

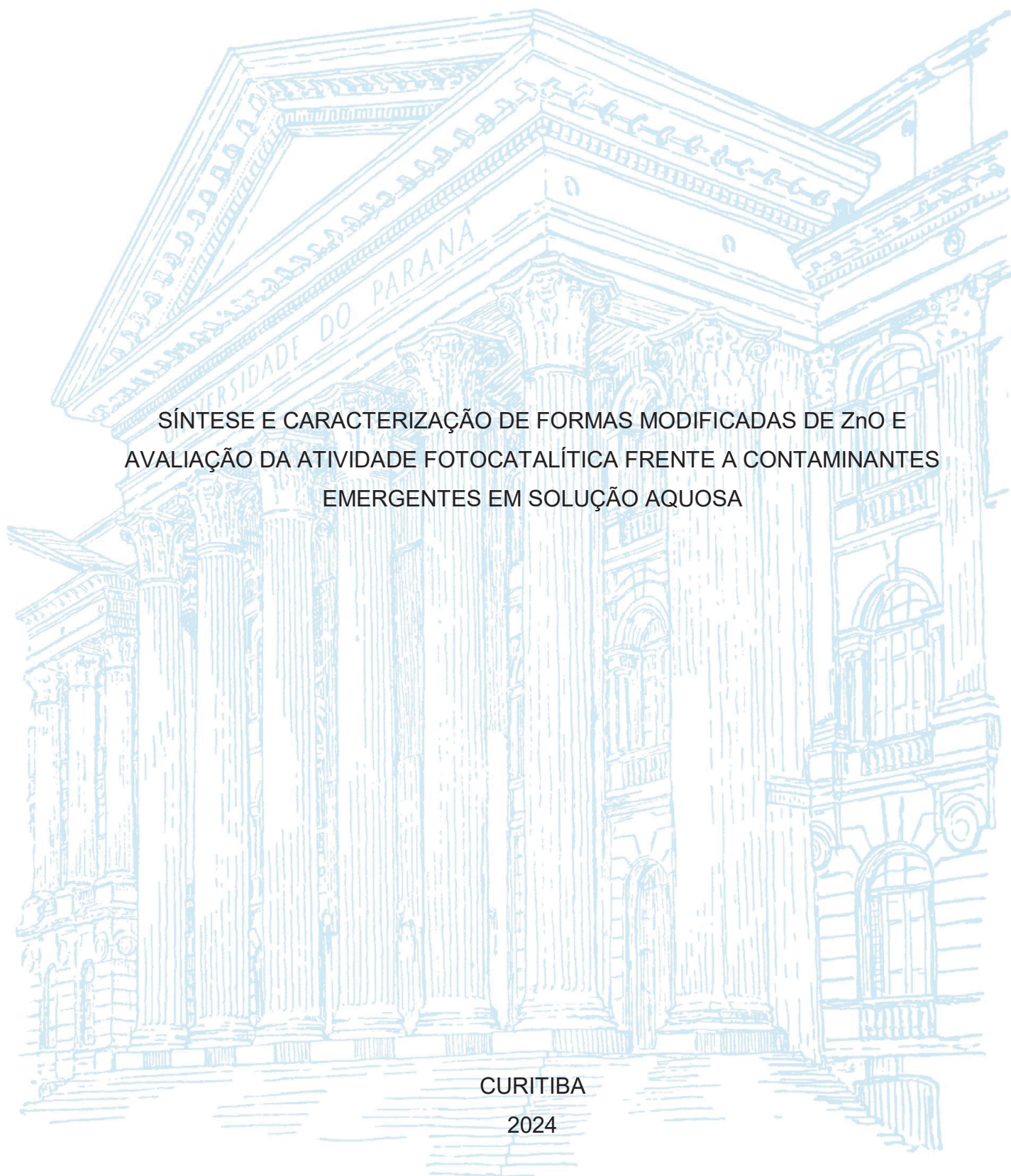
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUIGY GUSTAVO TSCHÖKE

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FORMAS MODIFICADAS DE ZnO E
AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA FRENTE A CONTAMINANTES
EMERGENTES EM SOLUÇÃO AQUOSA

CURITIBA

2024



LUIGY GUSTAVO TSCHÖKE

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FORMAS MODIFICADAS DE ZnO E
AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA FRENTE A CONTAMINANTES
EMERGENTES EM SOLUÇÃO AQUOSA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora

Coorientador: Dr. João Frederico Haas Leandro Monteiro

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Tschöke, Luigi Gustavo

Síntese e caracterização de formas modificadas de ZnO e avaliação da atividade fotocatalítica frente a contaminantes emergentes em solução aquosa / Luigi Gustavo Tschöke. – Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Patricio Guillermo Peralta Zamora

Coorientador: João Frederico Haas Leandro Monteiro

1. Pesticidas. 2. Fotocatálise Heterogênea. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Zamora, Patricio Guillermo Peralta. IV. Monteiro, João Frederico Haas Leandro. V. Título.

Bibliotecário: Leticia Priscila Azevedo de Sousa CRB-9/2029



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **LUIGY GUSTAVO TSCHÖKE** intitulada: **Síntese e caracterização de formas modificadas de ZnO e avaliação da atividade fotocatalítica frente a contaminantes emergentes em solução aquosa**, sob orientação do Prof. Dr. PATRICIO GUILHERMO PERALTA ZAMORA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 29 de Julho de 2024.

Assinatura Eletrônica

31/07/2024 13:39:00.0

PATRICIO GUILHERMO PERALTA ZAMORA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

01/08/2024 15:44:27.0

RAMIRO GONCALVES ETCHEPARE

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

01/08/2024 13:13:46.0

ALDO JOSÉ GORGATTI ZARBIN

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

A conclusão desta dissertação marca um importante capítulo da minha vida acadêmica, e para isso, sou imensamente grato a todas as pessoas e instituições que contribuíram para a realização deste trabalho.

Primeiramente, agradeço ao meu professor orientador, Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora, por sua orientação, incentivo, confiança, paciência e apoio ao longo de toda a pesquisa. A forma descontraída de sua orientação ajuda muito no processo, e sua expertise e dedicação foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço também ao meu coorientador, Prof. Dr. João Frederico Haas Leandro Monteiro, por suas valiosas contribuições que enriqueceram significativamente esta dissertação. Sua disponibilidade e conhecimentos foram essenciais para a conclusão deste estudo.

Ao Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin, que participou do trabalho na correção do relatório, e nas bancas de qualificação e de defesa de dissertação, à Profa. Dra. Glaucia Pantano, pela participação em minha banca de qualificação, e ao Prof. Dr. Ramiro Gonçalves Etchepare, pela participação na banca de defesa da dissertação, agradeço ao tempo dedicado e às contribuições ao trabalho.

Sou profundamente grato à Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), por minha formação durante a graduação e, em especial, à Universidade Federal do Paraná (UFPR) por proporcionar o ambiente acadêmico necessário para a realização desta pesquisa e pelo suporte institucional durante toda a minha jornada acadêmica.

Agradeço ao prof. Dr. Fabiano Yokaichiya e ao Laboratório Multiusuários de Difração e Espalhamento de Raios X pelo uso do equipamento de Difração de Raios X, adquirido através dos projetos FINEP CT-INFRA 793/2004 e 3080/2011. Também agradeço ao prof. Dr. Evaldo Ribeiro e ao o Laboratório de Propriedades Ópticas, Eletrônicas e Fotônicas, pelo apoio e orientação na realização dos experimentos de espectroscopia de fotoluminescência.

Agradeço ao Complexo de Laboratórios Multiusuário (C-LABMU) da UEPG pelas análises de Espectroscopia Raman e FEG-EDS. À Central Analítica Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal Rural do Rio de

Janeiro (CAM – UFRRJ) pelas análises de UV-Vis DRS e FTIR. E à Central Analítica da UFPR, pelas análises de BET.

Aos colegas e amigos do Tecnotrater, GAAQ, GQA, Crome e DataLab, agradeço pelo companheirismo, ajuda e descontração no dia a dia. A troca de conhecimentos e experiências com vocês foi essencial para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Jair Denis Tschöke e Marcelina Mayer Tschöke, e ao meu irmão, Matheus Denis Tschöke, minha eterna gratidão pelo amor, apoio incondicional e por acreditarem em mim em todos os momentos.

Sou profundamente grato a Allan Leandro Monteiro pelo companheirismo, pela paciência e por todo o apoio que tive. Seu suporte durante a graduação e mestrado foi de extrema importância para mim. Agradeço por ter você em minha vida

Também sou imensamente grato à Beatriz Isabella Cestaro, por todo o apoio, cumplicidade e ajuda durante o mestrado. Você contribuiu muito com o desenvolvimento desse trabalho, tanto na cromatografia, como nas conversas do dia a dia. Sem dúvidas você tornou minha trajetória no mestrado muito mais leve e fácil. Agradeço por ter você em minha vida

Por fim, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento e apoio à pesquisa. Sem este suporte, a realização deste estudo não teria sido possível.

A todos, meu sincero muito obrigado.

RESUMO

Contaminantes de Preocupação Emergente (CPEs) são substâncias químicas identificadas como potenciais ameaças ao meio ambiente e à saúde pública, incluindo produtos farmacêuticos, produtos de cuidado pessoal, hormônios, pesticidas, resíduos industriais e outros compostos cotidianos. Esses contaminantes não monitorados tradicionalmente em programas de controle de qualidade da água e não são totalmente removidos por processos convencionais de tratamento de água e esgoto. Mesmo em baixas concentrações, esses contaminantes podem ter efeitos adversos devido à sua persistência, capacidade de bioacumulação e, principalmente, por interferirem no sistema endócrino. Deste modo, neste trabalho investigou-se a dopagem de um semiconductor clássico, o ZnO, com metais de transição (Mn, Cu e Co) em três concentrações diferentes (1%, 5% e 10%), visando sua aplicação na degradação de CPEs por fotocatalise heterogênea, utilizando radiação solar e/ou visível de baixa potência. Os nanomateriais foram sintetizados por precipitação química, uma metodologia simples, versátil e econômica, permitindo a obtenção de formas modificadas de ZnO em meio aquoso e a baixa temperatura. Os materiais foram caracterizados por técnicas como Difração de Raios X, Raman, FTIR, FEG-EDS, BET, UV-vis DRS e Fotoluminescência, e submetidos a testes de degradação utilizando fenol como poluente modelo. Avaliou-se o efeito da dopagem na eficiência de degradação sob luz visível e solar, bem como a participação de espécies radicalares além do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) na fotocatalise. Foram analisados os subprodutos da degradação do fenol por cromatografia em fase líquida e fenóis totais. O material de melhor desempenho (ZnO-Cu 5%) foi selecionado para estudos de degradação de CPEs, realizados em água de abastecimento e esgoto sintético, focando-se na classe de pesticidas. Desenvolveu-se um método cromatográfico otimizado, em HPLC-DAD, para análise de 2,4-D, alacloro, atrazina, carbendazim, diuron, fipronil, pendimetalina, piraclostrobina, simazina, e λ -cialotrina. Os resultados de degradação obtidos foram superiores aos encontrados na literatura, com a degradação de 100% dos analitos 2,4-D, alacloro, atrazina, simazina, diuron e carbendazim na água de abastecimento (os demais analitos tiveram solubilidade inferior ao LOQ da técnica empregada) e observou-se uma interferência dos componentes do esgoto sintético resultando na redução das taxas de degradação.

Palavras-chave: Contaminantes de Preocupação Emergente; Degradação de Pesticidas; Fotocatalise Heterogênea Solar; ZnO dopado com Metais de Transição; Esgoto Sintético.

ABSTRACT

Contaminants of Emerging Concern (CECs) are chemical substances identified as potential threats to the environment and public health, including pharmaceuticals, personal care products, hormones, pesticides, industrial residues, and other everyday compounds. These contaminants are not traditionally monitored in water quality control programs and are not completely removed by conventional water and wastewater treatment processes. Even at low concentrations, these contaminants can have adverse effects due to their persistence, bioaccumulation potential, and particularly their interference with the endocrine system. Thus, this work investigated the doping of a classical semiconductor, ZnO, with transition metals (Mn, Cu, and Co) in three different concentrations (1%, 5%, and 10%), aiming at their application in the degradation of CECs by heterogeneous photocatalysis using low-power visible and/or solar radiation. The nanomaterials were synthesized by chemical precipitation, a simple, versatile, and economical methodology that allowed the preparation of modified ZnO forms in an aqueous medium and at low temperature. The materials were characterized by techniques such as X-ray Diffraction, Raman, FTIR, FEG-EDS, BET, UV-vis DRS, and Photoluminescence, and subjected to degradation tests using phenol as a model pollutant. The effect of doping on degradation efficiency under visible and solar light was evaluated, as well as the participation of radical species other than hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) in the photocatalysis. The degradation byproducts of phenol were analyzed using liquid chromatography and total phenols. The best-performing material (ZnO-Cu 5%) was selected for CECs degradation studies, conducted in drinking water and synthetic wastewater matrices, focusing on the pesticide class. An optimized chromatographic method, by HPLC-DAD, was developed for the analysis of 2,4-D, alachlor, atrazine, carbendazim, diuron, fipronil, pendimethalin, pyraclostrobin, simazine, and λ -cyhalothrin. The degradation results obtained were superior to those found in the literature, with 100% degradation of the analytes 2,4-D, alachlor, atrazine, simazine, diuron, and carbendazim in drinking water (the remaining analytes had solubility below the LOQ of the technique used), and interference from synthetic wastewater components was observed, resulting in reduced degradation rates.

Keywords: Contaminants of Emerging Concern; Pesticide Degradation; Solar Heterogeneous Photocatalysis, Transition Metals doped ZnO, Synthetic Wastewater

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA DOS ORBITAIS MOLECULARES PARA A RADICAL HIDROXILA.....	35
FIGURA 2 -	REPRESENTAÇÃO POAS SONOQUÍMICOS	39
FIGURA 3 –	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	42
FIGURA 4 -	ESPECTRO DA RADIAÇÃO SOLAR.....	43
FIGURA 5 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE ESTRUTURAS CRISTALINAS WURTZITA DO ZnO: (A) VISÃO LATERAL E (B) VISÃO SUPERIOR	44
FIGURA 6 -	REPRESENTAÇÃO DAS PRINCIPAIS FORMAS DE DOPAGEM DE SEMICONDUTORES.....	45
FIGURA 7 -	REPRESENTAÇÃO DO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA PARA A SÍNTESE DE ZnO E AS SUAS FORMAS DOPADAS COM 1% DE Mn, Cu OU Co.	53
FIGURA 8 -	ESQUEMA DOS TESTES DE DEGRADAÇÃO EM REATOR DE BANCADA COM LÂMPADA LED (A), HALÓGENA (B) E DE VAPOR DE MERCURIO (C).....	56
FIGURA 9 -	ESTRUTURA QUÍMICA DOS PESTICIDAS EM ESTUDO	61
FIGURA 10 -	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO SINTETIZADAS	67
FIGURA 11 -	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO e ZnO-Mn 10%.....	68
FIGURA 12 -	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO e ZnO-Cu 10%	68
FIGURA 13 -	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO e ZnO-Co 10%	69
FIGURA 14 -	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS SINTETIZADOS: (A) ZnO-Mn, (B) ZnO-Cu E (C) ZnO-Co	71
FIGURA 15 -	ESPECTROS FTIR DOS NANOMATERIAIS SINTETIZADOS.....	76
FIGURA 16 -	ESPECTRO RAMAN ZnO, 5 PONTOS DA MESMA AMOSTRA.....	77
FIGURA 17 -	RAMAN ZnO DOPADO COM Mn EM 3 PORCENTAGENS.....	78
FIGURA 18 -	RAMAN ZnO DOPADO COM (A) Cu E (B) Co.....	80

FIGURA 19 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO VIA FEG-EDS	81
FIGURA 20 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Mn 1% VIA FEG-EDS	82
FIGURA 21 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Mn 5% VIA FEG-EDS	83
FIGURA 22 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Mn 10% VIA FEG-EDS	83
FIGURA 23 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Cu 1% VIA FEG-EDS	84
FIGURA 24 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Cu 5% VIA FEG-EDS	85
FIGURA 25 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Cu 10% VIA FEG-EDS	85
FIGURA 26 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Co 1% VIA FEG-EDS	86
FIGURA 27 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Co 5% VIA FEG-EDS	87
FIGURA 28 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Co 10% VIA FEG-EDS	87
FIGURA 29 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE ADIÇÃO DE HIDRÓXIDO SOBRE A MORFOLOGIA DE NANOPARTICULAS DE ZnO	89
FIGURA 30 - (A) BANDGAP DE ENERGIA (E_g) E (B) ENERGIA DE URBACH (E_U)	91
FIGURA 31 - ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA	92
FIGURA 32 - ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DO ZnO COM AJUSTE GAUSSIANO.....	93
FIGURA 33 - ESQUEMA DOS POSSÍVEIS NÍVEIS DE ENERGIA CRIADOS PELOS DEFEITOS CRISTALINOS EM ZnO DOPADO COM METAIS DE TRANSIÇÃO	95
FIGURA 34 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA HPLC-DAD DA Agilent® (n=3), HPLC-DAD da Varian® (n=3) E ESPECTROFOTÔMETRO UV-Vis (n=3)	98
FIGURA 35 - ESPECTROS DE EMISSÃO DAS LÂMPADAS UTILIZADAS, CARACTERIZADAS EM ESPECTRÔMETRO UV-Vis-NIR (SMA-E, ThuderOptics)	99
FIGURA 36 - DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL NAS CONDIÇÕES DO PLANEJAMENTO FATORIAL (2^2 + TRIPLICATA DO PC) EM PROCESSO ASSISTIDO POR RADIAÇÃO DE UMA LÂMPADA A VAPOR DE Hg.....	100
FIGURA 37 - DEGRADAÇÃO DE FENOL EM PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO VISÍVEL (LÂMPADA LED). MEIO	

	REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO DE FENOL 10 mg L ⁻¹ , pH 7 E 200 mg L ⁻¹ DE CATALIZADOR.	102
FIGURA 38 -	DEGRADAÇÃO DE FENOL EM PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO SOLAR E CATALISADOS POR (A) ZnO (B) ZnO-Co, (C) ZnO-Mn e (D) ZnO-Cu. EM (A) TAMBÉM É APRESENTANDO DEGRADAÇÃO DE FENOL POR FOTÓLISE (NA AUSENCIA DE CATALISADOR). MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO DE FENOL 10 mg L ⁻¹ , pH 7 E 200 mg L ⁻¹ DE CATALIZADOR.	103
FIGURA 39 -	DEGRADAÇÃO DE FENOL EM PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO SOLAR, CATALISADOS POR ZnO-Cu E MONITORADOS POR CROMATOGRAFIA. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO DE FENOL 10 mg L ⁻¹ , pH 7 E 200 mg L ⁻¹ DE CATALIZADOR.	105
FIGURA 40 -	DEGRADAÇÃO DE FENOL EM PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO SOLAR, CATALISADOS POR ZnO-Cu 5% E 10% (n=3) E MONITORADOS POR CROMATOGRAFIA. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO DE FENOL 10 mg L ⁻¹ , pH 7 E 200 mg L ⁻¹ DE CATALIZADOR.	106
FIGURA 41 -	DEGRADAÇÃO DE FENOL EM PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO PROPORCIONADA POR UMA LÂMPADA A VAPOR DE MERCÚRIO (BULBO DE VIDRO), CATALISADOS PELOS MATERIAIS EM ESTUDO E MONITORADOS POR CROMATOGRAFIA. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO DE FENOL 10 mg L ⁻¹ , pH 7 E 200 mg L ⁻¹ DE CATALIZADOR.	107
FIGURA 42 -	EFEITO DE AGENTES SEQUESTRANTES NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL COM O USO DE (A) ZnO, (B) ZnO-Mn 1% E (C) ZnO-Cu 5%. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO DE FENOL 10 mg L ⁻¹ , pH 7 E 200 mg L ⁻¹ DE CATALIZADOR. SEQUESTRANTES UTILIZADOS: 10 mmol L ⁻¹ DE OXALATO DE SÓDIO, 10 mmol L ⁻¹ DE TERC-BUTANOL, 10 mmol L ⁻¹ DE AZIDA SÓDICA, E 3000 U L ⁻¹ DE SUPERÓXIDO DISMUTASE (SOD) EM TAMPÃO FOSFATO (0,1 mol L ⁻¹ , pH 7,5).	109

FIGURA 43 - (A) CORRIDA CROMATOGRÁFICA SUBPRODUTOS ESTUDADOS (PADRÃO, 5 mg L ⁻¹) E CURVAS DE CALIBRAÇÃO (n=3) PARA (B) p-BENZOQUINONA, (C) HIDROQUINONA, (D)PIROCATECOL, (E) RESORCINOL (F) ÁCIDO GÁLICO (PADRÃO PARA FENÓIS TOTAIS).....	111
FIGURA 44 - (A) EVOLUÇÃO DOS PICOS CROMATOGRÁFICOS DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL COM O CATALISADOR ZnO-Cu 5% PARA A ANÁLISE DE SUBPRODUTOS, (B) EVOLUÇÃO DO TEOR DE FENÓIS TOTAIS e (C) DE SUBPRODUTOS. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO DE FENOL 10 mg L ⁻¹ , pH 7 E 200 mg L ⁻¹ DE CATALIZADOR.....	112
FIGURA 45 - CROMATOGRAMAS DO MIX DE PESTICIDAS (1 mg L ⁻¹) NOS COMPRIMENTOS DE ONDA DE AQUISIÇÃO DO MÉTODO OTIMIZADO (λ = 205, 213, 220, 240 nm)	113
FIGURA 46 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA OS PESTICIDAS EM ÁGUA DEIONIZADA (n = 3).....	115
FIGURA 47 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA OS PESTICIDAS EM ESGOTO SINTÉTICO (n = 3)	116
FIGURA 48 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO CARBONO INORGÂNICO TOTAL E CARBONO TOTAL EM TOC (TRIPLICATA INSTRUMENTAL).....	117
FIGURA 49 - DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM ZnO-Cu 5% E FOTÓLISE DE 2,4 D EM ESGOTO SINTÉTICO (DQO 108,5 ±2,2 mg L ⁻¹) E ÁGUA DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO LÂMPADA DE VAPOR DE Hg COM BULBO DE VIDRO. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO COM 1 mg L ⁻¹ DE CADA PESTICIDA, pH DA AMOSTRA (~ 7) E 200 mg L ⁻¹ DE CATALIZADOR.....	119
FIGURA 50 - DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM ZnO-Cu 5% E FOTÓLISE DE ALACLORO EM ESGOTO SINTÉTICO (DQO 108,5 ±2,2 mg L ⁻¹) E ÁGUA DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO LÂMPADA DE VAPOR DE Hg COM BULBO DE VIDRO. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO COM 1 mg L ⁻¹ DE CADA PESTICIDA, pH DA AMOSTRA (~ 7) E 200 mg L ⁻¹ DE CATALIZADOR.....	120

FIGURA 51 - DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM ZnO-Cu 5% E FOTÓLISE DE ATRAZINA EM ESGOTO SINTÉTICO (DQO $108,5 \pm 2,2 \text{ mg L}^{-1}$) E ÁGUA DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO LÂMPADA DE VAPOR DE Hg COM BULBO DE VIDRO. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO COM 1 mg L^{-1} DE CADA PESTICIDA, pH DA AMOSTRA (~ 7) E 200 mg L^{-1} DE CATALIZADOR.....	121
FIGURA 52 - DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM ZnO-Cu 5% E FOTÓLISE DE SIMAZINA EM ESGOTO SINTÉTICO (DQO $108,5 \pm 2,2 \text{ mg L}^{-1}$) E ÁGUA DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO LÂMPADA DE VAPOR DE Hg COM BULBO DE VIDRO. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO COM 1 mg L^{-1} DE CADA PESTICIDA, pH DA AMOSTRA (~ 7) E 200 mg L^{-1} DE CATALIZADOR.....	122
FIGURA 53 - DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM ZnO-Cu 5% E FOTÓLISE DE DIURON EM ESGOTO SINTÉTICO (DQO $108,5 \pm 2,2 \text{ mg L}^{-1}$) E ÁGUA DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO LÂMPADA DE VAPOR DE Hg COM BULBO DE VIDRO. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO COM 1 mg L^{-1} DE CADA PESTICIDA, pH DA AMOSTRA (~ 7) E 200 mg L^{-1} DE CATALIZADOR.....	123
FIGURA 54 - DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM ZnO-Cu 5% E FOTÓLISE DE CARBENDAZIM EM ESGOTO SINTÉTICO (DQO $108,5 \pm 2,2 \text{ mg L}^{-1}$) E ÁGUA DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO LÂMPADA DE VAPOR DE Hg COM BULBO DE VIDRO. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO COM 1 mg L^{-1} DE CADA PESTICIDA, pH DA AMOSTRA (~ 7) E 200 mg L^{-1} DE CATALIZADOR.	124
FIGURA 55 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO-Mn 1% SINTETIZADAS	142
FIGURA 56 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO-Mn 5% SINTETIZADAS	142
FIGURA 57 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO-Cu 1% SINTETIZADAS.....	143
FIGURA 58 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO-Cu 5% SINTETIZADAS.....	143

FIGURA 59 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO-Co 1% SINTETIZADAS.....	144
FIGURA 60 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO-Co 5% SINTETIZADAS.....	144
FIGURA 61 - PARÂMETROS DE REDE $a=b$ E c PARA (A) ZnO-Mn, (B) ZnO-Cu, (C) ZnO-Co, E VOLUME DE REDE PARA (D) ZnO-Mn, (E) ZnO-Cu, (F) ZnO-Co, DADOS DE ZnO FORAM REPLICADOS EM TODOS OS GRÁFICOS PARA COMPARAÇÃO.	145

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE (CPEs) PRESENTES NAS DIFERENTES MATRIZES AQUÁTICAS BRASILEIRAS (ESGOTOS BRUTO E TRATADO, EFLUENTE HOSPITALAR, ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO, ÁGUA SUPERFICIAL, ÁGUA SUBTERRÂNEA).....	22
QUADRO 2 - CLASSIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS CONFORME COMPOSIÇÃO QUÍMICA / MODO DE AÇÃO.....	28
QUADRO 3 - DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS FUNDAMENTADAS NOS POAs.....	37
QUADRO 4 - PRINCIPAIS MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOMATERIAIS DE ZnO DOPADOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO	49
QUADRO 5 - CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS MODOS VIBRACIONAIS ÓPTICOS (FÔNONS) PARA ZnO.....	75
QUADRO 6 - POSSÍVEIS TRANSIÇÕES DE DEFEITOS EM ZnO	96

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	ESPECIFICAÇÃO DA QUANTIDADE DE MATÉRIA DE CADA SAL PARA A SÍNTESE.....	53
TABELA 2 -	RANKING DA PRODUÇÃO AGRÍCOLA - VALOR DA PRODUÇÃO (2022).....	57
TABELA 3 -	MODALIDADE DE EMPREGOS E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PESTICIDAS SELECIONADOS.....	58
TABELA 4 -	COMPOSIÇÃO DO ESGOTO SINTÉTICO	62
TABELA 5 -	VALORES DE ESPAÇAMENTO ENTRE PLANOS (hkl) E TAMANHO MÉDIO CRISTALINO DOS MATERIAIS CALCULADOS A PARTIR DAS EQUAÇÕES DE BRAGG E SCHERRER COM DADOS DE DRX.	73
TABELA 6 -	PARÂMETROS DE REDE PARA OS MATERIAIS SINTETIZADOS.....	73
TABELA 7 -	ÁREA SUPERFICIAL DOS MATERIAIS SINTETIZADOS.....	88
TABELA 8 -	BANDGAP DE ENERGIA (E_g), ENERGIA DE URBACH (E_U).....	91
TABELA 9 -	PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS 2^2	99
TABELA 10 -	RESULTADOS PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM LÂMPADA DE VAPOR DE Hg.....	100
TABELA 11 -	RESOLUÇÃO DE PICOS CROMATOGRÁFICOS	114
TABELA 12 -	RESULTADOS DOS TESTES DE DEGRADAÇÃO COM OS CPES – PESTICIDAS. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO COM 1 mg L ⁻¹ DE CADA PESTICIDA, pH DA AMOSTRA (~ 7) E 200 mg L ⁻¹ DE CATALIZADOR ZnO-Cu 5%. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA E FOTÓLISE EM ESGOTO SINTÉTICO (DQO 108,5 ±2,2 mg L ⁻¹) E ÁGUA DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO LÂMPADA DE VAPOR DE Hg COM BULBO DE VIDRO.	125

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	OBJETIVO GERAL.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE NO MEIO AQUÁTICO.....	21
3.1.1	Fármacos	24
3.1.2	Produtos de Higiene Pessoal	25
3.1.3	Compostos de Uso Industrial.....	26
3.1.4	Pesticidas	27
3.2	DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE	29
3.2.1	Atenuação natural	29
3.2.2	Tratamentos físicos	31
3.2.3	Tratamentos biológicos.....	32
3.2.4	Tratamentos químicos	33
3.3	PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA.....	34
3.4	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	41
3.4.1	Fotocatálise solar	42
3.5	ÓXIDO DE ZINCO	43
3.6	DOPAGEM DE SEMICONDUTORES	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1	REAGENTES E INSUMOS	51
4.2	MÉTODO DE SÍNTESE DAS NANOPARTICULAS POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA.....	52
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	54
4.4	ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA.....	55
4.4.1	Otimização via planejamento fatorial	55
4.4.2	Estudo de degradação fotocatalítica com materiais dopados	56
4.4.3	Estudo de Degradação Fotocatalítica de Contaminantes de Preocupação Emergente.....	57
4.5	PARÂMETROS INSTRUMENTAIS	63

4.5.1	Análise Cromatográfica	63
4.5.2	Análises Espectrofotométricas.....	64
4.5.3	Análise de Carbono Orgânico Total (TOC)	65
4.6	AJUSTE CINÉTICO.....	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	67
5.1.1	Caracterização via Difração de Raios X	67
5.1.2	Dinâmica Vibracional: Caracterização via Espectroscopia Raman e FTIR ..	74
5.1.3	Morfologia, Tamanho e Área Superficial: Caracterização via FEG-EDS e BET	80
5.1.4	Propriedades Óticas: Caracterização via UV-vis DRS e Fotoluminescência....	90
5.2	ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE POLUENTE MODELO.....	97
5.2.1	Método analítico	97
5.2.2	Otimização via planejamento fatorial	98
5.2.3	Testes de degradação com materiais dopados	101
5.2.4	Teste de degradação com agentes sequestrantes	107
5.2.5	Subprodutos de degradação	110
5.3	ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE (PESTICIDAS)	113
5.3.1	Método Cromatográfico	113
6	CONCLUSÃO	127
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	129
8	REFERÊNCIAS.....	130
APÊNDICE 1 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS		142
APÊNDICE 2 - PARÂMETROS DE REDE PARA OS MATERIAIS SINTETIZADOS		145
APÊNDICE 3 - FOTOLUMINESCÊNCIA (DECONVOLUÇÕES)		147
APÊNDICE 4 - CINÉTICAS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA OS EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2² COM LÂMPADA DE VAPOR DE MERCÚRIO		148

1 INTRODUÇÃO

De acordo com antecedentes bem documentados, doenças relacionadas com o uso de água contaminada matam mais do que as guerras, principalmente em decorrência de agentes biológicos veiculados pelo esgoto (CORCORAN et al, 2010). Deste ponto de vista, a universalização da coleta e tratamento de esgoto se mostra essencial, fazendo parte, inclusive, da Lei do Saneamento Básico promulgada no Brasil, em 2007 (BRASIL, 2007).

Com a universalização do saneamento básico, muitos problemas de saúde pública poderão ser mitigados. Entretanto, novos problemas deverão ser enfrentados no futuro, envolvendo diversos outros tipos de poluição. Dentro deste contexto destaca a presença de poluição química no esgoto, nas águas naturais e até nas águas de abastecimento, por conta da presença de contaminantes considerados de “preocupação emergente”. Fazem parte deste grupo alguns pesticidas, fármacos, produtos de beleza, fragrâncias, plastificantes, hormônios, nanopartículas e toxinas de algas; espécies que, em geral, não são eficientemente removidas nas estações de tratamento de esgoto (ETEs), nem nas estações de tratamento de água (ETAs). Muitas destas substâncias podem apresentar efeitos nocivos à saúde humana, mesmo quando em baixíssima concentração (na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, ng L^{-1} e até pg L^{-1}), o que torna também essencial a proposta de novos sistemas de tratamento (FARTO et al., 2021; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; PETROVIĆ; GONZALEZ; BARCELÓ, 2003).

Em função desta necessidade, processos físicos, químicos e biológicos têm sido propostos para a remoção ou degradação de contaminantes de preocupação emergente em matrizes aquosas, com destaque para metodologias químicas fundamentadas na geração de espécies radicalares. Em geral, estes métodos permitem uma eficiente degradação de poluentes orgânicos, sendo denominados como “Processos de Oxidação Avançada” (POAs). Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea também se destaca como uma eficiente alternativa de degradação, usualmente associada ao uso de fotocatalisadores clássicos, como TiO_2 e ZnO . A elevada eficiência de degradação da fotocatalise já foi amplamente demonstrada frente a inúmeros contaminantes de preocupação emergente. Ao mesmo tempo, entretanto, alguns inconvenientes têm sido evidenciados, dentre os que destacam a

necessidade de fontes artificiais de radiação, o que encarece significativamente o processo (AHMED; et al., 2017; AHMED; et al., 2021, ARAUJO; et al., 2016; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Para contornar esta dificuldade, muitos esforços têm sido dedicados à modificação dos fotocatalisadores clássicos, procurando aumentar a sua eficiência de degradação em processos assistidos por radiação solar. Neste sentido, destaca a incorporação de dopantes e agentes sensibilizadores, assim como o preparo de fotocatalisadores híbridos que resultam da associação de semicondutores.

Em função destes antecedentes, o presente projeto de mestrado objetiva a síntese e caracterização de formas modificadas de ZnO, assim como a avaliação da sua potencialidade na degradação de contaminantes de preocupação emergente em solução aquosa por processos de fotocatalise heterogênea assistida por radiação solar.

Os testes com esses contaminantes são conduzidos em matrizes aquosas mais complexas, como esgoto doméstico sintético e água de abastecimento, para avaliar a eficácia do material em condições mais próximas da realidade de um tratamento terciário em ETEs e ETAs.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparo e caracterização de formas dopadas de ZnO e avaliação da sua atividade fotocatalítica frente a contaminantes de preocupação emergente modelos em solução aquosa, utilizando-se processos assistidos por radiação solar.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese de nanomateriais de ZnO dopados com metais de transição, como Mn, Cu e Co, em diferentes concentrações.
- Caracterização dos materiais por técnicas como Difração de raios X, Espectroscopia Raman e Infravermelho, Espectroscopia UV-Vis, Espectroscopia de Fotoluminescência, Microscopia Eletrônica de Varredura.
- Avaliação do desempenho fotocatalítico dos materiais sintetizados com poluente modelo (fenol) e radiação artificial.
- Seleção dos materiais de melhor desempenho e avaliação da sua capacidade de degradação em processos de fotocatalise assistidos por radiação solar.
- Estudo de degradação de mix de Contaminantes de Preocupação Emergente (CPEs) modelos em água de abastecimento e esgoto sintético.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE NO MEIO AQUÁTICO

Nas últimas duas décadas estudos sobre Contaminantes de Preocupação Emergentes (CPEs) se tornaram mais comuns, motivados pela crescente geração e consequente descarte ou eliminação desses nos cursos d'água (CHEN; LIN; ZHUANG, 2022; MONTAGNER; YADAV et al. 2021).

Estes contaminantes não são totalmente removidos pelos processos convencionais de tratamento de água/esgoto e não estão incluídos em programas de monitoramento de rotina pelos órgãos de meio ambiente e saúde, tampouco estão amplamente contemplados em normativas ou legislações de controle ambiental. O tempo de residência em meios ambientais, as interações químicas e a toxicidade desses contaminantes não são totalmente conhecidos, portanto, sua regulação torna-se complexa (CHEN; LIN; ZHUANG, 2022; MONTAGNER; YADAV et al. 2021; RATHI; KUMAR; SHOW, 2020, VIDAL; ACAYABA, 2017).

Na literatura, esses contaminantes apresentam diferentes nomenclaturas como: Contaminantes Emergentes, Poluentes Emergentes, Micropoluentes, Microcontaminantes e Microcontaminantes de Interesse Emergente, considerando que muitos dos efeitos nocivos destes poluentes são atribuídos à exposição crônica que ocorre em concentrações extremamente baixas, principalmente em matrizes aquáticas, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, ng L^{-1} e até pg L^{-1} (FARTO et al., 2021; RATHI; KUMAR; SHOW, 2020;).

Estas substâncias têm sido introduzidas no meio ambiente em larga escala e seus impactos podem perdurar por um período relativamente grande, devido as suas propriedades físico-químicas, como estabilidade, volatilidade, solubilidade e lipofilicidade. Adicionalmente, sua interação com matrizes tão complexas como as matrizes ambientais, é dependente de pH, temperatura, turbidez, salinidade e da presença de materiais particulados e matéria orgânica. Na matriz ambiental esses contaminantes podem formar misturas complexas, o que leva a preocupações quanto a possíveis sinergias adversas, que podem ter impacto direto ou indireto na saúde humana e no ecossistema (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; PETROVIĆ; GONZALEZ; BARCELÓ, 2003; YADAV et al., 2021).

No Brasil, as pesquisas mostram que diferentes compostos considerados CPEs foram encontrados nas mais diversas matrizes aquáticas, como: esgoto bruto e tratado; águas superficiais e subterrâneas; água de abastecimento tratada; e água envasada para consumo humano. Esses compostos são geralmente classificados a partir de sua origem ou finalidade em: Fármacos; Hormônios; Produtos de Higiene Pessoal; Compostos de Uso Industrial; Pesticidas e Subprodutos do Processo de Desinfecção de Águas. No QUADRO 1 se apresentam alguns CPEs encontrados em diferentes matrizes aquáticas brasileiras.

QUADRO 1 - CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE (CPEs) PRESENTES NAS DIFERENTES MATRIZES AQUÁTICAS BRASILEIRAS (ESGOTOS BRUTO E TRATADO, EFLUENTE HOSPITALAR, ÁGUA DE ABASTECIMENTO PÚBLICO, ÁGUA SUPERFICIAL, ÁGUA SUBTERRÂNEA)

Classe	CPEs
Fármacos	Acetaminofeno, Ácido acetilsalicílico, Ácido clofibrico, Ácido fenofíbrico, Ácido meclofenâmico, Ácido tolfenâmico, Amitriptilina, Amoxicilina, Ampicilina, Atenolol, Avobenzon, Benzafibrato, Cafeína, Carbamazepina, Cetoprofeno, Ciprofloxacina, Carbamazepina-epóxido, Cefalexina, Ciprofloxacina, Citalopram, Clorpropamida, Diclofenaco, Diclofenaco de sódio, Fenoprofeno, Fenofibrato, Furosemida, Gemfibrozil, Genfiprozila, Glibenclamida, Glibenclamidibuprofeno, Indometacina, Mebendazole, Miconazol, Miconazol, Naproxeno, Naproxefeno, Nimesulida, Nitrato de Miconazol, Norfloxacina, Propranolol, Sertraline, Sulfametoxazol, Tetraciclina, Trimetoprima, além de drogas ilícitas, como Benzoilecgonina, Cocaína, entre outras
Hormônios	17 α -etinilestradiol (EE2), 17 β -estradiol (E2), Colesterol, Coprostanol, Dietilestilbestrol, Estriol (E3), Estrona (E1), Levonorgestrel, Mestranol, Progesterona, Progesterona, Stigmasterol, Testosterona, entre outros.
Produtos de Higiene Pessoal	Avobenzona, Benzilcinamato, Benzofenona, Benzofenona-3, Eusolex 6300, Metilparabeno, Metoxicinamato de etilhexila (EHMC), Octacrileno, Propilparabeno, Salicilato de etilhexila (ES), Triclocarban, Triclosan, microplásticos, nanopartículas de TiO ₂ e ZnO, entre outros.
Compostos de Uso Industrial	Alquilfenóis, Bisfenol A, Compostos perfluorados, EDTA, Fenoltaleína, Ftalato de di-n-butila, Ftalato de di-etila, 4-Nonilfenol, 4-Octilfenol, PCB28, PCB28, PCB101, PCB118, PCB138, PCB153, PCB180, entre outros.
Pesticidas	2,4 - D, 3,4-dicloroanilina (3,4-DCA), 3-Hidroxi-carbofurano, Ácido aminometilfosfônico (AMPA), Aldrin, Atrazina, Azoxistrobina, Bentazona, Bispiribaque, Bromacila, Carbendazim, Carbofurano, Ciproconazol, Clomazona, Clorpirifós, Diclorodifeniltricloroetano (DDT), Dieldrin, Difenconazol, Diuron, Endossulfan, Epoxiconazol, Fipronil, Glifosato, Heptacloro, Hexaclorociclohexano (BHC), Hexitiazoxi, Imazapique, Imazapir, Imidacloprido, Iprodiona, Irgarol, Malation, Metalaxil - M, Metilbenzilideno, Metsulfurom, Molinato, Penoxsulam, Picoxistrobina, Piraclostrobina, Profenofós, Propanil, Propiconazol, Quincloraque, Simazina, Tebuconazol, Tiabendazol, Trifloxistrobina, entre outros.
Subprodutos do Processo de Desinfecção de Águas	Ácido dibromo acético, Ácido bromo cloro acético, Ácido tricloro acético, Ácido dicloro acético, Ácido cloro acético, Bromo cloro acetonitrila, Bromoformio, Tricloro acetona, Dibromo cloro metano, Cloropicrina, Cloridrato, Dicloro acetona, Dicloroacetonitrila, Bromo dicloro metano, Clorofórmio, entre outros.

Fonte: FARTO et al., 2021; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; PETROVIĆ; GONZALEZ; BARCELÓ, 2003.

A principal fonte de contaminação por fármacos, hormônios, drogas ilícitas e compostos presentes em produtos de higiene pessoal e doméstico são os efluentes das ETEs e o esgoto despejado *in natura* diretamente nos recursos hídricos. Conforme dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento - SNIS, em 2022 apenas 56% dos brasileiros dispõem de rede de esgoto, dos quais 52,2% têm esgoto tratado (BRASIL, 2023).

Desta forma, embora as grandes cidades do país apresentem elevados índices de coleta e tratamento de esgoto, ainda há grande aporte de esgoto diretamente nos recursos hídricos, sem nenhum tipo de tratamento, comprometendo assim a qualidade das águas. Nestas condições, o esgoto representa uma fonte contínua de contaminação do meio hídrico que, não sendo eficientemente removida nas estações de tratamento de água (ETAs), pode representar um sério risco à saúde dos cidadãos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

As condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água são regulamentados pela Resolução CONAMA nº 430 de 13/05/2011, a qual especifica valores máximos permitidos para alguns metais, óleos e solventes orgânicos, assim como parâmetros físico-químicos desses efluentes, mas não especifica outras substâncias, dentre as quais estão presentes os contaminantes emergentes citados (BRASIL, 2011).

Mesmo com a diluição, estes compostos são detectados em rios próximos a cidades com intensa atividade industrial em concentrações capazes de causar efeitos adversos. Em períodos de estiagem essa contaminação é acentuada, principalmente oriunda de efluentes industriais, hospitalares e domésticos. Já em relação aos pesticidas, oriundos das atividades agrícola e pecuária, as concentrações acabam sendo maiores em períodos de chuvas devido à lixiviação dos solos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Dentre os contaminantes emergentes, alguns compostos se destacam pela capacidade de alterar as funções do sistema endócrino, causando efeitos adversos no organismo ou em seus descendentes, chamados de Interferentes Endócrinos. De acordo com Crisp et al. (1998) “Interferentes endócrinos são substâncias que interferem com a síntese, secreção, transporte, ligação, ação ou eliminação de hormônios naturais no organismo, que são responsáveis pelo desenvolvimento, comportamento, fertilidade e manutenção da homeostase.” (CRISP et al., 1998).

São exemplos de interferentes endócrinos os fitoestrogênios, os alquilfenóis, os retardantes de chama bromados, o bisfenol A, os ftalatos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, as bifenilaspolicloradas e alguns pesticidas (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Os interferentes endócrinos são classificados em: estrogênios naturais, estrogênios sintéticos e os xenoestrogênios (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017):

- **Estrogênios Naturais:** são produzidos nos ovários, na placenta, nos testículos e no córtex adrenal. São exemplos, os hormônios estradiol, estrona, estriol, progesterona e testosterona, os quais são excretados diariamente pela urina.
- **Estrogênios Sintéticos:** Encontrados em produtos farmacêuticos, são esteróides cujas estruturas moleculares foram alteradas para atuarem diretamente no sistema endócrino humano, agindo como contraceptivos, terapias de reposição hormonal e tratamento de neoplasias.
- **Xenoestrogênios:** são compostos exógenos que confundem os receptores celulares dos estrogênios, interferindo nas mensagens bioquímicas naturais (ROY; BASAK; RAI, 2022).

Esses interferentes endócrinos modificam o funcionamento do sistema hormonal, substituindo os hormônios naturais; bloqueando suas ações ou aumentando/diminuindo os seus níveis. Tais alterações podem gerar patologias e aumento da vulnerabilidade a tipos de câncer, principalmente, de mama, testículo e próstata, além de disfunções reprodutivas, anormalidade nos órgãos sexuais, baixa contagem de espermatozoides e infertilidade (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; ROY; BASAK; RAI, 2022).

3.1.1 Fármacos

Os fármacos, classe de CPEs mais estudada no mundo, são contaminantes constantemente despejados no ambiente em grandes quantidades, sendo produzidos para apresentar efeitos biológicos. Muitos são persistentes e lipofílicos, podendo ser bioacumulados, outros são apenas parcialmente metabolizados pelo organismo e seus metabólitos também podem causar efeitos nocivos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; RATHI; KUMAR; SHOW, 2020).

Os fármacos incluem as drogas de uso humano e veterinário, além de suplementos alimentares. Seu uso tem aumentado significativamente, especialmente os vendidos sem prescrição médica (analgésicos e antitérmicos), e os de uso contínuo (reguladores lipídicos, anticoncepcionais e antidepressivos). Além disso, há presença de drogas ilícitas, entre as quais a *Cannabis sp.*, as anfetaminas, a cocaína e os opiáceos estão entre os mais consumidos no mundo. Esses compostos têm sido identificados em amostras ambientais desde a década de 1970, em concentrações variando de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ (FARTO et al., 2021; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; RATHI; KUMAR; SHOW, 2020).

Os compostos cuja presença em matrizes ambientais pode ser considerada mais alarmante são os fármacos de origem hormonal, devido seu potencial de interferência endócrina; os fármacos psicoterápicos, que agem diretamente no sistema nervoso central; e os antimicrobianos por promoverem aumento de bactérias resistentes (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; PETROVIĆ; GONZALEZ; BARCELÓ, 2003; RATHI; KUMAR; SHOW, 2020).

Um produto muito consumido no cotidiano brasileiro é a cafeína, presente em analgésicos, antigripais e inibidores de apetite, além de diversos produtos alimentícios como café, chás, refrigerantes, chocolate, guaraná, condimentos, entre outros. A absorção e metabolização da cafeína no organismo é muito rápida; apenas 3% da quantidade ingerida é excretada na urina na forma não metabolizada. No entanto, a quantidade que chega ao ambiente pode ser detectada por meio de técnicas analíticas simples, ocorrendo em altas concentrações no esgoto, chegando a mg L^{-1} . Devido à sua presença constante, a cafeína é considerada um contaminante pseudopersistente, sendo utilizada para avaliar a presença de esgoto em águas superficiais. (CANELA et al., 2014; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017)

3.1.2 Produtos de Higiene Pessoal

A classe de produtos de higiene pessoal também tem apresentado uso crescente. Esses produtos contêm uma variedade de compostos químicos domésticos comuns utilizados para a saúde, beleza e limpeza. Nesta classe, incluem-se os cosméticos, repelentes, protetores solares, microplásticos e nanopartículas de TiO_2 e ZnO , entre outros. Eles contêm compostos lipossolúveis

com alto potencial de bioacumulação, e alguns deles não são totalmente removidos nos processos convencionais de tratamento de águas residuais e de abastecimento (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; RATHI; KUMAR; SHOW, 2020).

3.1.3 Compostos de Uso Industrial

Os efluentes industriais representam uma importante fonte de contaminantes de preocupação emergente, pois apresentam uma grande variedade de compostos e em concentração elevada. Esses compostos são empregados em diversas indústrias, incluindo a de manufatura, química, têxtil, plásticos, entre outras. Alguns dos principais poluentes industriais incluem (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; SANDOVAL et al., 2024):

- **Solventes orgânicos**, como benzeno, tolueno, xileno e tricloroetileno, usados extensivamente na limpeza e na fabricação de produtos químicos;
- **Plastificantes**, como os ftalatos, usados para tornar os plásticos mais flexíveis;
- **Retardantes de chama**, como os bifenilos polibromados, muito utilizados para reduzir a inflamabilidade de materiais;
- **Compostos perfluorados**, usados em revestimentos resistentes à água e a manchas;
- **Alquilfenóis**, muito utilizados como agentes tensoativos, dispersantes e/ou emulsificantes em diversos setores industriais, além de ser um importante aditivo da indústria do plástico e borracha para melhorar a estabilidade e a durabilidade dos produtos finais;
- **Bisfenóis**, utilizados em resinas e polímeros, aplicados em embalagens de alimentos, produtos infantis, entre outros;
- **Azocorantes**, amplamente utilizados devido à sua capacidade de produzir cores vibrantes e variadas.

