de níveis profundos e estão relacionadas aos defeitos intrínsecos do ZnO (AHN et al., 2009; LI; CHENG; ZHANG, 2000). A literatura mostra que a região azul costuma estar associada a intersticiais de zinco (Zn_i), enquanto emissões no verde, amarelo e vermelho estão ligadas a vacâncias de oxigênio (Vo), intersticiais de oxigênio (O_i) e vacâncias de zinco (V_{Zn}) (que envolvem recombinações de menor energia) (AHN et al., 2009). O pico dominante em 627 nm indica que esses defeitos profundos estão muito presentes na amostra, o que é consistente com a maior quantidade de imperfeições estruturais e redução de cristalinidade observadas também nos resultados de DRX e

MEV. Já a emissão fraca em 457 nm confirma que diferentes tipos de defeitos coexistem no material, comportamento comum em ZnO policristalino.

A Figura 30 apresenta os espectros de fotoluminescência obtidos para o ZnO puro e para as amostras dopadas com Tm, Dy, Eu, permitindo comparar como cada íon de terra rara modifica a emissão óptica do óxido. Todos os materiais exibem uma banda larga de emissão no intervalo de aproximadamente 500 a 800 nm, típica do ZnO e atribuída a defeitos intrínsecos da rede, como vacâncias de oxigênio e intersticiais de zinco, responsáveis pelo caráter vermelho/alaranjado da fotoluminescência (PANDEY; KURCHANIA; HAQUE, 2015; DOMINGOS, 2022). A intensidade global dessa banda varia entre as amostras devido às modificações estruturais e aos diferentes níveis de defeitos induzidos pela dopagem.

Figura 30 – Espectros de emissão de fotoluminescência ZnO, ZnO: 3% Tm, ZnO: 3% Dy, ZnO: 3% Eu, ZnO: 3% (Tm/Dy/Eu).

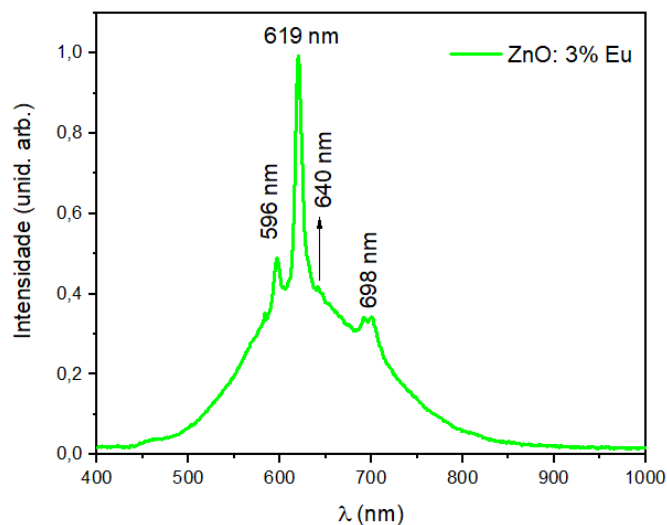


Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

O ZnO dopado com Eu apresenta um comportamento distinto das demais amostras (Figura 31). Diferente dos outros dopantes, essa amostra exibe emissões bem definidas atribuídas às transições intraconfiguracionais do Eu^{3+} , localizadas entre 590 e 690 nm, correspondentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (≈ 596 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (≈ 619 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (≈ 640 nm) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (≈ 698 nm), o maior pico de emissão em 619 nm está associado a uma transição de dipolo elétrico, que é conhecida por ser extremamente sensível à simetria do sítio cristalino onde o íon está inserido.

Portanto, esse comportamento indica que o Eu^{3+} está localizado em um ambiente local distorcido, podendo ocupar um sítio sem centro de inversão (MOREBODI et al., 2024). Essas linhas estreitas são características dos íons Eu^{3+} e não aparecem no ZnO puro nem nas demais amostras dopadas, tornando o Eu o único dopante que introduziu emissões típicas de terras raras no espectro e alterou de forma evidente o perfil óptico do ZnO.

Figura 31 – Transições eletrônicas do Eu^{3+} no ZnO: 3% Eu.



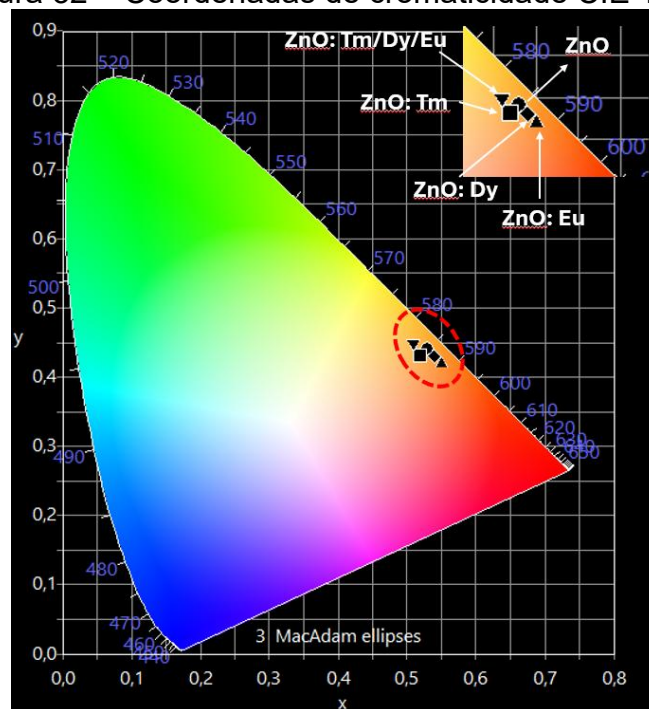
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Os espectros de fotoluminescência das amostras dopadas com Tm^{3+} , Dy^{3+} e com a mistura dos TR mostraram emissões semelhantes ao ZnO puro, sem linhas ópticas típicas dos íons dopantes. Esse comportamento pode ocorrer quando a excitação em 405 nm não ativa de forma eficiente as transições f-f, ou também quando a recombinação acontece principalmente em defeitos intrínsecos do ZnO, que tendem a dominar a emissão. Ainda assim, os resultados de DRX e EDS confirmam que a dopagem foi realizada corretamente, evidenciando a presença dos íons de terras raras na matriz, mesmo que suas emissões específicas não tenham se destacado na fotoluminescência.

A Figura 32 apresenta as coordenadas de cromaticidade CIE 1931. Segundo o artigo publicado por Lovisa et al. (2016), as coordenadas de cromaticidade são obtidas pela integração dos valores tricólores X, Y e Z do espectro de emissão e posteriormente normalizadas para o cálculo de x e y, conforme o método padrão da CIE (LOVISA et al., 2016). Todos os materiais analisados se situam na região

correspondente à emissão alaranjada, com pequenas variações nos pontos (x, y) em função do dopante incorporado ao ZnO. As amostras dopadas com Tm^{3+} , Dy^{3+} e com a combinação das TRs mantêm-se muito próximas ao ponto referente ao ZnO puro, indicando que a dopagem não deslocou significativamente o tom dominante da emissão. Já o ZnO dopado com Eu^{3+} aparece ligeiramente deslocado para a região mais avermelhada do diagrama, refletindo as emissões intraconfiguracionais características do Eu^{3+} observadas nos espectros de PL.

Figura 32 – Coordenadas de cromaticidade CIE 1931.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Com base na Tabela 07, esse comportamento cromático se confirma numericamente pelas coordenadas de cromaticidade e pelos valores de Temperatura Correlata da Cor (TCC) e de Índice de Reprodutividade da Cor (IRC), calculados e plotados com o auxílio do software Color Calculator, que converte o espectro de emissão nas grandezas cromáticas correspondentes. A TCC indica o tom global percebido na emissão luminosa, expressa em Kelvin, permitindo identificar se a luz tende ao branco quente, neutro ou frio. Já o IRC representa a capacidade do material em reproduzir fielmente as cores de objetos iluminados pela sua emissão, sendo expresso em porcentagem.

Os valores de cromaticidade, TCC e IRC indicam que esses materiais são promissores para aplicação como fósforos em dispositivos de iluminação sólida, especialmente em LEDs com emissão seletiva e controle espectral, além de marcadores luminescentes estáveis. Trabalhos prévios mostram que ZnO dopado com terras raras apresenta desempenho adequado para conversão de cor e sinalização óptica, devido às emissões características dos íons 4f (DJURISIC; NG; CHEN, 2010; MATHEW et al., 2022).

Tabela 7 – Dados fotométricos a partir dos resultados de PL de emissão do ZnO e ZnO dopado.

Amostra	(x,y)	TCC* (K)	IRC** (%)	Cor
ZnO	0,53 ; 0,44	2128	82	Laranja
ZnO: 3% Tm	0,52 ; 0,43	2150	80	Laranja
ZnO: 3% Dy	0,54 ; 0,43	2000	82	Laranja
ZnO: 3% Eu	0,55 ; 0,42	1884	84	Laranja
ZnO: 3% (Tm/Dy/Eu)	0,51 ; 0,45	2374	81	Laranja