Muitos destes compostos são persistentes no ambiente, bioacumulativos e têm sido associados a efeitos adversos na saúde, como câncer, doenças hepáticas, danos ao sistema nervoso, disfunções hormonais e reprodutivas. A maior

preocupação está nas quantidades em que são lançados ao ambiente, tendo sido encontrados em matrizes ambientais em concentrações na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ até mg L^{-1} (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; SANDOVAL et al., 2024).

3.1.4 Pesticidas

Outra importante classe são os pesticidas, espécies químicas amplamente utilizadas na agricultura para controlar pragas, doenças e plantas indesejadas, garantindo a produtividade/qualidade das culturas. O aumento dos esforços para a garantia da proteção das culturas propiciou um aumento notável no uso global de pesticidas (~ 15 a 20 vezes), sendo o Brasil o maior consumidor de pesticidas no mundo atualmente. Além disso, o uso contínuo e excessivo de agrotóxicos pode levar à resistência em pragas-alvo, necessitando de doses maiores ou pesticidas mais potentes e resultando em maior exposição ambiental (MITRA et al., 2024; RATHI; KUMAR; SHOW, 2020).

A sua presença no ambiente gera preocupações devido aos seus potenciais impactos negativos na saúde humana, na biodiversidade e nos ecossistemas. Eles podem contaminar os corpos d'água por meio do escoamento de campos agrícolas, descarte inadequado e/ou derramamentos acidentais, representando uma ameaça à vida aquática e às fontes de água potável, pois assim como os demais contaminantes de preocupação emergente, os pesticidas que chegam as ETAs e ETEs não são totalmente removidos e acabam permanecendo na água de abastecimento (MITRA et al., 2024; RATHI; KUMAR; SHOW, 2020).

Os pesticidas podem ser bioacumulados, biomagnificados e transportados para ecossistemas adjacentes. Além disso, a partir do metabolismo, reações químicas (hidrólise, fotólise, etc.) ou processos ambientais, podem formar produtos de transformação de pesticidas (PTPs) que também são motivo de preocupação, pois alguns têm capacidade aumentada de permanecer e se mover dentro do ecossistema circundante. (MITRA et al., 2024)

Os pesticidas são classificados com base em sua função e classe. Funcionalmente são categorizados em: inseticidas, como por exemplo, DDT, piretroides e neonicotinóides, utilizados no controle de insetos; herbicidas, como glifosato e atrazina, utilizados no controle de ervas daninhas; fungicidas como mancozebe e clorotalonil, utilizados no controle de fungos; e rodenticidas como

bromadiolona e warfarina, utilizados no controle de roedores (MITRA et al., 2024). Além disso, os pesticidas são divididos em várias classes, com base em sua composição química e modo de ação. As classes mais comuns são apresentadas no QUADRO 2.

QUADRO 2 - CLASSIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS CONFORME COMPOSIÇÃO QUÍMICA / MODO DE AÇÃO

(continua)

CLASSE	EXEMPLOS	MODO DE AÇÃO	CARACTERÍSTICAS
Organoclorados	DDT Endosulfan Lindane	Moduladores dos canais de sódio e disruptores do sistema nervoso, levando a convulsões e paralisia.	Persistentes no meio ambiente, bioacumulam e biomagnificam na cadeia alimentar.
Organofosforados	Malation Paration Clorpirifos	Inibidores da acetilcolinesterase, causando falência do impulso nervoso e rápida contração dos músculos voluntários, resultando em paralisia e morte.	Menos persistentes que organoclorados, mas altamente tóxicos para muitas espécies.
Carbamatos	Carbaril Aldicarbe Metomil	Inibidores da acetilcolinesterase, afetando o sistema nervoso e os músculos.	Toxicidade semelhante aos organofosforados, mas com diferentes durações de efeito
Piretróides	Permetrina Cipermetrina Deltametrina	Moduladores dos canais de sódio, ligando-se aos canais de sódio dependentes de voltagem para despolarizar os nervos, servindo como neurotoxinas e desreguladores endócrinos que levam à paralisia.	Menos persistentes no ambiente, mas altamente tóxicos para insetos e, em menor grau, para vertebrados.
Neonicotinóides	Imidaclopride Clotianidina Tiametoxam	Moduladores competitivos do receptor nicotínico de acetilcolina que se ligam aos receptores nicotínicos de acetilcolina, induzindo a paralisia.	Sistêmicos, persistentes no meio ambiente, e têm sido associados ao declínio de polinizadores.
Fenilpirazóis (Fiproles)	Fipronil Etiprole Piriproxifeno	Bloqueadores dos canais de cloreto GABA, afetando nervos e músculos.	Eficazes contra uma ampla gama de pragas, mas persistentes e potencialmente tóxicos para organismos aquáticos.
Compostos Organoestânicos	Tributilestanho Tetrabutilestanho Trifenilestanho	Desregulação endócrina e inibição da fosforilação oxidativa.	Usados principalmente em aplicações industriais e marítimas, com toxicidade significativa para a vida aquática.

QUADRO 2 - CLASSIFICAÇÃO DOS PESTICIDAS CONFORME COMPOSIÇÃO QUÍMICA / MODO DE AÇÃO

(conclusão)

CLASSE	EXEMPLOS	MODO DE AÇÃO	CARACTERÍSTICAS
Derivados de Triazina	Atrazina Simazina Cianazina	Afetam o ciclo de divisão celular, resultando em morte celular.	Usados amplamente como herbicidas, com potencial de contaminação de águas subterrâneas.
Compostos de Arsênio	Trióxido de arsênio Ácido cacodílico Pentóxido de arsênio.	Danos ao DNA e efeitos epigenéticos na metilação do DNA.	Alta toxicidade e persistência no ambiente, com uso limitado atualmente devido a riscos à saúde.
Compostos de Cobre	Sulfato de cobre Oxicloreto de cobre Mistura bordalesa	Atividade multissítio, causando principalmente danos ao DNA.	Amplamente usados como fungicidas e bactericidas, com potencial de toxicidade para organismos aquáticos.
Derivados Nitrofenólicos	Nitrofen Dinoseb Dinoterb	Afetam a respiração influenciando a fosforilação oxidativa.	Alta toxicidade para organismos aquáticos e uso restrito em muitas regiões.
Avermectinas	Ivermectina Abamectina Doramectina	Moduladores alostéricos do canal de cloreto dependente de glutamato, afetando nervos e músculos, levando à paralisia.	Usadas tanto em agricultura quanto em medicina veterinária, com alta eficácia contra parasitas.

Fonte: os autores, com base em MITRA et al., 2024.

3.2 DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

Como comentado anteriormente, a remoção de CPEs de resíduos líquidos e de águas naturais contaminadas representa um grande desafio, principalmente em razão da elevada variabilidade química destas espécies, da sua baixa concentração relativa e da usual complexidade da matriz envolvida. Assim, muitas técnicas e métodos têm sido propostos, envolvendo processos de natureza física, química e biológica.

3.2.1 Atenuação natural

A atenuação natural refere-se a processos que naturalmente transformam contaminantes ou os imobilizam para que sejam menos ameaçadores ao meio ambiente. Durante o fluxo dos rios, a atenuação natural ocorre por

dispersão/diluição, sorção, volatilização, fotólise e biodegradação/transformação, ou por uma combinação deles (GURR; REINHARD, 2006).

- **Dispersão e diluição:** Embora sejam processos que não modifiquem quimicamente o contaminante, a dispersão e diluição podem diminuir o pico e as concentrações, para que não provoquem uma resposta enzimática ou biológica em organismos aquáticos. Esse processo é intensificado em regiões com grandes rios ou com altas taxas de chuva, mas é ineficaz em regiões secas (BARBOSA; et al., 2016; GURR; REINHARD, 2006).
- **Volatilização:** A volatilização tem um pequeno impacto, pois a maioria dos contaminantes emergentes são moléculas maiores, com baixas constantes da lei de Henry e tendem a residir na fase aquosa (BARBOSA; et al., 2016).
- **Sorção:** A remoção de micropoluentes por sorção ao sedimento e material em suspensão pode ser significativa. No entanto, a sorção por sedimentos leva a uma fonte contaminante permanente, e a sorção por matéria suspensa pode remover o contaminante da bacia, mas depositá-lo em lagos/oceanos receptores (BARBOSA; et al., 2016; GURR; REINHARD, 2006).
- **Fotólise:** A fotólise indireta ou direta pode levar à remoção de contaminantes, mas é altamente dependente da presença de matéria suspensa e radiação solar. Pode formar subprodutos de transformação até mais prejudiciais e tóxicos que o próprio contaminante (BARBOSA; et al., 2016; GURR; REINHARD, 2006).
- **Biodegradação e Biotransformação:** Enzimas produzidas por populações bacterianas nativas podem biodegradar (as bactérias usam o contaminante como alimento e fonte de energia) ou biotransformar (as bactérias produzem metabólitos sem ganhar energia dos contaminantes) (BARBOSA; et al., 2016; GURR; REINHARD, 2006).

Contaminantes de Preocupação Emergente podem ser removidos nos corpos d'água por esses processos de atenuação natural, mas essa atenuação acaba não sendo suficientemente eficiente/eficaz, portanto, existe a necessidade de processos que removam/degradem esses poluentes nas estações de tratamento de água e esgoto/efluente.

3.2.2 Tratamentos físicos

O tratamento físico de águas e efluentes refere-se à remoção dos contaminantes sem alterar suas propriedades químicas. Essas técnicas baseiam-se na estratégia de transferência de massa, são tecnologicamente simples e flexíveis, e podem ser adaptadas a diversos formatos de tratamento. Nestes processos os contaminantes apenas mudam de fase, sendo necessários processos adicionais para a sua degradação (AHMED et al., 2021).

- **Flotação:** É uma operação usada para isolar contaminantes sólidos ou líquidos introduzindo partículas finas de gás, formando nuvens de microbolhas de ar que arrastam as impurezas em suspensão para a superfície facilitando a remoção em fase posterior (AHMED et al., 2021).
- **Coagulação-Floculação:** Adição de coagulantes (como sais de alumínio ou ferro) que neutralizam as cargas elétricas das partículas finas em suspensão, facilitando sua agregação. E a adição de polímeros floculantes que ajudam na formação de flocos maiores, que são mais fáceis de remover por sedimentação ou filtração.
- **Processo de sorção:** É uma das principais estratégias de tratamento físico. Neste processo, as moléculas solúveis são removidas por fixação em substratos sólidos. Os fatores que influenciam a capacidade de sorção incluem o tamanho dos contaminantes, concentração, temperatura, massa molecular e outras propriedades físico-químicas (AHMED et al., 2021; CARTAXO; et al., 2020).
- **Tecnologia de membrana:** Mecanismo de tratamento físico que filtram contaminantes através de uma membrana, que é feita com base no tamanho e propriedades dos contaminantes. Essa tecnologia pode ser de vários tipos dependendo do tamanho dos poros na membrana (AHMED et al., 2021; CARTAXO; et al., 2020):
 - Membrana de Microfiltração (MF): poros entre 0,001 e 0,1 μm ;
 - Membrana de Ultrafiltração (UF): poros inferiores a 0,001 μm ;
 - Membrana de Nanofiltração (NF): poros de 1 a 10 nm;
 - Membrana de Osmose Reversa (RO): membrana semipermeável que auxilia na remoção de partículas inferiores a 1 nm.

A tecnologia de membranas é uma das mais eficientes na remoção de contaminantes de qualquer natureza, no entanto se torna de difícil aplicação em escala tão grande quando uma estação de tratamento de esgoto/água, onde seria necessário fazer a troca e o descarte adequado das membranas com muita frequência.

3.2.3 Tratamentos biológicos

As principais tecnologias de tratamento biológico aplicadas para a remoção de microcontaminantes ocorrem pelo mecanismo de biodegradação, processo pelo qual os contaminantes de grande massa molecular são degradados por microrganismos (como bactérias, algas e fungos) em pequenas moléculas. Essas tecnologias podem ser divididas em tratamento convencional e tratamento não convencional (AHMED et al., 2017).

No processo convencional de biodegradação, os microrganismos usam compostos orgânicos como substratos primários para seu crescimento celular e produzem enzimas para sua assimilação. Esses tratamentos podem ser divididos em processos aeróbicos (lodo ativado, bioreator de membrana e reator de sequência) e anaeróbicos (reatores de lodo anaeróbico, e reatores de filme anaeróbico) (AHMED et al., 2017).

As principais estratégias de tratamento biológico não convencional são: biosorção, bioreator de membrana (MBR) e célula de combustível microbiano.

- **Biosorção:** Processo onde microrganismos são imobilizados em um absorvente, ajudando a aumentar o coeficiente de ligação entre os contaminantes e um microrganismo que remove o contaminante (AHMED et al., 2017; AHMED et al., 2021).
- **Bioreator de Membrana (MBR):** A remoção dos microcontaminantes ocorre através de retenção física e biodegradação microbiana. Para este processo, o tamanho máximo do bioreator é restrito, o que limita o tipo de contaminantes que pode ser filtrado. Além disso, este é um processo altamente caro, sendo muitas vezes incompatível de ser implementado (AHMED et al., 2017; AHMED et al., 2021).

- **Célula de Combustível Microbiano (CCM):** Dispositivos bioeletroquímicos que utilizam microorganismos para converter a energia química presente em compostos orgânicos diretamente em energia elétrica. Funciona de forma semelhante a uma célula a combustível tradicional, mas em vez de catalisadores inorgânicos, utilizam microorganismos (geralmente bactérias) como catalisadores biológicos, que oxidam substratos orgânicos liberando elétrons que são transferidos para um eletrodo anódico. Esses elétrons então percorrem um circuito externo, gerando corrente elétrica, antes de retornarem ao cátodo, onde reagem com um oxidante, geralmente oxigênio, completando o circuito. Esse processo é altamente regulado pela taxa de crescimento microbiano (AHMED et al., 2021).

3.2.4 Tratamentos químicos

O tratamento químico para o esgoto e água envolve uma série de processos que utilizam reagentes químicos para remover contaminantes, desinfetar, ou transformar poluentes em formas menos prejudiciais. Os métodos convencionais para tratamento de compostos orgânicos mais utilizados são:

- **Tratamento Térmico:** Pré-tratamento que oferece a remoção de alguns CPEs sob altas temperaturas, muitas vezes precisa ser acoplado a outras estratégias para um melhor tratamento (AHMED et al., 2021).
- **Cloração:** Utiliza cloro ou compostos clorados, como hipoclorito de sódio, para inativar microorganismos patogênicos e oxidar matéria orgânica. O cloro é muito eficaz na desinfecção e oxidação de poluentes e deixa um resíduo desinfetante na água, proporcionando proteção contínua contra recontaminação ao longo do sistema de distribuição. No entanto, a cloração pode gerar subprodutos clorados mais tóxicos que o contaminante original, que são indesejáveis e podem exigir tratamento adicional.
- **Desinfecção UV:** Utiliza luz ultravioleta para inativar microorganismos. Nesse processo também é possível a degradação de moléculas orgânicas por meio de fotólise. No entanto, compostos que gerem alta turbidez causam a obstrução na penetração de radiação eletromagnética, tornando o processo menos eficiente. Além disso, a fotólise pode formar subprodutos de

transformação até mais prejudiciais e tóxicos que o próprio contaminante (AHMED et al., 2017; AHMED et al., 2021).

- **Ozonização:** A ozonização é um processo de tratamento de água e esgoto que utiliza o gás ozônio (O_3) como agente oxidante. O ozônio é gerado no local através de geradores de ozônio, que funcionam passando oxigênio ou ar seco através de uma descarga elétrica (descarga de coroa). Este processo converte parte do oxigênio (O_2) em ozônio (O_3), que é então dissolvido na água a ser tratada. O ozônio é um oxidante potente ($E^\circ = 2,07 \text{ V}$) e é altamente eficaz contra uma ampla gama de microrganismos e pode oxidar compostos orgânicos e inorgânicos, removendo cor, odor e melhorando a qualidade da água. No entanto a instalação e operação de sistemas de ozonização podem ser caras devido à necessidade de geradores de ozônio e equipamentos de dissolução. Além disso, embora o ozônio não forme subprodutos halogenados, ele pode produzir outros subprodutos que também podem ser tóxicos. E como o ozônio se decompõe rapidamente, acaba deixando pouco ou nenhum resíduo desinfetante na água, o que significa que não oferece proteção contínua contra recontaminação após o tratamento inicial (AHMED et al., 2017; AHMED et al., 2021).

Devido às propriedades físico-químicas de contaminantes persistentes, muitos deles não são removidos/degradados nas estações de tratamento de água e esgoto, onde são utilizados tratamentos convencionais, sejam eles físicos, biológicos e químicos. Deste modo, as abordagens avançadas de oxidação surgiram como uma tecnologia otimista para o tratamento de águas residuais que contém compostos orgânicos resistentes. Os Processos de Oxidação Avançada (POAs) se fundamentam na geração de espécies extremamente reativas (radicais livres), os quais permitem a rápida degradação de microcontaminantes orgânicos complexos.

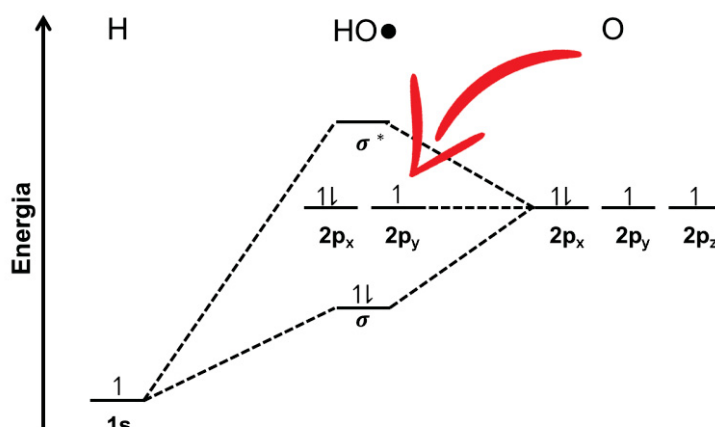
3.3 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Os Processos de Oxidação Avançada (POAs) se destacam entre o rol de tecnologias estudadas para o tratamento de Contaminantes de Preocupação Emergente, sendo desenvolvidas diversas pesquisa e tecnologias. A eficácia dos

POAs é explicada pela geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) (HÜBNER et al., 2024; PREETHI et al., 2024).

Presente em todos os mecanismos de reação dos POAs, os radicais hidroxila possuem potencial padrão de redução elevado ($E^\circ = 2,80 \text{ V}$), devido a presença de um elétron desemparelhado na sua camada mais externa (FIGURA 1). São altamente reativos, não seletivos e capazes de oxidar e decompor várias espécies complexas, além de serem responsáveis por iniciar reações em cadeia, que degradam, parcial ou totalmente, os contaminantes em espécies mais simples como CO_2 , água, ânions inorgânicos (HÜBNER et al., 2024; PREETHI et al., 2024).

FIGURA 1 - DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA DOS ORBITAIS MOLECULARES PARA A RADICAL HIDROXILA.



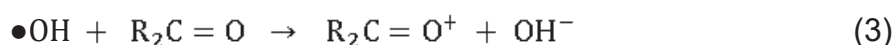
Fonte: os autores.

O mecanismo básico de degradação pelo radical hidroxila depende da estrutura do composto orgânico. Dentre as possíveis reações destacam-se:

- I. **Reação de Abstração de Átomo de Hidrogênio:** o radical hidroxila abstrai um átomo de hidrogênio de um composto orgânico, formando água e um radical orgânico. Exemplos:

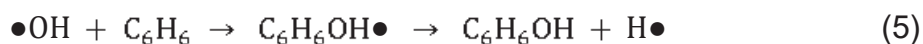


- II. **Reação de Transferência Eletrônica:** o radical hidroxila aceita ou doa um elétron de/para o composto orgânico, resultando na formação de íons e/ou radicais. Exemplos:





III. Reação de Adição Eletrofílica: Esta reação é particularmente relevante para a degradação de compostos aromáticos, nos quais o radical hidroxila se adiciona à dupla ligação de um anel aromático, formando um radical hidroxilado. Exemplo:



O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que podem reagir com oxigênio dissolvido, dando assim início a uma série de reações de degradação (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; HÜBNER et al., 2024; PREETHI et al, 2024).

Dentre as muitas vantagens das tecnologias baseadas nos POAs destaca a inespecificidade de reação dos radicais formados, os quais promovem a degradação de substratos de qualquer natureza química, incluindo muitos CPEs resistentes e tóxicos. Esta característica faz com que POAs possam ser utilizados, inclusive, para degradação de produtos gerados durante tratamento convencional em ETEs e ETAs, como por exemplo, aromáticos halogenados formados durante a desinfecção. Além disso, podem ser aplicados no tratamento de contaminantes cuja concentração seja muito baixa, o que é ideal para os CPEs (ARAUJO; et al., 2016; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Mesmo com o desenvolvimento de várias tecnologias eficazes, os POAs ainda mostram inconvenientes que dificultam aplicações generalizadas em grande escala, nas ETEs e ETAs, por exemplo. A principal limitação está relacionada com o elevado custo operacional de alguns processos, por conta da natureza heterogênea de alguns, o que implica a necessidade de procedimentos auxiliares para recuperação dos fotocatalisadores, ou pelo uso de insumos dispendiosos em outros, com destaque para o consumo energético. Adicionalmente, é necessário manter um controle sobre a geração de subprodutos de degradação, alguns dos quais podem ser tão ou mais tóxicos do que os compostos originais (ARAUJO; et al., 2016; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; ONG; NG; MOHAMMAD, 2018).

As principais tecnologias fundamentadas nos POAs são apresentadas no QUADRO 3.

QUADRO 3 – DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS FUNDAMENTADAS NOS POAs

(continua)

POAs FOTOQUÍMICOS	
Utilização de agentes oxidantes fortes como H ₂ O ₂ , O ₃ e catalisadores, associados à radiação eletromagnética (usualmente UV). Degradam poluentes através de três reações: foto-decomposição, oxidação por ação direta de H ₂ O ₂ e O ₃ , e oxidação por fotocatalise.	
Processo H₂O₂/UV	O H₂O₂ pode ser fotolisado por irradiação UV ($\lambda \sim 254$ nm), ocasionando a quebra da ligação O-O, gerando $\bullet\text{OH}$ que agem na degradação de espécies orgânicas. É um processo eficiente, pois para cada mol de H₂O₂ são formados 2 mol de $\bullet\text{OH}$ $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \bullet\text{OH} \quad (6)$
Processo O₃/UV	O ozônio é combinado com radiação UV ($\lambda \sim 254$ nm) para produzir $\bullet\text{OH}$. O mecanismo básico envolve algumas etapas: O ozônio absorve a radiação UV, dissociando-se em oxigênio molecular e oxigênio atômico: $\text{O}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{O}_2 + \text{O} \quad (7)$ O oxigênio atômico reage com uma molécula de água para formar dois radicais hidroxila: $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \bullet\text{OH} \quad (8)$
Processo O₃/H₂O₂/UV	Combina ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação UV para maximizar a geração de radicais hidroxila. Apresenta grau de mineralização mais elevado, devido aumento da taxa de geração de radicais hidroxila.
Processo de oxidação de Fenton	Geração catalítica de radicais hidroxila a partir da reação extremamente rápida e energética em cadeia entre íons ferrosos (Fe²⁺) e o peróxido de hidrogênio (H₂O₂), em meio ácido: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \bullet\text{OH} \quad k \sim 76 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (9)$ No entanto, a reação com os íons férricos, que regeneram o Fe²⁺ é bem mais lenta, prejudicando continuidade do processo de geração de radicais hidroxila: $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \bullet\text{O}_2\text{H} \quad k \sim 0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (10)$

QUADRO 3 – DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS FUNDAMENTADAS NOS POAs

(continuação)

POAs FOTOQUÍMICOS	
Fotocatálise homogênea: Processo Foto-Fenton	O processo Foto-Fenton é uma variante aprimorada do processo de Fenton, onde a presença de luz ultravioleta ou luz solar é utilizada para aumentar a eficiência do processo, proporcionando uma maior geração de radicais hidroxila e aumentando a taxa de degradação de poluentes. O mecanismo do processo Foto-Fenton é composto por 3 reações: I. Reação de Fenton (Tradicional): $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \bullet\text{OH} \quad k \sim 76 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (11)$ II. Fotoredução de Fe^{3+}: A luz UV ou solar reduz o íon Fe^{3+} de volta ao íon Fe^{2+}, regenerando o catalisador e permitindo a continuidade das reações. $\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{h\nu} \text{Fe}^{2+} \quad k \sim 10^2 \text{ a } 10^3 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (12)$ III. Decomposição Fotolítica do H_2O_2: $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \bullet\text{OH} \quad (13)$ Combinando esses mecanismos, o processo Foto-Fenton é altamente eficaz na degradação de uma ampla variedade de contaminantes, tornando-se uma opção atraente para o tratamento avançado de águas e efluentes.
Fotocatálise Heterogênea	A fotocatalise heterogênea é um processo de oxidação avançada que utiliza um catalisador sólido ativado por luz (geralmente UV) para promover reações químicas que resultam na degradação de poluentes. Quando a luz UV é absorvida pelo catalisador semicondutor (por exemplo, TiO_2), elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução, criando pares de elétrons e lacunas. Os elétrons excitados e os buracos (lacunas) participam de reações redox que produzem espécies radiculares extremamente reativas (como radicais hidroxila e superóxido), que vão atuar na degradação dos contaminantes.

QUADRO 3 – DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS FUNDAMENTADAS NOS POAs

(continuação)

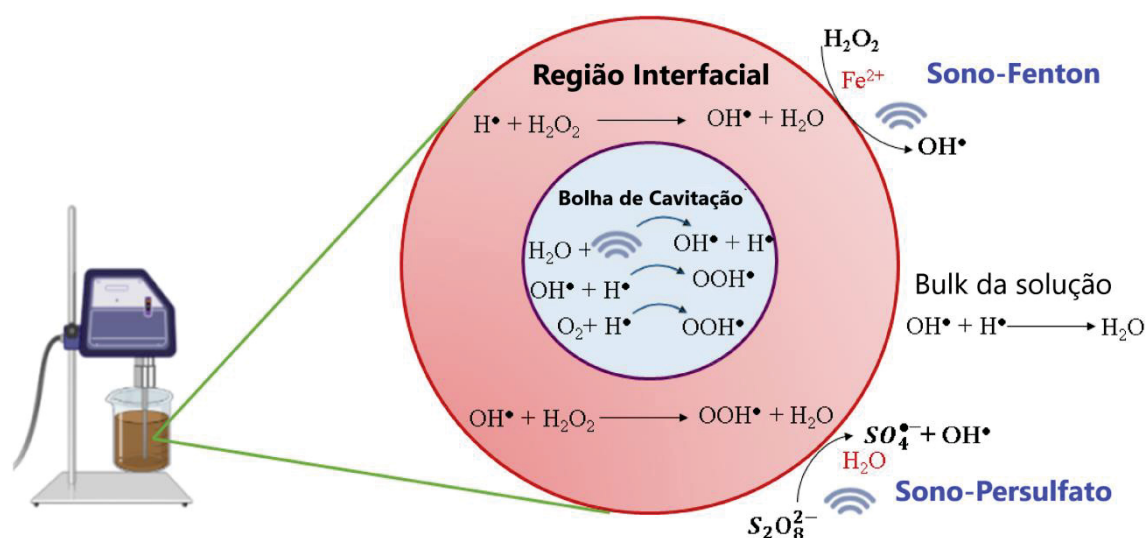
POAs SONOQUÍMICOS

No processo sonoquímico, a água é homoliticamente desintegrada para produzir radicais como: $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2\text{H}$ e $\bullet\text{O}$. As ondas sonoras geradas em torno de 300-1000 kHz propiciam a sonólise, que é fundamentada na cavitação acústica, abrangendo a formação, o crescimento e o colapso implosivo de bolhas em um líquido.

Quando as ondas ultrassônicas incidem na solução a ser tratada, cavidades de bolhas são formadas, crescem, alcançam um tamanho instável e entram em colapso. Na interface entre o gás da bolha e o líquido da solução podem-se alcançar temperaturas de aproximadamente 2000 K, enquanto na parte interna da bolha podem ser atingidas pressões próximas a 500 atm e temperaturas de até 5000 K. Nessas condições extremas, ocorre a sonólise de moléculas de água, gerando esses radicais muito reativos capazes de reagir com espécies químicas orgânicas presentes no meio aquoso, degradando-as.

Os processos combinados O_3/US , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$, Sono-Fenton Sono-FotoFenton, Fotocatálise/US são possíveis e ocasionam aumento expressivo na geração de radicais livres. A FIGURA 2 traz uma representação de possíveis POAs Sonoquímicos.

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO POAs SONOQUÍMICOS



Fonte: traduzido de PREETHI et al., 2024

POAs ELETROQUÍMICOS/FOTOELETROQUÍMICOS

Os POAs Eletroquímicos utilizam uma célula eletroquímica composta por dois eletrodos (ânodo e cátodo) submersos em uma solução eletrolítica. Quando uma corrente elétrica é aplicada, ocorrem reações de oxidação e redução nos eletrodos que geram espécies reativas.

Oxidação Anódica Direta

No ânodo, a água é oxidada para formar radicais hidroxila:



QUADRO 3 – DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS FUNDAMENTADAS NOS POAs

(continuação)

POAs ELETROQUÍMICOS/FOTOELETROQUÍMICOS	
Oxidação Anódica Indireta	O ânodo pode oxidar íons cloreto presentes na solução para formar cloro ou hipoclorito, que também são agentes oxidantes fortes: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \quad (15)$ $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- \quad (16)$
Redução Catódica	No cátodo, espécies reativas como peróxido de hidrogênio podem ser geradas através da redução do oxigênio dissolvido: $\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \quad (17)$
Eletro-Fenton	Combinação dos princípios da reação de Fenton com a eletroquímica para gerar radicais hidroxila: I. Produção de Peróxido de Hidrogênio: O H_2O_2 é gerado <i>in situ</i> a partir da redução do O_2 dissolvido na solução aquosa, no cátodo: $\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \quad (18)$ II. Regeneração de Íons Ferrosos: Os íons Fe^{2+} são regenerados continuamente no cátodo a partir dos íons Fe^{3+}, que são produzidos durante a reação de Fenton: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \quad (19)$ A produção contínua de H_2O_2 e a regeneração de Fe^{2+} resultam em uma alta eficiência na geração de radicais hidroxila pelo processo Fenton.
Fotoeletro-Fenton	Ocorre sob condições de eletro-Fenton com utilização simultânea de irradiação UV, para acelerar a taxa de mineralização dos poluentes.
Fotoeletrocatalise	No processo de fotoeletrocatalise, um eletrodo revestido com um fotocatalisador é exposto à luz e um potencial elétrico é aplicado. Isso permite a separação eficiente dos pares de elétrons e buracos, direcionando os elétrons para o cátodo e os buracos para a superfície do fotocatalisador, minimizando a recombinação e aumentando a geração de espécies reativas.

Fonte: Os autores, com base em AHMED et al., 2017; AHMED et al., 2021; ARAUJO et al., 2016; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; HÜBNER et al., 2024; ONG; NG; MOHAMMAD, 2018; PREETHI et al., 2024.

3.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Entre os POAs, bastante destaque pode ser dado à fotocatálise heterogênea, em razão da sua elevada capacidade de degradação frente a compostos orgânicos que mostram resistência em relação a outros processos de degradação.

O processo ocorre por meio da interação entre a radiação eletromagnética, usualmente radiação UV, e materiais com propriedades semicondutoras, como TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , SnO_2 , ZnS , CdTe , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, AgNbO_3 e SrTiO_3 . Quando a energia da radiação supera a energia do “band gap” (energia mínima necessária para excitar o elétron), o semicondutor promove um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), o que gera um elétron (e^-) na BC e uma lacuna (h^+) na BV.

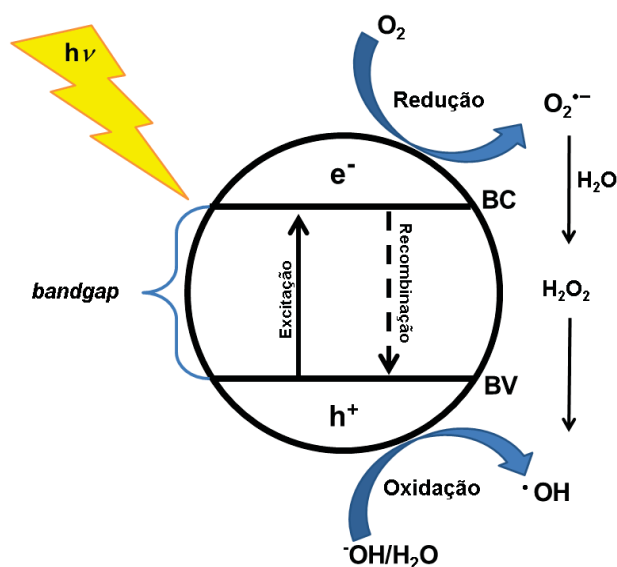
O processo de excitação de elétrons ocorre em uma escala de tempo muito curta, na ordem de femtossegundos (10^{-15} segundos). Essa rápida excitação é crucial para a geração inicial dos pares elétron-buraco. Após a excitação, os elétrons na BC e os buracos na BV podem recombinar, liberando energia na forma de calor ou luz. Esse processo de recombinação tem tempo de meia-vida na ordem de nanosegundos (10^{-9} segundos) a microsegundos (10^{-6} segundos).

Para que a fotocatálise heterogênea seja eficiente, os elétrons e buracos gerados devem participar de reações na superfície do catalisador antes de recombinar. Estes sítios agem como agentes redutores e oxidantes, capazes de reagir e degradar contaminantes persistentes. A degradação ocorre por meio da oxidação da matéria orgânica que pode ser conduzida até CO_2 , água e íons inorgânicos (GUTIERREZ-MATA; et al., 2017; HÜBNER et al., 2024; PREETHI et al., 2024; ROBERT; MALATO, 2002; VENIERI; MANTZAVINOS; BINAS, 2020; WETCHAKUN; WETCHAKUN; SAKULSERMSUK, 2019).

O mecanismo de degradação por fotocatálise heterogênea é bastante complexo, mas a principal via aceita é a reação do contaminante com $\bullet\text{OH}$ gerados na superfície do catalisador, a partir da reação de moléculas de água ou do íon hidróxido com a lacuna positiva (h^+). No entanto, outras espécies ativas podem participar do processo, incluindo, além da lacuna na banda de valência (h^+) e do elétron na banda de condução (e^-), outras formas ativas de oxigênio, como oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (GUTIERREZ-MATA et al., 2017; ROBERT; MALATO, 2002; SCHNEIDER, et al.,

2017; SCHNEIDER, et al., 2020; VENIERI; MANTZAVINOS; BINAS, 2020; WETCHAKUN; WETCHAKUN; SAKULSERMSUK, 2019).

FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA



Fonte: os autores.

3.4.1 Fotocatálise solar

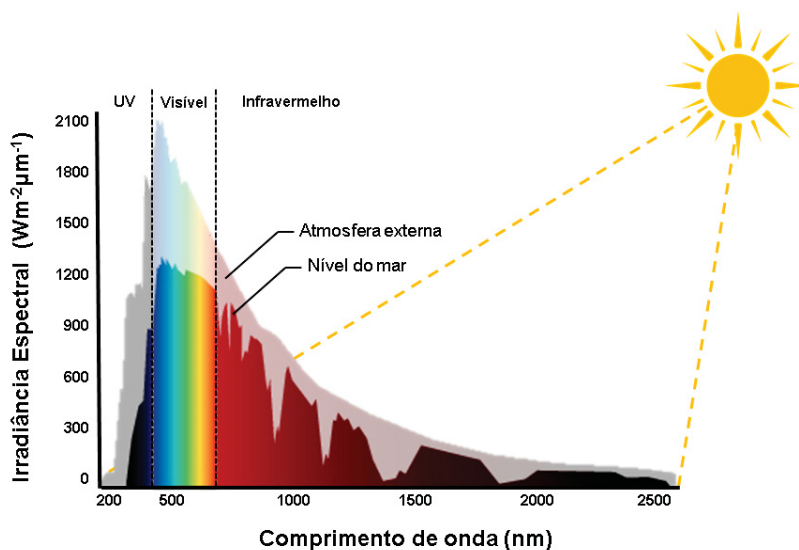
Como já destacado anteriormente, uma das principais limitações da utilização da fotocatalise heterogenea para degradação de contaminantes emergentes em larga escala é o alto custo associado à utilização de lâmpadas UV no processo fotocatalítico. Assim, o desenvolvimento de tecnologias baseadas na utilização de luz solar para o tratamento sustentável da água tornou-se atrativo.

Como pode ser visto na FIGURA 4, a maior parte do espectro de luz solar está na região do infravermelho e visível, tendo muito pouco na região do ultravioleta (em torno de 4%). Deste modo, novas tecnologias têm sido avaliadas para a modificação de semicondutores clássicos, objetivando a sua ativação com energias correspondentes à radiação visível, que corresponde a grande parte da radiação solar.

Dentro deste contexto destaca a sensibilização com corantes, o acoplamento de semicondutores e a dopagem dos semicondutores com elementos metálicos ou não metálicos, modificação esta última que tem por objetivo a

adequação da estrutura de bandas eletrônicas do fotocatalisador às energias correspondentes à luz visível.

FIGURA 4 - ESPECTRO DA RADIAÇÃO SOLAR



Fonte: os autores.

3.5 ÓXIDO DE ZINCO

Dentre os vários semicondutores disponíveis, o ZnO tem sido amplamente estudado como um excelente material para o processo fotocatalítico. Os nanomateriais de ZnO possuem várias características que os tornam interessantes para aplicações em fotocatalise, como: alta eficiência fotocatalítica, alta reatividade química, baixo custo e abundância (tornando-o economicamente viável para aplicações em larga escala), elevada estabilidade química e térmica, e grande versatilidade, podendo ser sintetizado em diferentes formas e estruturas, incluindo nanopartículas, nanofios, nanotubos, filmes finos, dentre outras, permitindo uma ampla gama de aplicações em fotocatalise (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018; SALEH; DJAJA, 2014; SAMADI et al., 2016).

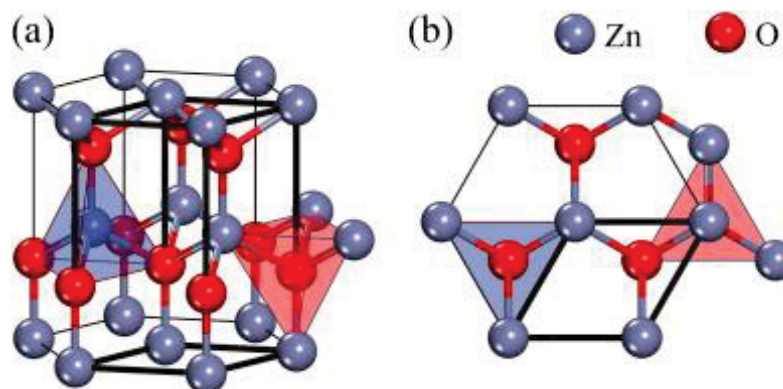
O ZnO é um óxido semicondutor com bandgap direto de 3,37 eV, portanto, absorve radiação no espectro do ultravioleta, à temperatura ambiente. Além disso, a energia de ligação dos éxcitons (quase-partícula formada por um elétron e um “buraco” ligados por meio de interação coulombiana) é de 60 meV. Ele possui propriedades elétricas, mecânicas e ópticas favoráveis, e semelhantes ao TiO₂, mas

com custo de produção até 75% menor (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018; SAMADI et al., 2016).

É possível encontrar o ZnO em três estruturas cristalinas diferentes: wurtzita, zinco-blenda e sal-gema, sendo a forma wurtzita a termodinamicamente mais estável, em condições ambiente. A FIGURA 5, elaborada por Samadi et al. (2016), apresenta a estrutura wurtzita do ZnO, tendo sua célula unitária primitiva destacada com uma linha mais espessa na Figura 5 (a) (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018; SAMADI et al., 2016).

Como pode ser visto nesta figura, a célula unitária primitiva do ZnO contém duas unidades de fórmula, onde cada átomo de zinco é circundado por quatro átomos de oxigênio em coordenação tetraédrica e vice-versa. Essa coordenação tetraédrica não centrossimétrica resulta nas propriedades piezoelétricas, polaridade cristalográfica e é um fator-chave no crescimento de cristais e na geração de defeitos no ZnO (SAMADI et al, 2016).

FIGURA 5- REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE ESTRUTURAS CRISTALINAS WURTZITA DO ZnO: (A) VISÃO LATERAL E (B) VISÃO SUPERIOR



Fonte: SAMADI et al., 2016

O ZnO é um semicondutor do tipo n com a presença de defeitos nativos (intrínsecos), como vacâncias de oxigênio (V_O), intersticiais de zinco (Zn_i), intersticial de oxigênio (O_i), vagas de zinco (V_{Zn}), antissítios de zinco (Zn_O) e antissítios de oxigênio (O_{Zn}), o que afeta suas propriedades ópticas e comportamento elétrico (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018).

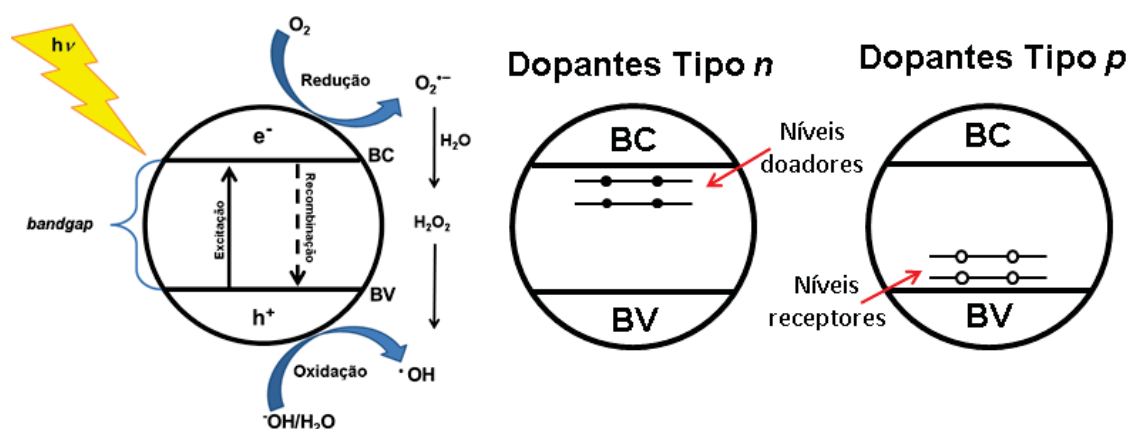
No entanto, mesmo apresentando todas essas excelentes propriedades, é consenso entre os pesquisadores que o ZnO apresenta duas principais limitações intrínsecas para utilização na fotocatalise solar: a rápida taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados e sua capacidade de absorver apenas luz UV com $\lambda < 387$ nm (~4% da radiação solar) (MITTAL; SHARMA; PANDEY, 2014; SALEH; DJAJA, 2014; SAMADI et al., 2016; TÜRKYILMAZ; GÜY; ÖZACAR, 2017; XIAO; OUYANG, 2009).

Portanto, esforços consideráveis têm sido aplicados pela comunidade científica para reduzir a recombinação elétron-buraco, aumentar a transferência de carga superficial e estender a foto-resposta do ZnO para a região da luz visível (~43% do espectro solar).

3.6 DOPAGEM DE SEMICONDUTORES

O processo de dopagem de semicondutores refere-se à adição de pequena quantidade de impureza, com propriedades adequadas, de forma a afetar o comportamento elétrico do semicondutor. Existem dopantes doadores e receptores, que produzem os semicondutores extrínsecos tipo *n* e *p*, respectivamente. Esses dopantes criam níveis de energia intermediários no bandgap, que podem atuar como armadilhas eletrônicas impedindo a recombinação da carga; ou como nível de energia intermediário facilitando a transição da BV para BC (FIGURA 6).

FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO DAS PRINCIPAIS FORMAS DE DOPAGEM DE SEMICONDUTORES



Fonte: os autores

As inserções de níveis de energia no bandgap induzem alterações na transição eletrônica e possibilitam a absorção de luz visível, através da transferência de carga entre o dopante e a BC/BV.

Segundo Wetchakun e colaboradores (2019), a dopagem de semicondutores com outros metais leva à:

- Extensão da absorção óptica para comprimentos de onda mais longos (o que é desejável pensando na utilização de radiação solar);
- Melhoria da adsorção superficial;
- Melhoria da condutividade elétrica (mobilidade, difusão, concentração);
- Separação mais eficiente dos portadores de carga foto-gerados (h^+/e^-).

A dopagem com não-metais como C, N, S, B, P, F e I também é muito estudada, e pode ampliar a foto-resposta em comprimentos de onda mais longos, devido ao aparecimento de estados de impureza perto da faixa visível, o que é ideal para utilizar a radiação solar neste processo (WETCHAKUN; WETCHAKUN; SAKULSERMSUK, 2019).

Se tratando especificamente do ZnO, várias alternativas de dopagens são estudadas, dentre as quais a dopagem com metais de transição (como Ag, Mn, Cu, Co, Fe) tem trazido grande interesse, devido ao deslocamento da borda de absorção do semicondutor para a faixa do visível quando utilizado níveis de dopagem inferiores a 10%.

Dependendo da eletronegatividade, raio iônico e concentração, os dopantes metálicos ocupam sítios substitutivos ou intersticiais na rede de ZnO, o que gera um aumento nos defeitos cristalinos. Embora os estados de nível intra-gap criados pela dopagem com metais de transição estendam a absorção de luz para a faixa do visível, eles podem prejudicar a atividade fotocatalítica, ao criar estados que podem atuar como centros de recombinação de carga, existindo alguns estudos demonstrando que a atividade fotocatalítica do ZnO dopado com metais de transição é menor que do ZnO sem dopagem (RAJBONGSHI; SAMDARSHI, 2014; SAMADI et al., 2016).

Isso demonstra que as tecnologias baseadas na dopagem de semicondutores devem exibir melhora significativa de atividade fotocatalítica solar apenas em concentrações ótimas, além de certo limite de dopagem, o ganho em termos de desvio para o visível é compensado por perdas por meio de recombinação.

(SAMDARSHI, 2014; SAMADI et al., 2016; RAJBONGSHI; TÜRKYILMAZ; GÜY; ÖZACAR, 2017).

Desta forma, a principal hipótese deste projeto está representada pela obtenção de fotocatalisadores passíveis de utilização em processos de fotocatalise solar, recorrendo-se à modificação de um semicondutor clássico (ZnO), com a incorporação de quantidades específicas de metais de transição (Mn, Cu ou Co).

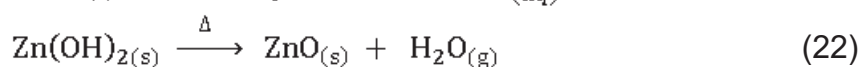
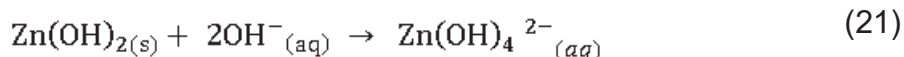
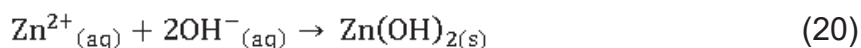
2.7. MÉTODOS DE SÍNTESE

O ZnO dopado com metais de transição é um material de grande interesse devido às suas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas, que podem ser ajustadas pela dopagem. A síntese de ZnO dopado pode ser realizada por várias técnicas, cada uma com suas vantagens e desvantagens. No QUADRO 4 são apresentadas as principais formas de síntese de ZnO dopado com metais de transição.

No presente trabalho, foram sintetizados nanomateriais de ZnO dopados com três alternativas de metal de transição (Mn, Cu e Co), avaliando-se três diferentes concentrações relativas (1%, 5% e 10%). Dentre as muitas metodologias descritas na literatura para a síntese desses materiais, optou-se pelo método de precipitação química, o qual se fundamentou na precipitação de Zn(OH)_2 coloidal, a partir do gotejamento controlado de soluções de hidróxido de sódio em solução contendo quantidades específicas de acetato de zinco e acetato do metal de transição sob agitação magnética (Equação 20).

O pH da solução é controlado com um pHmetro e o gotejamento da solução de NaOH é interrompido quando a solução atinge pH 12, pois ao adicionar hidróxido em excesso, o precipitado de hidróxido de zinco se dissolve, formando uma solução incolor de íons zincato, Zn(OH)_4^{2-} (Equação 21). Considerando que o K_{ps} do Zn(OH)_2 é de $3 \cdot 10^{-17}$, a precipitação começa em pH 8,6 e se prolonga até o pH 12. Nestas condições, é possível controlar a síntese das nanopartículas de ZnO, tendo uma estequiometria entre os íons Zn^{2+} e OH^- de 1:1, desfavorecendo a formação do Zn(OH)_4^{2-} .