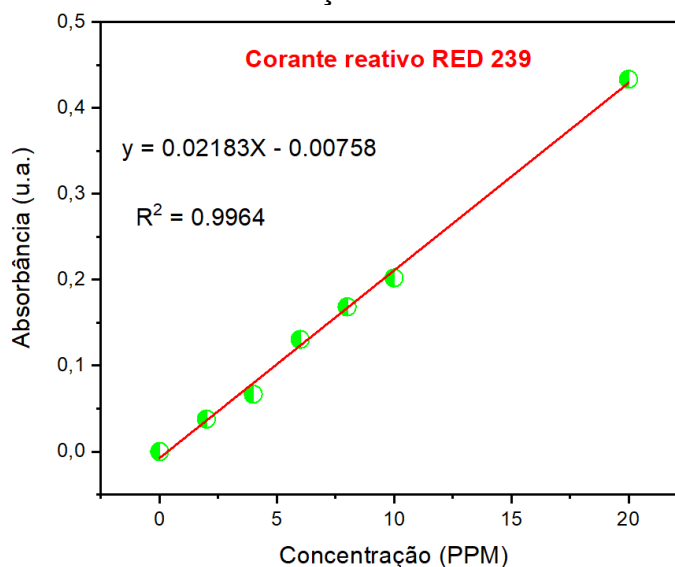
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

5.4 FOTOCATÁLISE

A fotocatálise foi avaliada com o objetivo de determinar a eficiência do ZnO puro e dopado com íons de TR na degradação do corante orgânico Red 239, um corante aniônico, permitindo comparar o desempenho catalítico entre as diferentes

composições. Antes dos ensaios catalíticos, foi construída a curva de calibração do corante reativo Red 239 no UV-Vis, apresentada na Figura 33, a qual estabelece a relação entre absorvância e concentração do corante. A equação obtida pelo ajuste linear, representada por $y = 0,02183x - 0,00758$, permite converter diretamente as absorvâncias registradas durante a cinética em valores de concentração. O elevado coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9964$) confirma a linearidade do sistema, garantindo que pequenas variações na absorvância correspondam a mudanças reais e confiáveis na concentração do corante. A concentração de 10 PPM foi selecionada para os ensaios por fornecer uma faixa adequada de detecção, permitindo acompanhar a degradação ao longo do tempo sem saturar o detector e, ao mesmo tempo, evidenciar de forma clara as diferenças de desempenho entre os fotocatalisadores testados.

Figura 33 – Curva de calibração do corante reativo Red 239.



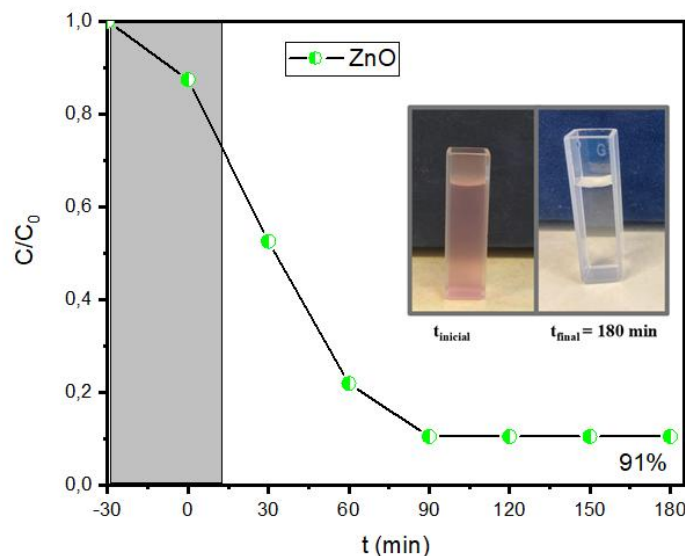
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

A Figura 34 apresenta o comportamento fotocatalítico do ZnO puro na degradação do corante reativo Red 239 sob irradiação UV. O ensaio foi conduzido utilizando exclusivamente o ZnO, sem a presença de íons de TR, permitindo avaliar o desempenho intrínseco do óxido como catalisador de referência. As imagens inseridas ao lado do gráfico ilustram visualmente o processo de degradação: no início do experimento, a solução apresentava coloração rosada característica do corante; após 180 minutos de irradiação, observa-se uma solução praticamente incolor, indicando a remoção significativa das espécies cromóforas. O gráfico de

C/C_0 em função do tempo mostra uma queda progressiva da concentração relativa do corante, atingindo cerca de 91% de degradação ao final das 3 horas de exposição.

O ZnO apresenta bom desempenho fotocatalítico porque, ao ser iluminado, forma elétrons e buracos que iniciam as reações responsáveis pela degradação do corante. Os elétrons migram para a superfície e reagem com o oxigênio adsorvido, formando espécies superóxido ($\bullet O_2^-$) e, posteriormente, radicais hidroxila ($\bullet OH$), que são altamente oxidantes. Os buracos também participam do processo ao oxidar água ou íons OH^- , gerando mais $\bullet OH$. Como o ZnO apresenta baixa taxa de recombinação entre elétrons e buracos, essas cargas permanecem disponíveis por tempo suficiente para promover a formação dessas espécies reativas, que atacam e quebram as moléculas do poluente. Esse conjunto de processos explica a elevada eficiência observada na degradação (WILSON, 2024).