Esse precipitado é lavado para retirada de impurezas e o ZnO é formado a partir da decomposição térmica realizada na estufa a 200°C (Equação 22).



Este método de síntese foi escolhido por ser tratar de uma abordagem versátil, de fácil manuseio e não dispendiosa, que permite a síntese em meio aquoso e a baixa temperatura. A dopagem com as espécies metálicas de transição Mn^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} foi escolhida devido aos seus raios iônicos serem comparáveis ao raio iônico de Zn^{2+} ($\text{Zn}^{2+} = 0,88 \text{ \AA}$, $\text{Mn}^{2+} = 0,81 \text{ \AA}$, $\text{Cu}^{2+} = 0,87 \text{ \AA}$ e $\text{Co}^{2+} = 0,79 \text{ \AA}$, SHANNON, 1976). Possuindo mesma carga e raios iônicos próximos, esses metais de transição introduzem-se na rede cristalina em posições do Zn^{2+} , podendo alterar a estrutura de bandas eletrônicas do ZnO incluindo níveis no bandgap. Além disso, a dopagem com esses metais de transição pode introduzir muitos defeitos de cristal, como vagas de oxigênio, que atuam como armadilhas eletrônicas, aumentando a eficiência de separação do par $\text{e}^{-}/\text{h}^{+}$.

QUADRO 4 - PRINCIPAIS MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOMATERIAIS DE ZnO DOPADOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO

(continua)

Método	Descrição	Procedimento	Exemplos na Literatura
Método Sol-Gel	Método sol-gel é uma técnica química de síntese de materiais que envolve a transformação de uma solução líquida (sol) em uma rede sólida tridimensional (gel). Este método é amplamente utilizado para a síntese de óxidos metálicos.	Preparo da Solução Precursora: Dissolve-se um sal de zinco (como acetato, nitrato ou cloreto de zinco) em um solvente, geralmente etanol ou água. Adição do Dopante: Um sal do metal de transição (como acetato, nitrato ou cloreto de metal de transição) é adicionado à solução precursora em proporção controlada. Formação do Sol: Adiciona-se um agente de hidrólise e um catalisador (geralmente uma base) à solução para iniciar a hidrólise e condensação dos precursores. Formação do Gel: A solução é mantida sob agitação até formar um gel homogêneo devido à polimerização dos precursores. Secagem e Calcinação: O gel é seco para remover os solventes e calcinado em alta temperatura (geralmente entre 400°C e 800°C) para eliminar resíduos orgânicos e cristalizar o ZnO dopado.	ALHASHEM, 2024 BAIG; BUTT, 2023 ALONIZAN, 2022 BOUKHARI et al., 2021 CASTRO-LOPES et al., 2020 TABIB et al., 2015
Método Hidrotermal	O método hidrotermal envolve a síntese de materiais em solução aquosa sob alta pressão e temperatura, favorecendo o crescimento de cristais bem definidos.	Preparo da Solução Precursora: Dissolve-se um sal de zinco (como acetato, nitrato ou cloreto de zinco) em água. Adição do Dopante: Adiciona-se um sal do metal de transição (como acetato, nitrato ou cloreto de metal de transição) à solução. Autoclave: A solução é transferida para uma autoclave, que é um recipiente de alta pressão, e mantida a temperaturas entre 100°C e 200°C por várias horas. Lavagem e Secagem: Após o tratamento hidrotermal, o produto é lavado para remover impurezas e seco.	ANUJENCY et al., 2024 NADEEM et al., 2024 PRIYANKA et al., 2024 SABURA et al., 2024 VINOD; BUSHIRI, 2023 TÜRKYILMAZ; GÜY; ÖZACAR, 2017 RAJBONGSHI; SAMDARSHI, 2014
Método de Precipitação Química ou Co-Precipitação	O método de precipitação química é uma técnica simples e eficiente para a síntese de materiais, onde os componentes são precipitados simultaneamente a partir de uma solução.	Preparo da Solução Precursora: Dissolve-se um sal de zinco (como acetato, nitrato ou cloreto de zinco) e um sal do metal de transição (como acetato, nitrato ou cloreto de metal de transição) em uma solução aquosa. Precipitação: Um agente precipitante (como NaOH ou NH₄OH) é adicionado à solução sob agitação, resultando na precipitação coloidal de hidróxidos de zinco dopados. Filtração e Lavagem: O precipitado é filtrado e lavado repetidamente com água destilada e/ou etanol para remover íons indesejados. Secagem e Calcinação: O precipitado é seco e então calcinado a (geralmente entre 200°C e 700°C) para obter ZnO dopado.	ANANDAN et al., 2024 JAVED et al., 2024 KUMAR; GEDAM, 2024 SAQIB et al., 2023 ARCHANA; PREETHA; BALASUBRAMANIAN, 2022 AKIR et al., 2016 MITTAL; SHARMA; PANDEY, 2014 SALEH; DJAJA, 2014 SALEH; DJAJA; PRAKOSO, 2013 XIAO; OUYANG, 2009

QUADRO 4 - PRINCIPAIS MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOMATERIAIS DE ZNO DOPADOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO (conclusão)

Método	Descrição	Procedimento	Exemplos na Literatura
Deposição por Camada Atômica (ALD)	A ALD é uma técnica de deposição de filmes finos que utiliza reações químicas sequenciais para depositar material camada por camada, permitindo controle preciso sobre a espessura e composição do filme.	Ciclos de Deposição de Precursores de ZnO e Metal de Transição: O substrato é exposto alternadamente aos precursores de zinco (como dietilzinco), precursores do metal de transição (como acetato de Cu) e de oxigênio (como H ₂ O ou O ₃), permitindo a formação de camadas finas e uniformes de ZnO dopado.	PETER et al., 2023 KARAJZ; SZILÁGYI, 2023
Método de Combustão	O método de combustão envolve a síntese de materiais através de uma reação exotérmica autossustentada, onde os reagentes são transformados rapidamente em produtos devido ao calor liberado pela combustão.	Preparo da Mistura: Misturam-se sais de zinco (como nitrato de zinco) e do metal de transição (como nitrato de cobre) com um combustível orgânico (como ureia, glicina ou ácido cítrico). Ignição: A mistura é aquecida até a ignição, desencadeando a combustão, que é autossustentada devido ao calor gerado. Formação do Produto: O calor gerado pela combustão resulta na formação de ZnO dopado.	RANJITHKUMAR et al., 2024 TOLOSSA; SHIBESHI, 2022 RAMESH et al., 2022 AL-NAMSHAH et al., 2022 SHKIR et al., 2022 IRSHAD; KHAN; MURTAZA, 2018 KUMAR et al.; 2017
Método de spray pirólise	O método de spray pirólise é uma técnica versátil e eficiente para a síntese de materiais finos. Este processo envolve a atomização de uma solução precursora seguida pela decomposição térmica dos aerossóis resultantes em partículas sólidas ou filmes finos.	Preparo da Solução Precursora: Dissolver um sal de zinco em água ou uma mistura de água e etanol. Adicionar o sal do metal de transição desejado à solução precursor, mantendo a concentração adequada para a dopagem desejada. Atomização da Solução: A solução precursor é introduzida em um atomizador (ultrassônicos, piezoelétricos ou de ar comprimido), que gera um spray de finas gotículas. Transporte das Gotículas: As gotículas geradas pelo atomizador são transportadas por um fluxo de gás inerte (como nitrogênio) ou ar comprimido até uma câmara de reação aquecida. Pirólise: A câmara de reação é mantida a uma temperatura elevada (geralmente entre 300°C e 800°C), onde ocorre a decomposição térmica das gotículas. À medida que as gotículas são aquecidas, os solventes evaporam e os precursores se decompõem, resultando na formação de óxidos metálicos dopados. Tratamento Pós-Síntese: Dependendo dos requisitos específicos, o material depositado pode passar por um tratamento térmico adicional para melhorar a cristalinidade e remover qualquer resíduo orgânico remanescente.	GONULLU; CAKIL; CETINKAYA, 2024 DERRI et al.; 2023 BADAWI et al.; 2022 HASSAN et al., 2022 LEE; FUJIMOTO; YAMANAKA, 2022 AMBEDKAR et al., 2020

Fonte: os autores

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E INSUMOS

Os reagentes utilizados na síntese dos materiais foram acetato de zinco dihidratado - $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (F. Maia), acetato de manganês (II) tetrahidratado - $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Êxodo Científica), acetato de cobre (II) hidratado - $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Êxodo Científica), acetato de cobalto (II) tetrahidratado $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Baker Analyzed - J. T. Baker) e hidróxido de sódio - NaOH (ACS Científica).

Os substratos padrão de fenol, hidroquinona, resorcinol, terc-butanol e padrões de pesticidas (2,4-D, alacloro, atrazina, carbendazim, diuron, fipronil, pendimetalina, piraclostrobina, simazina, teflubenzurom e λ -cialotrina) foram obtidos da Sigma-Aldrich, enquanto que padrões de pirocatecol e *p*-benzoquinona foram obtidos da Merck.

Outros reagentes foram azida sódica (Synth); oxalato de sódio (Vetec); superóxido dismutase (SOD) produzida a partir de eritrócito bovino, 6016 unidades mg^{-1} (Sigma-Aldrich); fosfato de sódio monobásico anidro (Vetec); fosfato de sódio dibásico anidro (Vetec); tartarato de sódio dihidratado (Vetec); carbonato de sódio anidro (Êxodo Científica); reagente de Folin-Ciocalteu 2M (Êxodo Científica); extrato de carne (ION); amido solúvel (Sigma-Aldrich); farinha de trigo tipo 1; sacarose PA (Exodo Científica); cloreto de amônio - NH_4Cl (Synth); óleo de soja vegetal; detergente neutro; celulose microcristalina (Sigma-Aldrich); cloreto de sódio - NaCl (Sigma-Aldrich); cloreto de magnésio hexahidratado - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Neon); cloreto de cálcio anidro - CaCl_2 (Vetec); fosfato de potássio monobásico - KH_2PO_4 (J. T. Baker); bicarbonato de sódio - NaHCO_3 (Vetec); carbonato de sódio - Na_2CO_3 (J. T. Baker); bfitalato de potássio - $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$ (J. T. Baker); H_2SO_4 (J. T. Baker); H_3PO_4 (J. T. Baker); dicromato de potássio - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Vetec); sulfato de mercúrio - HgSO_4 (Vetec); sulfato de prata - Ag_2SO_4 (Vetec); acetonitrila (Sigma-Aldrich). Todos os reagentes foram de grau padrão analítico, exceto faria de trigo, óleo de soja vegetal e detergente neutro.

Acetonitrila foi adquirida em grau HPLC. A Água deionizada utilizada foi purificada em sistema Milli-Q (Millipore-Simplicity UV[®]), com resistividade de 18,2 $\text{m}\Omega \text{ cm}$.

4.2 MÉTODO DE SÍNTESE DAS NANOPARTICULAS POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

As nanopartículas de ZnO e suas formas dopadas foram sintetizadas pelo método de precipitação química, adaptando a metodologia descrita por Saleh e Djaja (2014), que se fundamenta na precipitação de ZnO coloidal, a partir de soluções de acetato de zinco e hidróxido de sódio.

Para os materiais dopados, quantidades específicas de $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foram misturadas a quantidades específicas de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água deionizada, conforme descrito na TABELA 1, para sintetizar materiais com 1%, 5% e 10% de dopagem em quantidade de matéria. Essas soluções (B à K) foram colocadas em banho ultrassônico operando a 40 kHz por 2 h. Também foi preparada uma solução de NaOH 3 mol L^{-1} , denominada solução A. Após a sonicação, a solução A foi gotejada com o auxílio de uma bureta em cada uma das demais soluções (B à K) sob agitação magnética à temperatura ambiente, até atingir um pH 12. A solução resultante foi agitada magneticamente por 30 min e, em seguida, deixada em repouso à temperatura ambiente durante a noite (~12 h).

Em seguida, os sólidos foram lavados e centrifugados 3 vezes (20 min, 4000 rpm, $F_{\text{cf}} = 2078 \text{ g}$), primeiramente com água deionizada, depois com etanol e por fim água deionizada novamente, para remover impurezas residuais indesejadas. O produto foi seco em estufa, primeiramente a 60°C durante a noite (~12 h) e posteriormente a 200 °C por 1,5 h. O material final obtido, utilizado para a degradação está na forma de pó fino.

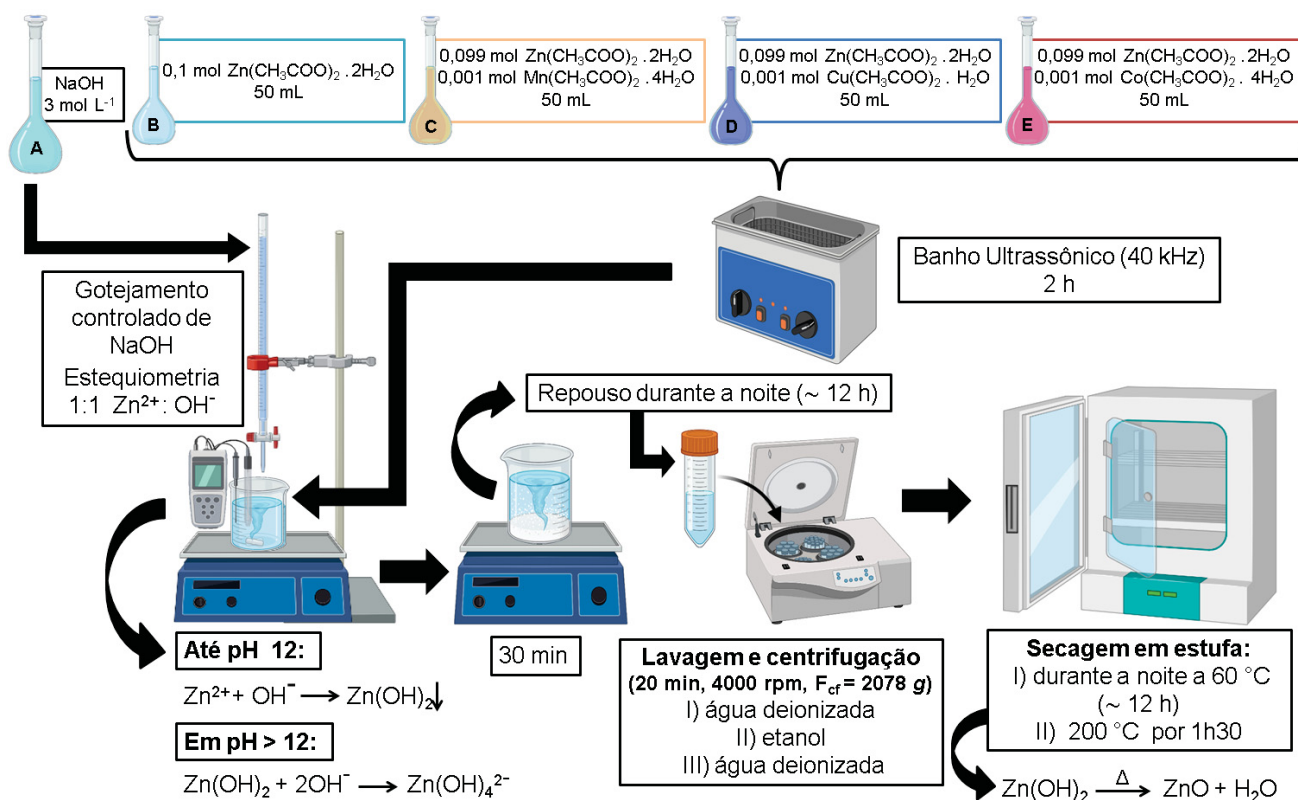
A FIGURA 7 apresenta um esquema da síntese do ZnO, e dos materiais de ZnO dopados com 1%.

TABELA 1 - ESPECIFICAÇÃO DA QUANTIDADE DE MATÉRIA DE CADA SAL PARA A SÍNTESE

Solução	Composição	Material sintetizado
A	NaOH 3 mol L ⁻¹	-
B	100 mmol Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	ZnO
C	99 mmol Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O 1 mmol Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	ZnO-Mn 1%
D	99 mmol Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O 1 mmol Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	ZnO-Cu 1%
E	99 mmol Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O 1 mmol Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	ZnO-Co 1%
F	95 mmol Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O 5 mmol Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	ZnO-Mn 5%
G	95 mmol Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O 5 mmol Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	ZnO-Cu 5%
H	95 mmol Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O 5 mmol Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	ZnO-Co 5%
I	90 mmol Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O 10 mmol Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	ZnO-Mn 10%
J	90 mmol Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O 10 mmol Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	ZnO-Cu 10%
K	90 mmol Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O 10 mmol Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	ZnO-Co 10%

Fonte: Os autores

FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DO MÉTODO DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA PARA A SÍNTESE DE ZnO E AS SUAS FORMAS DOPADAS COM 1% DE Mn, Cu OU Co.



Fonte: Os autores, criado em BioRender.com

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para analisar a estrutura cristalina das amostras, a fim de confirmar a formação da fase do ZnO, difratogramas de raios X do material em pó foram adquiridos em equipamento Shimadzu (XRD-7000) com alvo de cobre, $K\alpha$ λ 1,5418 Å, operando com voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA, localizado no Departamento de Física da UFPR (FINEP CT-INFRA 793/2004 e 30890/2011). As medidas foram realizadas na faixa de 2θ de 20 a 90 graus, com velocidade de 2 graus por minuto e passo de 0,02 graus. Os parâmetros da célula unitária foram refinados pelo método de Rietveld-Le Bail utilizando o software GSAS + ExpGui.

A avaliação do bandgap do material foi realizada via Espectroscopia de Refletância Difusa Ultravioleta-Visível (UV-Vis DRS) à temperatura ambiente, em equipamento da Shimadzu (UV-2700). As análises foram realizadas na Central Analítica Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (CAM – UFRRJ).

Para avaliação do perfil vibracional das amostras foi realizada caracterização via Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) usando o modo Refletância Total Atenuada (ATR), na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} em equipamento da Bruker modelo Vertex 70, com software Opus versão 6.5. As análises foram realizadas na CAM – UFRRJ.

As amostras também foram caracterizadas via Espectroscopia Raman (Horiba/Xplora), utilizando laser com comprimento de onda de 532 nm. Para cada amostra foram realizadas 5 medidas, em 5 regiões diferentes. As análises foram realizadas pelo Complexo de Laboratórios Multiusuário (C-LABMU) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Os experimentos de espectroscopia de fotoluminescência foram realizados no Laboratório de Propriedades Ópticas, Eletrônicas e Fotônicas, no Departamento de Física da UFPR. Utilizou-se como fonte de excitação um LED UV com pico de emissão em 280 nm e um filtro de 300 nm para cortar a contribuição dessa luz. A luz emitida pela amostra foi coletada e direcionada ao espectrômetro por um arranjo de lentes de quartzo e espelhos. Empregou-se um espectrômetro Andor de 30 cm com redes de difração para azul e infravermelho (foram medidas duas regiões espectrais separadamente), o sinal foi captado por um CCD IDus e processado por microcomputador, apresentando o espectro final. Foram realizadas medidas com

tempo de integração de 2 s e repetição de 6 vezes (para melhorar a relação sinal-ruído). Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente (entre 20 e 25 °C).

O tamanho médio, distribuição e morfologia das nanopartículas sintetizadas foram caracterizados via Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo com Alta Performance acoplado à Espectroscopia por Dispersão de Elétrons – FEG-EDS (Tescan/Mira 3), cujas análises foram realizadas no material em pó pelo C-LABMU da UEPG.

A área superficial específica dos materiais sintetizados foi determinada utilizando-se a modelagem BET sobre os dados de adsorção de N₂ a 77,3 K, em equipamento Quantachrome Instruments / Nova Station B. Antes da análise as amostras foram secas a 120° C por 16 h. As análises foram realizadas na Central Analítica da UFPR.

4.4 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

4.4.1 Otimização via planejamento fatorial

Inicialmente, o efeito do pH (5, 7 e 9) e da concentração de fotocatalisador em pó (100, 200 e 300 mg L⁻¹) foi investigado por planejamentos fatoriais 2² com triplicata do ponto central, utilizando-se o ZnO sintetizado (sem dopante) como fotocatalisador de referência e fenol como substrato modelo (200 mL, 10 mg L⁻¹). Os parâmetros encontrados foram então aplicados para todos os demais materiais, sendo assim, todos os fotocatalisadores avaliados nas mesmas condições.

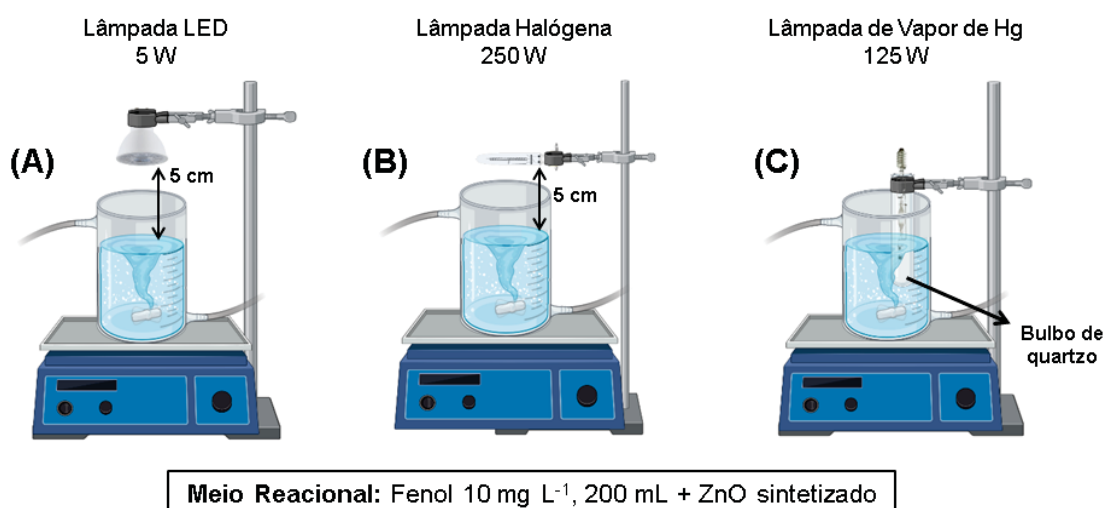
O pH das soluções foi ajustado com soluções aquosas de NaOH e HCl, em concentração 0,01 e 0,005 mol L⁻¹.

Após o ajuste do pH com soluções aquosas de NaOH e HCl, as soluções de fenol foram adicionadas de fotocatalisador e submetidas a 5 min de sonicação para formação de uma dispersão homogênea. Após 15 min de agitação no escuro, período destinado a se alcançar o equilíbrio de sorção/dessorção na superfície do fotocatalisador, as suspensões foram irradiadas por tempos de 60 min. Alíquotas foram coletadas a cada 15 min, filtradas em filtro de seringa com membrana de acetato de celulose de 0,2 µm e submetidas a análise cromatográfica e/ou espectrofotométrica.

Todos os estudos foram realizados em um reator fotoquímico de bancada (FIGURA 8), equipado com agitação magnética e refrigeração por água (dispensável com lâmpada LED). A radiação foi proporcionada pelas lâmpadas descritas a seguir:

- Lâmpada LED PAR20 6W Ourolux[®], suspensa a 5 cm do reator;
- Lâmpada Halógena do tipo “palito” 250 W Xelux[®], suspensa a 5 cm do reator;
- Lâmpada de Vapor de Mercúrio 125 W Nards Express[®], a qual foi imersa na solução com o auxílio de um bulbo protetor de quartzo.

FIGURA 8 - ESQUEMA DOS TESTES DE DEGRADAÇÃO EM REATOR DE BANCADA COM LÂMPADA LED (A), HALÓGENA (B) E DE VAPOR DE MERCURIO (C).



Fonte: Os autores, criado em BioRender.com

4.4.2 Estudo de degradação fotocatalítica com materiais dopados

Os estudos de degradação com os materiais sintetizados foram realizados nas condições previamente definidas (pH 7 e 100 mg L⁻¹ de fotocatalisador em pó), utilizando-se radiação visível artificial, fornecida por uma lâmpada LED suspensa a 5 cm da superfície da solução de fenol, e radiação ultravioleta-visível, fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio imersa na solução de fenol com auxílio de um bulbo de vidro.

Para avaliar o efeito da fotólise, estudos foram realizados na ausência de fotocatalisador, enquanto que para avaliar o processo de sorção, os estudos foram

realizados sem incidência de radiação. Nos experimentos envolvendo o uso de sequestrantes foram utilizadas concentrações recomendadas na literatura (SCHNEIDER, J. T. et al. 2017; SCHNEIDER, J. T. et al. 2020), sem alterar as concentrações de fenol e catalisador.

Estudos adicionais foram realizados na presença de radiação solar, em dias ensolarados e entre 11 h e 14 h 30 min. Para uma maior eficiência na captação de fótons, o reator foi localizado no centro de um coletor parabólico de aço inox.

4.4.3 Estudo de Degradação Fotocatalítica de Contaminantes de Preocupação Emergente

Estudos de degradação de CPEs envolveram o uso de pesticidas, que foram selecionados com base nas quatro culturas agrícolas mais relevantes no Paraná e no Brasil, conforme dados do IBGE 2022 (TABELA 2). Foram escolhidos 15 analitos, verificando-se a Resolução-RDC nº 347, de 16 de dezembro de 2002, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária - Ministério da Saúde, a qual determina a relação de monografias dos ingredientes ativos de agrotóxicos e preservantes de madeira, cujo emprego encontra-se autorizado no Brasil.

TABELA 2 - RANKING DA PRODUÇÃO AGRÍCOLA - VALOR DA PRODUÇÃO (2022)

Brasil		Paraná	
Ranking Agricultura	Valor da produção 2022 (reais)	Ranking Agricultura	Valor da produção 2022 (reais)
Soja	R\$ 345.422.469.000,00	Soja	R\$ 39.984.757.000,00
Milho em grão	R\$ 137.743.946.000,00	Milho em grão	R\$ 20.415.646.000,00
Cana-de-açúcar	R\$ 93.478.262.000,00	Trigo	R\$ 5.578.125.000,00
Café	R\$ 51.813.884.000,00	Cana-de-açúcar	R\$ 3.699.836.000,00
Algodão herbáceo	R\$ 33.134.873.000,00	Mandioca	R\$ 2.335.139.000,00
Trigo	R\$ 15.696.828.000,00	Fumo	R\$ 2.025.742.000,00
Arroz	R\$ 15.530.452.000,00	Batata	R\$ 1.326.333.000,00
Mandioca	R\$ 15.298.408.000,00	Café	R\$ 865.253.000,00
Laranja	R\$ 14.367.012.000,00	Tomate	R\$ 749.235.000,00
Banana	R\$ 11.918.249.000,00	Laranja	R\$ 679.385.000,00
Outros	R\$ 82.820.689.000,00	Outros	R\$ 4.060.895.000,00

Fonte: IBGE, 2022

A TABELA 3 apresenta os pesticidas escolhidos e suas principais características físico-químicas e a FIGURA 9 apresenta as estruturas químicas dos compostos.

TABELA 3 - MODALIDADE DE EMPREGOS E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PESTICIDAS SELECIONADOS

		(continua)				
Nome comercial / Número CAS	Classe	Modalidade de emprego ^a	Solubilidade a 20 °C (mg L ⁻¹)	Coef. de part. octanol-água pH 7, 20 °C (Log P)	Constante de dissociação a 25 °C (pKa)	Absortividade Molar em pH 7 (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
2,4-D CAS 94-75-7	Herbicida Organoclorado	Aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagens, sorgo e trigo.	24300 (em água) 810000 (em MeOH)	- 0,82	3,40	228 nm = 8816 283 nm = 1940
Alacloro CAS 15972-60-8	Herbicida Organoclorado	Aplicação em pré-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, amendoim, café, cana-de-açúcar, girassol, milho, soja.	240 (em água)	3,09	0,62	240 nm = 872 ^b
Atrazina CAS 1912-24-9	Herbicida Derivado de Triazina	Aplicação em pré ou pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de cana-de-açúcar, milho, sorgo e em pré e pós-emergência precoce das plantas infestantes nas culturas de abacaxi, pinus, seringueira e sisal.	35 (em água)	2,7	1,7	221 nm = 20274 ^c
Carbendazim CAS 10605-21-7	Fungicida Carbamato	Aplicação nas partes aéreas das culturas de citros, feijão, soja e trigo. Tratamento de sementes de algodão, feijão e soja.	8.0 (em água)	1,48	4,2	243 nm = 10410

TABELA 3. MODALIDADE DE EMPREGOS E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PESTICIDAS SELECIONADOS
(continuação e continua)

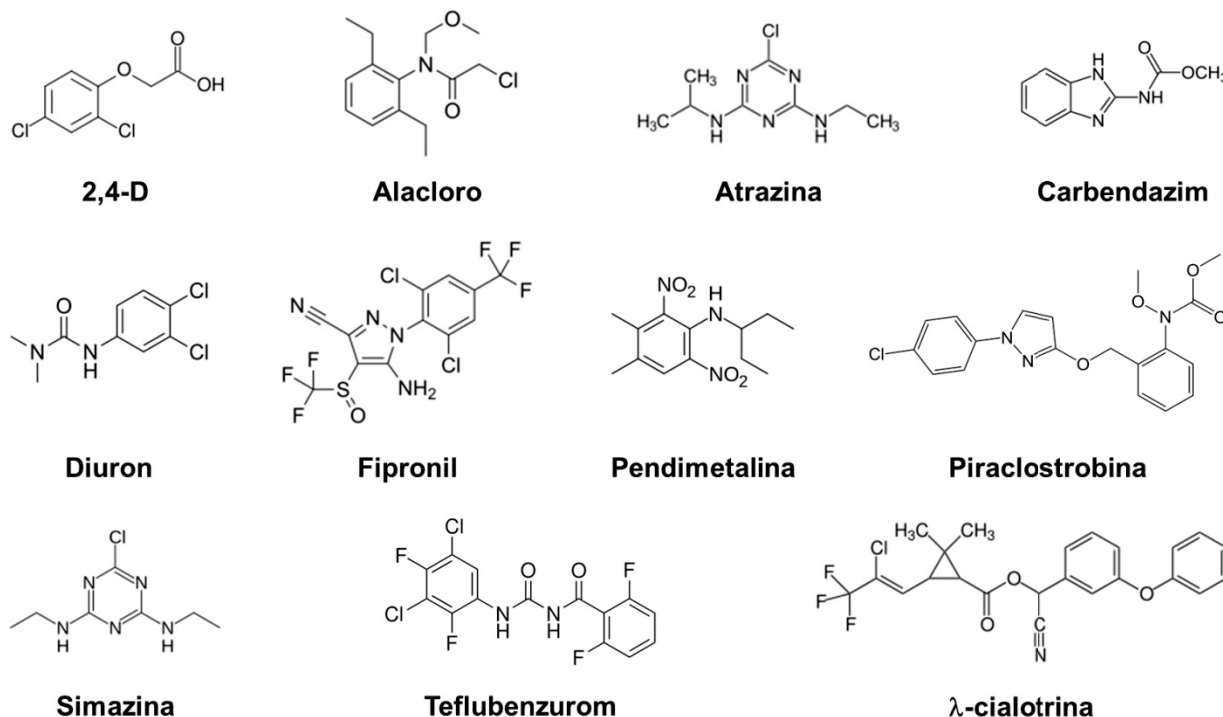
Nome comercial / Numero CAS	Classe	Modalidade de emprego ^a	Solubilidade a 20 °C em água (mg L ⁻¹)	Coef. de part. octanol-água pH 7, 20 °C (Log P)	Constante de dissociação a 25 °C (pKa)	Absortividade Molar em pH 7 (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Diuron CAS 330-54-1	Herbicida Organoclorado	Aplicação em pós-plantio e em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de abacaxi e alfafa. Na dessecação e desfolhamento nas culturas de algodão, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros e uva. No plantio direto de milho, soja e trigo. Aplicação para controle de plantas infestantes na cultura da seringueira.	35,6	2,87	Não aplicável	210 nm = 29414 248 nm = 18516 290 nm = 1002
Fipronil CAS 120068-37-3	Inseticida Fenilpirazol	Aplicação, para o controle de pragas, no sulco de plantio da batata, cana-de-açúcar e milho. Aplicação na água de irrigação para o arroz irrigado. Aplicação foliar nas culturas do algodão, arroz, cana-de-açúcar, soja e milho. Aplicação para o tratamento de sementes de arroz, cevada, feijão, pastagens, soja e trigo. Aplicação para o controle de cupim em eucalipto. Aplicação para o controle de formigas em eucalipto, pinus e seringueira.	3,78	3,75	Não aplicável	203 nm = 48385 286 nm = 7281 291 nm = 6008
Pendimetalina CAS 40487-42-1	Herbicida Dinitroanilina	Aplicação em pré-plantio incorporado ao solo e pós-plantio, em pós-emergência precoce (5 dias) nas culturas de algodão, alho, amendoim, arroz, batata, café, cana-de-açúcar, cebola, feijão, fumo, milho, soja e trigo.	0,33	5,4	2,8	238 nm = 28775 425 nm = 5490

TABELA 3. MODALIDADE DE EMPREGOS E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS PESTICIDAS SELECIONADOS

(conclusão)						
Nome comercial / Numero CAS	Classe	Modalidade de emprego ^a	Solubilidade a 20 °C (mg L ⁻¹)	Coef. de part. octanol-água pH 7, 20 °C (Log P)	Constante de dissociação a 25 °C (pKa)	Absortividade Molar em pH 7 (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Piraclostrobina CAS 175013-18-0	Fungicida Carbamato	Pulverização nas partes aéreas das culturas de amendoim, aveia, banana, batata café, cenoura, cevada, crisântemo, feijão, maçã, mamão, melão, milho, rosa, soja, tomate, trigo e uva.	1,9	3,99	Não aplicável	205 nm = 2500 275 nm = 2400
Simazina CAS 122-34-9	Herbicida Derivado de Triazina	Aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de abacaxi, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, maçã, milho, pinus, seringueira, sisal, sorgo e uva.	5	2,3	1,62	254 nm = 600 ^d
Teflubenzurom CAS 83121-18-0	Inseticida Organoclorado	Pulverização nas partes aéreas das culturas de algodão, café, soja e tomate.	0,01	4,3	9,2	249 nm = 13543
λ-cialotrina CAS 91465-08-6	Inseticida Piretróide	Aplicado sob a forma de pulverização em partes aéreas das culturas de algodão, amendoim, arroz, batata, café, cebola, citros, couve, feijão, fumo, milho, soja, tomate e trigo.	0,005	5,5	Não aplicável	Em metanol 99,0 % m/m: 254 nm = 1090 277 nm = 2070

Fonte: UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE, 2024, exceto: ^a BRASIL, 2002; ^b FEIGENBRUGEL *et al.*, 2005; ^c MOREIRA *et al.*, 2017; ^d YU *et al.*, 2019

FIGURA 9 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS PESTICIDAS EM ESTUDO



Os estudos de degradação foram realizados em duplicada, utilizando-se o catalisador de melhor desempenho (ZnO-Cu 5%) e condições previamente definidas (pH da amostra ~7 e 200 mg L⁻¹ de fotocatalisador em pó). O processo foi assistido por radiação artificial, fornecida por uma lâmpada de vapor a mercúrio imersa na solução com auxílio de um bulbo de vidro. Esses testes foram realizados em duas matrizes, água de abastecimento coletada no Departamento de Química da UFPR e esgoto sintético adaptando formulação de Torres (1992) para obter DQO aproximado de 125 mg L⁻¹. A TABELA 4 apresenta os componentes do esgoto sintético (com/sem pesticidas) utilizado. Para avaliar o efeito da fotólise, estudos foram realizados nas mesmas condições, na ausência de fotocatalisador.

Nos testes de degradação as soluções (água de abastecimento e esgoto sintético com cada pesticida em concentração aproximada de 1 mg L⁻¹) foram adicionadas de fotocatalisador ZnO-Cu 5% e submetidas a 5 min de sonicação para formação de uma dispersão homogênea. Após 10 min de agitação no escuro, período destinado a se alcançar o equilíbrio de sorção/dessorção na superfície do fotocatalisador, as suspensões foram irradiadas por tempos de 180 min. Alíquotas

foram coletadas a cada 15 min na primeira hora e a cada 30 min até 180 min, na sequência as amostras são filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,2 μm e submetidas à análise cromatográfica. Também foi avaliada a redução de matéria orgânica por meio de análise de carbono orgânico total.

TABELA 4 - COMPOSIÇÃO DO ESGOTO SINTÉTICO

Componente	Massa para DQO de 125 mg L^{-1} (mg L^{-1})	Massa pesada para 2 L de solução de esgoto sintético (mg)	Massa pesada para 2 L de esgoto sintético + pesticidas (mg)
Extrato de Carne P. A.	47,95	95,16	95,70
Amido Solúvel P. A.	1,93	3,70	3,88
Farinha de Trigo Branca Tipo 1	47,95	95,32	96,05
Sacarose P. A.	16,75	35,37	33,66
Cloreto de Amônio P. A. (NH_4Cl)	14,35	29,39	28,54
Óleo de Soja Vegetal	1,93	4,87	8,61
Detergente Neutro	43,05	92,46	90,81
Celulose Microcristalina	7,1	14,42	14,66
Cloreto de Sódio P. A. (NaCl)	47,95	99,54	95,90
Cloreto de Magnésio P. A. ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	1,93	4,16	17,68
Cloreto de Cálcio Anidro P. A. (CaCl_2)	1,93	6,46	5,68
Fosfato de Potássio Monobásico P. A. (KH_2PO_4)	5,75	12,85	14,97
Bicarbonato de Sódio P. A. (NaHCO_3)	33,55	67,46	67,22
2,4-D	-	-	2,11
Alacloro	-	-	2,21
Atrazina	-	-	2,3
Carbendazim	-	-	2,67
Diuron	-	-	2,22
Pendimetalina	-	-	2,19
Piraclostrobina	-	-	2,12
Simazina	-	-	2,11
Teflubenzurom	-	-	2,35
λ -Cialotrina	-	-	2,04

Fonte: adaptado de Torres, 1992.

4.5 PARÂMETROS INSTRUMENTAIS

4.5.1 Análise Cromatográfica

A concentração residual do substrato modelo (Fenol) foi determinada por Cromatografia em Fase Líquida, utilizando-se Cromatógrafo Varian® LC-920 e Agilent Technologies® 1260 Infinity, ambos equipados com Detector por Arranjo de Diodos (DAD). A coluna utilizada em todas as análises de fenol foi de sílica C18 (microsorb- MV100-5, 250 x 4,6 mm; 5 μ m), pré-coluna C18 da mesma marca. O método utilizado foi elaborado anteriormente no grupo de pesquisa (SCHNEIDER, 2017). A fase móvel foi constituída de água deionizada (solvente A) e acetonitrila (solvente B), utilizada no modo gradiente: de 0 a 12 min variando de 15 a 100% B, de 12 a 16 min permanecendo 100% B, de 16 a 17 min variando de 100 a 15% B e de 17 a 21 min mantendo 15% B. A vazão utilizada foi de 0,6 mL min⁻¹; volume de injeção de 50 μ L, detecção em 212 nm e temperatura de 30°C. Curvas analíticas foram elaboradas com padrão de fenol, na faixa compreendida entre 0,001 e 15 mg L⁻¹.

Para os ensaios envolvendo os pesticidas foi desenvolvido método cromatográfico empregando o cromatógrafo Agilent Technologies® 1260 Infinity. O método otimizado foi realizado utilizando-se coluna de sílica C18 (Varin CP-EcoSpher 4 PAH, 150 x 4,6 mm; 4 μ m), pré-coluna C18 da mesma marca. A fase móvel foi constituída de água deionizada (solvente A) e acetonitrila (solvente B), utilizada no modo gradiente: de 0 a 3 min a 8% de B, de 3 a 5 min variando de 8 a 30% de B, de 5 a 11,2 min permanecendo em 30% de B, de 11,2 a 19,6 min variando de 30 a 50% de B, de 19,6 a 25,6 min permanecendo a 50% de B, de 25,6 a 35,6 min variando de 50 a 100% B, de 35,6 a 41,8 min permanecendo em 100% B, de 41,8 a 44,2 min variando de 100 a 8% de B e mantendo 8% de B até 48 min. A vazão utilizada foi de 1,0 mL min⁻¹; volume de injeção de 50 μ L, detecção em 205, 213, 220 e 240 nm e temperatura da coluna de 30°C. Os padrões de analitos foram solubilizados em ACN ou MeOH (conforme sua solubilidade). Curvas analíticas foram elaboradas com padrão mix dos pesticidas, na faixa compreendida entre 0,1 e 1,5 mg L⁻¹.

Todas as curvas de calibração foram realizadas em triplicata, o que permitiu o cálculo do Limite de Detecção (LOD) e o Limite de Quantificação (LOQ), conforme as Equações 23 e 24, respectivamente, obtidas da RCD n° 166/2017 da Anvisa.

$$\text{LOD} = \frac{(3,3 \times \text{desvio do intercepto})}{\text{inclinação}} \quad (23)$$

$$\text{LOQ} = \frac{(10 \times \text{desvio do intercepto})}{\text{inclinação}} \quad (24)$$

Após o desenvolvimento do método cromatográfico, foram calculados os parâmetros de resolução cromatográfica, empregando-se a fórmula definida a seguir (COLLINS et al., 2006):

$$R_S = \frac{2 (t_{rB} - t_{rA})}{w_B + w_A} \quad (25)$$

Onde:

- R_S - resolução entre dois picos cromatográficos
- t_r - tempo de retenção
- w - largura de base do pico

4.5.2 Análises Espectrofotométricas

A determinação de fenol residual foi também realizada por Espectrofotometria na região UV-Vis, utilizando-se espectrofotômetro UV-Vis Cary 50 Bio / Varian®, aliado a software CaryWinUV, operado em modo Scan de 200 a 400 nm. Curva analítica foi elaborada com padrão de fenol, na faixa compreendida entre 0,5 e 15 mg L⁻¹.

A degradação de fenol também foi monitorada pela determinação de espécies fenólicas totais, realizada por espectrofotômetro UV-Vis (Cary 50 Varian) segundo metodologia padrão (APHA-5550B, 1995). O método se fundamenta na reação de oxido-redução entre espécies de caráter fenólico e o reagente de Folin-Ciocalteu (ácidos tungstofosfórico e molibodofosfórico), em tampão carbonato-tartarato pH 12, com formação de um complexo com absorção máxima em 760 nm. De acordo com o procedimento, para 0,5 mL de amostra adicionam-se 1,5 mL de água destilada, 500 µL de tampão carbonato-tartarato (solução 200 g L⁻¹ de

carbonato de sódio e 12 g L^{-1} de tartarato de sódio) e $50 \text{ }\mu\text{L}$ do reagente de Folin-Ciocalteu. A solução é deixada em repouso por 30 min, medindo-se posteriormente o valor de absorvância em 760 nm. Curva analítica foi elaborada com padrão de ácido gálico, na faixa compreendida entre 1 e 50 mg L^{-1} .

A determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) do esgoto sintético foi realizada por espectrofotômetro UV-Vis (Cary 50 Varian). O protocolo envolve o preparo de solução digestora a partir da dissolução de 0,2 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, grau primário, previamente seco a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, 0,3235 g de HgSO_4 e adição de 16,7 mL de H_2SO_4 concentrado a 50 mL de água deionizada, em banho de gelo. Após resfriamento desta mistura a solução foi avolumada a 100 mL com água deionizada. Além da solução digestora foi preparada uma solução ácida a partir da dissolução de 1,012 g de Ag_2SO_4 em 100 mL de H_2SO_4 concentrado. Nesse procedimento o HgSO_4 é utilizado para eliminar a interferência de cloretos na amostra (FREIRE; SANT'ANNA, 1998).

O procedimento experimental é um método colorimétrico, realizado em um sistema fechado em refluxo utilizando 2,0 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestora e 3,0 mL solução ácida. A mistura resultante foi colocada em bloco digestor DQO (PoliControl) por 2 h a $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Após resfriamento da solução foi realizado a análise no espectrofotômetro em 600 nm. A curva analítica foi elaborada com padrão de biftalato de potássio, previamente seco a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, onde 850 mg L^{-1} de biftalato de potássio é equivalente a 1000 mg L^{-1} de O_2 . A faixa avaliada foi entre 10 e 150 mg L^{-1} de O_2 .

4.5.3 Análise de Carbono Orgânico Total (TOC)

A redução do teor de matéria orgânica na degradação dos CPEs foi determinada por meio da análise de Carbono Orgânico Total (TOC), método baseado na decomposição de carbono orgânico e inorgânico a CO_2 , o qual é analisado em detector de infravermelho. As medidas foram realizadas em equipamento TOC Analytik Jena / Multi N/C 2100.

O Método utilizado envolve a injeção manual de $500 \text{ }\mu\text{L}$ de amostra, em quadruplicada, primeiramente no reator de Carbono Inorgânico Total (TIC) contendo solução de H_3PO_4 10% (v/v) e, a seguir, no reator de Carbono Total (TC, inorgânico

+ orgânico), que é um reator de quartzo aquecido a 850 °C. O teor de TOC é obtido pela subtração de TIC em TC.

Para a Curva de Calibração é preparado um padrão de CT que consiste de uma mistura de um padrão de biftalato de potássio, seco 120 °C por 2 h, com um padrão de carbono inorgânico feito com carbonato e bicarbonato de sódio. Prepara-se uma solução de 1000 mg L⁻¹ de biftalato (0,10627g em 50 mL de água deionizada) e uma solução de igual concentração de carbono inorgânico (0,22081 g de Na₂CO₃ e 0,17500 g de NaHCO₃ em 50 mL de água deionizada). Misturam-se volumes iguais dessas soluções para obter padrão de TC de 1000 mg L⁻¹. As diluições da curva de calibração são feitas com água deionizada considerado as concentrações de TC, desta forma, um padrão de 100 mg L⁻¹ em Carbono Total possui 50 mg L⁻¹ de Carbono Inorgânico e 50 mg L⁻¹ de Carbono Orgânico Total. A Curva analítica de Carbono Inorgânico Total foi elaborada na faixa compreendida entre 0,25 e 75 mg L⁻¹ e de Carbono Orgânico Total na faixa compreendida entre 0,5 e 150 mg L⁻¹.

Foram injetadas alíquotas do início da reação de degradação e após 180 min de reação nos testes de degradação com CPEs.

4.6 AJUSTE CINÉTICO

Estudos cinéticos foram realizados com o objetivo de obter um parâmetro (k) que represente o perfil de degradação de fenol nas diversas condições avaliadas. Embora existam algumas controvérsias acerca da melhor modelagem, o processo de degradação fotocatalítica de fenol melhor se ajustou a modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 26), utilizando-se o programa Origin 2018.

$$C = C_0 * e^{-k't} \quad (26)$$

Onde:

C = concentração do substrato (mol L⁻¹) no tempo t,

C₀ = concentração inicial do substrato (mol L⁻¹),

k' = constante de velocidade aparente

t = tempo de reação (min).

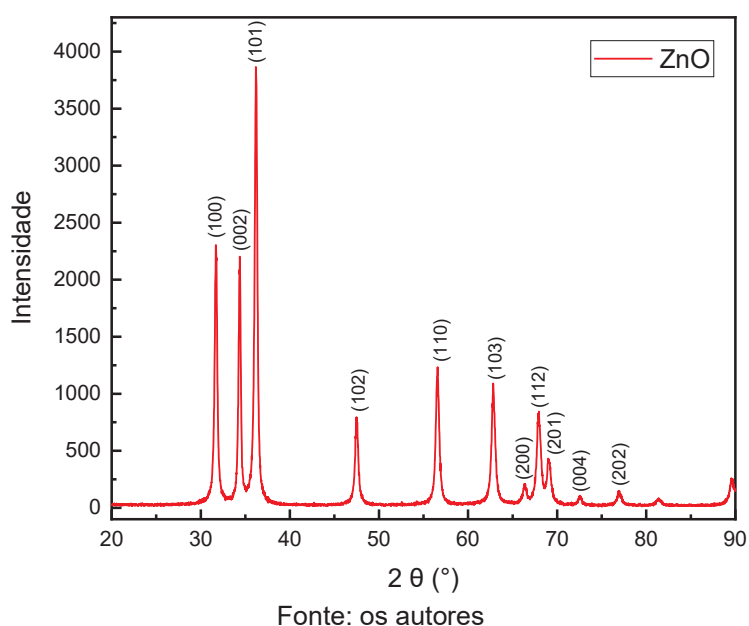
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

5.1.1 Caracterização via Difração de Raios X

A análise por difração de raios X produziu padrões semelhantes para todas as amostras sintetizadas. O difratograma do ZnO é apresentado na FIGURA 10, no qual se observam picos de difração correspondentes a ZnO com estrutura wurtzita (JCPDS n° 5-664), tal como descrito em trabalhos similares da literatura (KUMAR et al., 2017; MALIK; MITRA, 2021; RAJBONGSHI; SAMDARSHI, 2014; SALEH; DJAJA, 2014; SALEH; DJAJA; PRAKOSO, 2013; TABIB et al., 2015; TÜRKYILMAZ; GÜY; ÖZACAR, 2017; XIAO; OUYANG, 2009).

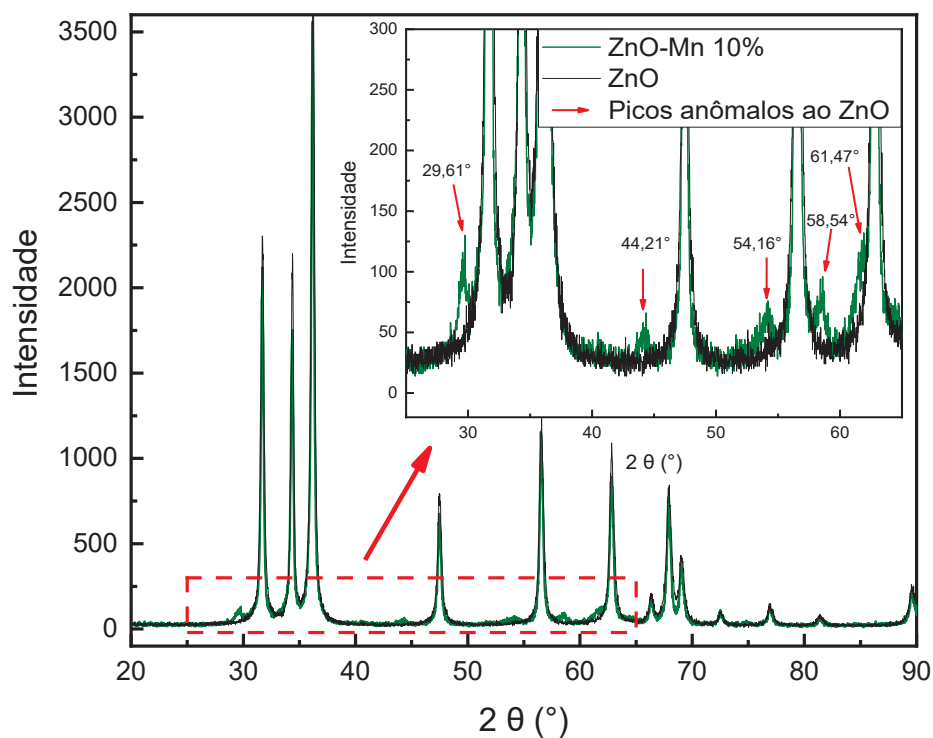
FIGURA 10 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO SINTETIZADAS



É relevante salientar que os difratogramas não evidenciam sinais associados à presença de impurezas nas amostras dopadas com 1 e 5 % dos metais de transição. No entanto é possível observar no difratograma do ZnO-Mn 10% (FIGURA 11) a presença de picos além dos característicos do ZnO nos seguintes valores de ângulo de difração 2θ: ~29,61°, 44,21°, 54,16°, 58,54° e 61,47°. O mesmo ocorre para o ZnO-Cu 10% (FIGURA 12) no ângulo de difração 2θ: ~ 39,17° e no ZnO-Co

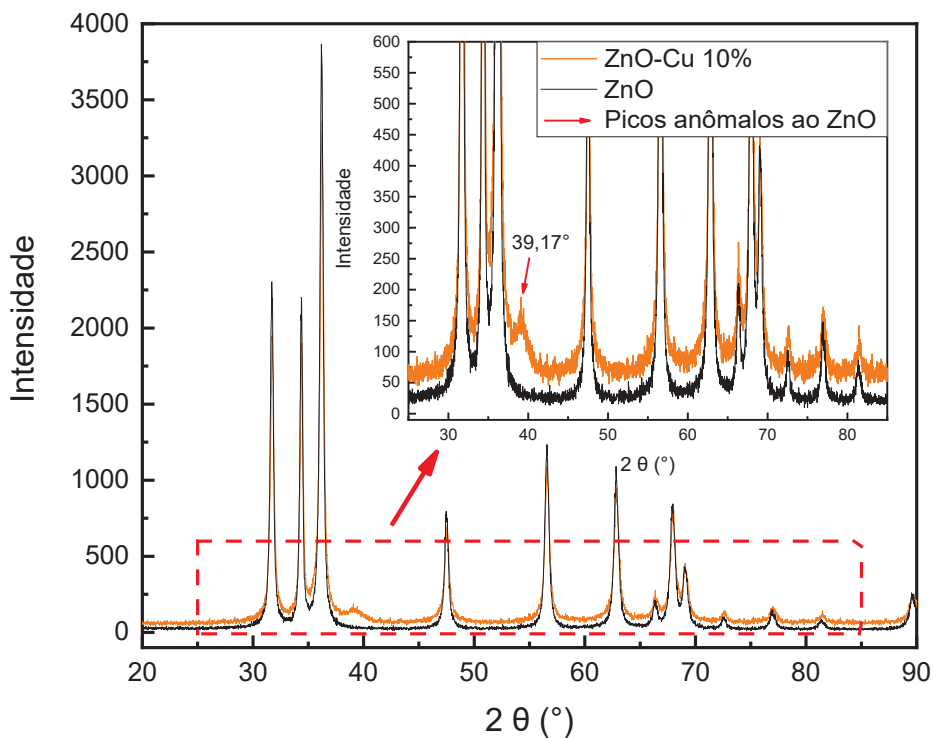
10% (FIGURA 13) nos ângulos de difração 2θ : $\sim 44,47^\circ$, $58,78^\circ$ e $64,71^\circ$. Os difratogramas das demais amostras são apresentados no APÊNDICE 1.

FIGURA 11 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO e ZnO-Mn 10%



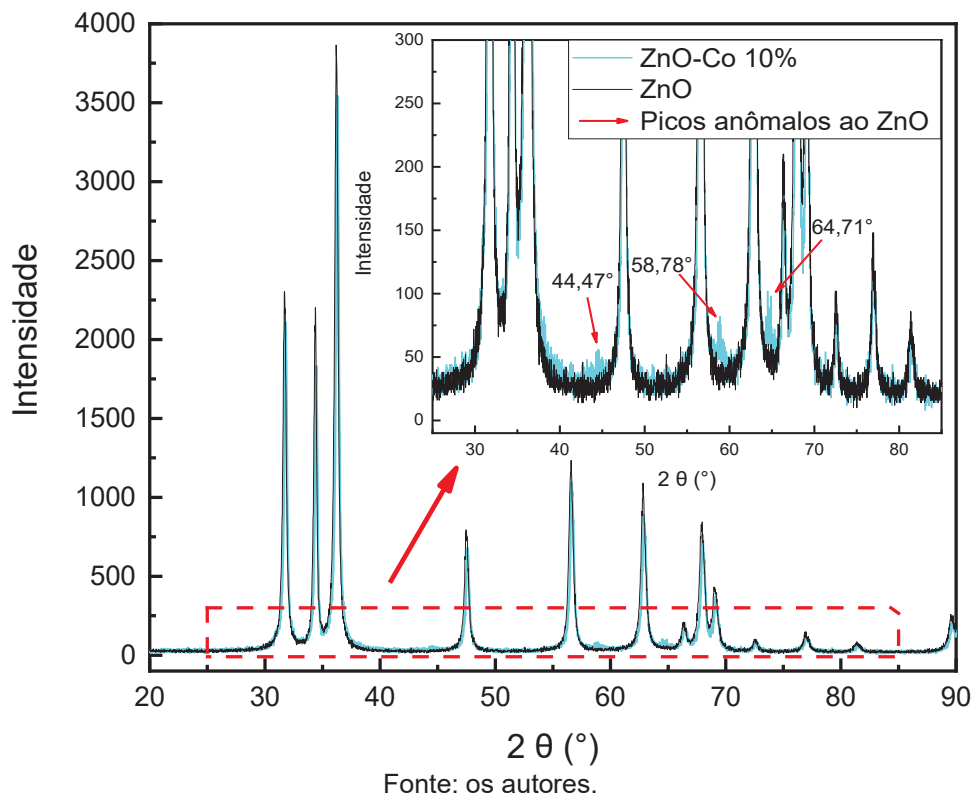
Fonte: os autores.

FIGURA 12 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO e ZnO-Cu 10%



Fonte: os autores.

FIGURA 13 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO e ZnO-Co 10%



Fonte: os autores.

Considerando as concentrações de dopagem de metal de transição estudadas nesse trabalho, especialmente em 10%, é conhecida a possibilidade da geração de várias formações estruturais diferentes, que não a dopagem (devido à elevada concentração), como a presença de óxidos mistos, mistura de óxidos e solução sólida. (RAMÍREZ et al., 2021)

- **Mistura de Óxidos:** A mistura de óxidos refere-se à presença de diferentes óxidos metálicos no mesmo material, mas sem que haja uma integração completa entre eles. Nesse caso, os óxidos formados pelos dopantes não se misturam de maneira homogênea com o ZnO. Em vez disso, os diferentes óxidos permanecem como partículas separadas dentro da matriz do material. Isso é mais comum quando a solubilidade dos dopantes na matriz é limitada e leva à segregação dos dopantes como óxidos separados.
- **Óxidos Mistos:** Os óxidos mistos ocorrem quando os dopantes formam novos compostos óxidos dentro da matriz do ZnO. Esses óxidos são diferentes e coexistem com a matriz original. Por exemplo, a dopagem com

Mn pode resultar na formação de MnO ou Mn₃O₄, além do ZnO. Da mesma forma, Cu pode formar CuO ou Cu₂O, e Co pode resultar em CoO ou Co₃O₄.

- **Solução Sólida:** A solução sólida ocorre quando os átomos dopantes em alta concentração se incorporam diretamente na rede cristalina do ZnO, substituindo os átomos de Zn. Nesta formação, os íons dopantes se distribuem uniformemente dentro da estrutura do ZnO, criando um material homogêneo. Por exemplo, na dopagem com Co, os íons Co²⁺ podem substituir os íons Zn²⁺ na rede cristalina, formando uma solução sólida de Zn_{1-x}Co_xO. A solução sólida resulta em uma única fase cristalina onde os átomos dopantes e de ZnO estão completamente integrados.

Portanto acredita-se que nos materiais com 10% de metal de transição pode ter ocorrido, além da dopagem, a formação de óxidos mistos entre ZnO e óxidos dos metais de transição. (RAMÍREZ et al., 2021)

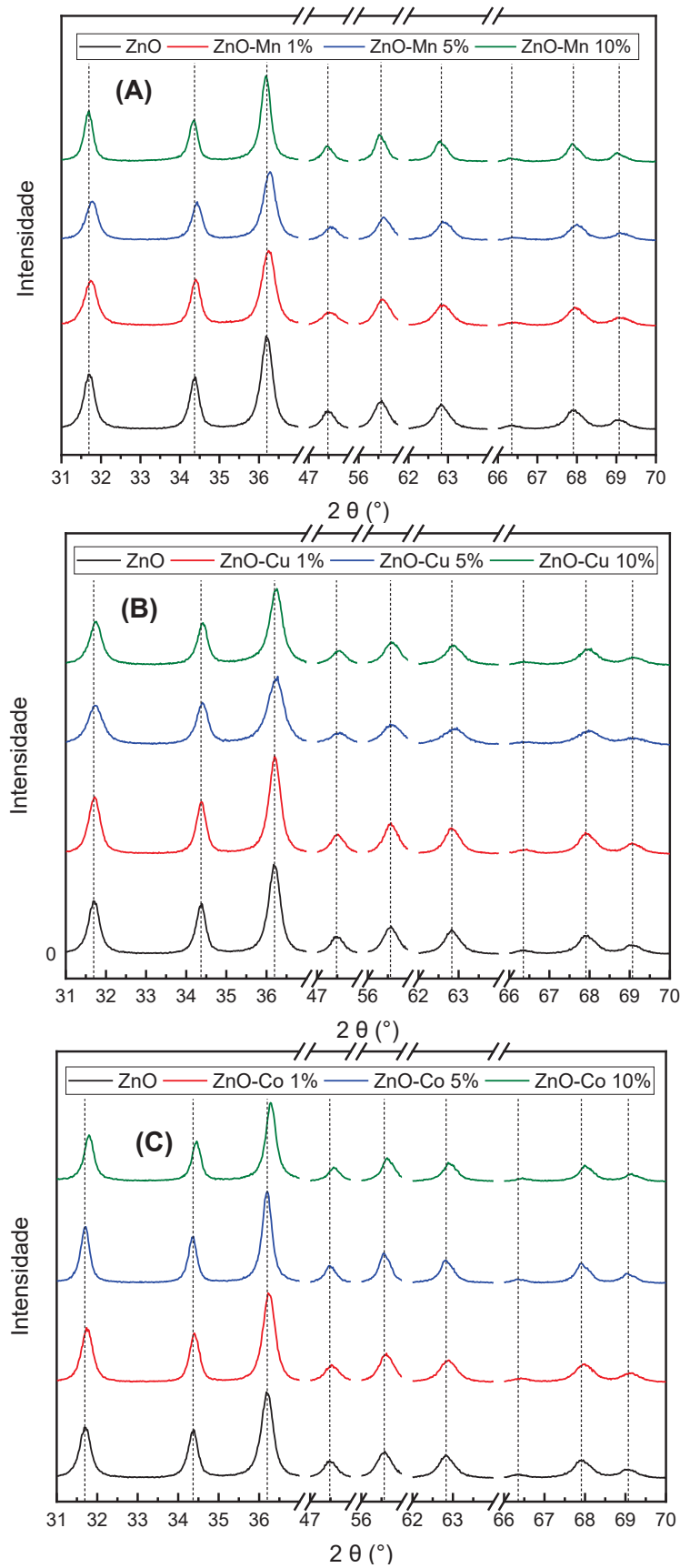
Ao se comparar os difratogramas de raios X das amostras de ZnO dopadas com 1%, 5% e 10% com o ZnO sem dopagem, é possível verificar alta correspondência com os planos cristalinos e posições/tamanho dos picos característicos, no entanto também é observado um pequeno deslocamento nos picos de difração por conta dos dopantes.

Quando os dopantes Mn²⁺, Cu²⁺ ou Co²⁺ são incorporados na rede cristalina do ZnO, há uma mudança na disposição dos átomos na rede. Essa mudança afeta a distância interplanar entre os planos cristalinos do material e, conseqüentemente, o ângulo de difração observado no difratograma de raios X.

Os valores aproximados dos raios iônicos do Zn²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ e Co²⁺ em coordenação tetraédrica (rede cristalina do ZnO) são ~ 0,88 Å, 0,87 Å, 0,81 Å, e 0,79 Å, respectivamente. Entretanto, é importante destacar que os raios iônicos são afetados pelas suas interações com o ambiente químico e a estrutura cristalina (SHANNON, 1976).

Deste modo, como todos os raios iônicos dos dopantes (Mn, Cu e Co) são menores do que o raio iônico do átomo original (Zn), a incorporação dos dopantes leva geralmente a uma diminuição na distância interplanar e a um deslocamento dos picos para ângulos maiores de difração, como pode ser visto na FIGURA 14.

FIGURA 14 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS MATERIAIS SINTETIZADOS: (A) ZnO-Mn, (B) ZnO-Cu E (C) ZnO-Co



Essa diminuição na distância interplanar e consequente deslocamento dos picos para ângulos maiores de difração ocorrem porque o átomo dopante menor pode “comprimir” a rede cristalina, reduzindo a distância entre os planos de átomos. O espaço d entre os planos adjacentes (hkl) pode ser calculado a partir da equação da Lei de Bragg (Equação 27):

$$\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (27)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação de raios X ($CuK_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$), $d_{(hkl)}$ é a distância entre os planos adjacentes, e θ é o ângulo de difração.

Na TABELA 4 é possível observar os valores de $d_{(hkl)}$ obtidos a partir da Lei de Bragg e o tamanho médio do cristalito calculado a partir da média dos valores obtidos pela Equação Scherrer (Equação 28).:

$$\langle D \rangle = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (28)$$

Onde $\langle D \rangle$ é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação de raios X ($CuK_{\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$), k é o fator de forma (0,9), β é a largura total na metade do máximo do pico de difração (FWHM) e θ é o ângulo de difração.

É relevante salientar que o tamanho médio do cristalito, calculado a partir de medidas de DRX, corresponde a uma aproximação do tamanho da partícula, em função de não considerar alterações devidas à aglomeração das partículas no pó.

A partir dos dados da TABELA 5 é possível observar uma relação direta entre a quantidade de dopante e as distancias interplanares. A incorporação de 10% de Co foi a que apresentou a menor distancia interplanos, pois o Co^{2+} apresenta o menor raio iônico entre os três ($\sim 0,79 \text{ \AA}$). Na sequencia, o material que apresentou menor distancia foi o ZnO-Mn 5% o que também pode estar relacionado com o raio iônico ($\sim 0,81 \text{ \AA}$). Os materiais dopados com Cu apresentam menores distorções, pois o raio iônico do Cu^{2+} ($\sim 0,87 \text{ \AA}$) e Zn^{2+} ($\sim 0,88 \text{ \AA}$) são muito próximos.

TABELA 5 - VALORES DE ESPAÇAMENTO ENTRE PLANOS (hkl) E TAMANHO MÉDIO CRISTALINO DOS MATERIAIS CALCULADOS A PARTIR DAS EQUAÇÕES DE BRAGG E SCHERRER COM DADOS DE DRX.

	Equação Scherrer	Equação de Bragg							
	$\langle D \rangle$ médio (nm)	$d_{(100)}$ (Å)	$d_{(002)}$ (Å)	$d_{(101)}$ (Å)	$d_{(102)}$ (Å)	$d_{(110)}$ (Å)	$d_{(103)}$ (Å)	$d_{(112)}$ (Å)	$d_{(201)}$ (Å)
ZnO	19,0	2,822	2,609	2,481	1,914	1,627	1,479	1,380	1,360
ZnO-Mn1%	17,2	2,819	2,607	2,479	1,913	1,626	1,478	1,379	1,359
ZnO-Mn5%	18,4	2,816	2,605	2,477	1,912	1,625	1,477	1,378	1,359
ZnO-Mn10%	23,6	2,824	2,612	2,483	1,915	1,627	1,479	1,380	1,360
ZnO-Cu1%	19,3	2,822	2,609	2,481	1,914	1,627	1,479	1,380	1,360
ZnO-Cu5%	14,0	2,820	2,607	2,480	1,913	1,626	1,478	1,379	1,359
ZnO-Cu10%	16,8	2,819	2,606	2,479	1,913	1,626	1,478	1,379	1,360
ZnO-Co1%	18,9	2,818	2,607	2,478	1,913	1,626	1,478	1,379	1,359
ZnO-Co5%	23,1	2,823	2,610	2,482	1,914	1,627	1,479	1,380	1,360
ZnO-Co10%	21,2	2,814	2,603	2,475	1,911	1,624	1,477	1,378	1,359

Fonte: Os autores

Como a intensidade e a largura dos picos característicos do ZnO apresentaram mudanças graduais com a adição dos dopantes, foi verificado as variações nos parâmetros de rede (a e c) e no volume de rede (V). Esses parâmetros da célula unitária foram refinados pelo método de Rietveld-Le Bail utilizando o software GSAS + ExpGui e estão resumidos na TABELA 6. Os parâmetros de rede estão de acordo com outros estudos de matérias de ZnO dopados com metais de transição (BADAWI *et al.*, 2022; SALEH; DJAJA, 2014; SALEH; DJAJA; PRAKOSO, 2013; TÜRKYILMAZ; GÜY; ÖZACAR, 2017). Os valores de fatores R_i [χ^2 , $R(F^2)$] são pequenos, indicando que os resultados obtidos nesta análise são confiáveis.

TABELA 6 - PARÂMETROS DE REDE PARA OS MATERIAIS SINTETIZADOS.

Material	a=b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	χ^2	R(F)%	Peso unitário da célula	Densidade (g/cm ³)
ZnO	3,25000(5)	5,2068(1)	47,629(2)	1,34	2,26	162,758	5,674
ZnO-Mn 1%	3,24965(6)	5,2072(1)	47,622(2)	1,50	2,39	162,549	5,668
ZnO-Mn 5%	3,2490(1)	5,2060(2)	47,592(4)	1,58	2,69	161,714	5,642
ZnO-Mn 10%	3,24995(6)	5,2078(2)	47,636(2)	2,49	4,63	160,670	5,601
ZnO-Cu 1%	3,25099(5)	5,2082(1)	47,670(1)	1,38	1,80	162,721	5,668
ZnO-Cu 5%	3,25054(8)	5,2064(2)	47,641(2)	1,42	2,11	162,575	5,667
ZnO-Cu 10%	3,24972(7)	5,2058(2)	47,611(2)	1,75	2,10	162,391	5,664
ZnO-Co 1%	3,24910(5)	5,2062(1)	47,597(1)	1,33	1,89	162,629	5,674
ZnO-Co 5%	3,25003(5)	5,2073(1)	47,634(1)	1,50	2,38	162,113	5,651
ZnO-Co 10%	3,24816(6)	5,2048(1)	47,557(2)	1,59	2,74	161,469	5,638

Fonte: Os autores. Obs.: Números entre parênteses indicam o desvio padrão.

Em geral, à medida que a quantidade de dopagem aumenta, as constantes de rede, que são proporcionais aos raios iônicos, também se alteram. As constantes de rede das amostras de ZnO dopadas são comparáveis às do ZnO sem dopagem e os resultados sugerem que átomos dopantes são incorporados na rede de ZnO com pouco efeito sobre a estrutura cristalina geral, gerando compressões e/ou expansões que variaram de 0,08 ‰ a 0,57 ‰ (Descrito no APÊNDICE 2).

Os valores obtidos para peso unitário da célula e densidade na TABELA 6 também são condizentes com a dopagem. O Zn tem massa atômica de ~ 65,38u e os dopantes Mn, Cu e Co ~ 54,94u, 63,55u e 58,93u, respectivamente. Portanto, o peso unitário da célula e a densidade decrescem na ordem Zn > Cu > Co > Mn.

5.1.2 Dinâmica Vibracional: Caracterização via Espectroscopia Raman e FTIR

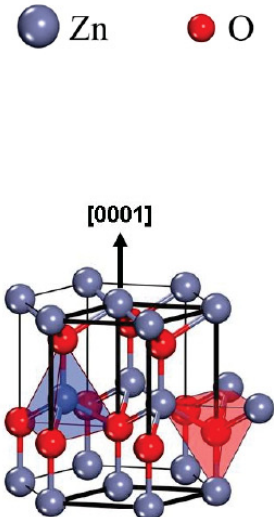
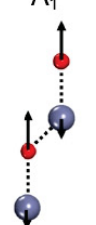
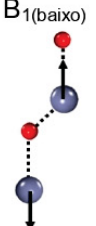
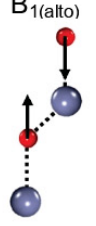
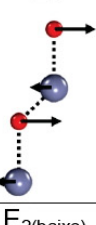
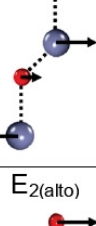
A dinâmica vibracional da estrutura cristalina wurtzita do ZnO é determinada por três parâmetros principais: a estrutura cristalina uniaxial, a elevada diferença de massa entre zinco e oxigênio e as ligações químicas fortemente polarizadas (CASTRO, 2017; IBARRA, 2013).

Na célula unitária do ZnO wurtzita existem quatro átomos (duas unidades de ZnO), que levam a 12 modos de fônons (modos vibracionais) que podem ser classificados em duas categorias principais:

- I. Fônons acústicos: São modos de baixa frequência que envolvem vibrações em fase, ou seja, todos os átomos oscilam juntos na mesma direção e sentido ao mesmo tempo. Os fônons acústicos são divididos em: um modo longitudinal acústico (LA) e dois modos transversais acústicos (TA), sendo representados por $\Gamma_{acu} = A_1 + E_1$ na estrutura wurtzita do ZnO (CASTRO, 2017; IBARRA, 2013).
- II. Fônons ópticos: São modos de alta frequência que envolvem vibrações fora de fase dos átomos na estrutura cristalina. Os fônons ópticos são divididos em três modos longitudinais ópticos (LO) e seis modos transversais ópticos (TO), sendo representados por $\Gamma_{opt} = A_1 + E_1 + 2B_1 + 2E_2$ na estrutura wurtzita do ZnO (CASTRO, 2017; IBARRA, 2013).

O QUADRO 5 apresenta as principais características dos fônons ópticos na estrutura wurtzita do ZnO, bem como os valores intrínsecos dos sinais no espectro.

QUADRO 5 - CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS MODOS VIBRACIONAIS ÓPTICOS (FÔNONS) PARA ZnO

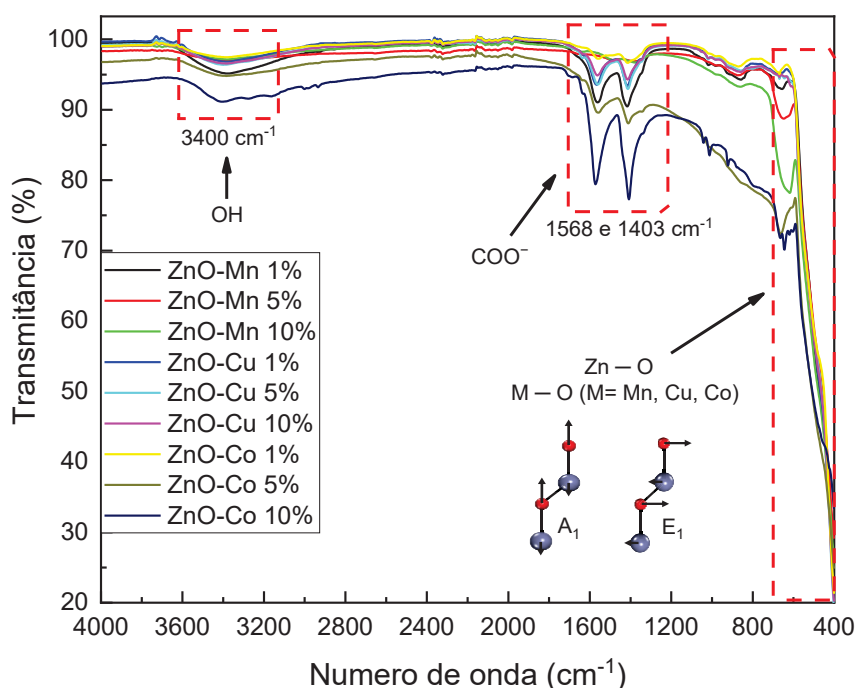
	Fônon Óptico	Posição (cm ⁻¹)	Características
	 A ₁	 A ₁ (TO) ~ 380 A ₁ (LO) ~ 578	➤ Deslocamentos na direção [0001]; ➤ O modo A₁ consiste de oscilações da sub-rede rígida Zn vs O; ➤ Devido à polarização da ligação, esta oscilação da sub-rede resulta em polarização oscilante; ➤ A frequência do fônon óptico longitudinal excede a frequência do transversal; ➤ Ativo via Raman e infravermelho.
	 B ₁ (baixo)	Ausente	➤ Deslocamentos na direção [0001]; ➤ Para os modos B₁, uma sub-rede está essencialmente em repouso enquanto que as outras sub-redes compostas pelos átomos vizinhos se movem em sentidos opostos: • B₁(baixo): deslocamento proeminente ocorre na sub-rede mais pesada (Zn); • B₁(alto): deslocamento proeminente ocorre na sub-rede mais leve (O); ➤ A polarização resultante induzida pelos modos B₁ é nula devido aos deslocamentos opostos dos átomos; ➤ Os modos B₁ são chamados “silenciosos”, porque são inativos via Raman e infravermelho.
	 B ₁ (alto)	Ausente	
	 E ₁	 E ₁ (TO) ~ 410 E ₁ (LO) ~ 587	➤ O modo E₁ é uma oscilação de uma sub-rede rígida e consequentemente induz uma polarização oscilante; ➤ A frequência do fônon óptico longitudinal excede a frequência do transversal; ➤ Ativo via Raman e infravermelho.
	 E ₂ (baixo)	~ 100	➤ Os modos E₂ (E₂(baixo) e E₂(alto)) são não-polares devido à compensação mútua do deslocamento de cada sub-rede; ➤ Os dois modos E₂ não-polares são ativos somente via Raman.
	 E ₂ (alto)	~ 440	
	2E ₂ (baixo)	~ 208	➤ Espalhamentos Raman de segunda ordem (envolvendo 2 fótons) que produzem assinaturas nos espectros do ZnO.
	E ₂ (alto) - E ₂ (baixo)	~ 333	
	TA + TO	~618	

Fonte: Os autores, baseado em CASTRO, 2017; IBARRA, 2013; LIN et al., 2011; SONG et al., 2019; ZHANG; LIU; CHEN, 2005

Os espectros de transmitância FTIR das nanopartículas de ZnO sintetizadas são apresentados na FIGURA 15, nos quais se observam três faixas de absorção características:

- I. Uma banda larga em torno de 3400 cm^{-1} , que é característica do estiramento do grupo hidroxila (O—H) adsorvido na superfície das nanopartículas de ZnO (PHOOHINKONG; FOOPHOW; PECHARAPA, 2017).
- II. Duas bandas em torno de 1568 e 1403 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato (COO^-) também adsorvido na superfície das nanopartículas de ZnO. Observou-se um pequeno deslocamento dessas bandas em comparação aos espectros de acetato de zinco e cobre, que aparecem em 1550 e 1390 cm^{-1} , respectivamente, o que sugere que houve interação específica entre o grupo carboxilato e a superfície do ZnO (PHOOHINKONG; FOOPHOW; PECHARAPA, 2017).
- III. Bandas de absorção na faixa de 400 a 700 cm^{-1} , atribuídas às interações entre os modos de vibração das ligações Zn—O e das ligações M—O (onde M pode ser Mn, Cu ou Co) (BADAWI *et al.*, 2022; SALEH; DJAJA, 2014).

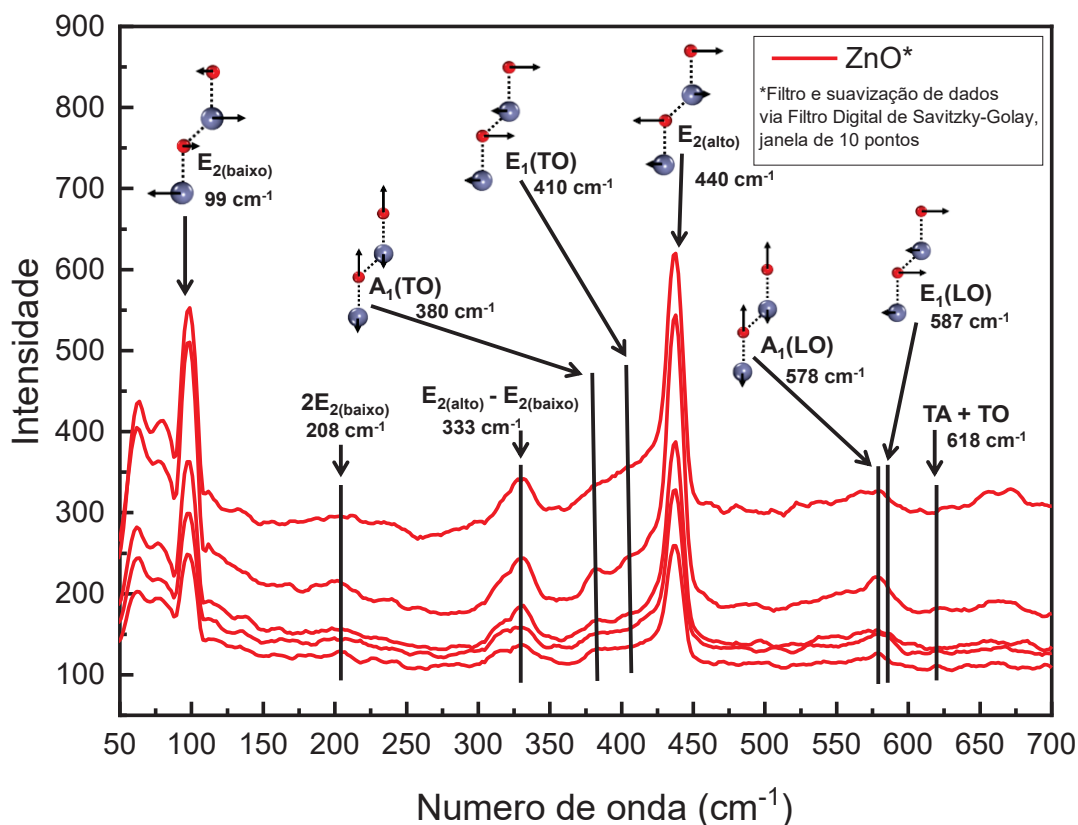
FIGURA 15 - ESPECTROS FTIR DOS NANOMATERIAIS SINTETIZADOS



Fonte: Os autores

Na FIGURA 16 se apresentam os espectros de Raman, utilizando um laser verde ($\lambda = 532$ nm).

FIGURA 16 - ESPECTRO RAMAN ZnO, 5 PONTOS DA MESMA AMOSTRA.



Os dois modos vibracionais E_2 , que são ativos somente via espectroscopia Raman, estão presentes e são as bandas mais representativas da estrutura wurtzita, estando $E_{2(\text{baixo})}$ localizado em $\sim 99 \text{ cm}^{-1}$ e $E_{2(\text{alto})}$ em $\sim 436 \text{ cm}^{-1}$, cujas fortes intensidades sugerem que as nanopartículas sintetizadas apresentam uma boa qualidade cristalina (CASTRO, 2017; IBARRA, 2013; LIN et al., 2011; SONG et al., 2019).

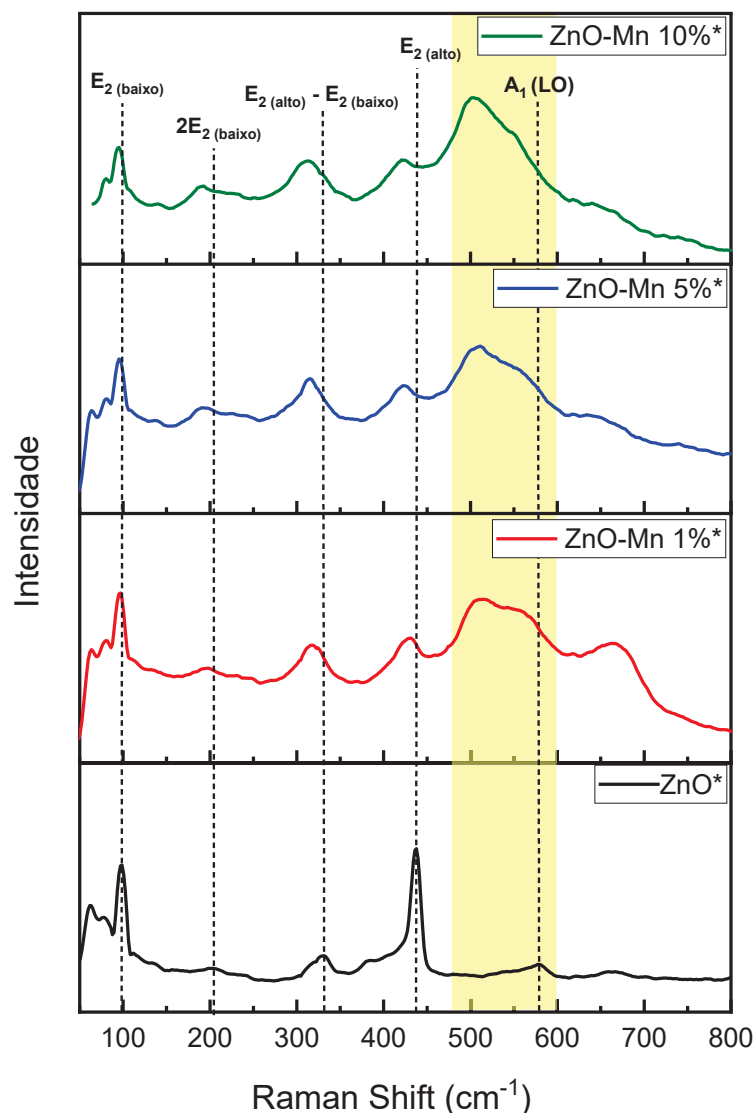
Outra banda bem característica observada se localiza em $\sim 331 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a um espalhamento de segunda-ordem, apontado como a diferença entre $E_{2(\text{alto})} - E_{2(\text{baixo})}$ no centro da zona de Brillouin. A banda em $\sim 380 \text{ cm}^{-1}$ é atribuído ao modo óptico transversal A_1 , enquanto a banda ao redor de 580 cm^{-1} pode ser atribuído ao modo $A_1(\text{LO})$, quando a direção [0001] da estrutura wurtzita de ZnO se encontra paralela à superfície da amostra, ou $E_1(\text{LO})$, quando a direção

[0001] é perpendicular à superfície (CASTRO, 2017; IBARRA, 2013; LIN et al., 2011; SONG et al., 2019).

Os valores mais baixos de frequência (cm^{-1}) obtidos em relação aos valores teóricos se dá pelo surgimento de novos efeitos, a partir da redução das dimensões do cristal, o que está bem estabelecido no estudo de nanomateriais (CASTRO, 2017).

Os espectros Raman das amostras dopadas com Mn, Cu e Co, são apresentados nas FIGURAS 17 e 18. Como pode ser observado na FIGURA 17, as bandas características dos fônons $E_2(\text{baixo})$, $E_2(\text{alto})$, $2E_2(\text{baixo})$, $E_2(\text{alto}) - E_2(\text{baixo})$ e $A_1(\text{LO})$, que são próprias da estrutura wurtzita do ZnO, permaneceram presentes em todas as amostras dopadas com diferentes quantidades de Mn.

FIGURA 17 - RAMAN ZnO DOPADO COM Mn EM 3 PORCENTAGENS



Fonte: os autores. *intensidade média dos espectros de 5 pontos distintos de cada amostra.

A menor intensidade e a maior largura das bandas do modo $E_{2(\text{alto})}$ ($\sim 440 \text{ cm}^{-1}$) à medida que a quantidade de Mn é aumentada, pode indicar perda de cristalinidade causada possivelmente pela formação de “clusters” e pela geração de defeitos, como vacâncias e a presença de átomos intersticiais na estrutura (HUSAIN et al., 2014; IBARRA, 2013).

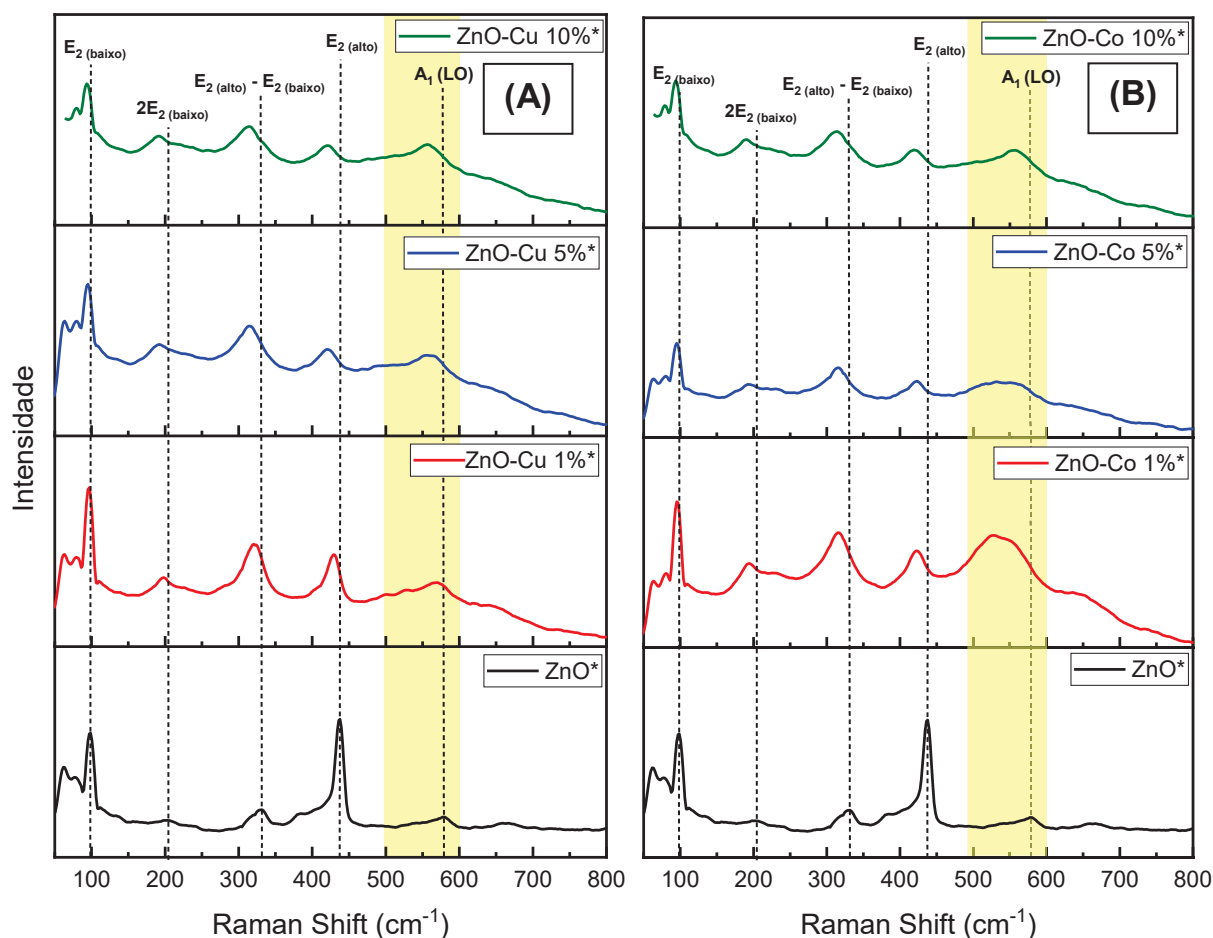
A principal diferença observada entre os materiais ZnO e ZnO-Mn esta destacada em amarelo (FIGURA 17). A banda localizada em $\sim 578 \text{ cm}^{-1}$, característica do fônon $A_1(\text{LO})$, é muito pequena nas nanopartículas de ZnO sem dopagem, tendo a sua intensidade incrementada gradativamente com a maior quantidade de Mn. Considera-se que as bandas em 578 cm^{-1} foram sobrecarregados pelos fortes picos adicionais localizados em 560 e 525 cm^{-1} , que podem ser induzidos por vagas de oxigênio e vibração local de Mn em ZnO. Nesta região também é possível ver o modo localizado em torno de 509 cm^{-1} , que tem sido reportado a fônons óptico-longitudinais (LO) associados com a incorporação de íons Mn na estrutura de ZnO. (DUAN et al., 2012; HUSAIN et al., 2014; IBARRA, 2013)

A banda em torno 664 cm^{-1} tem sido uma questão de debate na literatura. Alguns autores sugerem que essa banda se origina de processos multifônicos, como $[2(E_{2(\text{alto})} - E_{2(\text{baixo})})]$ ou $[A_1(\text{LO}) + E_{2(\text{baixo})}]$, de fases secundárias, como a presença de óxidos mistos de Zn_2MnO_4 ou ZnMn_2O_4 no ZnO, de defeitos associados à incorporação de Mn^{2+} na rede de ZnO ou, ainda, um modo intrínseco de ZnO relacionado a vacâncias de oxigênio (V_o), intersticiais de zinco (Zn_i), etc. (DUAN et al., 2012, IBARRA, 2013).

Como pode ser observado na FIGURA 18, as bandas características dos fônons $E_{2(\text{baixo})}$, $E_{2(\text{alto})}$, $2E_{2(\text{baixo})}$, $E_{2(\text{alto})} - E_{2(\text{baixo})}$ e $A_1(\text{LO})$, que são próprias da estrutura wurtzita do ZnO, permaneceram presentes em todas as amostras dopadas com diferentes quantidades de Cu e Co. A intensidade da banda do modo $E_{2(\text{alto})}$ ($\sim 440 \text{ cm}^{-1}$) diminui e a largura aumenta à medida que a quantidade de Cu ou Co é aumentada, o que novamente pode indicar perda de cristalinidade e a geração de defeitos como vacâncias e a presença de átomos intersticiais na estrutura.

De forma semelhante à dopagem com Mn (mas menos intensa), a banda localizada em $\sim 578 \text{ cm}^{-1}$, característica do fônon $A_1(\text{LO})$, é muito pequena para as nanopartículas de ZnO sem dopagem e vai tendo sua intensidade incrementada gradativamente com a maior quantidade de Cu ou Co nas nanopartículas dopadas.

FIGURA 18 - RAMAN ZnO DOPADO COM (A) Cu E (B) Co



Fonte: os autores. *intensidade média dos espectros de 5 pontos distintos de cada amostra.

Uma característica geral que pode ser vista em todas as nanopartículas de ZnO dopadas com Mn, Cu ou Co foi o deslocamento dos fônons para frequências menores, em relação às frequências dos fônons para as nanopartículas de ZnO não dopadas. Isso ocorre porque a substituição de um átomo ou íon mais pesado por um mais leve pode alterar a constante de força da ligação química e a massa efetiva dos átomos vibracionais (CASTRO, 2017; HUSAIN et al., 2014; IBARRA, 2013).

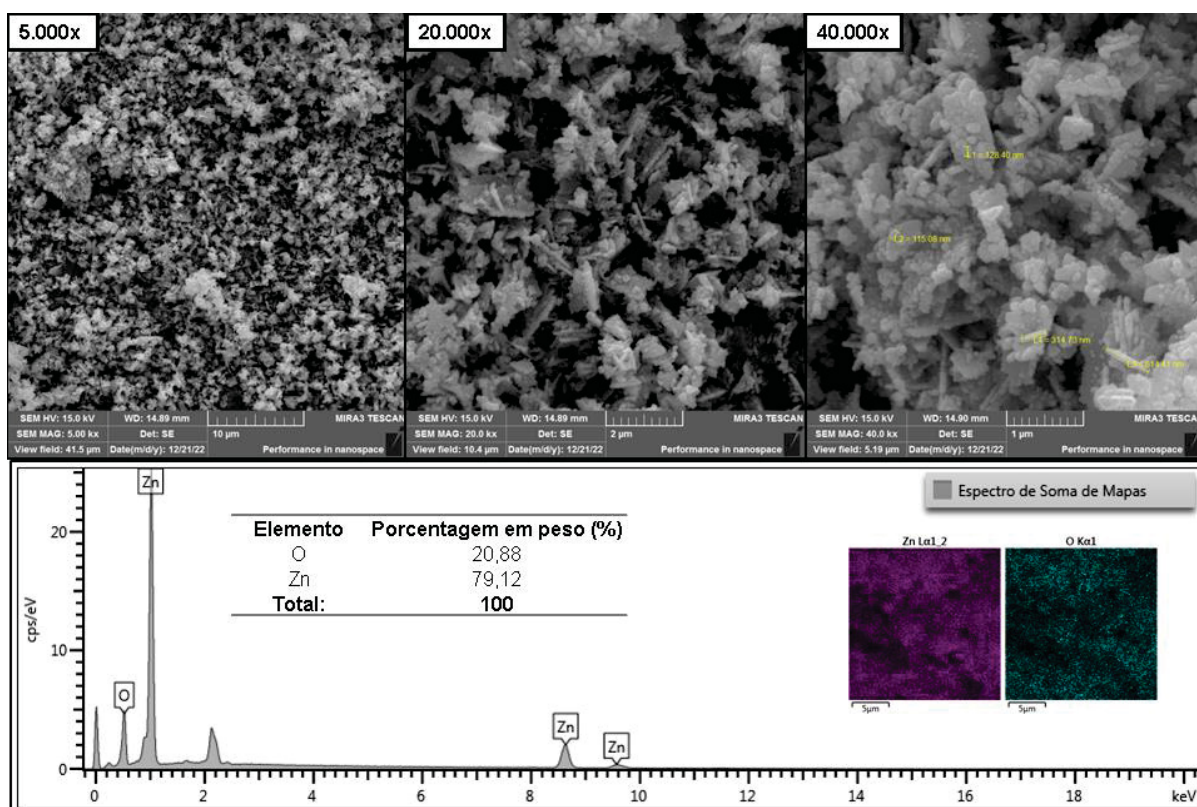
5.1.3 Morfologia, Tamanho e Área Superficial: Caracterização via FEG-EDS e BET

Os nanomateriais sintetizados foram caracterizados via Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo com Alta Performance acoplado à Espectroscopia por Dispersão de Elétrons – FEG-EDS. As FIGURAS 19 a 28, representam ZnO, ZnO-Mn 1%, ZnO-Mn 5%, ZnO-Mn 10%, ZnO-Cu 1%, ZnO-Cu

5%, ZnO-Cu 10%, ZnO-Co 1%, ZnO-Co 5% e ZnO-Co 10%, respectivamente. As figuras foram organizadas de forma sequencial, apresentando três magnificações de cada amostra (valores descritos na imagem), o mapeamento do EDS para os elementos Zn, O, Mn, Cu e Co, juntamente com o gráfico do espectro de soma de mapas e a tabela com as estimativas de porcentagem de cada elemento na amostra.