Figura 34 – Degradação fotocatalítica do corante Red 239 por ZnO puro.



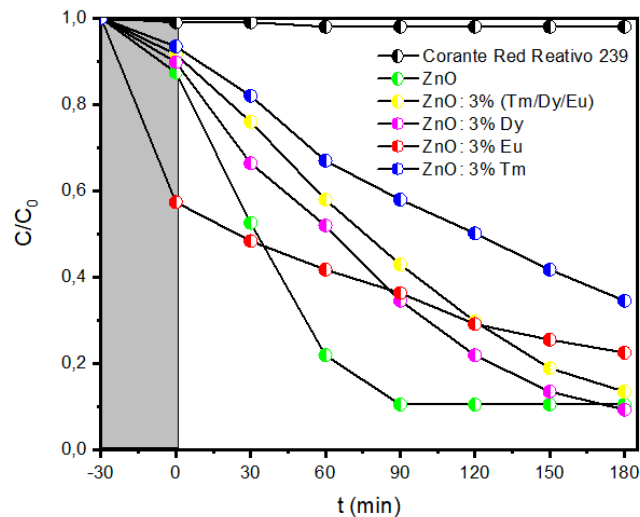
Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

A Figura 35 reúne em um único gráfico, as curvas de fotodegradação do corante para todas as amostras, permitindo comparar diretamente o desempenho do ZnO puro e das amostras dopadas com TR.

Os resultados são apresentados por meio de um gráfico de C/C_0 em função do tempo, onde C representa a concentração do corante no instante t e C_0 a concentração inicial. Essa razão expressa a fração ainda presente na solução e

permite acompanhar a cinética de degradação ao longo dos 180 minutos de irradiação. As curvas mostram que o ZnO puro e o ZnO: Dy atingiram o mesmo desempenho final, com aproximadamente 91% de degradação ao final do ensaio. O sistema co-dopado apresentou remoção em torno de 85%, enquanto a amostra contendo európio alcançou cerca de 78%. O ZnO: Tm exibiu a menor eficiência global, perto de 62% de degradação, evidenciando menor capacidade de reduzir C/C_0 ao longo do processo.

Figura 35 – Fotodegradação do corante Red 239 em comparação as amostras de ZnO pura e dopadas.



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Entre as amostras avaliadas, o ZnO: Eu se destaca logo no tempo zero, apresentando uma queda inicial mais acentuada de C/C_0 . Esse comportamento sugere que a presença do Eu^{3+} introduz níveis energéticos intermediários capazes de reduzir a recombinação imediata dos pares elétron–buraco, favorecendo tanto uma adsorção inicial mais eficiente quanto uma maior disponibilidade de cargas ativas para reação. Nas micrografias de MEV dessa amostra, observa-se uma superfície mais fragmentada e composta por partículas finas e bem dispersas, o que resulta em maior área superficial disponível para contato com o corante. Essa morfologia favorece a adsorção imediata e, somada à presença do Eu^{3+} , que introduz níveis energéticos capazes de retardar a recombinação instantânea dos pares elétron–buraco, contribui para uma disponibilidade inicial maior de cargas ativas.

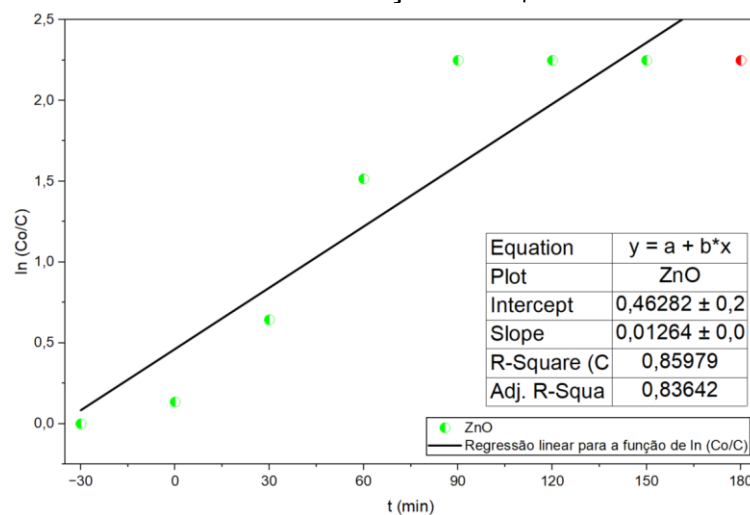
A regressão linear foi aplicada ao gráfico de $\ln(C_0/C)$ em função do tempo para determinar a inclinação da reta (Figura 36), que corresponde ao valor da constante de velocidade (k_{ap}). O valor de k_{ap} representa um parâmetro quantitativo de desempenho fotocatalítico, pois expressa a rapidez com que o corante é degradado pelo catalisador, oferecendo uma comparação mais precisa e objetiva do que a observação isolada das curvas C/C_0 ao longo do tempo. Os valores obtidos para a constante estão apresentados na Tabela 08.