A partir das imagens do FEG-EDS é possível verificar a microestrutura e morfologia do ZnO. Como mostrado na FIGURA 19, as estruturas da amostra de ZnO apresentam agregação, mas é possível identificar duas formas específicas: partículas esféricas e hastes. Devido à grande agregação das estruturas é difícil estabelecer com precisão e exatidão o tamanho médio dessas partículas, que se apresenta em escala de nano a micro. Assim, foram encontradas partículas esféricas com diâmetros de 115 e 128 nm e hastes com comprimentos de 314 e 614 nm.

FIGURA 19 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO VIA FEG-EDS



Fonte: Os autores

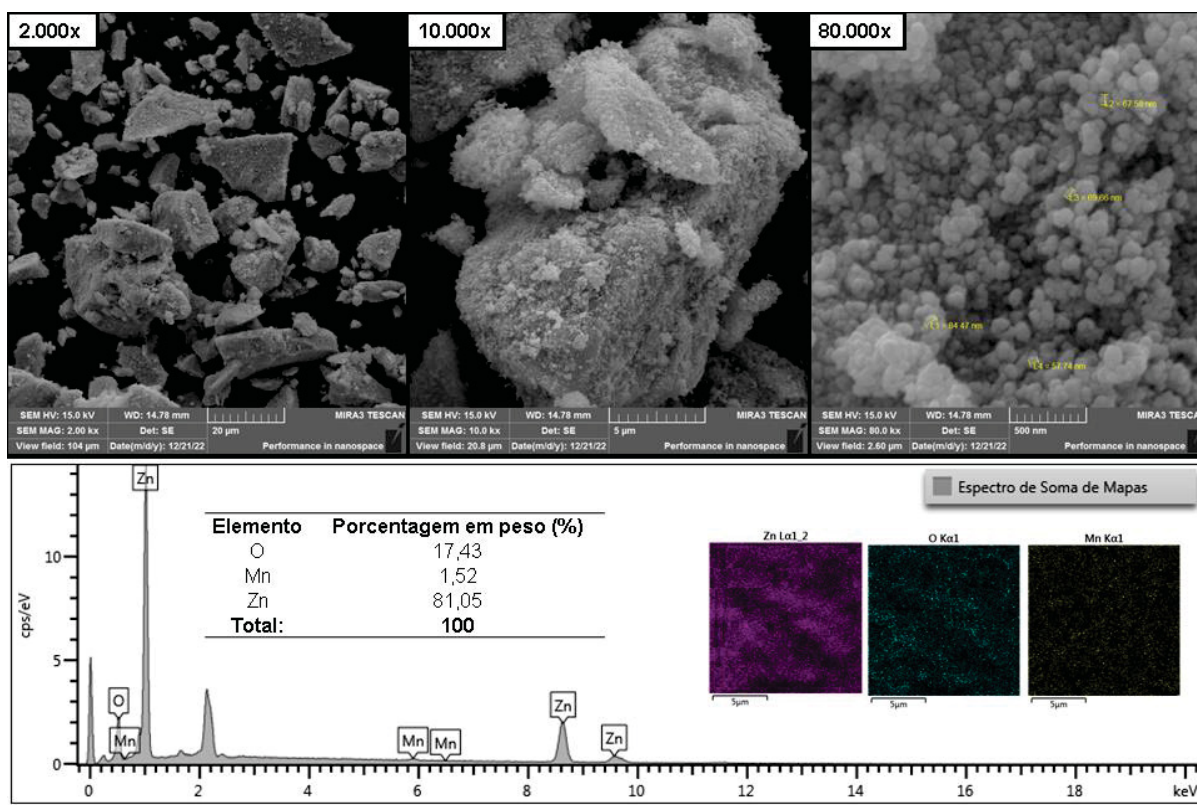
A adição de pequenas quantidades de dopante pode trazer mudanças significativas em relação à morfologia e ao tamanho de partícula. Essa constatação

pode ser visualizada nos nanomateriais dopados com 1% (FIGURA 20) e 10% (FIGURA 22) de Mn, que apresentaram estrutura tridimensional (3D), enquanto o ZnO dopado com 5% de Mn (FIGURA 21) mostra um grande aglomerado de nanopartículas esféricas.

De forma semelhante ao ZnO, a grande agregação de estruturas torna difícil estabelecer com precisão e exatidão o tamanho médio dessas partículas, mas é possível verificar uma diminuição no tamanho médio das nanoesferas com a dopagem. Enquanto no ZnO se observaram esferas de 115 a 128 nm, nos materiais dopados com Mn foram observadas nanopartículas esféricas com diâmetros entre 55 e 80 nm.

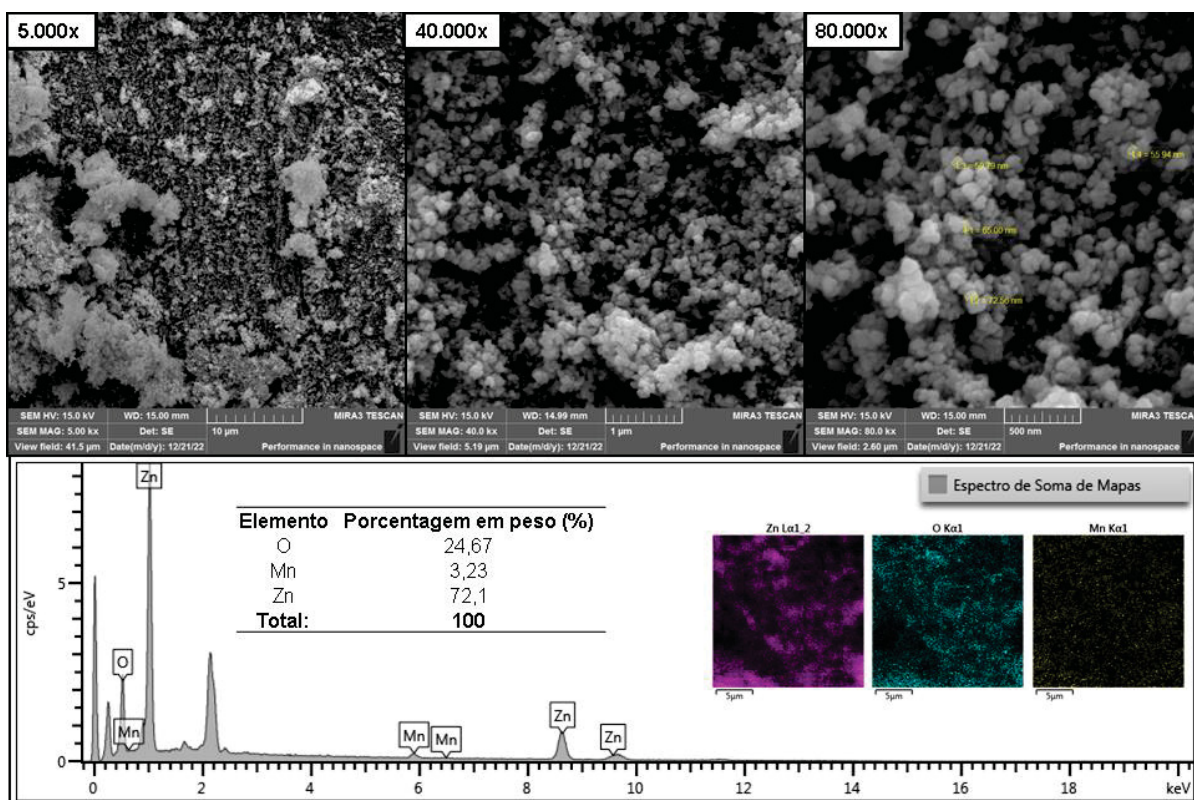
A partir dos Mapeamentos EDS é possível verificar que o Mn foi disseminado por toda a estrutura cristalina do ZnO. O gráfico do espectro de soma de mapas e a tabela com as estimativas de porcentagens apresentou 1,52%, 3,23% e 13,36% de Mn no ZnO-Mn 1%, ZnO-Mn 5% e ZnO-Mn 10% respectivamente, o que é considerado satisfatório, considerando que esse mapeamento é realizado apenas em uma pequena área da amostra.

FIGURA 20 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Mn 1% VIA FEG-EDS



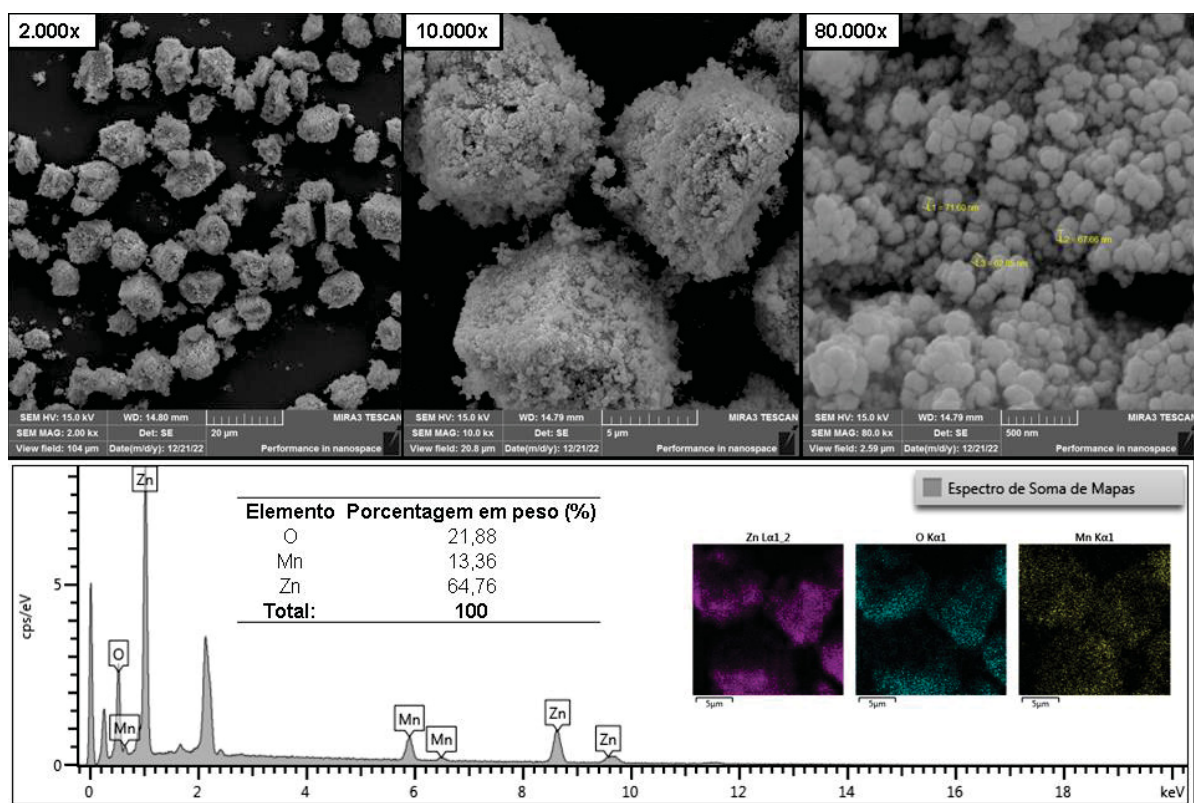
Fonte: Os autores

FIGURA 21 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Mn 5% VIA FEG-EDS



Fonte: Os autores

FIGURA 22 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Mn 10% VIA FEG-EDS

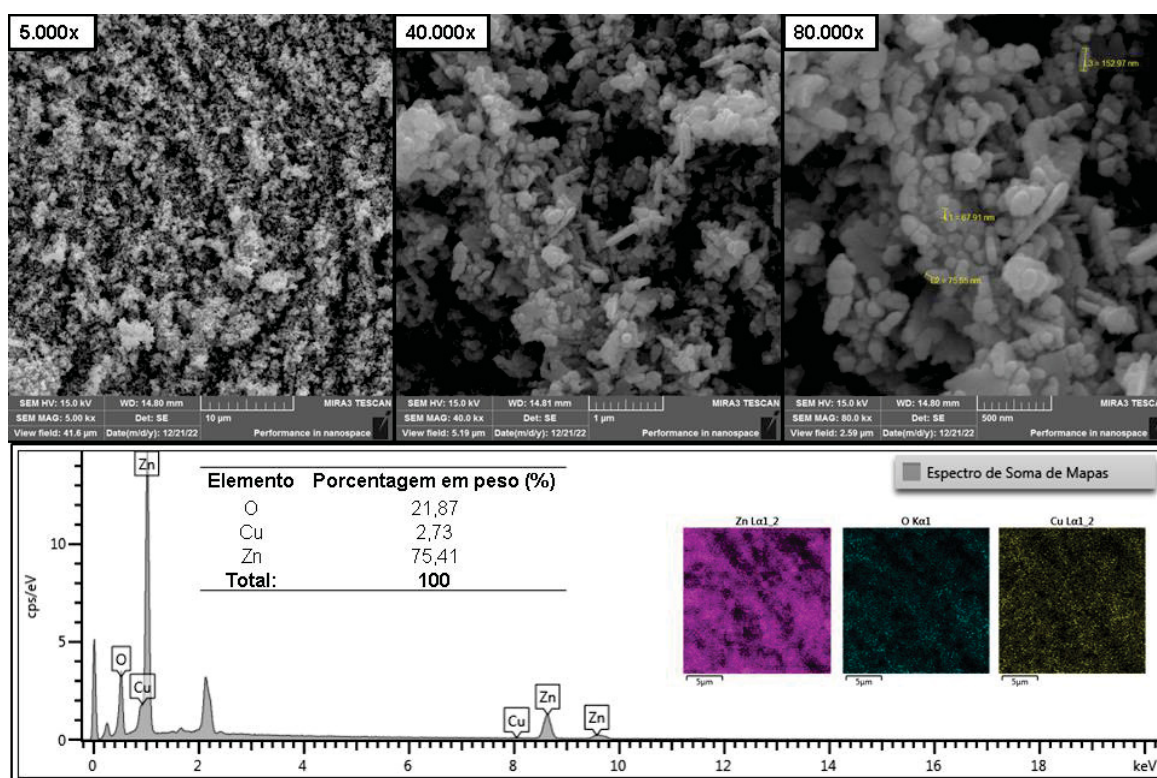


Fonte: Os autores

Os Nanomateriais dopados com as três quantidades de Cu apresentaram, em geral, nanopartículas esféricas. A grande aglomeração de partículas dificulta a identificação de outras estruturas, como nanohastes. Foram encontradas nanopartículas esféricas com diâmetros de 68 e 75 nm e uma microhaste com comprimento de 153 nm para o ZnO-Cu 1% (FIGURA 23), nanopartículas esféricas com diâmetros de 58, 60 e 81 nm para ZnO-Cu 5% (FIGURA 24) e com diâmetros de 74 e 91 nm para ZnO-Cu 10% (FIGURA 25).

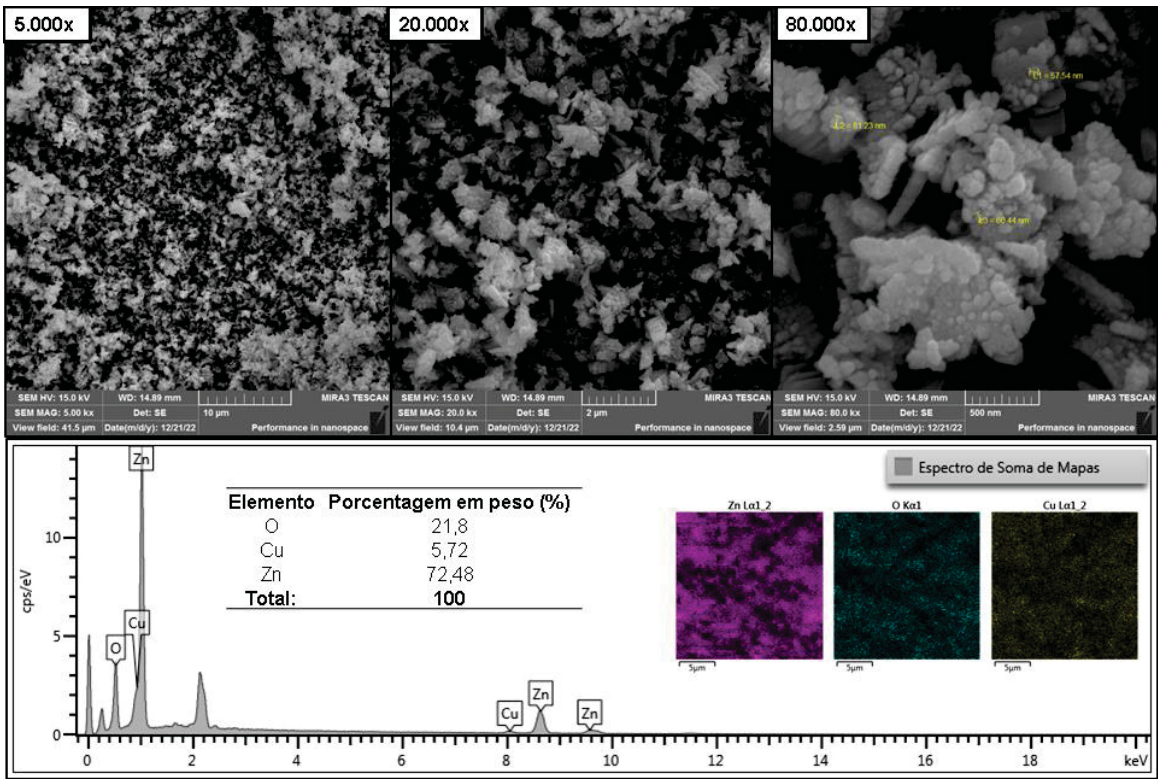
A partir dos Mapeamentos EDS é possível verificar que o Cu foi disseminado por toda a estrutura cristalina do ZnO. O gráfico do espectro de soma de mapas e a tabela com as estimativas de porcentagens apresentou 2,73%, 5,72% e 8,02% de Cu no ZnO-Cu 1%, ZnO-Cu 5% e ZnO-Cu 10%, respectivamente.

FIGURA 23 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Cu 1% VIA FEG-EDS



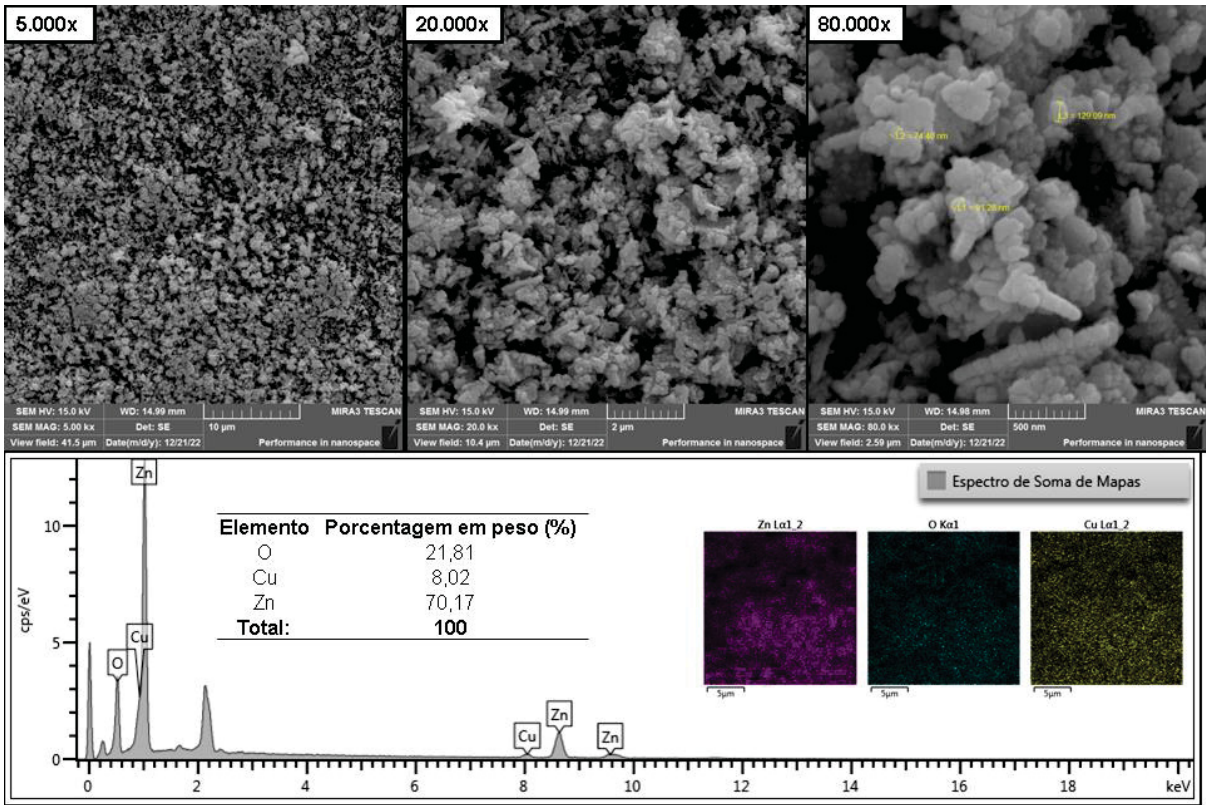
Fonte: Os autores

FIGURA 24 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Cu 5% VIA FEG-EDS



Fonte: Os autores

FIGURA 25 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Cu 10% VIA FEG-EDS

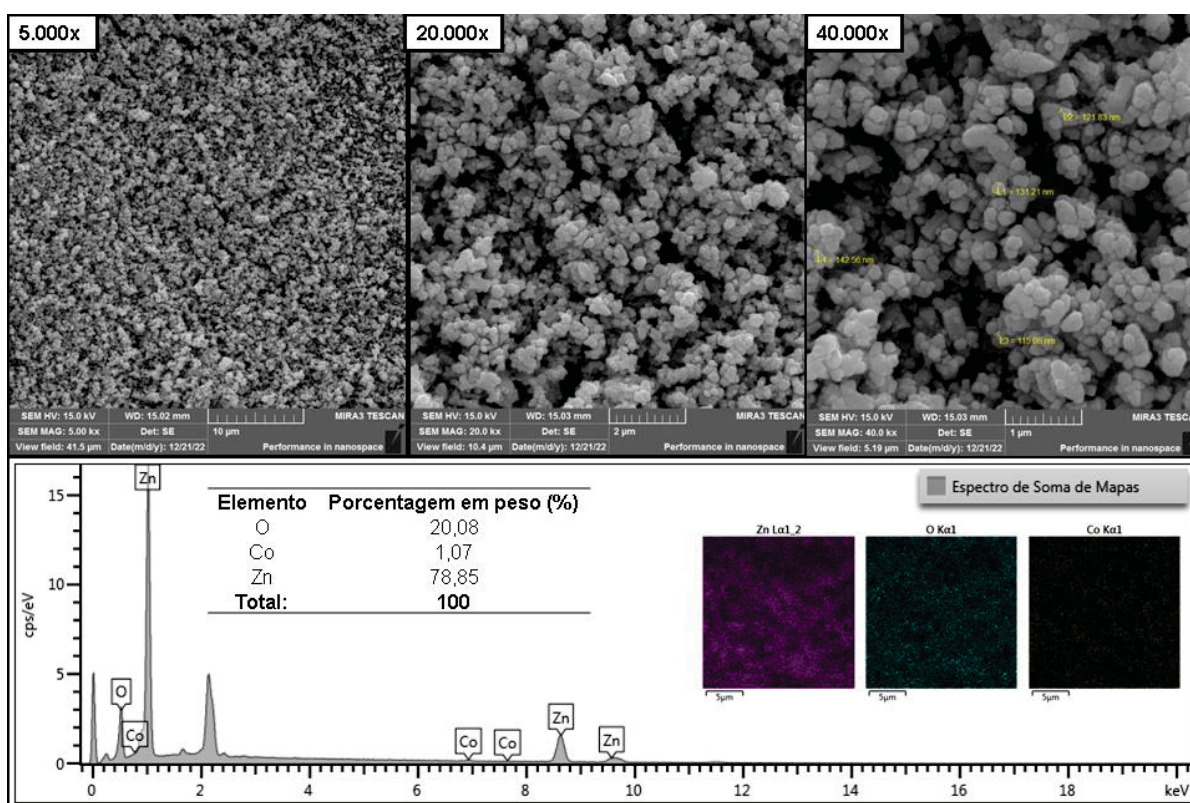


Fonte: Os autores

Os Nanomateriais de ZnO dopados com Co também apresentam nanopartículas esféricas, estando também em grande aglomeração. Foram encontradas nanopartículas esféricas com diâmetros de 115, 121, 131 e 142 nm para o ZnO-Co 1% (FIGURA 26), 62, 72 e 73 nm para ZnO-Co 5% (FIGURA 27) e 55, 82 e 96 nm para ZnO-Co 10% (FIGURA 28).

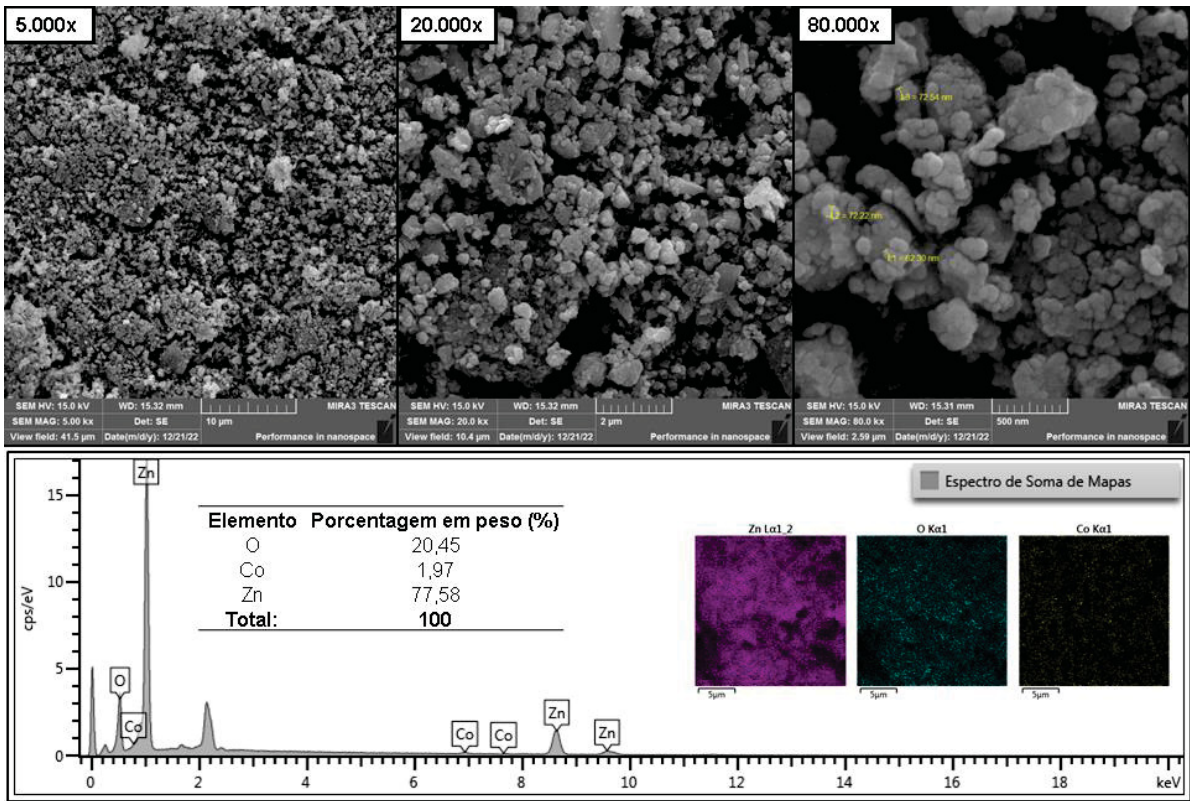
A partir dos Mapeamentos EDS é possível verificar que o Co foi disseminado pela estrutura cristalina do ZnO. O gráfico do espectro de soma de mapas e a tabela com as estimativas de porcentagens apresentou 1,07%, 1,97% e 3,48% de Co no ZnO-Co 1%, ZnO-Co 5% e ZnO-Co 10%, respectivamente. Mesmo apresentando porcentagens inferiores às pretendidas, o resultado é considerado satisfatório, considerando que esse mapeamento é realizado apenas em uma pequena área da amostra.

FIGURA 26 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Co 1% VIA FEG-EDS



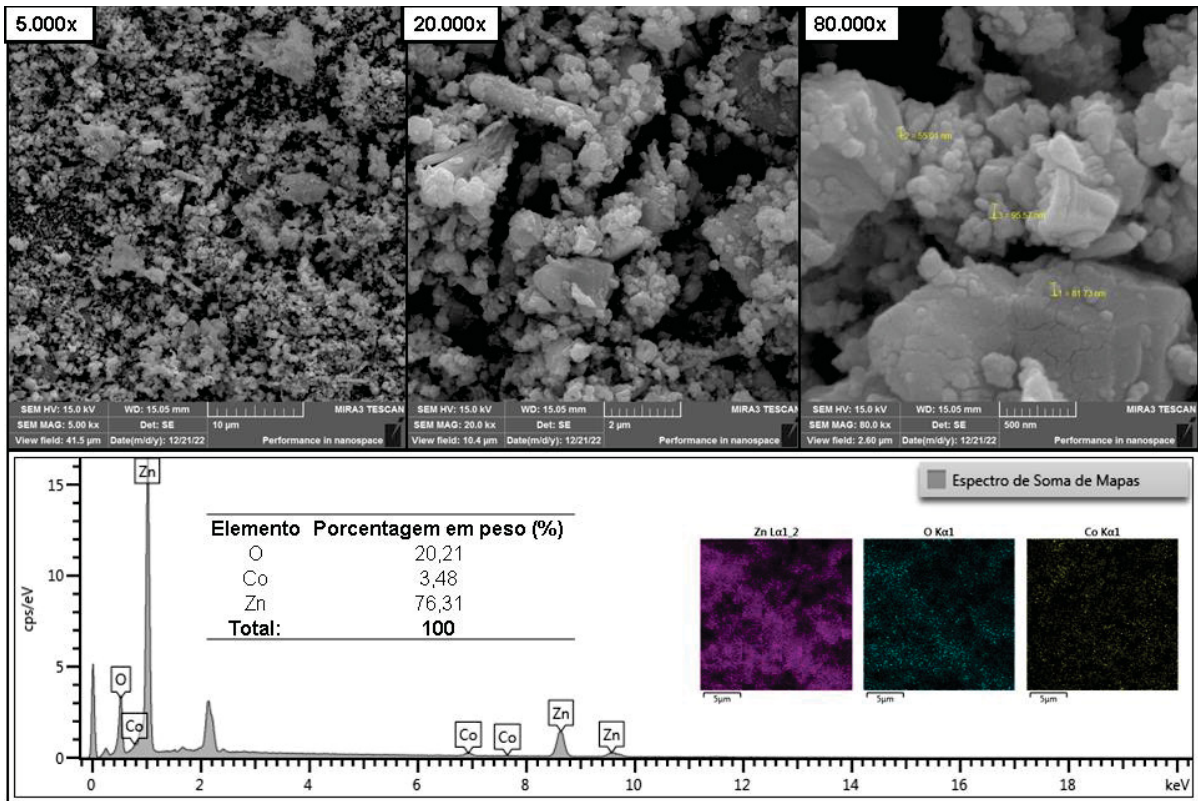
Fonte: Os autores

FIGURA 27 – CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Co 5% VIA FEG-EDS



Fonte: Os autores

FIGURA 28 - CARACTERIZAÇÃO DE ZnO-Co 10% VIA FEG-EDS



Fonte: Os Autores

De forma geral, todos os materiais sintetizados apresentaram forma de nanopartículas esféricas. Como mencionado anteriormente, a fotoatividade de um semicondutor é afetada por sua área superficial específica. Assim, as altas áreas superficiais oferecidas pelas nanopartículas esféricas tornam sua escolha recomendada para a fotocatalise solar, pois mais poluentes podem ser facilmente sorvidos e uma maior taxa de degradação pode ser alcançada (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018).

A TABELA 7 apresenta os dados de área superficial específica dos materiais desenvolvidos, a qual foi determinada utilizando-se a modelagem BET sobre os dados de adsorção de N_2 a 77,3 K. Observa-se que as amostras apresentaram áreas superficiais específicas condizentes com o método de síntese escolhido. Os materiais dopados com 1 % e 10% de Mn foram os que apresentaram maior área superficial. Em todos os materiais dopados com Co houve diminuição da área superficial, enquanto que nos materiais dopados com Cu houve aumento.

TABELA 7 - ÁREA SUPERFICIAL DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

Material	Area superficial ($m^2 g^{-1}$)
ZnO	14,687
ZnO-Mn 1%	20,048
ZnO-Mn 5%	12,011
ZnO-Mn 10%	17,100
ZnO-Cu 1%	15,998
ZnO-Cu 5%	16,595
ZnO-Cu 10%	15,794
ZnO-Co 1%	12,431
ZnO-Co 5%	13,069
ZnO-Co 10%	10,317

Fonte: os autores

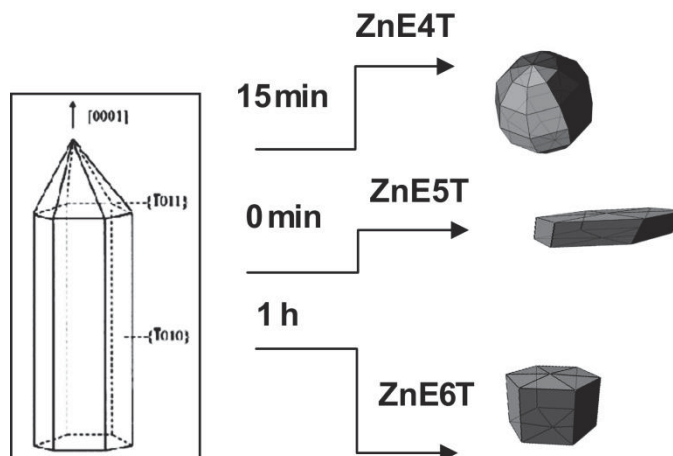
Geralmente, a formação de nanopartículas de ZnO neste tipo de síntese é descrita em função do crescimento a partir de unidades $Zn(OH)_2$ ou $Zn(OH)_4^{2-}$, o que depende do pH, da temperatura e do método de síntese. Muitos mecanismos propõem que os íons Zn^{2+} reagem com OH^- para formar $Zn(OH)_4^{2-}$ como espécies de crescimento em soluções fortemente alcalinas, enquanto que em menores

concentrações de OH^- se estima que os núcleos de ZnO sejam formados a partir da decomposição do $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Conforme descrito por Gupta, Barick e Bahadur (2011), por conta da instabilidade do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ em altas concentrações de OH^- , o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ reage com OH^- para formar a unidade de crescimento $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, que resultam em crescimento de ZnO na direção anisotrópica, formando nanohastes. Em baixas concentrações de OH^- o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sofre decomposição diretamente para dar os núcleos de ZnO em direção uniforme, formando nanopartículas. E em concentrações intermediárias de OH^- se observa crescimento simultâneo, uniforme e anisotrópico, resultando na formação de nanopartículas e nanohastes.

Além disso, outro ponto que desempenha um papel fundamental na formação de diferentes morfologias é a velocidade de adição da solução básica à solução salina de zinco, o que é descrito por Akir et al. (2016) e pode ser visualizado na representação apresentada na FIGURA 29.

FIGURA 29 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE ADIÇÃO DE HIDRÓXIDO SOBRE A MORFOLOGIA DE NANOPARTICULAS DE ZnO



Fonte: AKIR et al., 2016

Akir e colaboradores (2016) explicam que com baixa taxa de adição de OH^- , nanopartículas esféricas com distribuição de tamanho estreita são formadas, devido ao crescimento uniforme de cristais. Quando os precursores são misturados simultaneamente a presença de maior quantidade de OH^- faz com que a reação ocorra muito mais rápido. O excesso de OH^- é facilmente adsorvido na superfície positivamente carregada (0001) e o crescimento ao longo da direção [0001] é restringido, permitindo o rápido crescimento de nanofolhas ao longo da direção

[01 $\bar{1}$ 0]. Quando a adição de OH⁻ é realizada durante 1h a 60 °C, a reação lenta e contínua por longo período de tempo leva à orientação do crescimento ao longo do eixo c (direção [0001]), que é considerado condição cineticamente favorável para a formação de um prisma hexagonal.

Dessa forma, pode-se concluir que as nanopartículas esféricas obtidas no método de síntese utilizado foram obtidas principalmente pela manipulação da estequiometria entre íons Zn²⁺ e OH⁻, que foi de 1:1, e da adição controlada do NaOH realizada a partir do gotejamento utilizando uma bureta.

5.1.4 Propriedades Óticas: Caracterização via UV-vis DRS e Fotoluminescência

Para explorar as propriedades ópticas das amostras e as interações eletrônicas, foram realizadas medidas via Espectroscopia de Refletância Difusa Ultravioleta-Visível (UV-Vis DRS) à temperatura ambiente. As energias de bandgap das amostras foram calculadas utilizando a Equação de Tauc $(\alpha h\nu)^Y = \beta(h\nu - E_g)$, juntamente com a função de Kubelka-Munk, $F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$. Assim, é plotado um gráfico entre $[F(R)h\nu]^2$ e $h\nu$, e a extrapolação para o intercepto em X representa a energia do bandgap direto (TABELA 8).

Os resultados experimentais indicam que as energias de bandgap dos fotocatalisadores sintetizados não foram alteradas significativamente pela dopagem com os metais de transição. A dopagem do ZnO fez com que a borda da banda mudasse para comprimentos de onda mais longos, mas para todos os materiais o Bandgap continuou na região do ultravioleta. No entanto a adição dos dopantes cria defeitos cristalinos e por consequência estados de energia localizados no bandgap, o que é evidenciado pelas caudas largas próximas às bordas do bandgap de energia das amostras preparadas (ARCHANA; PREETHA; BALASUBRAMANIAN, 2022; BADAWI et al., 2022).

Esses defeitos cristalinos são explorados pela determinação da Energia de Urbach (E_u), e pela análise de Fotoluminescência (discutido na sequência). A Energia de Urbach é obtida da correlação exponencial entre a energia do fóton incidente ($h\nu$) e o coeficiente de absorção (α), pela equação $\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right)$.

Plotando $\ln(\alpha)$ vs $h\nu$, calcula-se a energia de Urbach a partir do inverso da inclinação da regressão linear ($E_u = \frac{1}{\text{slope}}$).

A FIGURA 30 e a TABELA 8 apresentam os dados de bandgap e de energia Urbach dos materiais sintetizados. Os materiais que apresentam maiores E_U são os dopados com Co, seguido de Mn e Cu. Adicionalmente, observa-se que o valor de energia de E_U aumenta com o incremento da quantidade de dopante, o que sugere uma maior densidade de defeitos e uma modificação da estrutura de bandas do sistema. Esses estados de defeito são capazes de aprisionar os elétrons, impedindo-os de fazer a transição direta para a banda de condução, criando a cauda de absorção nos espectros. (ARCHANA; PREETHA; BALASUBRAMANIAN, 2022; BADAWI et al., 2022)

FIGURA 30 - (A) BANDGAP DE ENERGIA (E_g) E (B) ENERGIA DE URBACH (E_U)

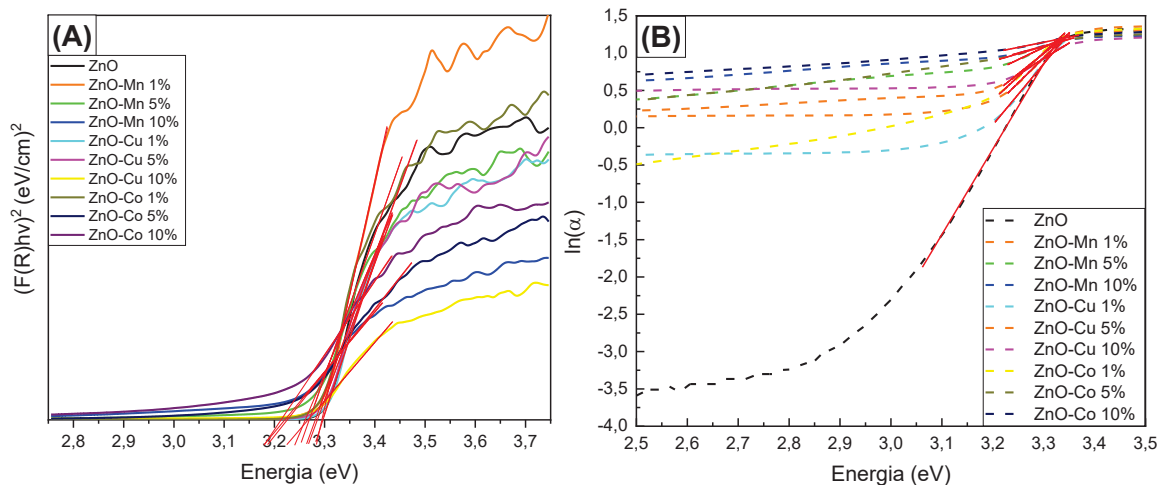


TABELA 8 - BANDGAP DE ENERGIA (E_g), ENERGIA DE URBACH (E_U)

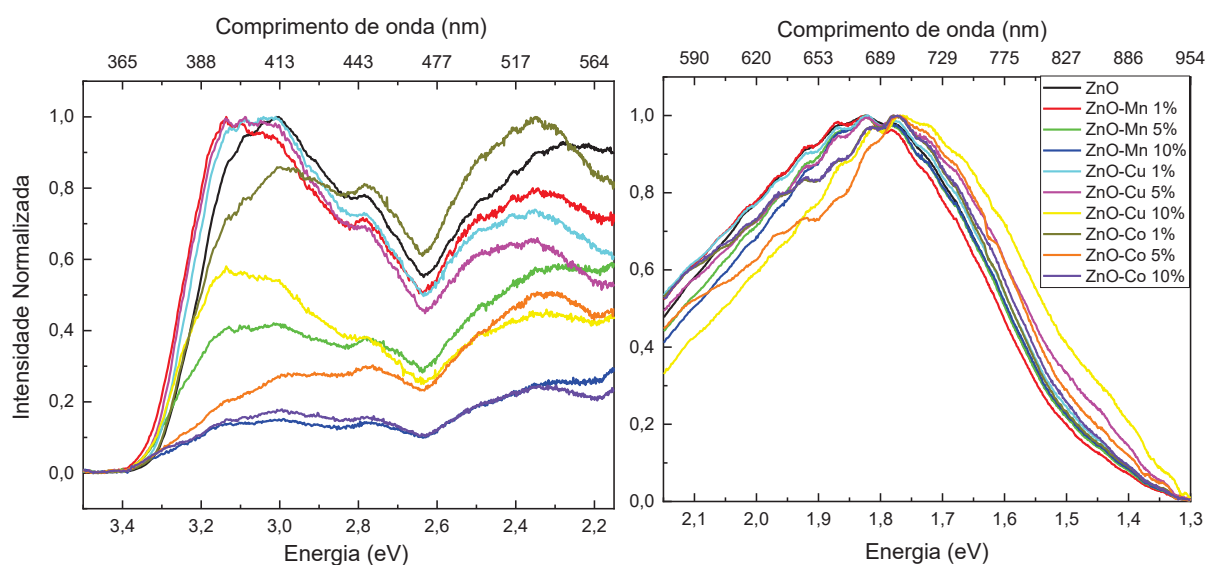
Semicondutor	E_g (eV)	E_U (meV)
ZnO	3,30	87,4
ZnO-Mn 1%	3,29	183,3
ZnO-Mn 5%	3,27	306,9
ZnO-Mn 10%	3,22	535,6
ZnO-Cu 1%	3,30	122,3
ZnO-Cu 5%	3,29	149,8
ZnO-Cu 10%	3,27	240,7
ZnO-Co 1%	3,29	157,4
ZnO-Co 5%	3,24	513,3
ZnO-Co 10%	3,22	725,2

Fonte: ou autores.

Para um maior entendimento de como os metais transição influenciaram nos defeitos cristalinos do ZnO foram realizados experimentos de fotoluminescência à temperatura ambiente. Tipicamente, nos espectros de ZnO são observadas uma banda na região do ultravioleta, que é associada a emissão da recombinação de éxcitons próximos da borda de banda (NBE), e uma ou mais bandas de emissão na região visível do espectro, as quais são referentes as emissões de defeitos pontuais intrínsecos e extrínsecos.

A FIGURA 31 apresenta os espectros de fotoluminescência dos materiais sintetizados, na qual são apresentados 2 espectros, pois no experimento foram utilizadas duas redes de difração (cada região espectral foi medida separadamente, de 300 a 600 nm e de 550 a 1100 nm).

FIGURA 31 - ESPECTROS DE FOTOLUMINESCÊNCIA



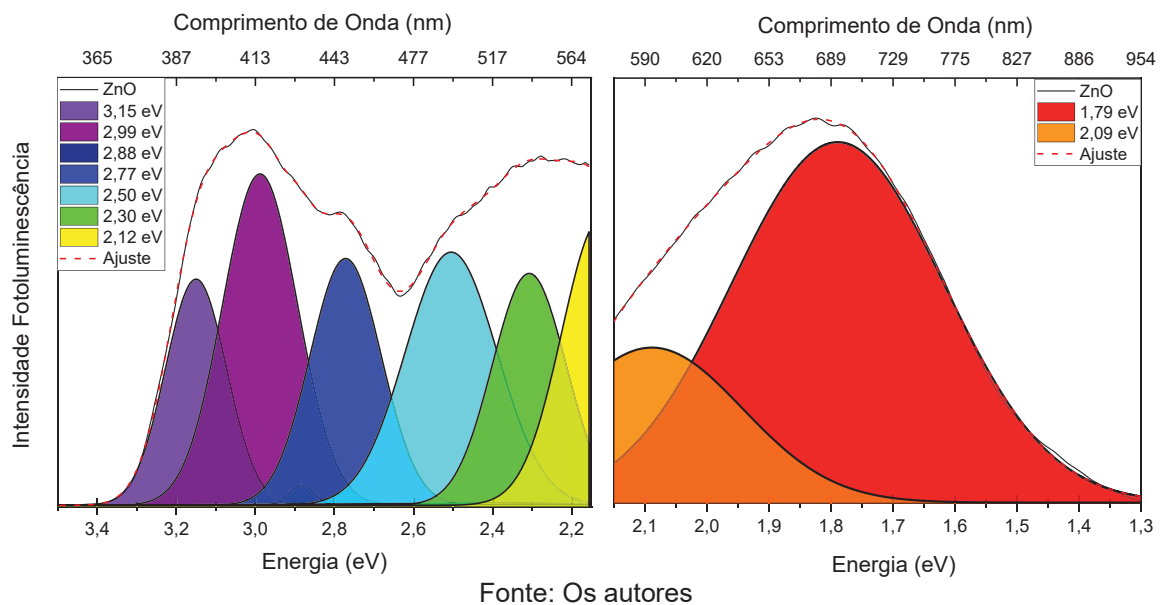
Fonte: Os autores

Em espectros de fotoluminescência não se pode fazer a comparação direta da intensidade de uma banda entre amostras diferentes, pois as diferenças em tamanho e morfologia fazem com que a luz seja espalhada de forma diferente para cada amostra. Além disso, a identificação da origem das bandas no ZnO é complicada, devido ao fato de serem largas e sobrepostas, pois os defeitos coexistem e os picos de emissão abrangem vários comprimentos de onda. Por esses motivos optou-se por utilizar a deconvolução Gaussiana dos espectros para fazer a comparação entre os materiais. O ajuste Gaussiano para separação dos

picos leva a uma posição aproximada e é realizado observando-se as assimetrias das bandas e referencias bem documentadas para o ZnO.

A FIGURA 32 apresenta o espectro de fotoluminescência deconvoluido para o ZnO e no APÊNDICE 3 são apresentados todos os outros materiais. O QUADRO 6 resume as possíveis transições para cada gaussiana e a FIGURA 33 apresenta um esquema dos níveis intra-gap criados por esses defeitos.

FIGURA 32 - ESPECTRO DE FOTOLUMINESCÊNCIA DO ZnO COM AJUSTE GAUSSIANO



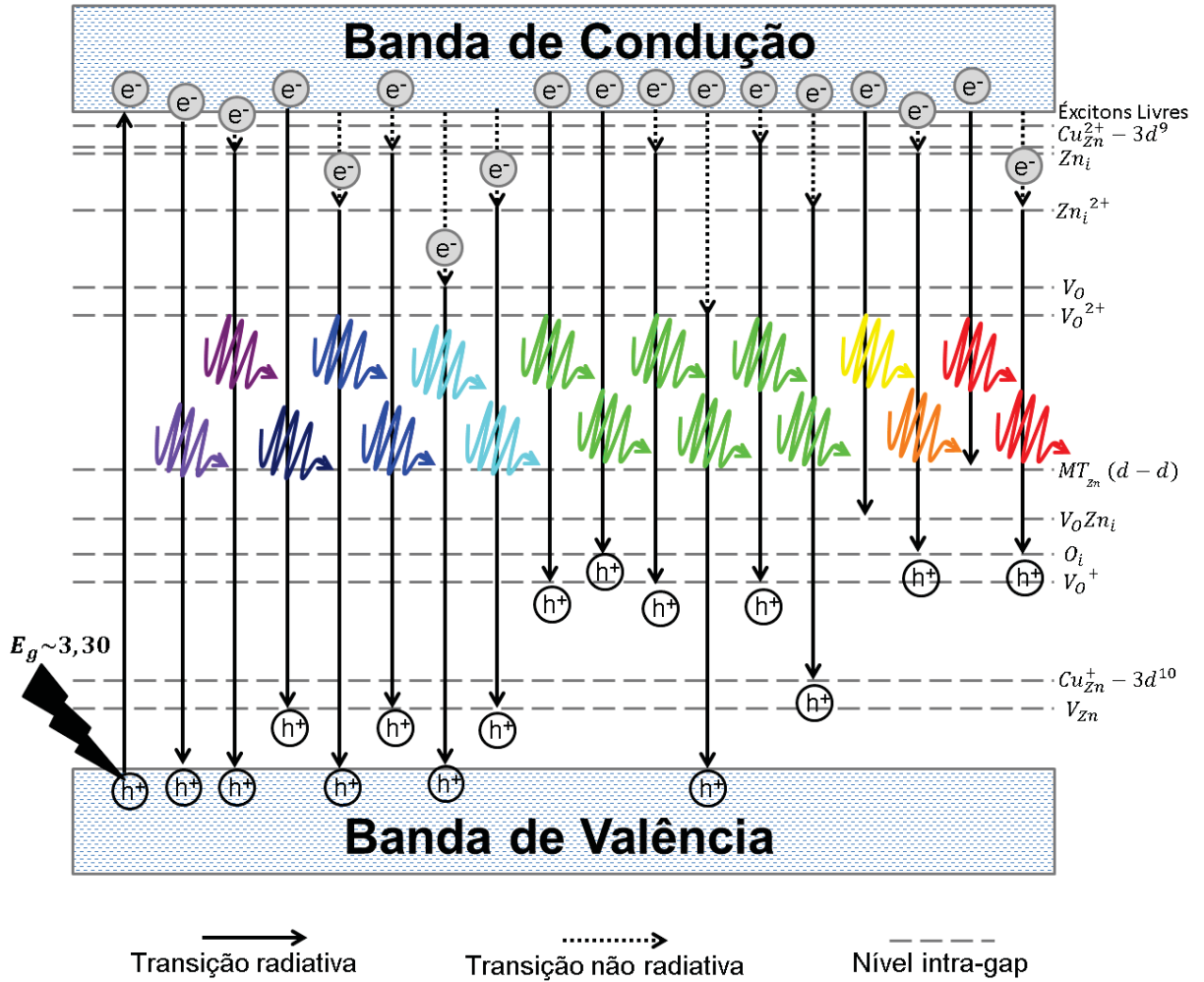
Os primeiros dois sinais no espectro de fotoluminescência na região do UV-Violeta-Azul foram decompostos em 4 gaussianas, as quais são geralmente atribuídas a 4 emissões específicas do ZnO: a emissão no ultravioleta (~3,15 - 3,21 eV) corresponde à recombinação de éxcitons próximos da borda de banda (NBE), enquanto a emissão violeta (~2,99 - 3,08 eV) é atribuída à emissão do nível doador raso de zinco intersticial (Zn_i) para máximo da banda de valência (MBV). A primeira emissão no azul (~2,88 - 2,94 eV) corresponde à transição do mínimo da banda de condução (MBC) para o nível receptor raso da vacância de zinco (V_{Zn}) e a segunda (~2,74 - 2,79 eV) à transição entre Zn_i e V_{Zn} , ou Zn_i^{2+} para o MBV (DERRI et al., 2023; TALAKONDA, 2016).

As emissões da região ciano-verde não foram estabelecidas de forma conclusiva e várias hipóteses foram propostas para essa faixa de emissão. O aparecimento da banda larga na região verde geralmente está associado a vacâncias de oxigênio (como nível doador profundo) e intersticiais de zinco, mas ainda é uma explicação bastante controversa na literatura. Ainda há, em particular para a dopagem com cobre, autores que defendem que a incorporação de Cu^{2+} na rede de ZnO cria um nível doador raso ($\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+} - 3d^9$) em torno de 0,17 a 0,19 eV abaixo do MBC, enquanto que Cu^+ cria nível aceitador raso $\text{Cu}_{\text{Zn}}^+ - 3d^{10}$ em torno de 0,40 a 0,45 eV acima do MBV. Deste modo, também se tornam possíveis as transições $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+} - 3d^9 \rightarrow V_{\text{O}}^+$ e $\text{Zn}_i^{2+} \rightarrow \text{Cu}_{\text{Zn}}^+ - 3d^{10}$ (DERRI et al., 2023; DJURIŠIĆ; NG; CHEN, 2010; MHLONGO et al., 2016; PATRA et al., 2008).

A emissão amarela geralmente é associada a transição de defeitos complexos de $V_{\text{O}}\text{Zn}_i$ ou à presença de grupamentos OH, principalmente quando o ZnO é sintetizado hidrotermicamente com aquecimento inferior a 200°C. A emissão em laranja é geralmente associada a transição $\text{Zn}_i \rightarrow O_i$ (DERRI et al., 2023; TAM et al., 2006), enquanto que a emissão vermelha é associada a transição de $\text{Zn}_i^{2+} \rightarrow O_i$ e também a transições intra-níveis-3d dos íons de metais de transição com carga 2+ coordenados de forma tetraédrica substituindo os íons Zn^{2+} , sendo mais um sinal de que os dopantes foram incorporados com sucesso na rede cristalina. (DERRI et al., 2023).

A partir dessas caracterizações é possível concluir que a adição dos dopantes no ZnO foi realizada com sucesso e que a incorporação dos metais de transição ocupando sítios substitutivos e/ou intersticiais na rede cristalina do ZnO gerou um aumento dos defeitos cristalinos. Esse aumento dos defeitos é dependente da eletronegatividade, raio iônico e concentração dos dopantes metálicos, o que pode ser visto pelos valores das Energias de Urbach (E_u) e pelas deconvoluções gaussianas na fotoluminescência. Além disso, os defeitos cristalinos criam estados de nível intra-gap, que podem ajudar ou prejudicar a atividade fotocatalítica, como será discutido mais à frente (RAJBONGSHI; SAMDARSHI, 2014; SAMADI et al., 2016; TÜRKYILMAZ; GÜY; ÖZACAR, 2017)

FIGURA 33 - ESQUEMA DOS POSSÍVEIS NÍVEIS DE ENERGIA CRIADOS PELOS DEFEITOS CRISTALINOS EM ZnO DOPADO COM METAIS DE TRANSIÇÃO



Fonte: os autores, com base em DERRI et al., 2023; DJURIŠIĆ; NG; CHEN, 2010; MHLONGO et al., 2016; PATRA et al., 2008; TALAKONDA, 2016; TAM et al., 2006.

QUADRO 6 - POSSÍVEIS TRANSIÇÕES DE DEFEITOS EM ZnO

Energia (eV) (deconvolução)	Possível Transição	Comentário	Referencias
3,15 - 3,21	$NBE \rightarrow MBV$	A emissão próxima da borda de banda (NBE) é conhecida como a soma da recombinação de éxcitons livres ($EL \rightarrow MBV$), éxcitons ligados a doadores neutros ($ED \rightarrow MBV$) e éxcitons ligados a aceitadores neutros ($MBC \rightarrow EA$) EL : 0,06 eV da MBC	(DERRI et al., 2023) (TALAKONDA, 2016)
2,99 - 3,08	$Zn_i \rightarrow MBV$	Zn_i : 0,22 eV abaixo da MBC	(MHLONGO et al., 2016) (DERRI et al., 2023) (TALAKONDA, 2016)
2,88 - 2,94	$MBC \rightarrow V_{Zn}$	V_{Zn} : 0,30 eV acima da MBV	(DERRI et al., 2023) (TALAKONDA, 2016)
2,74 - 2,79	$Zn_i^{2+} \rightarrow MBV$ $Zn_i \rightarrow V_{Zn}$	Zn_i^{2+} : ~ 0,5 eV abaixo MBC	(PATRA et al., 2008) (MHLONGO et al., 2016) (DERRI et al., 2023) (TALAKONDA, 2016) (DJURIŠIĆ; NG; CHEN, 2010)
2,5 - 2,54	$V_O \rightarrow MBV$ $Zn_i^{2+} \rightarrow V_{Zn}$	V_O : ~ 0,9 eV abaixo do MBC	(PATRA et al., 2008) (DERRI et al., 2023) (DJURIŠIĆ; NG; CHEN, 2010)
2,3 - 2,38	$MBC \rightarrow V_O^+$ $MBC \rightarrow O_i$ $Zn_i \rightarrow V_O^+$ $V_O^{2+} \rightarrow MBV$ $Cu_{Zn}^{2+} - 3d^9 \rightarrow V_O^+$ $Zn_i^{2+} \rightarrow Cu_{Zn}^+ - 3d^{10}$	A incorporação de Cu^{2+} na rede do ZnO cria um nível doador raso $Cu_{Zn}^{2+} - 3d^9 \sim 0,17-0,19$ eV abaixo do MBC e um nível aceitador $Cu_{Zn}^+ - 3d^{10} \sim 0,40-0,45$ eV acima do MBV	(MHLONGO et al., 2016) (DERRI et al., 2023) (DJURIŠIĆ; NG; CHEN, 2010)
1,9 - 2,14	$MBC \rightarrow V_O Zn_i$ Grupos OH $Zn_i \rightarrow O_i$	O_i : ~1,09 eV acima do MBV Grupos OH: ZnO sintetizado hidrotermicamente com recozimento < 200° C	(DERRI et al., 2023) (TAM et al., 2006)
1,75 - 1,81	$Zn_i^{2+} \rightarrow O_i$ $MT_{Zn}(d-d) \rightarrow MBC$	O_i : ~1,09 eV acima do MBV $MT_{Zn}(d-d)$: Banda entre 1,80–1,90 eV é relatado na literatura como uma indicação de transições intra-níveis-3d dos íons de metais de transição com carga 2+ coordenados de forma tetraédrica substituindo os íons Zn^{2+} .	(MHLONGO et al., 2016) (DERRI et al., 2023)

Fonte: Os autores, adaptado de DERRI et al., 2023.

5.2 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE POLUENTE MODELO

5.2.1 Método analítico

Para o estudo de degradação fotocatalítica utilizando os nanomateriais sintetizados foi selecionado fenol como contaminante modelo, basicamente em razão da sua estrutura ser análoga à de muitos contaminantes de preocupação emergente.

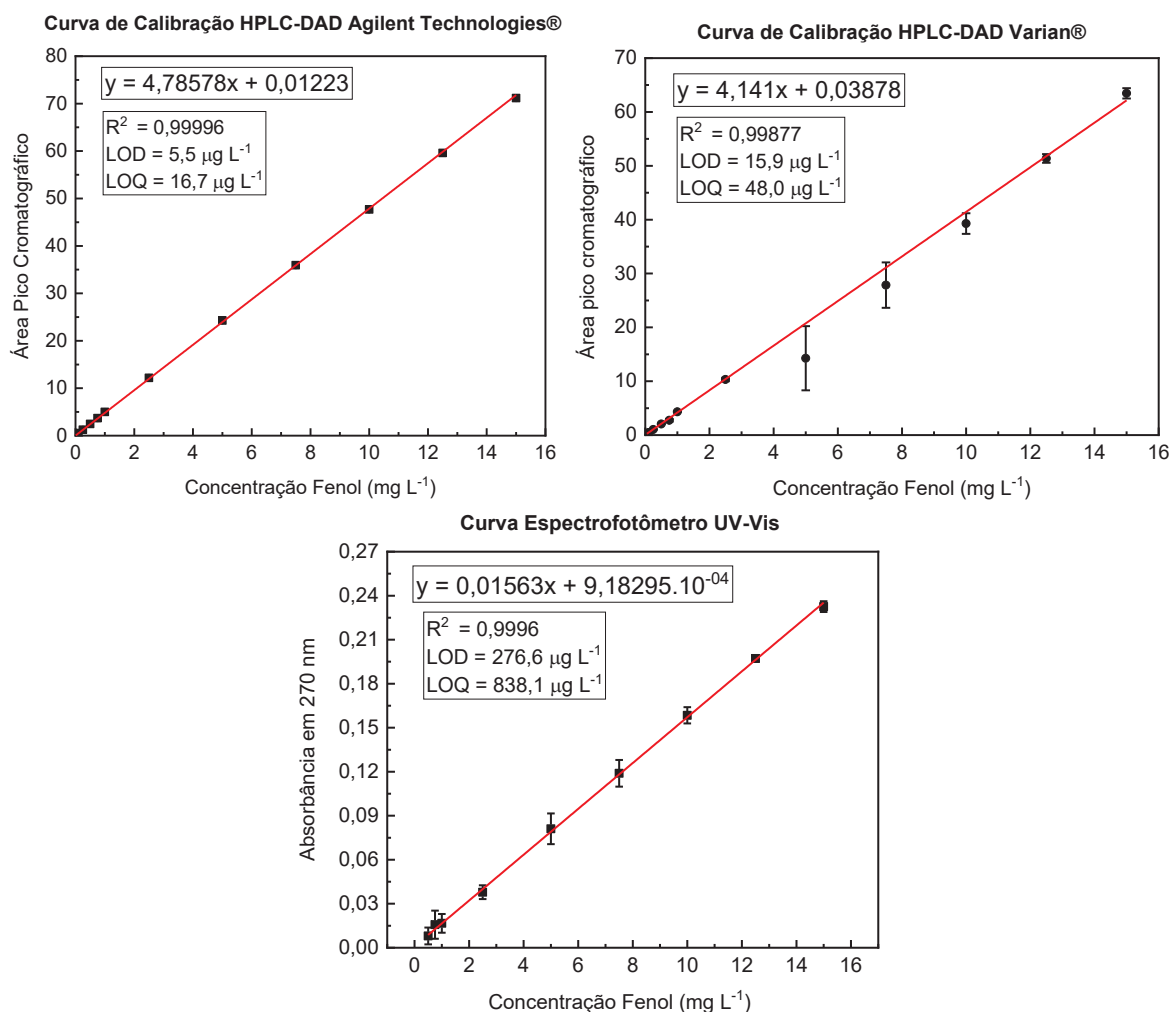
Compostos químicos de caráter fenólico são liberados no meio ambiente através de águas residuais industriais, como indústria química e petroquímica, do carvão, de resinas, de tintas, de alumínio e aço, dentre outras, e através da descarga de esgoto doméstico, que contém medicamentos e produtos cosméticos, materiais de limpeza e desinfetantes. Além disso, espécies fenólicas são produzidas naturalmente, a partir da degradação de algas ou de vegetação orgânica, por exemplo (NICKHESLAT et al., 2013).

Por conta da sua estabilidade no ambiente, solubilidade em água e elevada toxicidade, fenol é considerado um poluente relevante, o que faz com que a OMS recomende concentrações máximas de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ na água potável (NICKHESLAT et al., 2013).

Nos testes de degradação, a concentração residual do fenol foi analisada via Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível e/ou Cromatografia em Fase Líquida. Em todos os casos foram elaboradas curvas de calibração em triplicata, o que permitiu o cálculo do Limite de Detecção (LOD) e o Limite de Quantificação (LOQ), conforme as Equações 23 e 24, respectivamente.

De acordo com os resultados apresentados na FIGURA 34, todos os métodos apresentaram linearidade adequada ($R^2 > 0,99$) e limites de quantificação compatíveis com a natureza do estudo.

FIGURA 34 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA HPLC-DAD DA Agilent® (n=3), HPLC-DAD da Varian® (n=3) E ESPECTROFOTÔMETRO UV-Vis (n=3)



Fonte: Os autores

5.2.2 Otimização via planejamento fatorial

Inicialmente, o efeito do pH (5, 7 e 9) e da concentração de fotocatalisador (100; 200 e 300 mg L⁻¹) foi avaliada por planejamentos fatorial de experimentos (2² com triplicata do ponto central), utilizando o ZnO sintetizado sem dopante como semicondutor de referência. Cada variável foi investigada em dois níveis, o que representa o planejamento 2² apresentado TABELA 9. Para cada experimento a degradação foi monitorada por 60 min, utilizando o HPLC-DAD Varian®.

TABELA 9 - PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS 2²

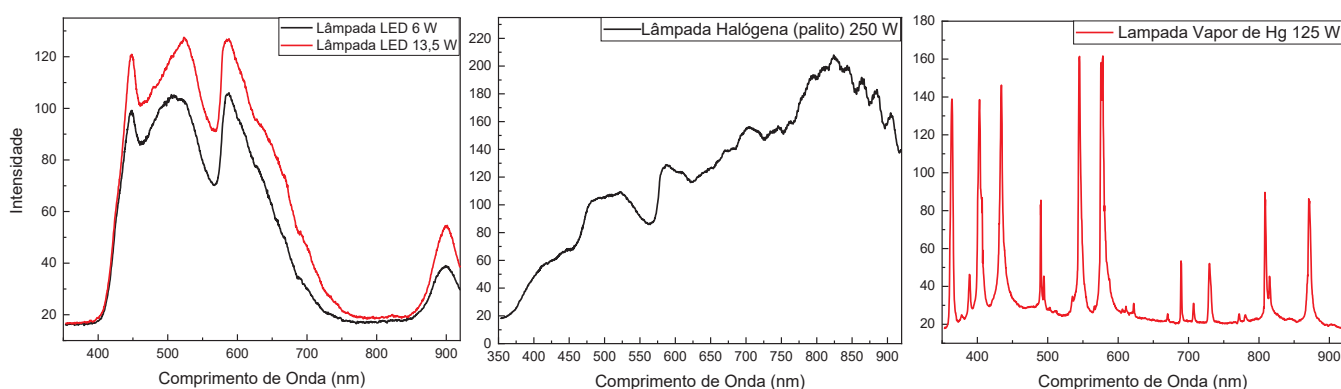
Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Concentração de fotocatalisador (mg L ⁻¹)	100	200	300
pH	5	7	9

Fonte: os autores

Os estudos iniciais envolveram o uso de lâmpadas LED e halógena, que proporcionam radiação essencialmente na região visível (FIGURA 35). Nestas condições, entretanto, o ZnO não mostrou fotoatividade relevante, o que resultou em escassa degradação de fenol. Trata-se de uma observação relevante, uma vez que justifica a modificação do ZnO para um melhor aproveitamento da radiação solar.

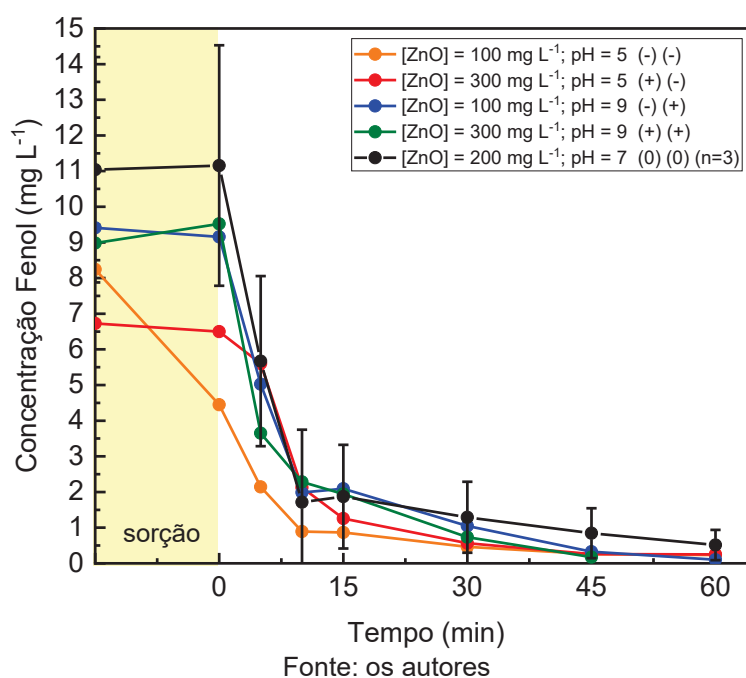
Em função do bandgap do ZnO corresponder a radiação UV (SAMADI *et al*, 2016; ONG; NG; MOHAMMAD, 2018), o estudo de otimização foi realizado com radiação proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio (com bulbo de quartzo), que fornece intensas linhas de emissão na região UV (FIGURA 35). Nestas condições (FIGURA 36) a degradação de fenol se processa rapidamente em todas as condições avaliadas, o que permitiu remoções praticamente completas de fenol em tratamentos de 60 min.

FIGURA 35 - ESPECTROS DE EMISSÃO DAS LÂMPADAS UTILIZADAS, CARACTERIZADAS EM ESPECTRÔMETRO UV-Vis-NIR (SMA-E, ThuderOptics)



Fonte: os autores

FIGURA 36 - DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL NAS CONDIÇÕES DO PLANEJAMENTO FATORIAL (2^2 + TRIPLICATA DO PC) EM PROCESSO ASSISTIDO POR RADIAÇÃO DE UMA LÂMPADA A VAPOR DE Hg



A partir dos resultados de degradação foram testadas várias modelagens cinéticas, observando-se um bom ajuste a cinética de pseudo-primeira ordem (Equação 26), conforme pode ser observado nos gráficos apresentados no APÊNDICE 4. As constantes de velocidade aparente obtidas neste estudo são apresentadas na TABELA 10, tendo sido utilizadas como resposta para o cálculo de efeitos do planejamento fatorial.

TABELA 10 - RESULTADOS PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM LÂMPADA DE VAPOR DE Hg

Variáveis			Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Concentração de fotocatalisador (mg L ⁻¹)			100	200	300
pH			5	7	9
Experimento	Concentração fotocatalisador	pH	Concentração fotocatalisador x pH	K'	R ²
1	-	-	+	0,13624	0,96997
2	+	-	-	0,09219	0,94099
3	-	+	-	0,11963	0,97384
4	+	+	+	0,14473	0,96579
5	0	0	0	0,16523	0,98592
6	0	0	0	0,15447	0,97324
7	0	0	0	0,10678	0,94311

Fonte: os autores

Na fotocatalise heterogênea, a absorção de radiação ativa o fotocatalisador, o que resulta na formação de pares elétron-lacuna que migram para a superfície do catalisador. Assim, estima-se que a velocidade da reação é determinada pela taxa de formação dos pares e^-/h^+ (e de recombinação destes) e pela velocidade das reações redox na superfície do semicondutor. Entretanto, a concentração do substrato é muito maior do que a concentração dos sítios ativos do catalisador, o que faz com que a velocidade da reação seja proporcional à concentração do reagente em excesso. Desta forma, embora se entenda que o processo de fotocatalise heterogênea seja bastante complexo e dependente de muitas variáveis, a cinética de pseudo-primeira ordem é uma simplificação aceita universalmente.

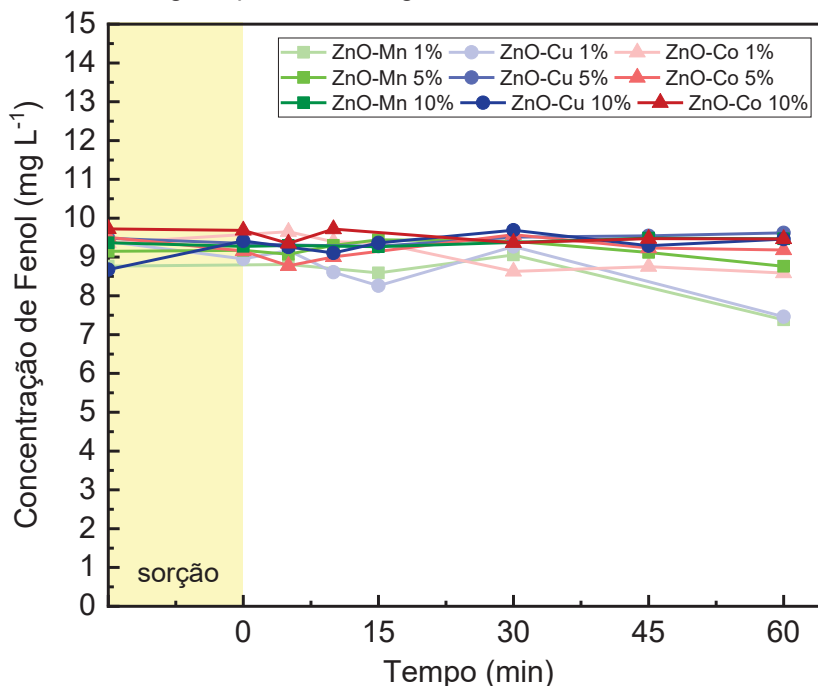
Considerando que os valores dos efeitos estudados no planejamento fatorial ficaram abaixo do desvio padrão ($s \times t_{95\%, v=3-1}$), conclui-se que nem o pH, nem a concentração de ZnO apresentam efeito significativo sobre a degradação fotocatalítica do fenol, nas condições estudadas. Portanto, optou-se por utilizar o pH 7 e a menor concentração de semicondutor (100 mg L^{-1}) para os primeiros estudos com os materiais de ZnO dopados.

5.2.3 Testes de degradação com materiais dopados

Como a principal hipótese deste projeto está representada pela obtenção de fotocatalisadores passíveis de utilização em processos de fotocatalise solar (ou visível de baixa potência), os primeiros testes de degradação com nanomateriais dopados foram realizados na presença de radiação proporcionada por uma lâmpada LED 6 W, que emite praticamente apenas radiação visível. Espera-se que nestas condições os materiais dopados apresentem fotoatividade, em decorrência das características observadas nos estudos por fotoluminescência.

Os resultados destes primeiros testes com os materiais dopados são apresentados na FIGURA 37, na qual é possível observar baixa atividade fotocatalítica dos materiais com a radiação visível.

FIGURA 37- DEGRADAÇÃO DE FENOL EM PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO VISÍVEL (LÂMPADA LED). MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO DE FENOL 10 mg L⁻¹, pH 7 E 200 mg L⁻¹ DE CATALIZADOR.



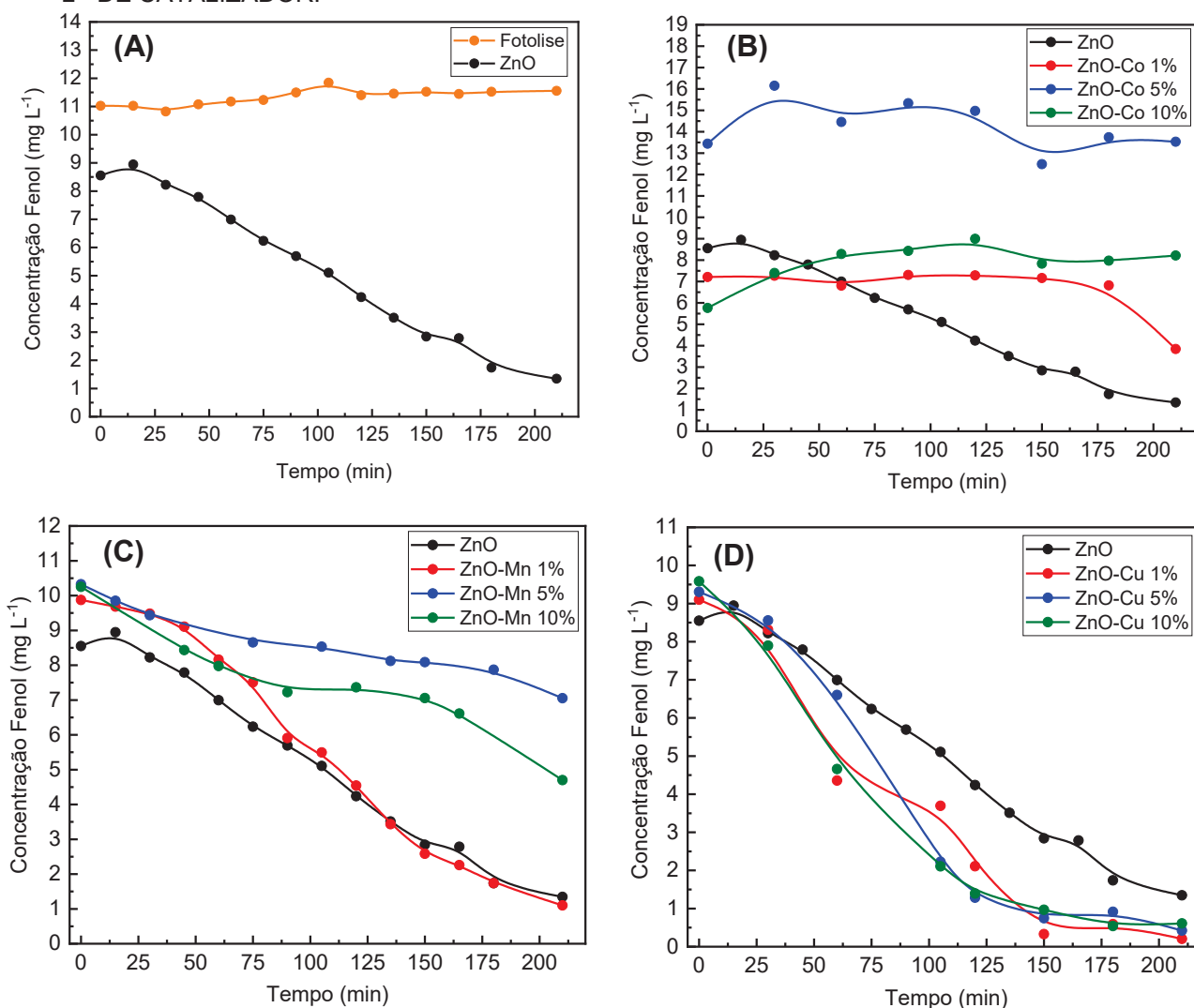
De maneira geral, observa-se que os processos assistidos por radiação visível ou solar são tratados de maneira análoga na literatura recente, embora a presença de uma pequena fração de radiação UV na luz solar faça uma grande diferença no processo de degradação. Assim, novos estudos foram realizados diretamente com radiação solar, observando-se os resultados apresentados na FIGURA 38.

O monitoramento realizado por espectroscopia UV-Vis permitiu verificar que nestas condições (pH 7, 200 mg L⁻¹ de fotocatalisador) o processo de fotólise não induz significativa degradação do substrato modelo, ao passo que o ZnO permite degradações da ordem de 30%, 50% e 80% em tratamentos de 60, 120 e 180 min, respectivamente (FIGURA 38A).

Na FIGURA 38 também se apresenta o perfil do processo de degradação fotocatalítica solar de fenol, utilizando-se os materiais dopados. Estes resultados mostram um efeito negativo da presença de cobalto (FIGURA 38B) e um efeito positivo pouco significativo da presença da menor concentração de manganês (FIGURA 38C). Os melhores resultados estão associados à dopagem com cobre,

que permitiu melhoras no processo de degradação em todas as proporções estudadas (FIGURA 38D).

FIGURA 38 - DEGRADAÇÃO DE FENOL EM PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO SOLAR E CATALISADOS POR (A) ZnO (B) ZnO-Co, (C) ZnO-Mn e (D) ZnO-Cu. EM (A) TAMBÉM É APRESENTANDO DEGRADAÇÃO DE FENOL POR FOTÓLISE (NA AUSENCIA DE CATALISADOR). MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO DE FENOL 10 mg L⁻¹, pH 7 E 200 mg L⁻¹ DE CATALISADOR.



Fonte: Os autores

A adição de dopantes de metais de transição tem como objetivo reduzir a recombinação elétron-buraco, aumentar a transferência de carga superficial e estender a foto-resposta do ZnO para a região da luz visível, a partir da incorporação de defeitos cristalinos e níveis intra-gap. No entanto, o aumento dos defeitos é dependente da eletronegatividade, raio iônico e concentração dos dopantes metálicos, assim como demonstrado pelos resultados que envolvem a avaliação da

energia de Urbach (E_u) e a deconvolução gaussiana dos espectros de fotoluminescência.

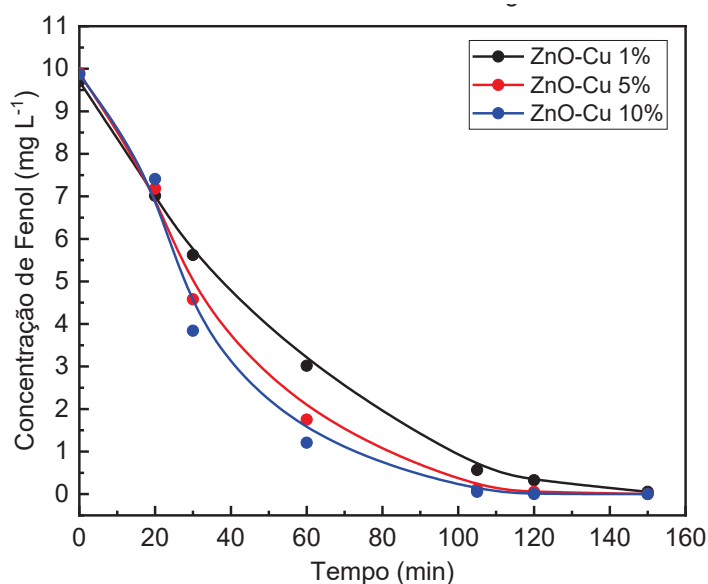
Os materiais dopados com Co apresentaram as maiores energias de Urbach (E_u), sugerindo uma maior quantidade de defeitos cristalinos, seguido de Mn e Cu. Com o aumento da concentração dos dopantes também foi observado um aumento diretamente proporcional das energias de Urbach (E_u), demonstrando uma maior quantidade de defeitos cristalinos (RAJBONGSHI; SAMDARSHI, 2014; SAMADI et al., 2016; TÜRKYILMAZ; GÜY; ÖZACAR, 2017).

Dessa forma, com base nos resultados dos testes de degradação, é possível inferir que:

- I. A simples incorporação dos dopantes não conseguiu estender a resposta fotossensível do ZnO para a região da luz visível nas condições estudadas. Isso é evidenciado pelo desempenho fotocatalítico insatisfatório de todos os materiais sob radiação exclusivamente visível proveniente da lâmpada LED, mesmo considerando que ela emite energias compatíveis com as transições de níveis intra-gap, conforme ilustrado na FIGURA 35;
- II. A incorporação dos dopantes promove um aumento na transferência de carga superficial nos materiais, como indicado pelas energias de Urbach (E_u), fotoluminescência e pelo desempenho superior de alguns catalisadores em comparação ao ZnO;
- III. A redução da recombinação (aumento do tempo de vida do par e^-/h^+) resultante do sequestro de uma carga pelos defeitos cristalinos, deixando a outra disponível para a reação fotocatalítica, é dependente da concentração de defeitos no catalisador. Pois ao criar muitos estados intra-gap, esses podem atuar apenas como centros de recombinação de carga, diminuindo a eficiência fotocatalítica;
- IV. Portanto, compreende-se que a dopagem com metais de transição em ZnO pode proporcionar uma melhoria significativa na atividade fotocatalítica solar apenas em concentrações ótimas. Acima de um certo limite de dopagem, o ganho em termos de maior transporte de cargas é compensado por perdas por meio de recombinação.

Os resultados apresentados na FIGURA 38D evidenciam um significativo efeito positivo da presença de cobre, o que faz com que a degradação de fenol seja mais favorecida do que a observada na presença de ZnO. Para confirmação destes resultados as amostras foram analisadas por cromatografia em fase líquida (HPLC-DAD da Agilent Technologies®), obtendo-se os resultados apresentados na FIGURA 39. O monitoramento cromatográfico permitiu confirmar a boa performance dos materiais dopados com cobre, assim como um efeito que é proporcional à concentração do dopante.

FIGURA 39 - DEGRADAÇÃO DE FENOL EM PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO SOLAR, CATALISADOS POR ZnO-Cu E MONITORADOS POR CROMATOGRÁFIA. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO DE FENOL 10 mg L^{-1} , pH 7 E 200 mg L^{-1} DE CATALIZADOR.



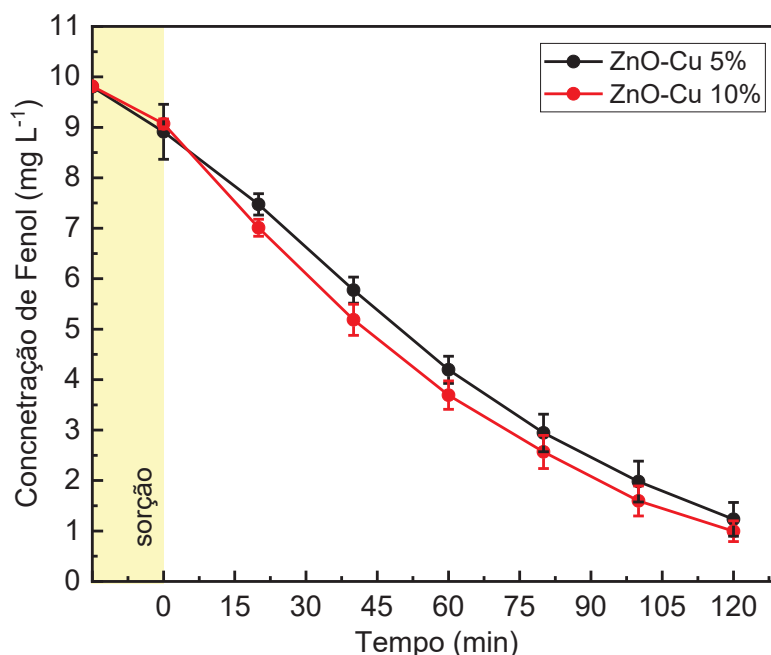
Fonte: Os autores.

Finalmente, os materiais de melhor eficiência de degradação (ZnO-Cu 5% e ZnO-Cu 10%) foram avaliados em triplicata, objetivando verificar a repetibilidade dos processos solares. Os resultados (FIGURA 40) indicam desvios pouco expressivos, principalmente levando-se em consideração a falta de controle que se tem sobre a intensidade da radiação durante o processo.

O estudo também evidenciou a inexistência de diferenças significativas entre estes materiais, a qual foi avaliada realizado primeiramente o teste F, para comparação das precisões entre os dois materiais, sendo o $F_{\text{calculado}} = 1,1456 \ll F_{\text{crítico, 95\%, } v_1=2, v_2=2} = 19$ pode-se concluir que a precisão entre os dois materiais não difere com 95% de confiança. Também foi realizado o teste t entre as médias

experimentais, obtendo $t_{\text{calculado}} = 1,9412 < t_{\text{crítico, 95\%, } v=4} = 2,7764$, onde se pode concluir que as medidas não diferem entre si com 95% de confiança. Para todos os cálculos estatísticos foi utilizado a constante de velocidade aparente da cinética de pseudo-primeira ordem como resultado experimental.

FIGURA 40 - DEGRADAÇÃO DE FENOL EM PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO SOLAR, CATALISADOS POR ZnO-Cu 5% E 10% (n=3) E MONITORADOS POR CROMATOGRAFIA. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO DE FENOL 10 mg L^{-1} , pH 7 E 200 mg L^{-1} DE CATALIZADOR.

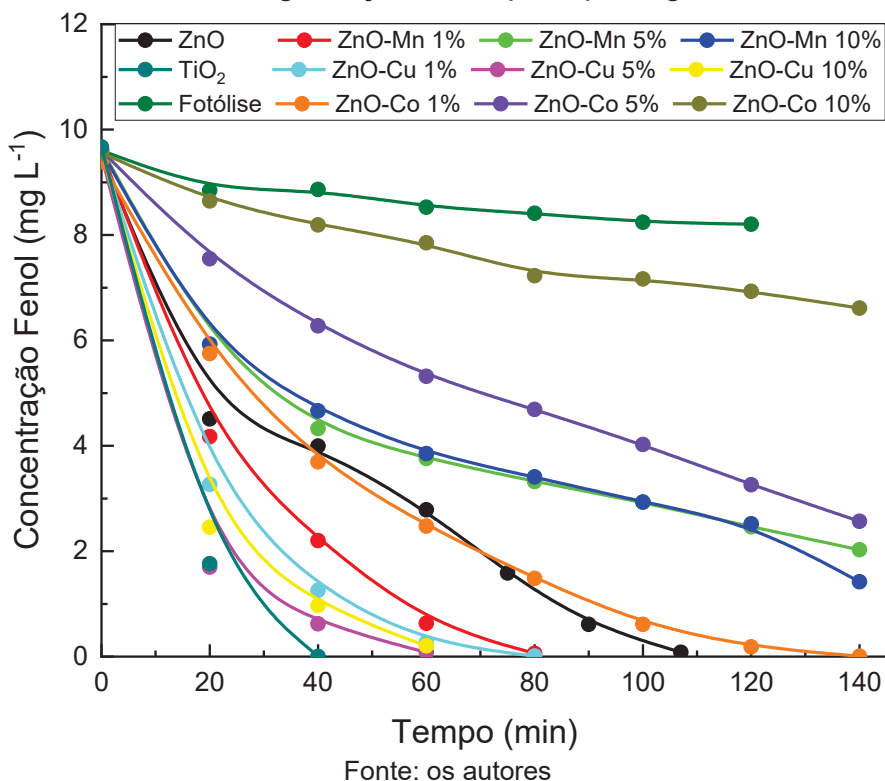


Fonte: Os autores

Para garantir que os resultados anteriores não foram influenciados pela variação da intensidade da radiação solar (diferente em cada dia de estudo), foram realizados testes de degradação com todos os materiais, utilizando a lâmpada a vapor de mercúrio protegida por um bulbo de vidro. Nestas condições, a radiação mais energética (abaixo de 340 nm) é filtrada, o que faz com que a radiação fornecida seja bastante similar à radiação solar.

Os resultados (FIGURA 41) confirmam a elevada capacidade de degradação dos materiais ZnO-Cu 1, 5 e 10%, o que propiciou degradações mais eficientes do que o ZnO, sendo, ainda, comparáveis à apresentada pelo TiO₂. Destaque também pode ser dado ao material ZnO-Mn 1%, que permitiu eficiente degradação do substrato modelo.

FIGURA 41 - DEGRADAÇÃO DE FENOL EM PROCESSOS DE FOTOCATÁLISE ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO PROPORCIONADA POR UMA LÂMPADA A VAPOR DE MERCÚRIO (BULBO DE VIDRO), CATALISADOS PELOS MATERIAIS EM ESTUDO E MONITORADOS POR CROMATOGRAFIA. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO DE FENOL 10 mg L⁻¹, pH 7 E 200 mg L⁻¹ DE CATALIZADOR.



Em função destes resultados, os materiais ZnO-Cu 5% e ZnO-Mn 1% foram selecionados para estudos subsequentes.

5.2.4 Teste de degradação com agentes sequestrantes

A análise da participação das principais espécies radiculares potencialmente formadas durante o processo fotocatalítico ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$, h^+ e $^1\text{O}_2$) foi conduzida por meio de testes preliminares com agentes sequestrantes. O uso de diversos agentes sequestrantes vem sendo largamente relado na literatura e foram amplamente estudados e discutidos em trabalho recente realizado no grupo de pesquisa (SCHNEIDER, 2017). Assim, tanto os sequestrantes como as condições de reação foram fundamentadas nestas informações preliminares.

Para a captura de lacunas (h^+) são comumente sugeridas substâncias doadoras de elétrons, como ácido fórmico, EDTA, iodeto, oxalato e iso-propanol. No entanto, a maioria dos sequestrantes de h^+ também tem a capacidade de capturar $\bullet\text{OH}$. Portanto, optou-se por empregar o oxalato (10 mmol L⁻¹), que apresenta a

menor constante cinética de reação com o $\bullet\text{OH}$ ($k_{\text{HO}\bullet} = 1,5 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Conforme observado na FIGURA 42, ao se utilizar o sequestrante oxalato (linhas em azul), o processo de degradação praticamente não é evidenciado com o uso de ZnO e ZnO-Mn 1%, o que implica uma significativa participação da lacuna no processo de degradação fotocatalítica de fenol. A presença de oxalato diminui a eficiência do processo de degradação envolvendo o uso de ZnO-Cu 5%, mas não inibe completamente a degradação, o que indica a participação concomitante de outras espécies oxidantes.

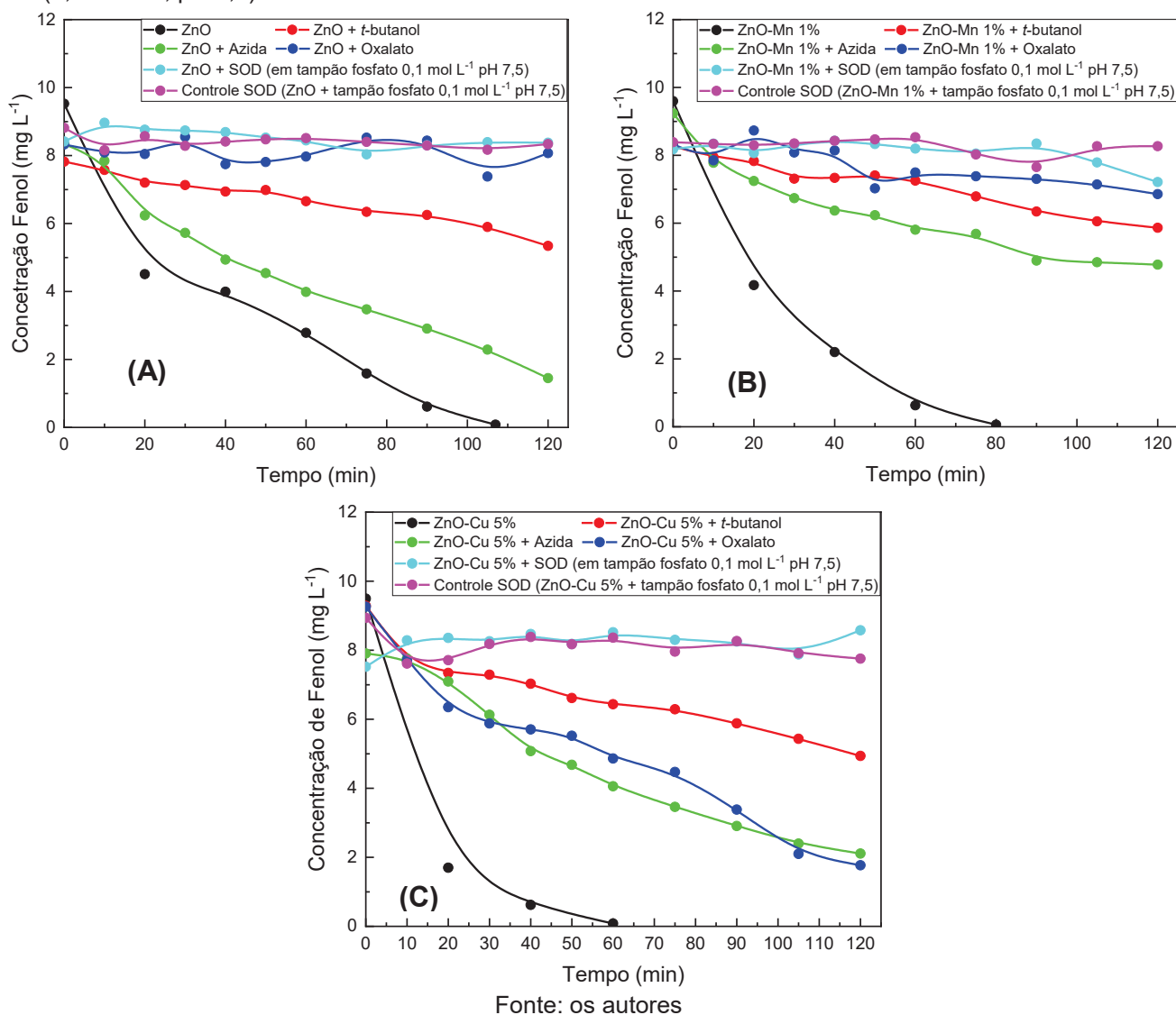
Para o sequestro de radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) geralmente são utilizados álcoois, como metanol, iso-propanol e terc-butanol, pois possuem constantes de velocidade com $\bullet\text{OH}$ da ordem de $10^8 - 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dentre os álcoois, optou-se pelo terc-butanol (10 mmol L^{-1}), cuja constante de reação com $\bullet\text{OH}$ é $k = 6,2 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Devido ao impedimento estérico, terc-butanol reage com $\bullet\text{OH}$ no bulk da solução, parcialmente com $\bullet\text{OH}$ na superfície do catalisador e não reage com h^+ . Assim, os resultados da FIGURA 42 (linhas em vermelho) indicam que este sequestrante inibe parcialmente a degradação de fenol, o que sugere a sua participação no processo, sem ser, entretanto, o principal agente oxidante.

Para o sequestro de íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) utilizam-se substâncias como *p*-benzoquinona ($k = 9 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e tiron ($k = 5 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), as quais também podem reagir com o $\bullet\text{OH}$. Considerando a especificidade, optou-se pelo uso da enzima superóxido dismutase (SOD, 3000 U L^{-1}), potente inibidor deste radical em sistemas biológicos (constante de reação da ordem de 10^9 em pH 7,5). Os ensaios foram realizados na presença de tampão fosfato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,5), observando-se ausência de degradação na presença de SOD (linha ciano). No entanto, experimentos controle realizados apenas na presença de tampão fosfato mostraram uma tendência semelhante (linha rosa), o que impede uma análise mais profunda sobre o efeito do $\text{O}_2^{\bullet-}$ no processo de degradação. Em princípio, a presença dos íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} pode modificar a difusão dos portadores de carga (e^- e h^+), o que altera a geração de formas oxidantes e a eficiência do processo de fotocatalise.