A cinética de degradação seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem, conforme descrito pela Equação 03, em que K representa a constante da taxa de reação desse modelo (Castro et al., 2024).

$$\ln \frac{C}{C_0} = K * t \quad (3)$$

Nessa relação, C corresponde à concentração do poluente no tempo analisado (mg/L), C_0 representa a concentração inicial antes da irradiação (mg/L) e t indica o tempo de reação (min).

Figura 36 – Exemplificação de Gráfico de $\ln(C_0/C)$ do ZnO em função do tempo para determinação de k_{ap} .



Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

Tabela 8 – Constantes de velocidade de degradação para os testes fotocatalíticos.

Amostras	Constante de Velocidade, k_{ap} [min^{-1}]
ZnO	0,01264
ZnO: 3% Tm	0,00546
ZnO: 3% Dy	0,01181
ZnO: 3% Eu	0,00640
ZnO: 3% (Tm/Dy/Eu)	0,00991

Fonte: Elaborado pelo Autor, 2025.

A análise cinética confirma que a eficiência fotocatalítica das amostras está diretamente relacionada à velocidade de degradação observada. O ZnO puro apresentou a maior constante de velocidade, indicando maior geração e melhor aproveitamento das cargas fotogeradas para formação das espécies oxidativas ativas ($\bullet\text{O}_2^-$ e $\bullet\text{OH}$). A amostra dopada com Dy^{3+} exibiu desempenho semelhante, sugerindo que este íon não introduziu níveis recombinantes relevantes. Em contraste, as dopagens com Eu^{3+} e Tm^{3+} resultaram em menores valores de k_{ap} , consistentes com uma maior recombinação elétron–buraco e, portanto, menor disponibilidade de espécies reativas para o ataque ao corante. A amostra contendo a mistura Tm/Dy/Eu apresentou comportamento intermediário, indicando que a combinação dos íons não superou o desempenho do ZnO puro. Esses resultados estão de acordo com as curvas de C/C_0 e demonstram que a dopagem modifica de maneira direta a separação de cargas e, conseqüentemente, o processo fotocatalítico.

6 CONCLUSÃO

A síntese do ZnO puro e das amostras dopadas com 3% de Tm^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} e Tm/Dy/Eu foi obtida com sucesso pelo método de co-precipitação, atendendo ao objetivo central do trabalho. A rota utilizada mostrou simplicidade, baixo custo e boa eficiência para formar a fase ZnO e incorporar os íons de TR sem prejuízo estrutural. Assim, permitiu avaliar como a presença de TR influencia as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotocatalíticas do material.

Os resultados de DRX confirmam que as amostras mantiveram a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. No entanto, a dopagem promoveu redução sistemática no tamanho de cristalito, aumento da microdeformação e alargamento da largura à meia-altura (β), sendo efeitos consistentes com a inserção de íons, causando distorções locais e interrompendo o crescimento regular dos domínios cristalinos.

As análises morfológicas por MEV reforçaram esses resultados. A amostra de ZnO puro apresentou lamelas bem definidas e partículas maiores, enquanto as amostras dopadas exibiram superfícies mais fragmentadas, refinadas e com partículas menores. Entre os dopantes, o Tm^{3+} produziu uma morfologia mais homogênea, enquanto Eu^{3+} e Dy^{3+} favoreceram a formação de aglomerados menores, indicando que a dopagem alterou não apenas o tamanho dos cristais, mas também o mecanismo de nucleação e crescimento das partículas. Os resultados de EDS demonstrando que o processo de incorporação ocorreu de forma eficaz, sem contaminações adicionais.

A fotoluminescência revelou emissões típicas de ZnO com forte contribuição da região de níveis profundos, associadas a defeitos intrínsecos como vacâncias de oxigênio, intersticiais de oxigênio e vacâncias de zinco. A excitação em 405 nm não favoreceu transições eletrônicas características dos íons Tm^{3+} , Dy^{3+} e da co-dopagem, fazendo com que a emissão fosse dominada pelos defeitos naturais do ZnO. Os resultados de coordenadas de cromaticidade CIE mostraram pequenas variações no tom de emissão, concentrando-se na região entre o laranja e o vermelho, coerente com a emissão de níveis profundos.