O sequestro de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) envolveu o uso de NaN_3 (10 mmol L^{-1}), agente que também provocou inibição parcial do processo de degradação (linha em verde). Embora estes resultados sugiram importante participação de $^1\text{O}_2$ no processo, principalmente a partir da abstração do hidrogênio do grupo fenólico, a

seletividade da azida é motivo de controvérsia, em razão da geração do radical azida que também pode participar do processo de degradação oxidativa, influenciando o resultado obtido. (SCHNEIDER, 2017)

FIGURA 42 - EFEITO DE AGENTES SEQUESTRANTES NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL COM O USO DE (A) ZnO, (B) ZnO-Mn 1% E (C) ZnO-Cu 5%. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO DE FENOL 10 mg L^{-1} , pH 7 E 200 mg L^{-1} DE CATALIZADOR. SEQUESTRANTES UTILIZADOS: 10 mmol L^{-1} DE OXALATO DE SÓDIO, 10 mmol L^{-1} DE TERC-BUTANOL, 10 mmol L^{-1} DE AZIDA SÓDICA, E 3000 U L^{-1} DE SUPERÓXIDO DISMUTASE (SOD) EM TAMPÃO FOSFATO ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,5)



Com base na diminuição da velocidade de degradação observada na presença dos sequestrantes, é possível supor que, além do $\bullet\text{OH}$, outras formas radiculares ativas fazem parte do processo de degradação do fenol. Entretanto, não é possível afirmar que um deles apresenta maior influência em relação a outro ou estimar quantitativamente a contribuição de cada um, em razão das diferenças

cinéticas associadas e das possíveis interferências nos mecanismos de degradação (SCHNEIDER, 2017)

5.2.5 Subprodutos de degradação

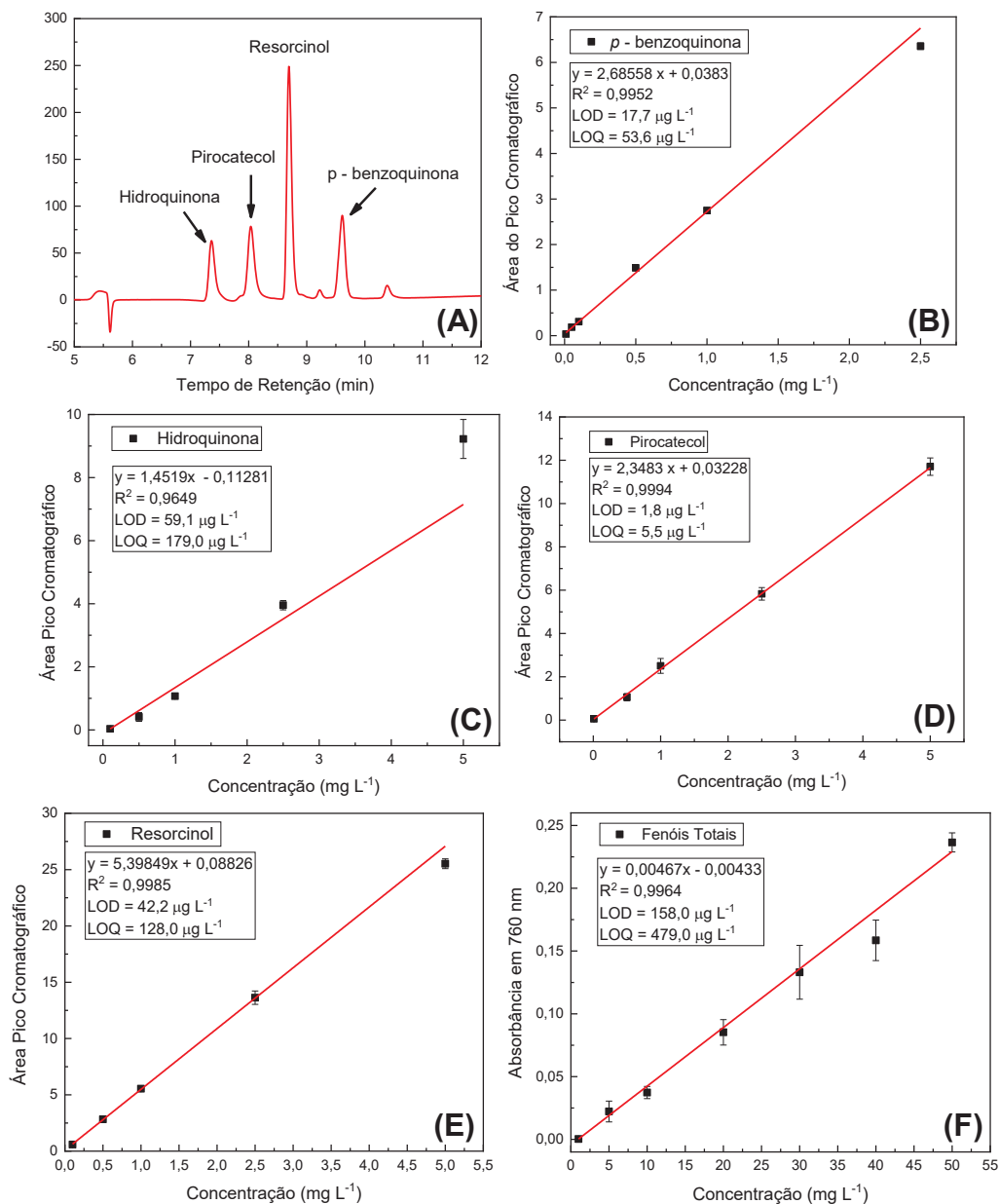
A avaliação dos subprodutos de degradação do fenol foi realizada com base na mesma rotina cromatográfica utilizada na determinação de fenol. Assim, 4 principais produtos de degradação foram avaliados: *p*-benzoquinona, resorcinol, hidroquinona e catecol. Além disso, a degradação de fenol também foi monitorada pela determinação de espécies fenólicas totais.

A FIGURA 43 apresenta a corrida cromatográfica de padrão de 4 subprodutos (5 mg L⁻¹), as curvas de calibração para os subprodutos (n=3) e para o ácido gálico, padrão utilizado na calibração de fenóis totais (n=3).

Nestes estudos foi selecionado ZnO-Cu 5% como modelo, em razão de ser o material de melhor fotoatividade. O processo de degradação foi monitorado até 90 min, coletando-se alíquotas em menores intervalos de tempo, para uma melhor análise da formação e degradação de subprodutos. Na FIGURA 44A se mostra a sequência de cromatogramas obtidos neste estudo, na qual é possível observar a formação e a posterior degradação das 4 espécies analisadas.

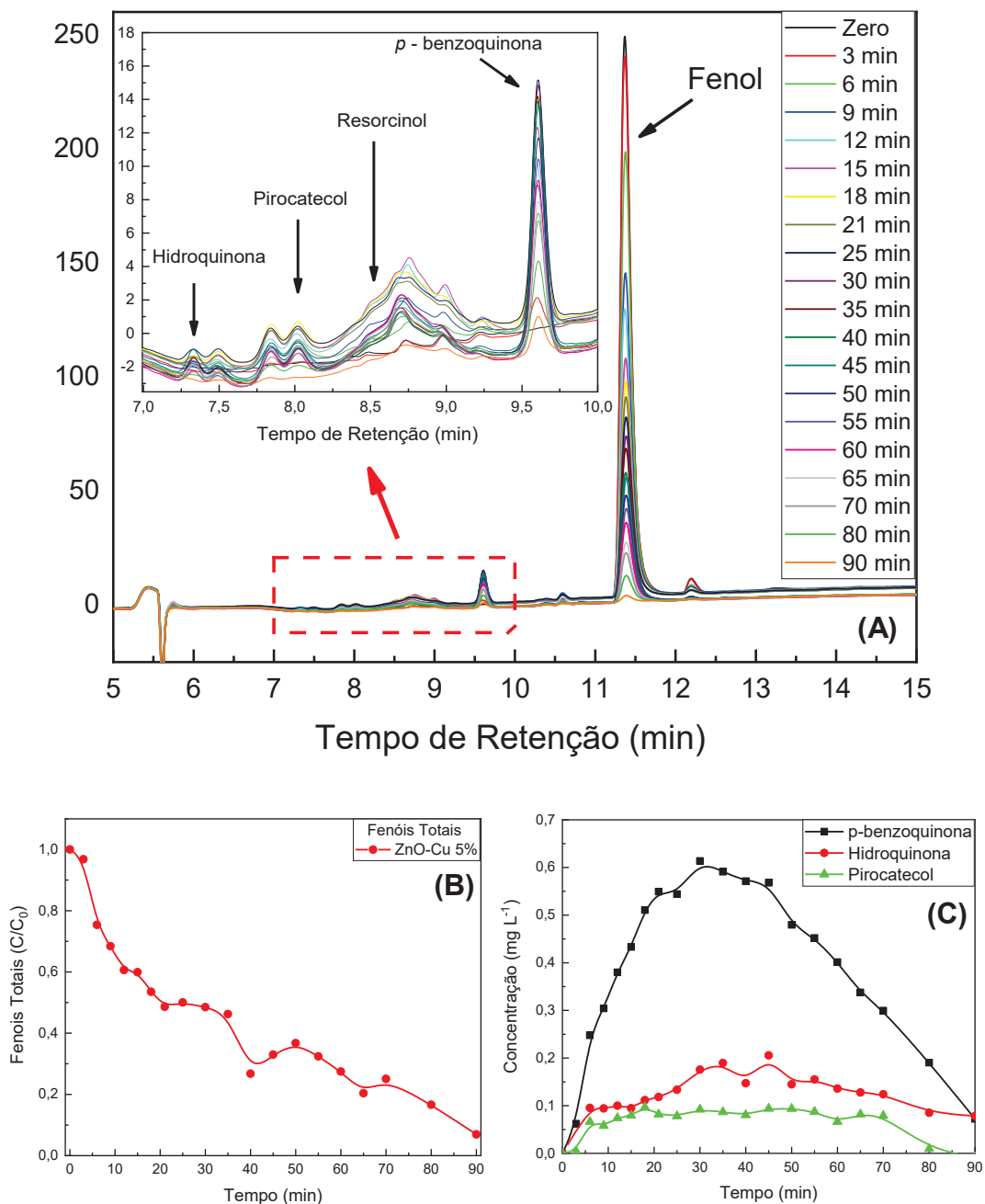
Em tratamentos de 90 min (linha laranja) pode-se observar a virtual ausência dos subprodutos de degradação, o que é coerente com a evolução de formas fenólicas totais apresentada na FIGURA 44B e 44C

FIGURA 43 - (A) CORRIDA CROMATOGRÁFICA SUBPRODUTOS ESTUDADOS (PADRÃO, 5 mg L⁻¹) E CURVAS DE CALIBRAÇÃO (n=3) PARA (B) p-BENZOQUINONA, (C) HIDROQUINONA, (D) PIROCATECOL, (E) RESORCINOL (F) ÁCIDO GÁLICO (PADRÃO PARA FENÓIS TOTAIS).



Fonte: os autores.

FIGURA 44 – (A) EVOLUÇÃO DOS PICOS CROMATOGRÁFICOS DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL COM O CATALISADOR ZnO-Cu 5% PARA A ANÁLISE DE SUBPRODUTOS, (B) EVOLUÇÃO DO TEOR DE FENÓIS TOTAIS e (C) DE SUBPRODUTOS. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO DE FENOL 10 mg L⁻¹, pH 7 E 200 mg L⁻¹ DE CATALISADOR



Fonte: os autores

5.3 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE (PESTICIDAS)

5.3.1 Método Cromatográfico

Para o estudo de degradação com CPEs foi escolhida a classe de pesticidas como modelo. Para tanto, foi desenvolvido um método cromatográfico que após otimização permitiu a determinação de 2,4-D, alacloro, atrazina, carbendazim, diuron, fipronil, pendimetalina, piraclostrobina, simazina e λ -cialotrina.

Na FIGURA 45 se apresenta o sinal cromatográfico referente à injeção do mix de pesticidas (1 mg L^{-1}), nos quatro comprimentos de onda de aquisição selecionados. Nas condições utilizadas, o método cromatográfico propiciou adequada resolução cromatográfica de todos os analitos ($R_s > 1,5$; Equação 25; TABELA 11).

FIGURA 45 - CROMATOGRAMAS DO MIX DE PESTICIDAS (1 mg L^{-1}) NOS COMPRIMENTOS DE ONDA DE AQUISIÇÃO DO MÉTODO OTIMIZADO ($\lambda = 205, 213, 220, 240 \text{ nm}$)

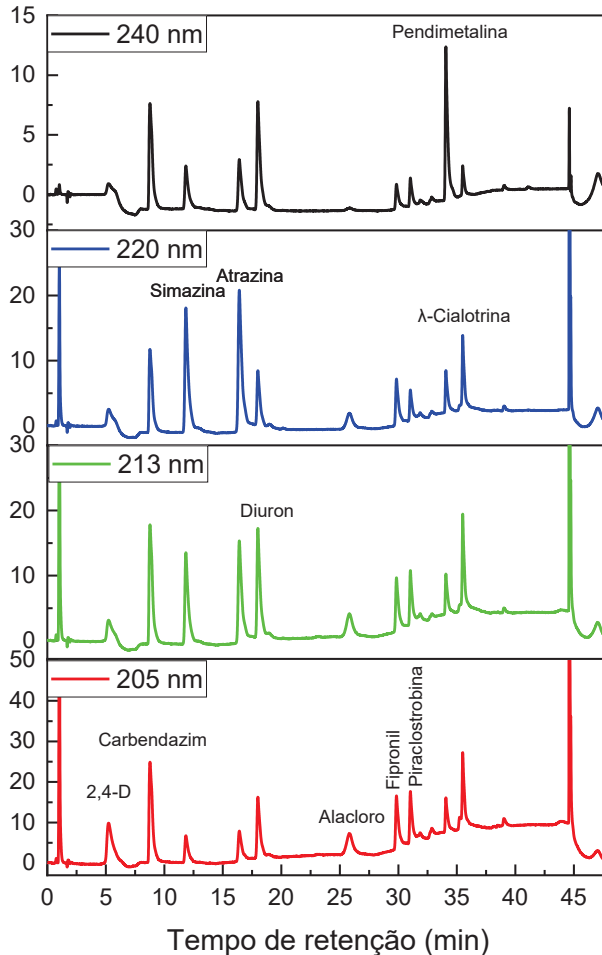


TABELA 11 – RESOLUÇÃO DE PICOS CROMATOGRÁFICOS

Analito	Comprimento de onda de absorção	Tempo de Retenção	Resolução com o pico a direita	Resolução com o pico a esquerda
2,4D	205 nm	5,2 min	2,02	-
Carbendazim	205 nm	8,8 min	2,37	2,02
Simazina	220 nm	11,8 min	3,97	2,86
Atrazina	220 nm	16,4 min	1,57	3,97
Diuron	213 nm	18,0 min	5,84	1,53
Alacloro	205 nm	25,8 min	3,04	5,70
Fipronil	205 nm	29,8 min	1,55	3,04
Piraclostrobina	205 nm	31,0 min	3,60	1,55
Pendimetalina	240 nm	34,1 min	1,85	3,74
λ -Cialotrina	220 nm	35,5 min	-	2,09

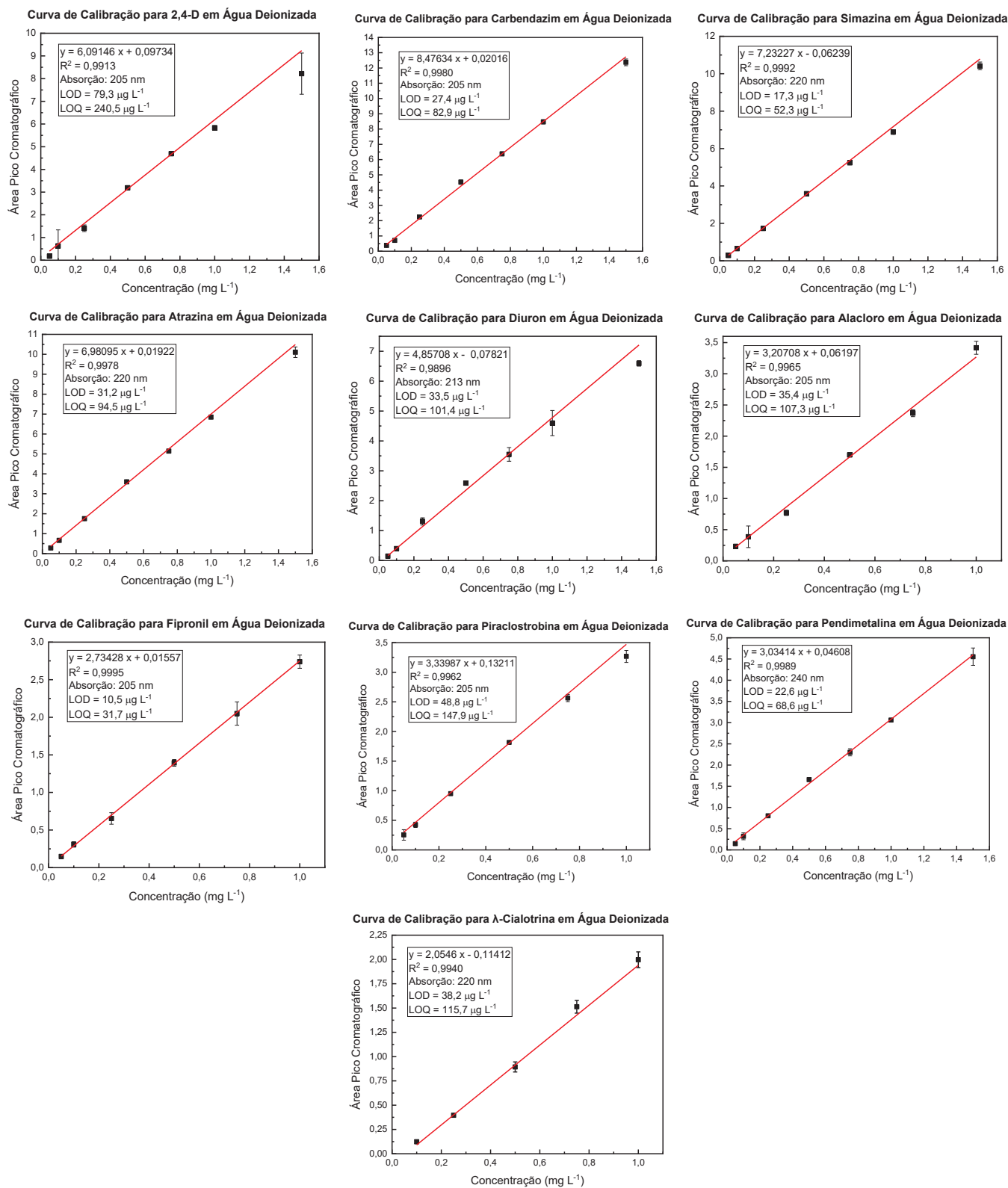
Fonte: os autores

Os estudos de degradação dos CPEs foram realizados em duas matrizes, água de abastecimento e esgoto sintético ($\text{DQO } 108,5 \pm 2,2 \text{ mg L}^{-1}$). Portanto, para todos os analitos foram elaboradas curvas de calibração em triplicata, tanto em água deionizada quanto em esgoto sintético. Em ambos os casos os padrões foram solubilizados em acetonitrila ou metanol, deste modo o mix (em solvente orgânico) foi adicionado na água deionizada e no esgoto sintético de forma a manter as mesmas condições iniciais do método cromatográfico (8% de fase orgânica e 92% de fase aquosa).

As FIGURAS 46 e 47 apresentam as curvas de calibração para os analitos em água deionizada e em esgoto sintético, respectivamente. Para todos os analitos foi realizado cálculo do Limite de Detecção (LOD) e o Limite de Quantificação (LOQ), conforme as Equações 23 e 24, respectivamente.

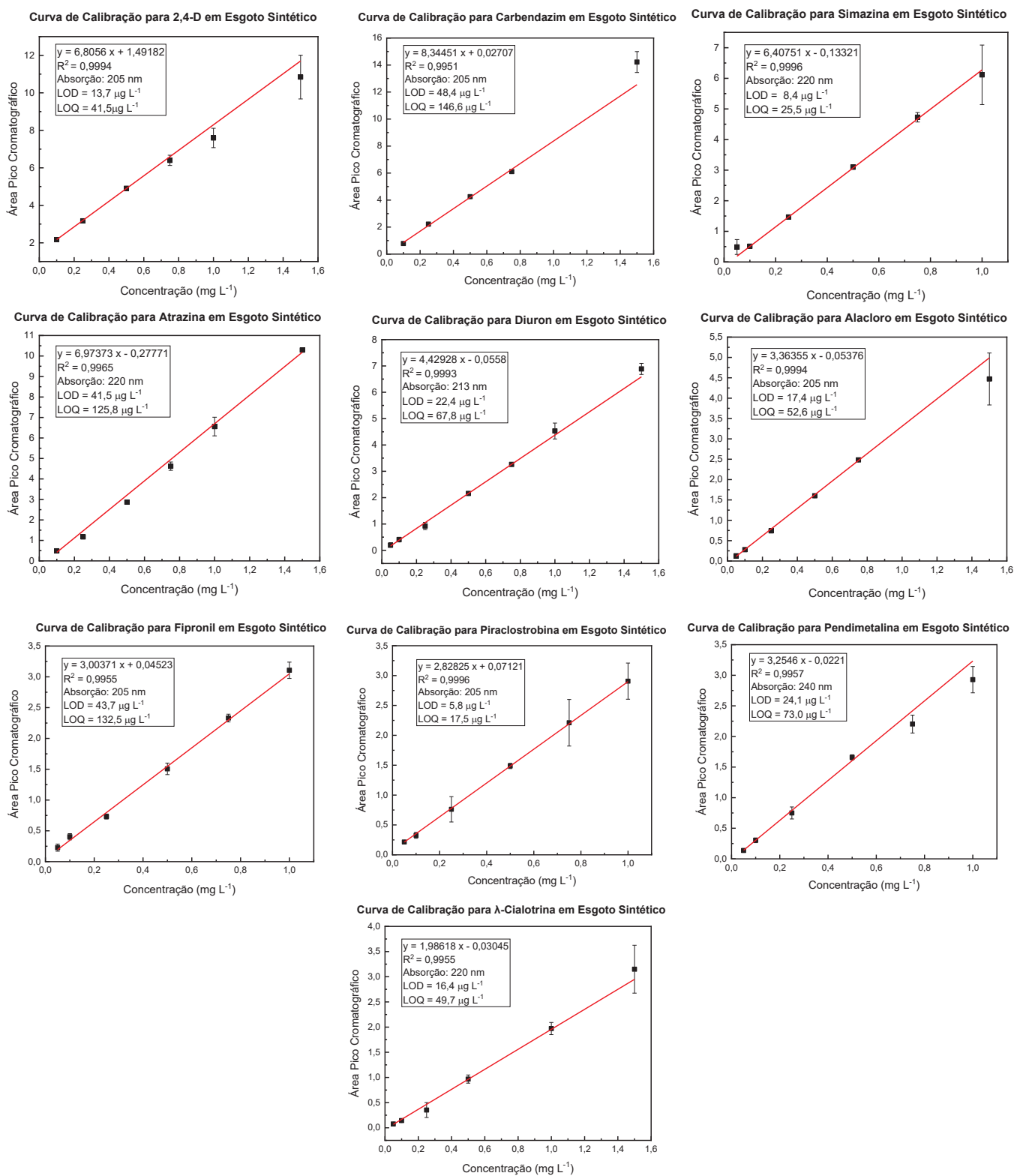
De acordo com os resultados apresentados, para todos os analitos foi obtida linearidade adequada ($R^2 > 0,99$) e limites de quantificação compatíveis com a natureza do estudo.

FIGURA 46 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA OS PESTICIDAS EM ÁGUA DEIONIZADA (n = 3)



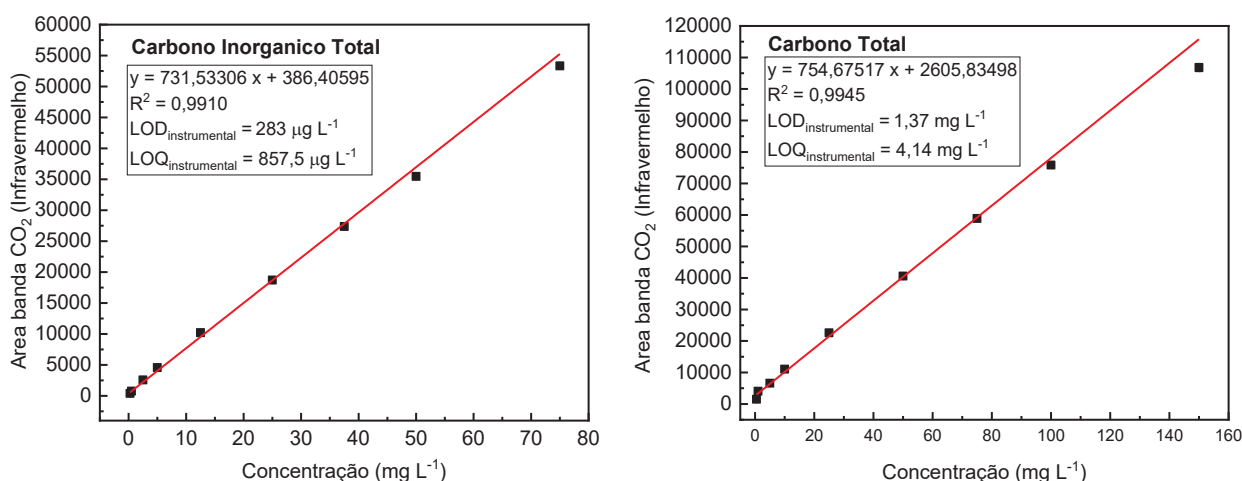
Fonte: os autores

FIGURA 47 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA OS PESTICIDAS EM ESGOTO SINTÉTICO (n = 3)



A redução de matéria orgânica na degradação dos CPEs foi determinada pela redução da concentração dos pesticidas (cromatografia) e por meio da análise de Carbono Orgânico Total (TOC). Para isso, foram elaboradas curvas de calibração em triplicata instrumental, as quais podem ser vistas na FIGURA 48.

FIGURA 48 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO CARBONO INORGÂNICO TOTAL E CARBONO TOTAL EM TOC (TRIPLICATA INSTRUMENTAL).



Fonte: os autores

Os estudos de degradação com CPEs foram realizados com o ZnO-Cu 5% (material de melhor desempenho) em condições previamente definidas (pH da amostra ~ 7 e $200 mg L^{-1}$ de fotocatalisador em pó), utilizando-se radiação artificial fornecida por uma lâmpada de vapor a mercúrio imersa na solução com auxílio de um bulbo de vidro, que filtra a radiação UV $< 340 nm$ e traz condições comparáveis a luz solar. Esses testes foram realizados em duas matrizes, água de abastecimento e esgoto sintético ($DQO 108,5 \pm 2,2 mg L^{-1}$).

Nos primeiros testes foi adicionado o mix de pesticidas (solubilizados em solvente orgânico) às duas matrizes, de forma a obter-se cada pesticida em concentração inicial de $1 mg L^{-1}$.

Após 180 min de tratamento, degradações entre 80 e 90% foram observadas para carbendazim, fipronil, pendimetalina e λ -cialotrina em esgoto sintético. Por outro lado, a degradação de 2,4-D, simazina, atrazina, diuron e alacloro foi praticamente inexistente. Nos estudos envolvendo água de abastecimento foi observada uma degradação parcial de 2,4-D (23%), diuron (13,4%) e alacloro (9,7%)

e degradações praticamente completas de λ -cialotrina, carbendazim, fipronil e pendimetalina. Por outro lado, a degradação de simazina e atrazina foi pouco expressiva.

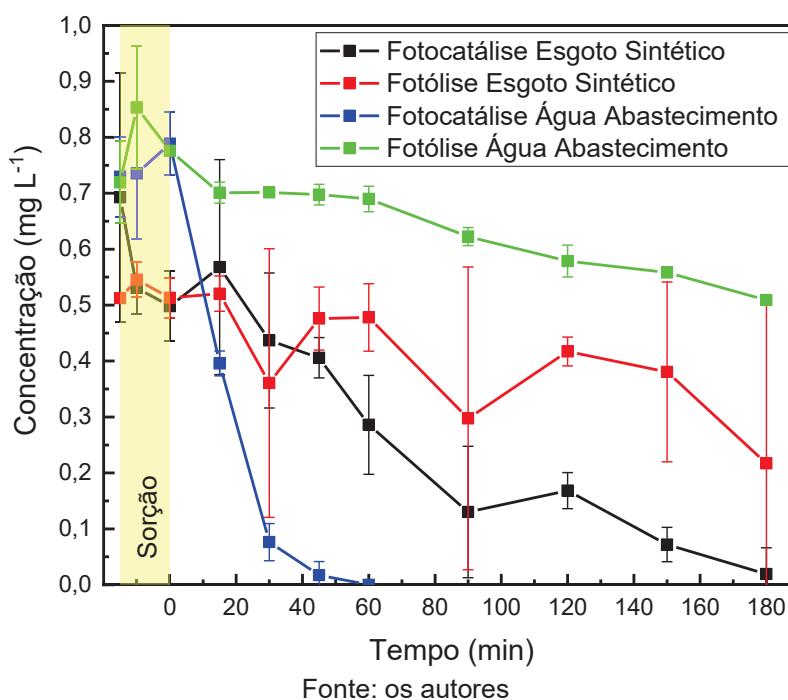
Nestes estudos preliminares, entretanto, foi observado um significativo aumento no teor inicial de TOC (3314 mg L^{-1} para amostras em esgoto sintético e de 2911 mg L^{-1} para amostras de água de abastecimento), por conta da presença do solvente utilizado na solubilização dos padrões. Assim, estima-se que a baixa eficiência observada na degradação de alguns substratos possa ser devida ao marcado efeito sequestrante de radicais exercido pela presença de elevada carga orgânica.

Portanto, optou-se por realizar os próximos testes de degradação solubilizando os analitos diretamente nas matrizes em estudo, mantendo-se a concentração de 1 mg L^{-1} para cada um deles. Nestas condições, o processo de fotocatalise mostrou elevada eficiência de degradação, permitindo a remoção praticamente completa de 2,4-D em 60 min (água de abastecimento) e 180 min (esgoto sintético). Também nestas condições, o processo de fotólise reduziu a concentração de 2,4-D em cerca de 30% em água de abastecimento, em 180 min de tratamento. A degradação fotolítica observada nos estudos envolvendo esgoto sintético foi maior, mas não pôde ser precisamente determinada devido aos elevados desvios experimentais (Figura 49).

Em geral, estes resultados foram considerados satisfatórios, principalmente em razão do processo ter sido aplicado na ausência de radiação UVC e em matrizes aquosas de maior complexidade. Trata-se de um antecedente relevante, uma vez que muitos trabalhos relatam a degradação de compostos em solução aquosa, utilizando radiação UVC e elevadas concentrações do composto alvo. Lemus et al. (2008), por exemplo, utilizaram um óxido de manganês (criptomelana, 1 g L^{-1}) para avaliar a degradação fotocatalítica de 2,4-D (50 mg L^{-1} em água destilada) assistida por radiação proporcionada por uma lâmpada a vapor de Hg. Nestas condições, degradações da ordem de 66% foram observadas em tratamentos de 160 min. Meenakshi e Sivasamy (2017) sintetizaram nanobastões de ZnO e avaliaram a sua performance na degradação de diferentes concentrações iniciais de 2,4-D (10, 15, 20 e 25 mg L^{-1}). Degradações da ordem de 80% foram observadas em tratamento de 1 h sob luz UV (254 nm) e de 70% em 6 h sob luz visível, utilizando 3 g L^{-1} de catalisador.

Nobre et al. (2019) investigaram o uso de nanopartículas de TiO_2 (200 mg L^{-1}) para degradar diferentes concentrações de 2,4-D ($10, 20$ e 30 mg L^{-1}), utilizando seis lâmpadas UVC ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Nestas condições, degradações praticamente completas foram observadas em 120 min de tratamento. Nippes, Frederichi e Scalante (2021) avaliaram o uso de ZnO suportado em zeólita (NaY) funcionalizada com íons ferrosos, para degradar uma solução de 18 mg L^{-1} de 2,4-D. Sob radiação UV observaram 57% de degradação e 85% sob luz solar natural, após 5 h de tratamento. E mais recentemente, Reguero-Márquez et al. (2022) avaliaram a degradação de 2,4-D (40 mg L^{-1}), utilizando TiO_2 modificado com Rh, Ru, Pt e Au. Utilizando 625 mg L^{-1} de catalisador e radiação UV, observaram degradações superiores a 90%, sendo aproximadamente 50% da degradação atribuída à fotólise.

FIGURA 49 – DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM ZnO-Cu 5% E FOTÓLISE DE 2,4 D EM ESGOTO SINTÉTICO ($\text{DQO } 108,5 \pm 2,2 \text{ mg L}^{-1}$) E ÁGUA DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO LÂMPADA DE VAPOR DE Hg COM BULBO DE VIDRO. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO COM 1 mg L^{-1} DE CADA PESTICIDA, pH DA AMOSTRA (~ 7) E 200 mg L^{-1} DE CATALIZADOR.

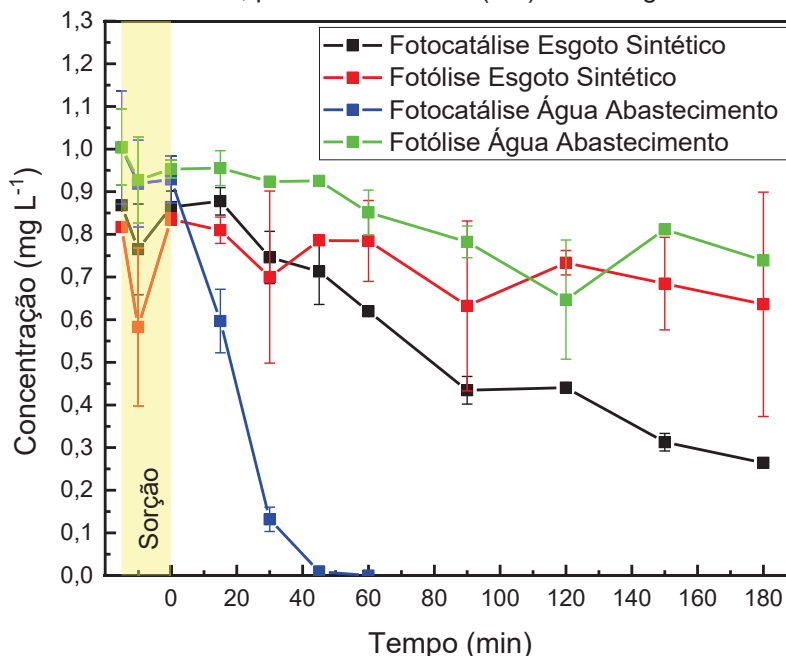


Assim como 2,4-D, Alacloro foi degradado em uma extensão próxima a 100% em tratamentos de 60 min, quando em água de abastecimento (Figura 50). Nesta condição, a fotólise responde por cerca de 20% da degradação. Em esgoto sintético a degradação foi menos eficiente, alcançando aproximadamente 65% em 180 min. A influência da fotólise no esgoto sintético novamente não pôde ser

quantificada devido a desvios experimentais elevados, embora tenha sido consideravelmente menor que a fotocatalise.

Esses resultados se assemelham aos obtidos por Bhoi e Mishra (2018), que utilizaram a heterojunção CuS/BiFeO_3 (250 mg L^{-1}) para degradar Alacloro (5 mg L^{-1}). A degradação foi iniciada pela adição de $10 \text{ }\mu\text{L}$ de H_2O_2 (30%) à suspensão aquosa, seguida de iluminação por lâmpada de Xe (150 W) em fotorreator de quartzo, alcançando 95% de degradação em 60 min.

FIGURA 50 – DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM ZnO-Cu 5% E FOTÓLISE DE ALACLORO EM ESGOTO SINTÉTICO ($\text{DQO } 108,5 \pm 2,2 \text{ mg L}^{-1}$) E ÁGUA DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO LÂMPADA DE VAPOR DE Hg COM BULBO DE VIDRO. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO COM 1 mg L^{-1} DE CADA PESTICIDA, pH DA AMOSTRA (~ 7) E 200 mg L^{-1} DE CATALIZADOR.



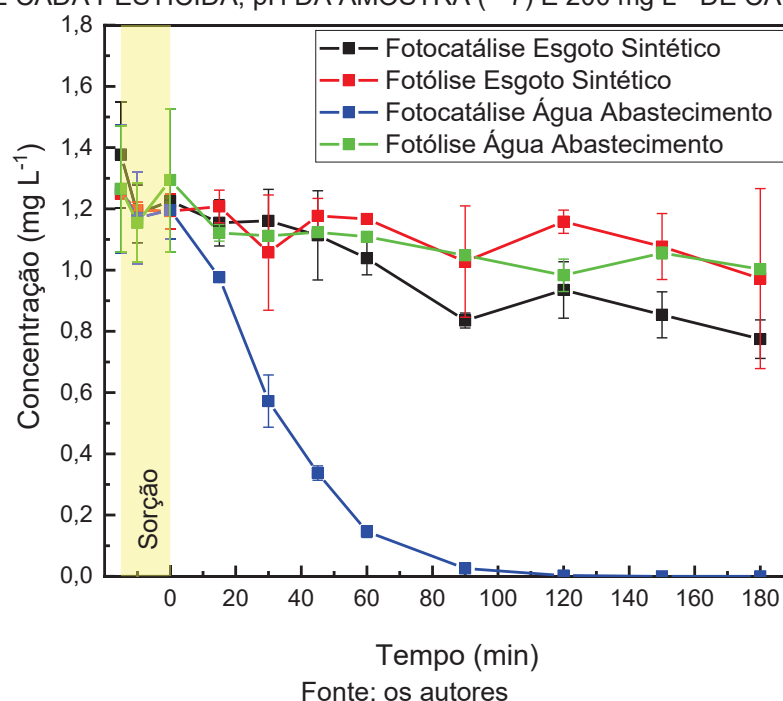
Fonte: os autores

Para a atrazina (Figura 51), a fotocatalise em água de abastecimento resultou em 98% de degradação em 90 min, enquanto no esgoto sintético alcançou 35% em 180 min. A fotólise reduziu aproximadamente 20% da concentração inicial de atrazina em ambas as matrizes. Este resultado supera o obtido por Franco et al. (2022), que utilizaram $0,3 \text{ g L}^{-1}$ de ZnO dopado com 0,7% Gd em solução aquosa de atrazina ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) com LEDs como fonte de radiação visível, alcançando 45% de degradação em 180 min, sendo que a fotólise teve um papel insignificante.

No entanto, é similar aos resultados de outros autores, que utilizaram métodos mais complexos, como a síntese de heterojunções e o uso de reagentes como H_2O_2 e peroximonossulfato. Tais modificações são capazes de melhorar o

processo de degradação, mas aumentam os custos. Baoum e Ismail (2023) sintetizaram nanocompósitos de $\text{LiMn}_2\text{O}_3/\text{BaSnO}_3$, alcançando a degradação completa de solução de atrazina (50 mg L^{-1}) após 60 min de irradiação por uma lâmpada de Xe (300 W) em um fotorreator aerado. A fotólise foi considerada insignificante pelos autores. Mohammed et al. (2024) sintetizaram nanocompósito de $\text{FeNi}_3@\text{SiO}_2@\text{CuS}$, que permitiu 95% de degradação de solução de atrazina (20 mg L^{-1}) em 120 min de irradiação solar, utilizando 100 mg L^{-1} de catalisador e 900 mg L^{-1} de H_2O_2 . Zhang et al. (2024) sintetizaram uma heterojunção de TiO_2 dopado com enxofre e CaTiO_3 , que levou a degradação completa da atrazina em 60 min de tratamento, utilizando luz visível de uma lâmpada LED, $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador e $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de peroximonossulfato. No trabalho se destaca a atuação de peroximonossulfato como um acceptor de elétrons que aumenta a eficiência da separação de portadores e como precursor para a geração de radicais sulfato.

FIGURA 51 – DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM ZnO-Cu 5% E FOTÓLISE DE ATRAZINA EM ESGOTO SINTÉTICO ($\text{DQO } 108,5 \pm 2,2 \text{ mg L}^{-1}$) E ÁGUA DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO LÂMPADA DE VAPOR DE Hg COM BULBO DE VIDRO. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO COM 1 mg L^{-1} DE CADA PESTICIDA, pH DA AMOSTRA (~ 7) E 200 mg L^{-1} DE CATALIZADOR.



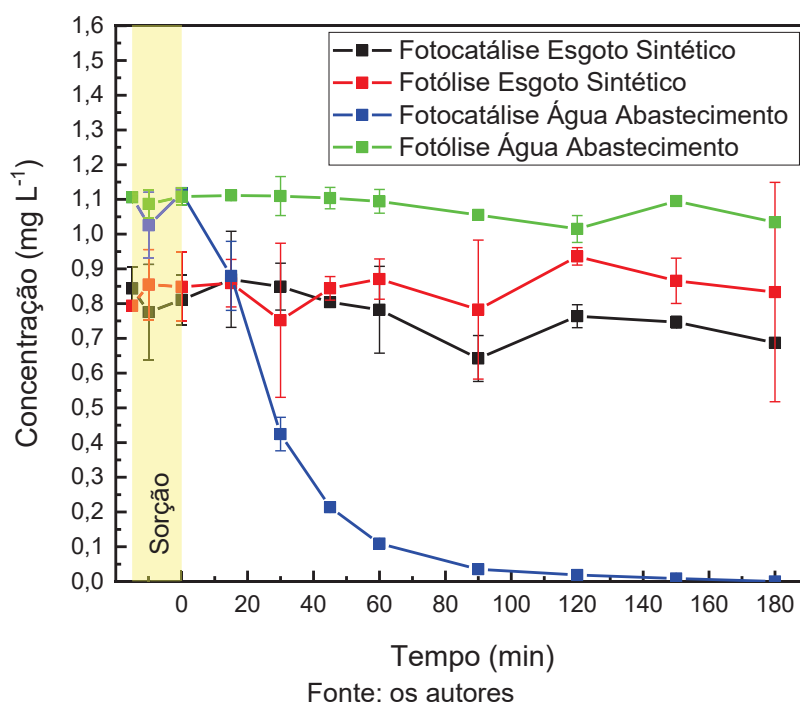
Fonte: os autores

Nos estudos envolvendo simazina (Figura 52), o processo de fotólise praticamente não apresentou efeito na degradação observada em ambas as matrizes em avaliação. A fotocatálise permitiu degradações de 97% em água de

abastecimento (90 min) e cerca de 20% em esgoto sintético (180 min). Este resultado é superior ao relatado por Aydogan et al. (2024), que avaliaram a degradação de simazina (1 mg L^{-1}) com nanofolhas de ZnO e ZnO/GO utilizando lâmpada UVA ($\lambda = 350 \text{ nm}$), obtendo 67% e 85% de degradação, respectivamente, ao final de 180 min de reação.

Elevada eficiência de degradação foi relatada em estudos envolvendo TiO_2 e sistema de irradiação similar ao utilizado neste trabalho (López-Muñoz, Aguado e Revilla, 2011). Neste caso, relata-se que simazina (5 mg L^{-1}) foi rapidamente degradada (95% de remoção em 15 min), utilizando-se $1,8 \text{ g L}^{-1}$ de fotocatalisador. Adicionalmente, os autores relatam baixa mineralização do herbicida mesmo após 40 h de reação, por conta da difícil clivagem do anel triazina.

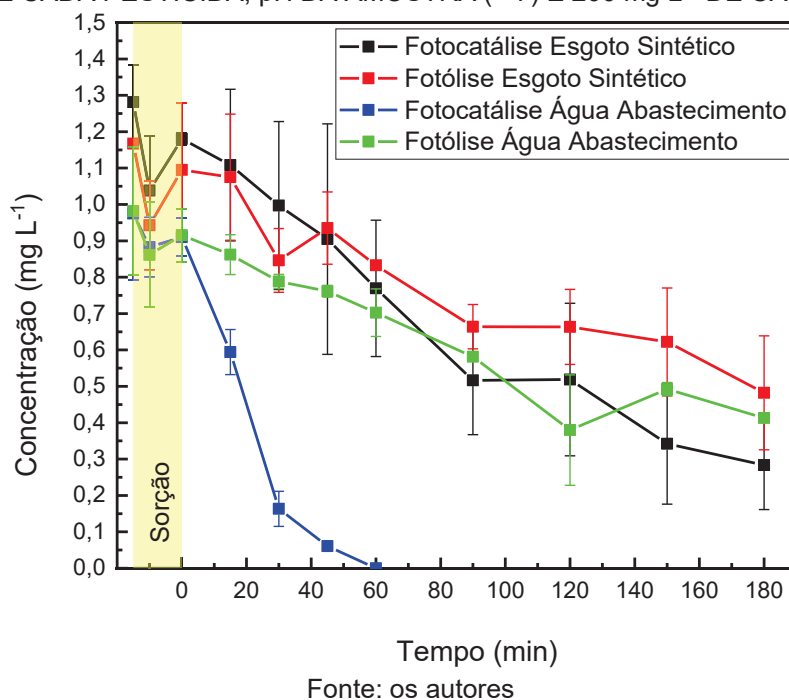
FIGURA 52 – DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM ZnO-Cu 5% E FOTÓLISE DE SIMAZINA EM ESGOTO SINTÉTICO ($\text{DQO } 108,5 \pm 2,2 \text{ mg L}^{-1}$) E ÁGUA DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO LÂMPADA DE VAPOR DE Hg COM BULBO DE VIDRO. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO COM 1 mg L^{-1} DE CADA PESTICIDA, pH DA AMOSTRA (~ 7) E 200 mg L^{-1} DE CATALIZADOR.



Nos estudos de degradação de diuron (Figura 53) em água de abastecimento, a fotocatálise permitiu a sua remoção praticamente completa em tratamentos de 60 min, com degradação da ordem de 30% por processos de fotólise no mesmo tempo. Em esgoto sintético a degradação foi da ordem de 80% em tratamentos de 180 min, com contribuição de cerca de 60% da fotólise. Estes

resultados são superiores aos relatados na literatura com o uso de fotocatalisadores não modificados (TiO_2 e ZnO) (Lopes e Salgado, 2021) e similares aos obtidos com o uso de materiais modificados ($\text{TiO}_2\text{-Pt}$, Katsumata et al., 2009).

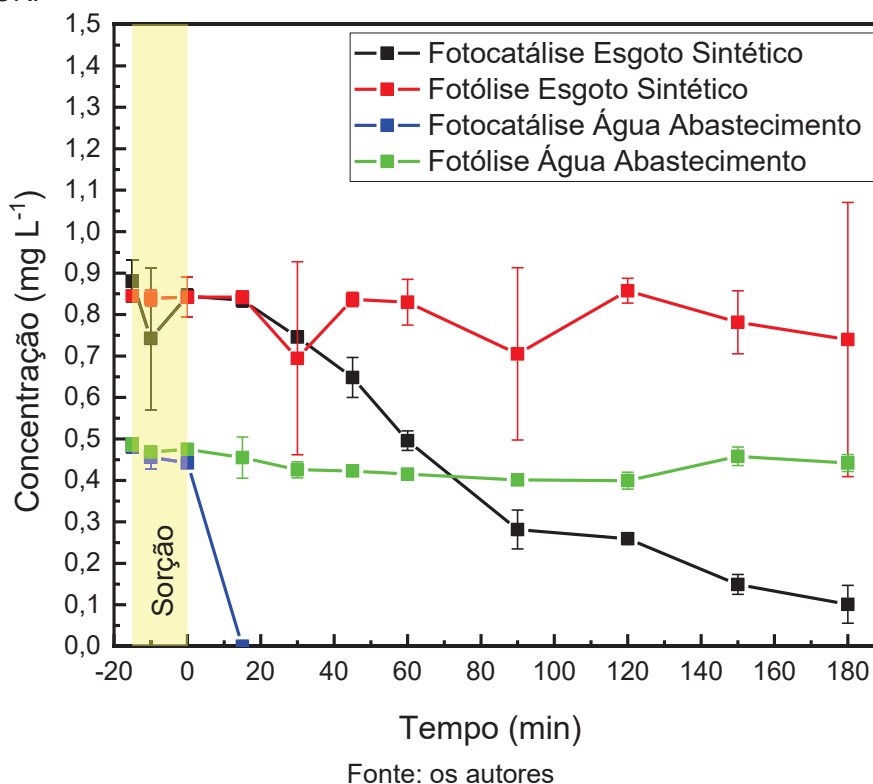
FIGURA 53 – DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM ZnO-Cu 5% E FOTÓLISE DE DIURON EM ESGOTO SINTÉTICO ($\text{DQO } 108,5 \pm 2,2 \text{ mg L}^{-1}$) E ÁGUA DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO LÂMPADA DE VAPOR DE Hg COM BULBO DE VIDRO. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO COM 1 mg L^{-1} DE CADA PESTICIDA, pH DA AMOSTRA (~ 7) E 200 mg L^{-1} DE CATALIZADOR.