A avaliação fotocatalítica demonstrou que o ZnO puro apresentou o melhor desempenho na degradação do corante Reactive Red 239, atingindo maior redução de C/C_0 em menor tempo e exibindo a maior constante de velocidade cinética. Esse resultado está relacionado à menor taxa de recombinação entre elétrons e lacunas

fotogeradas e à maior cristalinidade. Entre as amostras dopadas, o ZnO: 3% Dy apresentou desempenho mais próximo ao ZnO puro, com $k_{ap} = 0,01181 \text{ min}^{-1}$, sugerindo que, nessas condições de síntese, o Dy^{3+} não promoveu recombinação excessiva e manteve razoável eficiência fotocatalítica. A amostra contendo ZnO: 3% (Tm/Dy/Eu) apresentou desempenho intermediário ($k_{ap} = 0,00991 \text{ min}^{-1}$), sem superar o material puro.

De modo geral, as caracterizações mostraram que a dopagem com íons de terras raras altera a estrutura e a morfologia do ZnO, aumenta a densidade de defeitos e modifica o perfil de emissões ópticas. O impacto fotocatalítico não segue tendência linear, já que maior desordem não elevou a eficiência e o ZnO puro manteve o melhor desempenho. Entre os dopantes, Dy^{3+} apresentou o resultado mais equilibrado, enquanto Tm^{3+} e Eu^{3+} reduziram a taxa de degradação. Os comportamentos ópticos observados indicam potencial para aplicações em fotoluminescência e fotocatalise, embora novos testes sob diferentes condições sejam necessários para validação e garantia das propriedades apresentadas.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar novas medidas de fotoluminescência das amostras em estado sólido em outras condições de excitação;
- Realizar ensaios com agentes sequestradores durante os testes fotocatalíticos para identificar o mecanismo de degradação do corante;
- Investigar o desempenho do fotocatalisador mais eficiente por meio de novos ensaios fotocatalíticos, incluindo ciclos de reuso e variações de pH;
- Avaliar a eficiência do fotocatalisador em condições operacionais distintas, como diferentes concentrações de catalisador e de corante, bem como na degradação de outros poluentes orgânicos.

REFERÊNCIAS

ALMESSIERE, M.A. et al. **Effect of dysprosium substitution on magnetic and structural properties of NiFe₂O₄ nanoparticles.** Journal Of Rare Earths, Dammam, v. 37, n. 8, p. 871-878, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jre.2018.10.009>.

BACCARO, Alexandre; GUTZ, Ivano. **FOTOELETRICIDADE EM SEMICONDUTORES: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala.** Química Nova, São Paulo, v. 41, n. 3, p. 326-339, dez. 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

BARSOUM, Michel W. **Fundamentals of Ceramics.** Bristol: Institute Of Physics Publishing, 2003. 622 p.

BORYSIEWICZ, Michał A. **ZnO as a Functional Material: a review.** Crystals, Warsaw, v. 9, n. 10, p. 505-534, 28 set. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/cryst9100505>.

BRIZ, Albert et al. **Europio: naturaleza, luminiscencia y aplicaciones.** In: BRIZ, Albert; LAFUENTE, Merce de; BAUTISTA, Lorenzo; AUBOUY, Laurent; PAZ, Antoni; GARCÍA, Olga; DELAVARGA, Meritxell; TZVETKOVA, Milena; PARR, Joan. Investigación Química. [S.l]: Real Sociedad Española de Química, 2006. Cap. 4. p. 40-45.

CALLISTER JUNIOR, William D; RETHWISCH, David G.. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução.** 9. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2016. 910 p. Tradução de: Sergio Murilo Stamile Soares.

CASTRO, M. A. M. et al. **Solar-enhanced photodegradation of dye and drug mixture and evaluation of phytotoxicity on seed germination and growth by an eggshell HAp/Nb₂O₅ heterostructure.** Ceramics International, v. 50, n. 11, p. 19124–19136, 1 jun. 2024.

CHELOUCHE, Azeddine et al. **Synthesis and characterizations of new morphological ZnO and Ce-doped ZnO powders by sol-gel process.** Optik, [S.I.], v. 125, n. 19, p. 5626-5629, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2014.06.072>.

DARSHAN, G.P. et al. **Blue light emitting ceramic nano-pigments of Tm³⁺ doped YAlO₃: applications in latent finger print, anti-counterfeiting and porcelain stoneware.** Dyes And Pigments, Bangalore, v. 131, n. 8, p. 268-281, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.02.015>.

DJURISIC, A.B.; NG, A.M.C.; CHEN, X.y.. **ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications.** Progress In Quantum Electronics, Hong Kong, v. 34, n. 4, p. 191-259, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pquantelec.2010.04.001>.

DUTTA, Sreetama et al. **Role of defects in tailoring structural, electrical and optical properties of ZnO.** Progress In Materials Science, Calcutá, v. 54, n. 1, p. 89-136, jan. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.07.002>.

GALDÁMEZ-MARTINEZ, Andres et al. **Photoluminescence of ZnO Nanowires: a review.** Nanomaterials, Cidade do México, v. 10, n. 5, p. 857-880, 29 abr. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/nano10050857>.

GHOSH, Saptarshi; MAJUMDER, Deblina; SEN, Amarnath; ROY, Somenath. **Facile sonochemical synthesis of zinc oxide nanoflakes at room temperature.** Materials Letters, Calcutá, v. 130, n. 2, p. 215-217, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.112>.

GIOVANAZZI, Lucas Ciucio et al. **Photocatalytic Degradation Using TiO₂ P25: a comparative study for different textile dyes.** Brazilian Journal Of Animal And Environmental Research, Blumenau, v. 7, n. 1, p. 125-144, 31 jan. 2024. South Florida Publishing LLC. <http://dx.doi.org/10.34188/bjaerv7n1-011>.

GONÇALVES, Ítalo Macêdo. **SÍNTESE COLOIDAL, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, ÓPTICA E MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO.** 2023. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2023.

IBHADON, Alex; FITZPATRICK, Paul. **Heterogeneous Photocatalysis: recent advances and applications.** Catalysts, Hull, v. 3, n. 1, p. 189-218, 1 mar. 2013. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal3010189>.

KAVITA, Rajendra et al. **Photoluminescent properties of SPAN-80 coated intrinsic and extrinsic ZnO nanostructures.** Physica e, Seoul, v. 79, n. 9, p. 188-197, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2015.12.024>.

KHAN, Ibrahim; SAEED, Khalid; KHAN, Idrees. **Nanoparticles: properties, applications and toxicities.** Arabian Journal Of Chemistry, Dhahran, v. 12, n. 7, p. 908-931, nov. 2019. Scientific Scholar. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.

KHUILI, M. et al. **First-principles calculations of rare earth (RE=Tm, Yb, Ce) doped ZnO: structural, optoelectronic, magnetic, and electrical properties.** Vacuum, [S.I.], v. 181, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109603>.

KUMAR, Sumit et al. **Photoluminescence Investigations and Band Gap Engineering in Environment Friendly ZnO Nanorods: enhanced water treatment application and defect model.** Acs Omega, [S.L.], v. 8, n. 30, p. 27732-27742, 21 jul. 2023. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.3c03860>.

KUNTI, Arup K.; BANERJEE, Dhritiman. **Lanthanide-doped phosphor: an overview.** Phosphor Handbook, Palaiseau, p. 47-72, 2023. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-323-90539-8.00006-1>.

LAURETO, Edson et al. **A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores.**

Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 26, n. 1, p. 23, 15 jul. 2005. Universidade Estadual de Londrina. <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0375.2005v26n1p23>.

LIU, Yunyun et al. **Blue emission and color-tunable behavior in Tm³⁺ singly- and Dy³⁺/Tm³⁺ co-doped CaLaGa₃O₇ phosphors.** Ceramics International, Zaozhuang, v. 50, n. 12, p. 21304-21310, jun. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.03.240>.

LOVISA, L.X. et al. **White photoluminescence emission from ZrO₂ co-doped with Eu³⁺, Tb³⁺ and Tm³⁺.** Journal Of Alloys And Compounds, Natal, v. 674, p. 245-251, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.037>.

LV, Jinpeng; LI, Chundong; CHAI, Ziyi. **Defect luminescence and its mediated physical properties in ZnO.** Journal Of Luminescence, Nanquim, v. 208, p. 225-237, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.050>.

MARANA, Naiara Letícia; SAMBRANO, Julio Ricardo; SOUZA, Aguinaldo Robinson de. **Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO.** Química Nova, Bauru, v. 33, n. 4, p. 810-815, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000400009>.

MARTINS, Tereza S.; ISOLANI, Paulo Celso. **Terras raras: aplicações industriais e biológicas.** Química Nova, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 111-117, fev. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000100020>.

MATHEW, Juby Alphonsa et al. **Photoluminescence of Europium in ZnO and ZnMgO thin films grown by Molecular Beam Epitaxy.** Journal Of Luminescence, Varsóvia, v. 251, p. 119167, nov. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119167>.

MOREBODI, K.B. et al. **The effects of Eu³⁺ concentration on the photoluminescence of Na₄Ca (PO₃)₆ phosphors prepared by a solid-state reaction method.** Chemical Physics Impact, Bloemfontein, v. 9, n. 9, p. 100718, dez. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chphi.2024.100718>.

OLIVEIRA, Glaura Carøena Azevedo de. **Propriedades eletrônicas de estruturais de impurezas de terras raras em GaN e ZnO: um estudo da correção do potencial u de hubbard na teoria do funcional da densidade.** 2012. 197 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

PANDEY, Prashant Kumar et al. **Luminescence properties and energy transfer studies in thermally stable Bi₂O₃: sm³⁺, eu³⁺ phosphor.** Journal Of Alloys And Compounds, Varanasi, v. 952, p. 169911-169921, ago. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169911>.

PIMENTA, Andreia Sales de Sousa. **APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOLAR COMO TÉCNICA DE TRATAMENTO DE EFLUENTE INDUSTRIAL TÊXTIL.** 2021. 49 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Energias Renováveis, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Maracanaú, 2021.

PRATOMO, Uji et al. **Doping of rare earth element: the effects in elevated physical and optical properties of zno.** Talanta Open, Bandung, v. 11, n. 8, p. 100411-100423, ago. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talo.2025.100411>.

RANI, Maria et al. **CuO-decorated ZnO nanosheets with enhanced dielectric characteristics and visible light-driven photocatalytic activity towards organic pollutants.** Journal Of Nanoparticle Research, Pexauar, v. 24, n. 10, p. 190-209, 16 set. 2022. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-022-05559-4>.

ROCIO, Marco Aurélio Ramalho et al. **Terras-raras: situação atual e perspectivas.** Bndes Biblioteca Digital, Rio de Janeiro, p. 369-420, mar. 2012.

ROGERS, D.J. et al. **ZnO Based Transparent Electronics**. Reference Module In Materials Science And Materials Engineering, Châteaufort, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.10255-3>.

SILVA, Shirley Santana; MAGALHÃES, Fabiano; SANSIVIERO, Maria Terezinha C.. **Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂: testes fotocatalíticos**. Química Nova, Belo Horizonte, v. 33, n. 1, p. 85-89, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422010000100016>.

SIRELKHATIM, Amna et al. **Review on Zinc Oxide Nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism**. Nano-Micro Letters, Penang, v. 7, n. 3, p. 219-242, 19 abr. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>.

SMITH, William; HASHEMI, Javad. **Foundations of Materials Science and Engineering**. 6. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2019. 1105 p.

SOUSA FILHO, Paulo; GALAÇO, Ayla; SERRA, Osvaldo. **Terras Raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no brasil e aplicações**. Química Nova, Campinas, p. 1208-1224, 2019. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170438>.

SOUSA FILHO, Paulo C. de; SERRA, Osvaldo A.. **RARE EARTHS IN BRAZIL: historical aspects, production, and perspectives**. Química Nova, Ribeirão Preto, v. 37, n. 4, p. 753-760, jan. 2014. GN1 Sistemas e Publicacoes Ltd.. <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140121>.

SOUZA, A. G.; DOS SANTOS, I. M. G. **Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural (Photoluminescence in disordered materials)**. Cerâmica, v. 50, p. 138-144, 2004.

SUDRAJAT, Hanggara; BABEL, Sandhya. **Comparison and mechanism of photocatalytic activities of N-ZnO and N-ZrO₂ for the degradation of rhodamine**

6G. Environmental Science And Pollution Research, Berlim, v. 23, n. 10, p. 10177-10188, 13 fev. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-6191-6>.

VALEUR, Bernard; BERBERAN-SANTOS, Mário Nuno. **Molecular Fluorescence: principles and applications.** Willey-Vch, Paris, 25 abr. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527650002>.

VIJAYAPRASATH, G. et al. **Structural, optical and antibacterial activity studies of neodymium doped ZnO nanoparticles.** Journal Of Materials Science: Materials in Electronics, New York, v. 26, n. 10, p. 7564-7576, 30 jun. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-015-3393-5>.

WILSON, Rebecca Roberta Ysraelle Oliveira Verde. **Optimização da Degradação Fotocatalítica do Levofloxacino através da Heteroestrutura de Bi₂WO₆/CuO.** 2024. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2024.

YANG, Huaitao; YANG, Beibei; CHEN, Wei; YANG, Junjiao. **Preparation and Photocatalytic Activities of TiO₂-Based Composite Catalysts.** Catalysts, Beijing, v. 12, n. 10, p. 1263-1302, 17 out. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/catal12101263>.

ZHANG, Zheng-Yong; XIONG, Huan-Ming. **Photoluminescent ZnO Nanoparticles and Their Biological Applications.** Materials, Shanghai, v. 8, n. 6, p. 3101-3127, 29 maio 2015. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma8063101>.

ZHAO, Xiaohua; LI, Meng; LOU, Xiangdong. **Sol-gel assisted hydrothermal synthesis of ZnO microstructures: morphology control and photocatalytic activity.** Advanced Powder Technology, [S.L.], v. 25, n. 1, p. 372-378, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2013.06.004>.