Finalmente, os estudos de degradação de carbendazim (Figura 54) mostram uma rápida degradação em água de abastecimento (degradação praticamente completa em 15 min), com pouca contribuição do processo de fotólise. Em esgoto sintético, a degradação foi de 86% em tratamentos de 180 min, também com pouca influência da fotólise.

Não foram encontrados na literatura resultados comparáveis, nas condições experimentais utilizadas.

FIGURA 54 – DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM ZnO-Cu 5% E FOTÓLISE DE CARBENDAZIM EM ESGOTO SINTÉTICO ($\text{DQO } 108,5 \pm 2,2 \text{ mg L}^{-1}$) E ÁGUA DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO LÂMPADA DE VAPOR DE Hg COM BULBO DE VIDRO. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO COM 1 mg L^{-1} DE CADA PESTICIDA, pH DA AMOSTRA (~ 7) E 200 mg L^{-1} DE CATALIZADOR.



A degradação dos substratos restantes não foi avaliada, em razão da sua baixa solubilidade em água. Entretanto, a sua degradação foi demonstrada nos testes preliminares, envolvendo o mix de pesticidas solubilizado em solvente orgânico.

Deste modo, é possível considerar que, para aqueles pesticidas cuja solubilização ocorreu de forma satisfatória na água de abastecimento, o desempenho do catalisador sintetizado, tanto em termos do tempo necessário para a degradação quanto a eficiência de degradação por fotocatalise, foi superior ou equivalente aos estudos relatados previamente, com exceção da simazina.

Na Tabela 12 são resumidas as porcentagens de degradação para todos os analitos em ambas as matrizes.

TABELA 12 – RESULTADOS DOS TESTES DE DEGRADAÇÃO COM OS CPES – PESTICIDAS. MEIO REACIONAL: 200 mL DE SOLUÇÃO COM 1 mg L⁻¹ DE CADA PESTICIDA, pH DA AMOSTRA (~ 7) E 200 mg L⁻¹ DE CATALIZADOR ZnO-Cu 5%. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA E FOTÓLISE EM ESGOTO SINTÉTICO (DQO 108,5 ± 2,2 mg L⁻¹) E ÁGUA DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO LÂMPADA DE VAPOR DE Hg COM BULBO DE VIDRO.

PESTICIDAS SOLUBILIZADOS EM SOLVENTE ORGÂNICO						
Pesticida (1 mg L ⁻¹)	Porcentagem de degradação					
	Água de Abastecimento		Esgoto Sintético (DQO 108,5 ± 2,2 mg L ⁻¹)			
	Fotocatálise Heterogênea	Fotólise	Fotocatálise Heterogênea	Fotólise		
Carbendazim	Degradação completa em 180 min	Não foi avaliado	Entre 80 e 90 % em 180 min	Não foi avaliado		
Fipronil						
Pendimetalina						
λ-cialotrina						
2,4 D	23 % em 180 min		Degradação Inexistente			
Alacloro	9,7 % em 180 min					
Diuron	13,4 % em 180 min					
Atrazina	Degradação Inexistente					
Simazina						
Piraclostrobina						
PESTICIDAS SOLUBILIZADOS DIRETAMENTE NAS MATRIZES AQUOSAS						
Pesticida (1 mg L ⁻¹)	Porcentagem de degradação					
	Água de Abastecimento		Esgoto Sintético (DQO 108,5 ± 2,2 mg L ⁻¹)			
	Fotocatálise Heterogênea	Fotólise	Fotocatálise Heterogênea	Fotólise		
2,4 D	100 % em 60 min	30 % em 180 min	100 % em 180 min	Não pôde ser determinado devido desvios experimentais elevados		
Alacloro	100 % em 60 min	20 % em 60 min	65 % em 180 min	Não pôde ser determinado devido desvios experimentais elevados		
Atrazina	98% em 90 min	20 % em 180 min	35 % em 180 min	20 % em 180 min		
Simazina	97% em 90 min	Degradação Inexistente	20% em 180 min	Degradação Inexistente		
Diuron	100 % em 60 min	30 % em 60 min	80 % em 180 min	60 % em 180 min		
Carbendazim	100 % em 15 min	Degradação Inexistente	86 % em 180 min	Degradação Inexistente		
Fipronil	Não foi avaliado devido à solubilidade em matriz aquosa ser inferior ao LOQ da técnica instrumental empregada na determinação					
Pendimetalina						
λ-cialotrina						
Piraclostrobina						

Fonte: os autores

Determinações de TOC indicam que cerca de 50% da carga orgânica é eliminada da água de abastecimento (concentração inicial de $5,54 \text{ mg L}^{-1}$) pelo processo de fotocatalise (concentração residual de $2,47 \text{ mg L}^{-1}$), enquanto o processo de fotólise praticamente não induz nenhuma modificação significativa (concentração residual de $5,34 \text{ mg L}^{-1}$). Trata-se de um antecedente que demonstra mineralização parcial dos substratos em estudo, em tratamentos de 3h.

Nas matrizes de esgoto sintético (TOC inicial de 30 mg L^{-1}) a mineralização não foi observada (TOC residual de $27,5 \text{ mg L}^{-1}$), o que demonstra que a presença de carga orgânica ($\text{DQO } 108,5 \pm 2,2 \text{ mg L}^{-1}$) e de espécies iônicas (cátions e ânions) dificulta os processos de degradação avançada, em decorrência da sua ação sequestrante de radicais e do bloqueio de sítos de adsorção na superfície do fotocatalisador (IQBAL et al., 2024).

Conforme destacado por Iqbal et al. (2024), íons como Ca^{2+} , Zn^{2+} e Mg^{2+} têm impactos menores, enquanto Cu^{2+} , Fe^{2+} e Al^{3+} reduzem a fototividade. Além disso, ânions como Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- diminuem a eficiência fotocatalítica, enquanto ClO_3^- , BrO_3^- , S_2O_8^- , IO_4^- podem agir como oxidantes e aumentar a fotomineralização até um certo limite de concentração (IQBAL et al., 2024).

A presença dos compostos orgânicos como extrato de carne, o amido solúvel, celulose microcristalina, sacarose, farinha de trigo, óleos, surfactantes, entre outros, também prejudica a fotodegradação. Esses compostos, quando não removidos no processo de biodegradação (tratamento secundário), acabam competindo com os poluentes emergentes pelos radicais hidroxila (e outros), que são inespecíficos e reagem com toda a matéria orgânica presente.

Tais aditivos também são capazes de elevar a turbidez da solução, o que afeta a propagação da radiação através do meio e, conseqüentemente, a eficiência da fotodegradação.

6 CONCLUSÃO

O principal objetivo deste projeto foi a obtenção de fotocatalisadores passíveis de utilização em processos de fotocatálise solar, ou assistidos por radiação visível de baixa potência, recorrendo-se à modificação de um semicondutor clássico (ZnO) com a incorporação de quantidades específicas (1%, 5% e 10%) de metais de transição (Mn, Cu e Co).

A síntese dos nanomateriais envolveu um método simples, versátil e não dispendioso, que permitiu o preparo de formas modificadas de ZnO em meio aquoso e a baixa temperatura, o que, em princípio, possibilitou o controle do crescimento dos nanomateriais na forma de nanopartículas esféricas. Estas nanopartículas apresentam área superficial elevada, o que favorece a ocorrência de processos fotocatalíticos.

Os materiais foram caracterizados por técnicas de imagem, mapeamento elementar (FEG-EDS) e difração de raios X, comprovando-se a formação de ZnO wurtzita. Estudos realizados por espectroscopia Raman e FTIR permitiram a caracterização dos modos vibracionais (fônons) característicos de ZnO, enquanto que caracterizações por espectroscopia de refletância difusa UV-Vis e de Fotoluminescência permitiram avaliar propriedades ópticas. Esta última técnica permitiu interessantes observações sobre a relação existente entre defeitos cristalinos e níveis intra-gap, o que permite prever os efeitos da dopagem na atividade fotocatalítica dos materiais.

Estudos de degradação fotocatalítica de um substrato modelo (fenol) foram realizados na presença de radiação artificial e solar, observando-se elevada atividade fotocatalítica dos materiais dopados com cobre.

Foram conduzidos testes preliminares com agentes sequestrantes, para investigar a participação de outras espécies radicalares, além do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), na degradação fotocatalítica observada. Além disso, foram realizadas análises dos subprodutos de degradação do fenol por meio de cromatografia e análise de fenóis totais. Essas análises revelaram que o semicondutor não apenas degrada o fenol, mas também os seus subprodutos de degradação.

Por fim, o material de melhor desempenho (ZnO-Cu 5%) foi selecionado para estudos de degradação de CPEs, realizados em água de abastecimento e esgoto doméstico sintético, focando-se na classe de pesticidas. Desenvolveu-se um

método cromatográfico otimizado, em HPLC-DAD, para análise de 2,4-D, alacloro, atrazina, carbendazim, diuron, fipronil, pendimetalina, piraclostrobina, simazina, e λ -cialotrina.

Os resultados de degradação obtidos foram superiores aos encontrados na literatura, com a degradação de 100% dos analitos 2,4-D, alacloro, atrazina, simazina, diuron e carbendazim em 90 min na água de abastecimento (os demais analitos tiveram solubilidade inferior ao LOQ da técnica empregada) e observou-se uma interferência dos componentes do esgoto sintético resultando na redução das taxas de degradação.

As análises de TOC nas degradações com os CPEs indicaram que não houve mineralização dos pesticidas analisados, neste sentido, investigações sobre os produtos de degradação, e sua toxicidade, seriam importantes para maiores informações sobre a eficiência de degradação. A análise de outras classes de CPEs também é um fator chave para essa melhor avaliação do desempenho do material.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Destaca-se que os Processos de Oxidação Avançada (POAs), especialmente a fotocatalise heterogênea, demonstram eficácia comprovada na degradação dos CPEs em água. No entanto, a carga orgânica e inorgânica presente no esgoto pode afetar significativamente a eficiência fotocatalítica.

Compreende-se que a estratégia utilizada neste trabalho para a fotocatalise solar não reflete totalmente a realidade de uma estação de tratamento de esgoto, onde os volumes tratados são extremamente grandes. Por exemplo, a ETE Belém, que faz o tratamento de esgoto de cerca de 800 mil moradores de Curitiba - PR e São José dos Pinhais - PR, tem vazão em torno de 2500 L s^{-1} .

Deste modo, estudos de degradação utilizando esgoto sintético e materiais de baixo custo que aproveitam a radiação solar, como os aplicados neste trabalho, são cruciais para o avanço dos POAs, visando sua implementação em tratamentos terciários em ETEs e ETAs. Além disso, destaca-se a necessidade de novos estudos nas diversas áreas do conhecimento com o intuito de obter-se semicondutores mais eficientes e reatores com melhor aproveitamento da radiação solar e condizentes com essas elevadas vazões nas ETEs e ETAs.

8 REFERÊNCIAS

AHMED, Mohammad Boshir; ZHOU, John L.; NGO, Huu Hao; GUO, Wenshan; THOMAIDIS, Nikolaos S.; XU, Jiang. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: a critical review. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 323, p. 274-298, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>.

AHMED, S.F.; MOFIJUR, M.; NUZHAT, Samiha; CHOWDHURY, Anika Tasnim; RAFA, Nazifa; UDDIN, Md. Alhaz; INAYAT, Abrar; MAHLIA, T.M.I.; ONG, Hwai Chyuan; CHIA, Wen Yi. Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 416, p. 125912, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125912>.

AKIR, Sana *et al.* Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B. **Ceramics International**, [S.L.], v. 42, n. 8, p. 10259-10265, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.153>

ALHASHEM, Zakia H.. Ni-doped ZnO nanoparticles derived by the sol–gel method: structural, optical, and magnetic characteristics. **Arabian Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 17, n. 5, p. 105701, maio 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2024.105701>.

AL-NAMSHAH, Khadijah S. *et al.* Auto combustion synthesis and characterization of Co doped ZnO nanoparticles with boosted photocatalytic performance. **Physica B: Condensed Matter**, [S.L.], v. 625, p. 413459, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2021.413459>.

ALONIZAN, N.H.. Photoluminescence properties of Al-doped ZnO synthesized via facile sol-gel route. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 912, p. 165084, ago. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165084>.

AMBEDKAR, Anit K. *et al.* Structural, optical and thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. **Surfaces And Interfaces**, [S.L.], v. 19, p. 100504, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100504>.

ANANDAN, Manickam *et al.* Multifaceted investigations of co-precipitated Ni-doped ZnO nanoparticles: systematic study on structural integrity, optical interplay and photocatalytic performances. **Physica B: Condensed Matter**, [S.L.], v. 674, p. 415597, fev. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2023.415597>

ANUJENCY, M. *et al.* Enhancing the properties of ZnO nanorods by Ni doping via the hydrothermal method for photosensor applications. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [S.L.], v. 449, p. 115379, abr. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115379>.

ARAUJO, Karla Santos de; ANTONELLI, Raissa; GAYDECZKA, Beatriz; GRANATO, Ana Claudia; MALPASS, Geoffroy Roger Pointer. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [S.L.], v. 11, n. 2, p. 387, 15 abr. 2016. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrograficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>

ARCHANA, K. Janani; PREETHA, A. Christy; BALASUBRAMANIAN, Karthikeyan. Influence of Urbach energy in enhanced photocatalytic activity of Cu doped ZnO nanoparticles. **Optical Materials**, [S.L.], v. 127, p. 112245, maio 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112245>

AYDOGAN, Sakir *et al.* Synergistic enhancement of simazine degradation using ZnO nanosheets and ZnO/GO nanocomposites: a sol-gel synthesis approach. **Ceramics International**, [S.L.], v. 50, n. 14, p. 25080-25094, jul. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.236>.

BADAWI, Ali *et al.* A comparative study of the structural and optical properties of transition metals (M = Fe, Co, Mn, Ni) doped ZnO films deposited by spray-pyrolysis technique for optoelectronic applications. **Optical Materials**, [S.L.], v. 124, p. 1-7, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112055>

BAIG, Faran; BUTT, Ghulam Sarwar. Impact of copper doping on optical, UV induced wettability and photo-catalytic properties of sol-gel synthesized ZnO thin films. **Optik**, [S.L.], v. 288, p. 171196, out. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2023.171196>.

BAOUM, A.A.; ISMAIL, Adel A.. Enhanced photocatalytic efficiency of highly effective and stable perovskite BaSnO₃ with monoclinic Li₂MnO₃ nanoparticles: atrazine a case study of herbicide. **Ceramics International**, [S.L.], v. 49, n. 14, p. 23227-23237, jul. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.152>.

BARBOSA, Marta O.; MOREIRA, Nuno F.F.; RIBEIRO, Ana R.; PEREIRA, Manuel F.R.; SILVA, Adrián M.T.. Occurrence and removal of organic micropollutants: an overview of the watch list of eu decision 2015/495. **Water Research**, [S.L.], v. 94, p. 257-279, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.047>.

BHOI, Yagna Prakash; MISHRA, B.G.. Photocatalytic degradation of alachlor using type-II CuS/BiFeO₃ heterojunctions as novel photocatalyst under visible light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 344, p. 391-401, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.094>.

BOUKHARI, Ammar *et al.* Thickness effect on the properties of Mn-doped ZnO thin films synthesis by sol-gel and comparison to first-principles calculations. **Ceramics International**, [S.L.], v. 47, n. 12, p. 17276-17285, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.039>.

BRASIL, **Lei nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007**, Estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 2007.

BRASIL, Sistema Nacional de Informações Sobre Saneamento – SNIS, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/cidades/pt-br/acesso-a-informacao/acoes-e-programas/saneamento/snis>

BRASIL. **Resolução N° 430, de 13 de Maio de 2011**. Brasil, Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. 2011.

BRASIL. **Resolução-Rdc N° 347, de 16 de Dezembro de 2002**. Brasil, Ministério da Saúde Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 2002.

CANELA, Maria Cristina *et al* (ed.). **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil**. São Carlos: Cubo, 2014. 96 p.

CARTAXO, A. S. B. et al. CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES EM ÁGUAS DESTINADAS AO CONSUMO HUMANO: ocorrência, implicações e tecnologias de tratamento. **Brazilian Journal Of Development**, [S.L.], v. 6, n. 8, p. 61814-61827, 2020. Brazilian Journal of Development. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv6n8-559>.

CASTRO, Tiago de Jesus e. **Estudo das Propriedades Estruturais, Ópticas e Magnéticas de Nanopartículas de $MxZn_{1-x}O$ (M = Co, Eu e Ho)**. 2017. 115 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

CASTRO-LOPES, S. *et al*. Influence of pH on the structural and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method. **Solid State Sciences**, [S.L.], v. 109, p. 106438, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106438>.

CHEN, Yixia; LIN, Mingwei; ZHUANG, Dan. Wastewater treatment and emerging contaminants: bibliometric analysis. **Chemosphere**, [S.L.], v. 297, p. 133932, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133932>.

COLLINS, C.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. SI. Fundamentos de Cromatografia. 1a ed. Editora Unicamp, 2006.

CORCORAN, E., NELLEMAN C., BAKER E., BOS R., OSBORN D., SAVELLI H. (eds). 2010. **Sick Water?** The central role of wastewater management in sustainable development. A Rapid Response Assessment. United Nations Environment Programme, UN-HABITAT, GRID-Arendal. Disponível em: <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/9156>

CRISP, T M *et al*. Environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis.. **Environmental Health Perspectives**, [S.L.], v. 106, n. 1, p. 11-56, fev. 1998. Environmental Health Perspectives. <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.98106s111>.

DERRI, Amira *et al*. Insight into the photoluminescence and morphological characteristics of transition metals (TM = Mn, Ni, Co, Cu)-doped ZnO semiconductor:

a comparative study. **Optical Materials**, [S.L.], v. 145, p. 114467, nov. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114467>

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

DUAN, Jinxia *et al.* Mn-doped ZnO nanotubes: from facile solution synthesis to room temperature ferromagnetism. **Crytengcomm**, [S.L.], v. 14, n. 4, p. 1330-1336, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c1ce06221b>

FARTO, Cindy; JÚNIOR, Gilson; SENA, Rennio; ROSENHAIM, Raul. Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 - Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, [S.L.], v. 18, n. 1, p. 1-19, 19 maio 2021. Associação Brasileira de Recursos Hídricos - ABRH. <http://dx.doi.org/10.21168/rega.v18e6>

FEIGENBRUGEL, Valérie *et al.* Near-UV molar absorptivities of acetone, alachlor, metolachlor, diazinon and dichlorvos in aqueous solution. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [S.L.], v. 174, n. 1, p. 76-81, ago. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.03.014>.

FIGEZE, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. Processos Oxidativos Avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [S.L.], v. 18, n. 1, p. 79-91, 7 abr. 2014. Universidade Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/2236117010662>

FRANCO, Paola *et al.* Photocatalytic degradation of atrazine under visible light using Gd-doped ZnO prepared by supercritical antisolvent precipitation route. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 397-399, p. 240-248, ago. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2021.09.025>.

FREIRE, D. D. C.; SANT'ANNA JR, G. L., A Proposed Method Modification for the Determination of COD in Saline Waters. **Environmental Technology**, [S.L.], v. 19, p. 1243-1247, 1998.

FREIRE, D. D. C.; SANT'ANNA MOREIRA, Ailton. J. *et al.* The process of atrazine degradation, its mechanism, and the formation of metabolites using UV and UV/MW photolysis. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [S.L.], v. 347, p. 160-167, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.07.022>.

GONULLU, Meryem Polat; ÇAKIL, Damla Dilara; ÇETINKAYA, Cemil. Influence of thermal treatment and Fe doping on ZnO films by ultrasonic spray pyrolysis. **Thin Solid Films**, [S.L.], v. 793, p. 140265, mar. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2024.140265>.

GUPTA, Jagriti; BARICK, K.C.; BAHADUR, D.. Defect mediated photocatalytic activity in shape-controlled ZnO nanostructures. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 509, n. 23, p. 6725-6730, jun. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.157>

GURR, Christopher J.; REINHARD, Martin. Harnessing Natural Attenuation of PHARMACEUTICALS and HORMONES in RIVERS. **Environmental Science & Technology**, American Chemical Society, p. 2872-2876, 01 mar. 2006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es062677d>.

GUTIERREZ-MATA, A. G.; VELAZQUEZ-MARTÍNEZ, S.; ÁLVAREZ-GALLEGOS, Alberto; AHMADI, M.; HERNÁNDEZ-PÉREZ, José Alfredo; GHANBARI, F.; SILVA-MARTÍNEZ, S.. Recent Overview of Solar Photocatalysis and Solar Photo-Fenton Processes for Wastewater Treatment. **International Journal Of Photoenergy**, [S.L.], v. 2017, p. 1-27, 2017. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2017/8528063>.

HASSAN, Md Rahat Al *et al.* Synthesis of spray deposited transition metals doped (Cr, Mn, Fe, Ni, and Cu) compositionally complex ZnO thin films with enhanced band gap and magnetism. **Results In Materials**, [S.L.], v. 13, p. 100263, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rinma.2022.100263>.

HÜBNER, Uwe *et al.* Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – Guidance for systematic future research. **Heliyon**, [S.L.], v. 10, n. 9, maio 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e30402>.

HUSAIN, Shahid *et al.* Effect of Mn doping on structural and optical properties of sol gel derived ZnO nanoparticles. **Journal Of Luminescence**, [S.L.], v. 145, p. 132-137, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.07.003>

IBARRA, Jesús Ernesto Ramos. **Síntese e caracterização das propriedades vibracionais, estruturais e magnéticas de nanopartículas de ZnO dopadas com metais de transição**. 2013. 125 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

IBGE. **Produção Agropecuária**. 2022. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/br>.

IQBAL, Muhammad Ahtasham *et al.* Advanced photocatalysis as a viable and sustainable wastewater treatment process: a comprehensive review. **Environmental Research**, [S.L.], v. 253, p. 118947, jul. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2024.118947>.

IRSHAD, Khateeba; KHAN, Muhammad Tahir; MURTAZA, Adil. Synthesis and characterization of transition-metals-doped ZnO nanoparticles by sol-gel auto-combustion method. **Physica B: Condensed Matter**, [S.L.], v. 543, p. 1-6, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2018.05.006>.

JAVED, Usman *et al.* Tuning of Structural, Magnetic, and Optical Properties of ZnO Nanoparticles by Co and Cu Doping. **Solid State Communications**, [S.L.], p. 115616, jun. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2024.115616>.

KARAJZ, Dániel Attila; SZILÁGYI, Imre Miklós. Review of photocatalytic ZnO nanomaterials made by atomic layer deposition. **Surfaces And Interfaces**, [S.L.], v. 40, p. 103094, ago. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103094>

KATSUMATA, Hideyuki *et al.* Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO₂. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 171, n. 1-3, p. 1081-1087, nov. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.110>.

KUMAR, K. V. Ashok *et al.* Phenol and Cr(vi) degradation with Mn ion doped ZnO under visible light photocatalysis. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 7, n. 68, p. 43030-43039, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7ra08172c>

KUMAR, Rahul; GEDAM, R.s.. Synthesis and characterization of bi-functional Cu and Ni co-doped ZnO photocatalysts for organic pollutant degradation and antimicrobial activity. **Ceramics International**, [S.L.], v. 50, n. 13, p. 24716-24724, jul. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.04.208>.

LEE, Youngjun; FUJIMOTO, Toshiyuki; YAMANAKA, Shinya. Characterization of submicro-sized Ag/ZnO particles generated using the spray pyrolysis method. **Advanced Powder Technology**, [S.L.], v. 33, n. 4, p. 103525, abr. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2022.103525>.

LEMUS, M. Alvarez *et al.* Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using nanocrystalline cryptomelane composite catalysts. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.L.], v. 281, n. 1-2, p. 107-112, fev. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2007.10.037>.

LIN, Y. C. *et al.* Lattice Dynamics and Crystalline Properties of Wurtzite Zn_{1-x}Mg_xO Powders under High Pressure. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 115, n. 40, p. 19962-19970, 21 set. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp207691c>

LOPES, Janile Quaresma; SALGADO, Bruno César Barroso. Photocatalytic performance of titanium and zinc oxides in diuron degradation. **Environmental Challenges**, [S.L.], v. 4, p. 100186, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envc.2021.100186>.

LÓPEZ-MUÑOZ, M.J.; AGUADO, J.; REVILLA, A.. Photocatalytic removal of s-triazines: evaluation of operational parameters. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 161, n. 1, p. 153-162, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.076>.

MALIK, Gulshan Kumar; MITRA, Jayeeta. Zinc Oxide Nanoparticle Synthesis, Characterization, and Their Effect on Mechanical, Barrier, and Optical Properties of HPMC-Based Edible Film. **Food And Bioprocess Technology**, [S.L.], v. 14, n. 3, p.

441-456, 22 jan. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-020-02566-y>

MEENAKSHI, G.; SIVASAMY, A.. Synthesis and characterization of zinc oxide nanorods and its photocatalytic activities towards degradation of 2,4-D. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 135, p. 243-251, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.10.010>.

MHLONGO, Gugu H. *et al.* Room temperature ferromagnetism and gas sensing in ZnO nanostructures: influence of intrinsic defects and mn, co, cu doping. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 390, p. 804-815, dez. 2016. Elsevier BV.

MITRA, Suchitra *et al.* Pesticides in the environment: degradation routes, pesticide transformation products and ecotoxicological considerations. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 935, p. 173026, jul. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173026>.

MITTAL, Manish; SHARMA, Manoj; PANDEY, O.P.. UV–Visible light induced photocatalytic studies of Cu doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method. **Solar Energy**, [S.L.], v. 110, p. 386-397, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2014.09.026>

MOHAMMED, Noor A. *et al.* Synthesis, characterizationn of FeNi₃@SiO₂@CuS for enhance solar photocatalytic degradation of Atrazine herbicides: of rsm. **Results In Surfaces And Interfaces**, [S.L.], p. 100253, jul. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rsufi.2024.100253>.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, [S.L.], v. 40, n. 9, p. 1094-1110, 11 jul. 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>.

MOREIRA, Ailton. J. *et al.* The process of atrazine degradation, its mechanism, and the formation of metabolites using UV and UV/MW photolysis. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [S.L.], v. 347, p. 160-167, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.07.022>.

NADEEM, Muhammad Shahid *et al.* Effect of Co/Nd co-doping on the structural, optical, and morphological properties of ZnO nanorods grown on silicon substrate Si (100) by hydrothermal method. **Journal Of Luminescence**, [S.L.], v. 269, p. 120484, maio 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120484>.

NICKHESLAT, Ali *et al.* Phenol Photocatalytic Degradation by Advanced Oxidation Process under Ultraviolet Radiation Using Titanium Dioxide. **Journal Of Environmental And Public Health**, [S.L.], v. 2013, p. 1-9, 2013. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/815310>

NIPPES, Ramiro Picoli; FREDERICHI, Diógenes; SCALIANTE, E Mara Heloisa Neves Olsen. Enhanced photocatalytic performance under solar radiation of ZnO

through hetero-junction with iron functionalized zeolite. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [S.L.], v. 418, p. 113373, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113373>.

NOBRE, F.X. et al. Heterogeneous photocatalysis of Tordon 2,4-D herbicide using the phase mixture of TiO₂. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 7, n. 6, p. 103501, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2019.103501>.

ONG, Chin Boon; NG, Law Yong; MOHAMMAD, Abdul Wahab. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 81, p. 536-551, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>

ÖZCAN, Şeyma et al. Freestanding graphene/MnO₂ cathodes for Li-ion batteries. **Beilstein Journal Of Nanotechnology**, [S.L.], v. 8, p. 1932-1938, 14 set. 2017. Beilstein Institut. <http://dx.doi.org/10.3762/bjnano.8.193>

PATRA, M.K. et al. Studies of luminescence properties of ZnO and ZnO: zn nanorods prepared by solution growth technique. **Journal Of Luminescence**, [S.L.], v. 128, n. 2, p. 267-272, fev. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.08.005>.

PETER, Robert et al. Large enhancement of visible light photocatalytic efficiency of ZnO films doped in-situ by copper during atomic layer deposition growth. **Ceramics International**, [S.L.], v. 49, n. 22, p. 35229-35238, nov. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.196>.

PETROVIĆ, Mira; GONZALEZ, Susana; BARCELÓ, Damià. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 22, n. 10, p. 685-696, nov. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0165-9936\(03\)01105-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0165-9936(03)01105-1).

PHOOHINKONG, Weerachon; FOOPHOW, Tita; PECHARAPA, Wisanu. Synthesis and characterization of copper zinc oxide nanoparticles obtained via metathesis process. **Advances In Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, [S.L.], v. 8, n. 3, p. 035003, 17 jul. 2017. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/2043-6254/aa7223>.

PREETHI et al. Recent progress in mineralization of emerging contaminants by advanced oxidation process: a review. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 341, p. 122842-0, jan. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122842>.

PRIYANKA, M. et al. Synthesis and characterization of Y and Mn -doped ZnO nanoparticles: structural, optical, morphological, and gas sensing investigations. **Physica B: Condensed Matter**, [S.L.], v. 687, p. 416109, ago. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2024.416109>.

RAJBONGSHI, Biju Mani; SAMDARSHI, S.K.. ZnO and Co-ZnO nanorods—Complementary role of oxygen vacancy in photocatalytic activity of under UV and

visible radiation flux. **Materials Science And Engineering: B**, [S.L.], v. 182, p. 21-28, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2013.11.013>

RAMESH, Asha *et al.* Mn-doped ZnO microspheres prepared by solution combustion synthesis for room temperature NH₃ sensing. **Applied Surface Science Advances**, [S.L.], v. 12, p. 100349, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100349>.

RAMÍREZ, Alfonso E. *et al.* Significantly enhancement of sunlight photocatalytic performance of ZnO by doping with transition metal oxides. **Scientific Reports**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 1-9, 2 fev. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-78568-9>.

RANJITHKUMAR, B. *et al.* Natural honey (Mellifera) assisted combustion synthesis of ZnO, Ag-ZnO and Fe-ZnO nanoparticles for ethanol gas sensor applications. **Ceramics International**, [S.L.], v. 50, n. 16, p. 27679-27688, ago. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.065>

RATHI, B. Senthil; KUMAR, P. Senthil; SHOW, Pau-Loke. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: current trends and scope for further research. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 409, p. 124413, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>.

REGUERO-MÁRQUEZ, G. A. *et al.* Photodegradation of 2,4-D (dichlorophenoxyacetic acid) with Rh/TiO₂; comparative study with other noble metals (Ru, Pt, and Au). **Rsc Advances**, [S.L.], v. 12, n. 39, p. 25711-25721, 2022. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d2ra03552a>.

ROBERT, Didier; MALATO, Sixto. Solar photocatalysis: a clean process for waterdetoxification. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 291, n. 1-3, p. 85-97, maio 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0048-9697\(01\)01094-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0048-9697(01)01094-4)

ROY, Brototi; BASAK, Reetuparna; RAI, Umesh. Impact of xenoestrogens on sex differentiation and reproduction in teleosts. **Aquaculture And Fisheries**, [S.L.], v. 7, n. 5, p. 562-571, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aaf.2022.02.001>.

SABURA, S. Sulthana *et al.* Monodispersed nanorod-shaped Mn-Co co-doped ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic and antibacterial activities. **Inorganic Chemistry Communications**, [S.L.], v. 163, p. 112284, maio 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112284>.

SALEH, Rosari; DJAJA, Nadia Febiana. Transition-metal-doped ZnO nanoparticles: synthesis, characterization and photocatalytic activity under uv light. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 130, p. 581-590, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.089>

SALEH, Rosari; DJAJA, Nadia Febiana; PRAKOSO, Suhendro Purbo. The correlation between magnetic and structural properties of nanocrystalline transition metal-doped ZnO particles prepared by the co-precipitation method. **Journal Of**

Alloys And Compounds, [S.L.], v. 546, p. 48-56, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.056>

SAMADI, Morasae; ZIRAK, Mohammad; NASERI, Amene; KHORASHADIZADE, Elham; MOSHFEGH, Alireza Z.. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. **Thin Solid Films**, [S.L.], v. 605, p. 2-19, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064>

SANDOVAL, Miguel A. *et al.* Contaminants of emerging concern: occurrence, analytical techniques, and removal with electrochemical advanced oxidation processes with special emphasis in latin america. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 345, p. 123397, mar. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123397>.

SAQIB, Muhammad *et al.* Comparative studies of “3d” transition metals (Co, Mn, Ni) doped ZnO nanoparticles for visible light degradation of methylene blue. **Materials Today Communications**, [S.L.], v. 37, p. 107335, dez. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107335>.

SCHNEIDER, Jéssica Tamara *et al.* Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 22, n. 27, p. 15723-15733, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0cp02411b>.

SCHNEIDER, Jéssica Tamara. **Investigação da Geração de Espécies Radicais Durante a Degradação Fotocatalítica de um Substrato Orgânico Modelo**. 2017. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

SCHNEIDER, Jéssica Tamara. **Síntese de Catalisadores a Base de ZnO: Aplicação na Reforma Fotoeletrocatalítica de CO₂ e na Degradação Fotocatalítica de Fenol**. 2022. 223 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2022.

SHANNON, R. D.. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, [S.L.], v. 32, n. 5, p. 751-767, 1 set. 1976. International Union of Crystallography (IUCr). <http://dx.doi.org/10.1107/s0567739476001551>

SHKIR, Mohd *et al.* Enhanced photocatalytic activities of facile auto-combustion synthesized ZnO nanoparticles for wastewater treatment: an impact of ni doping. **Chemosphere**, [S.L.], v. 291, p. 132687, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132687>.

SONG, Yin *et al.* Raman Spectra and Microstructure of Zinc Oxide irradiated with Swift Heavy Ion. **Crystals**, [S.L.], v. 9, n. 8, p. 395, 31 jul. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/cryst9080395>

TABIB, Asma *et al.* Investigations on electrical conductivity and dielectric properties of Na doped ZnO synthesized from sol gel method. **Journal Of Alloys And**

Compounds, [S.L.], v. 622, p. 687-694, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.092>

TALAKONDA, Prasada Rao. Excitation-Intensity (EI) Effect on Photoluminescence of ZnO Materials with Various Morphologies. In: THIRUMALAI, Jagannathan (ed.). **Luminescence - An Outlook on the Phenomena and their Applications**. Thanjavur: Intech Open, 2016. DOI: 10.5772/64937.

TAM, K. H. *et al.* Defects in ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [S.L.], v. 110, n. 42, p. 20865-20871, 20 set. 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp063239w>.

TOLOSSA, Wubishet Kejela; SHIBESHI, Paulos Taddesse. Structural, optical and enhanced antibacterial activities of ZnO and (Co, Fe) co-doped ZnO nanoparticles by sol-gel combustion method. **Chemical Physics Letters**, [S.L.], v. 795, p. 139519, maio 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139519>.

TORRES, P. **Desempenho de um Reator Anaeróbio de Manta de Lodo (UASB) de Bancada no Tratamento de Substrato Sintético Simulando Esgotos Sanitários**. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1992.

TÜRKYILMAZ, Şenay Şen; GÜY, Nuray; ÖZACAR, Mahmut. Photocatalytic efficiencies of Ni, Mn, Fe and Ag doped ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal method: the synergistic/antagonistic effect between zno and metals. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [S.L.], v. 341, p. 39-50, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.03.027>

UNIVERSITY OF HERTFORDSHIRE (Reino Unido). **PPDB: Pesticide Properties Data Base**. Disponível em: <https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>. Acesso em: 03 jul. 24.

VENIERI, Danae; MANTZAVINOS, Dionissios; BINAS, Vassilios. Solar Photocatalysis for Emerging Micro-Pollutants Abatement and Water Disinfection: a mini-review. **Sustainability**, [S.L.], v. 12, n. 23, p. 10047, 1 dez. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/su122310047>

VINOD, R.; BUSHIRI, M. Junaid. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures with dopants Co²⁺, Ni²⁺ and Cu²⁺ - Structural and luminous characteristics. **Journal Of Luminescence**, [S.L.], v. 256, p. 119628, abr. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119628>.

WETCHAKUN, Khatcharin; WETCHAKUN, Natda; SAKULSERMSUK, Sumet. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: tio₂- and zno-based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 71, p. 19-49, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.025>

XIAO, Qi; OUYANG, Linli. Photocatalytic photodegradation of xanthate over Zn_{1-x}Mn_xO under visible light irradiation. **Journal Of Alloys And Compounds**,

[S.L.], v. 479, n. 1-2, p. 4-7, jun. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.085>

YADAV, Deepak *et al.* Environmental and health impacts of contaminants of emerging concerns: recent treatment challenges and approaches. **Chemosphere**, [S.L.], v. 272, p. 129492, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129492>.

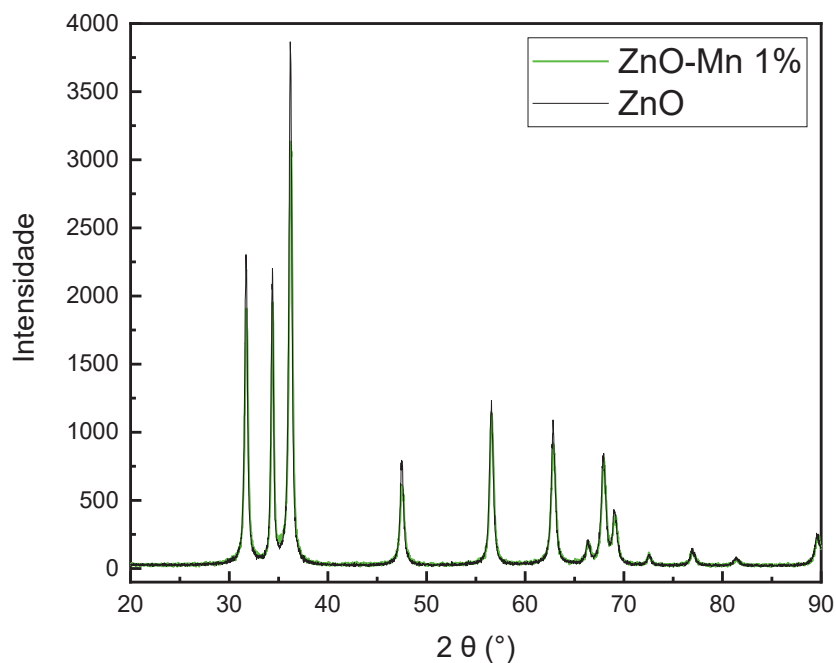
YU, Hye-Weon *et al.* Strategies for selecting indicator compounds to assess attenuation of emerging contaminants during UV advanced oxidation processes. **Water Research**, [S.L.], v. 166, p. 115030, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2019.115030>.

ZHANG, Junchuan *et al.* Assembling a durable homologous-like heterojunction s-TiO₂@CaTiO₃ for photodegradation of atrazine through boosting charge migration with peroxymonosulfate reinforcement. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 490, p. 151300, jun. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2024.151300>.

ZHANG, Xinghua; LIU, Yichun; CHEN, Shihao. A novel method for measuring distribution of orientation of one-dimensional ZnO using resonance Raman spectroscopy. **Journal Of Raman Spectroscopy**, [S.L.], v. 36, n. 12, p. 1101-1105, 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1413>

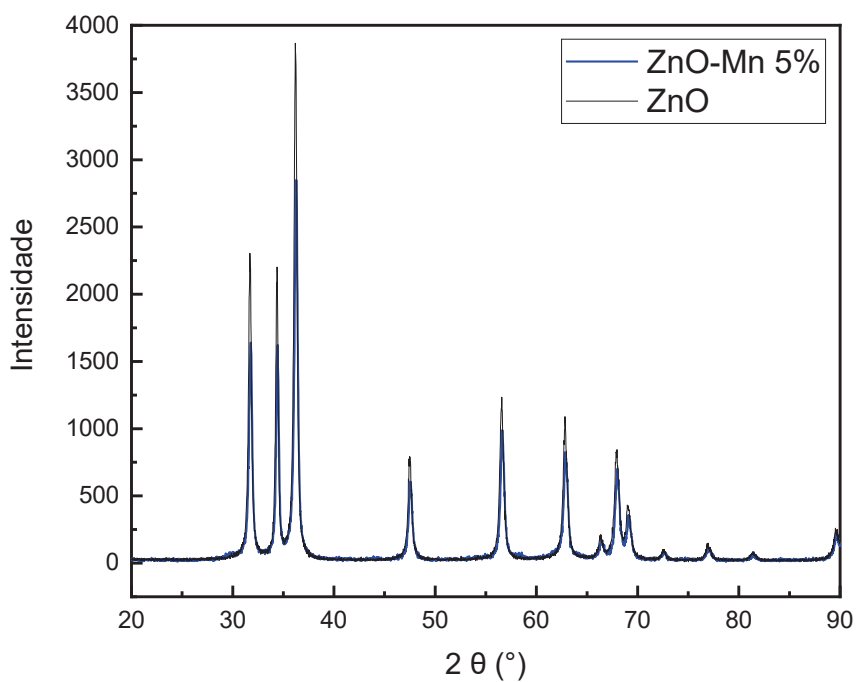
APÊNDICE 1 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X

FIGURA 55 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO-Mn 1% SINTETIZADAS



Fonte: os autores

FIGURA 56 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO-Mn 5% SINTETIZADAS



Fonte: os autores

FIGURA 57 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO-Cu 1% SINTETIZADAS

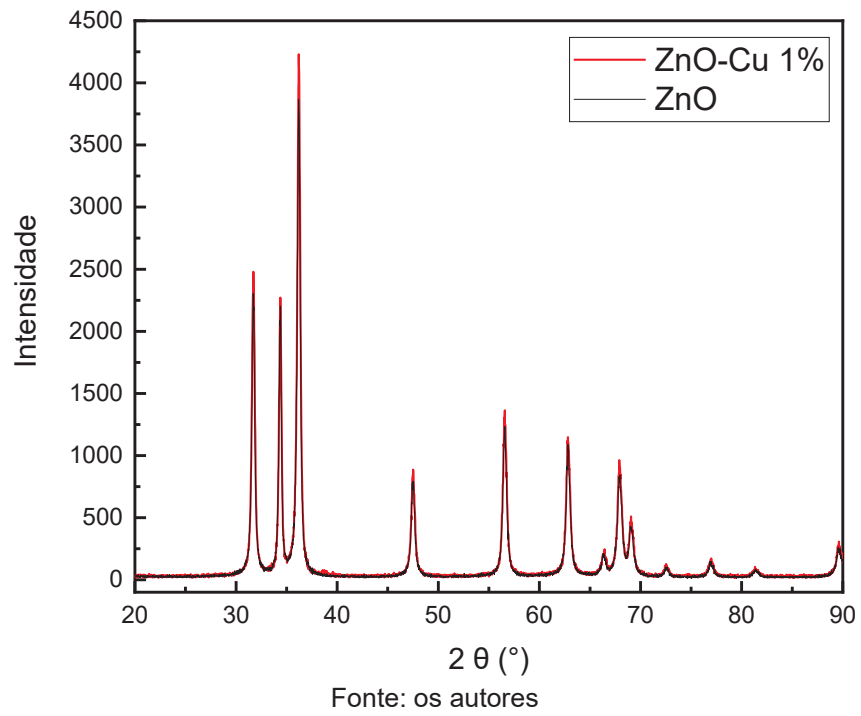


FIGURA 58 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO-Cu 5% SINTETIZADAS

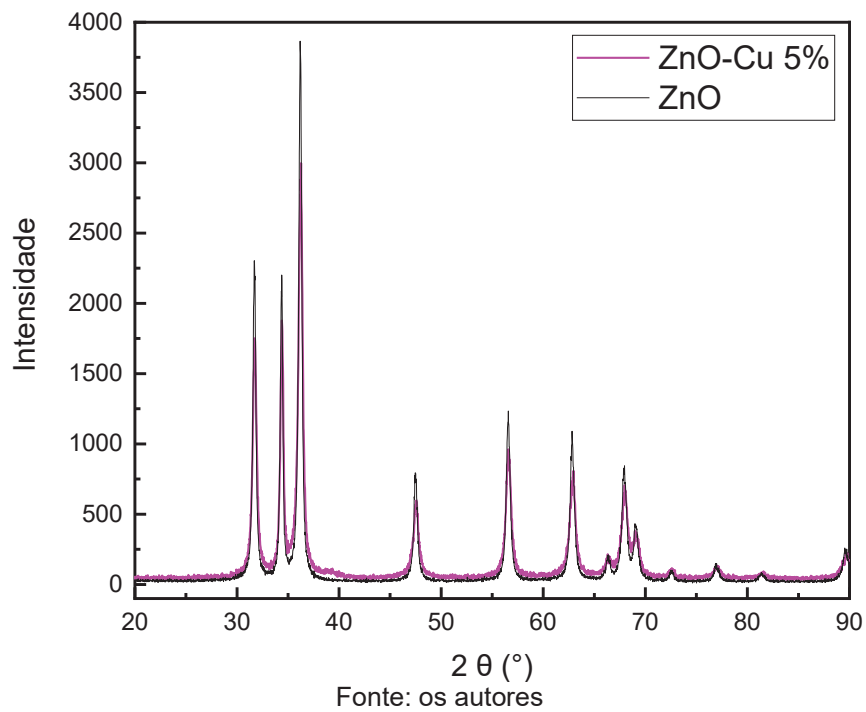


FIGURA 59 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO-Co 1% SINTETIZADAS

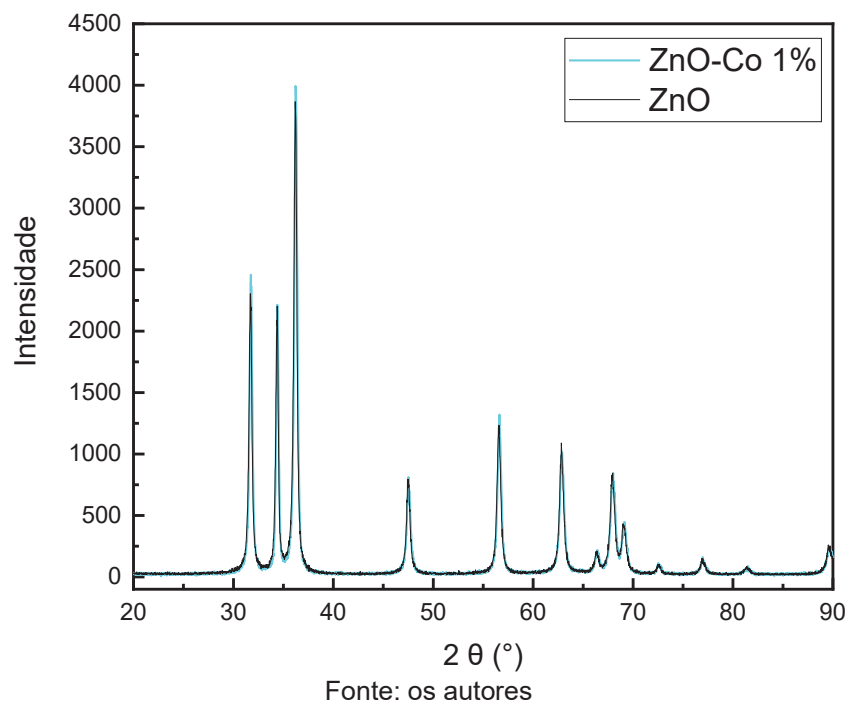
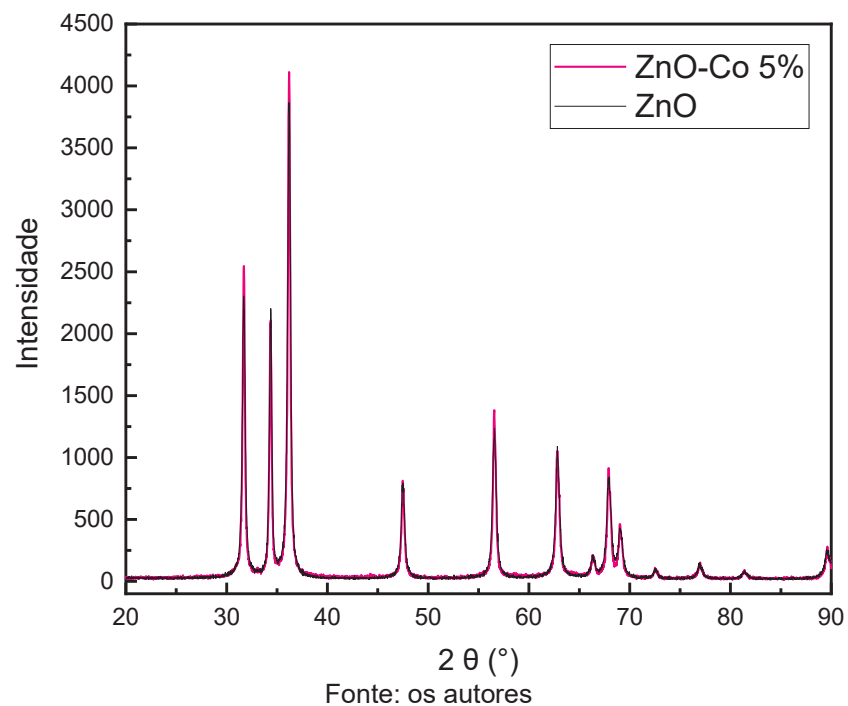
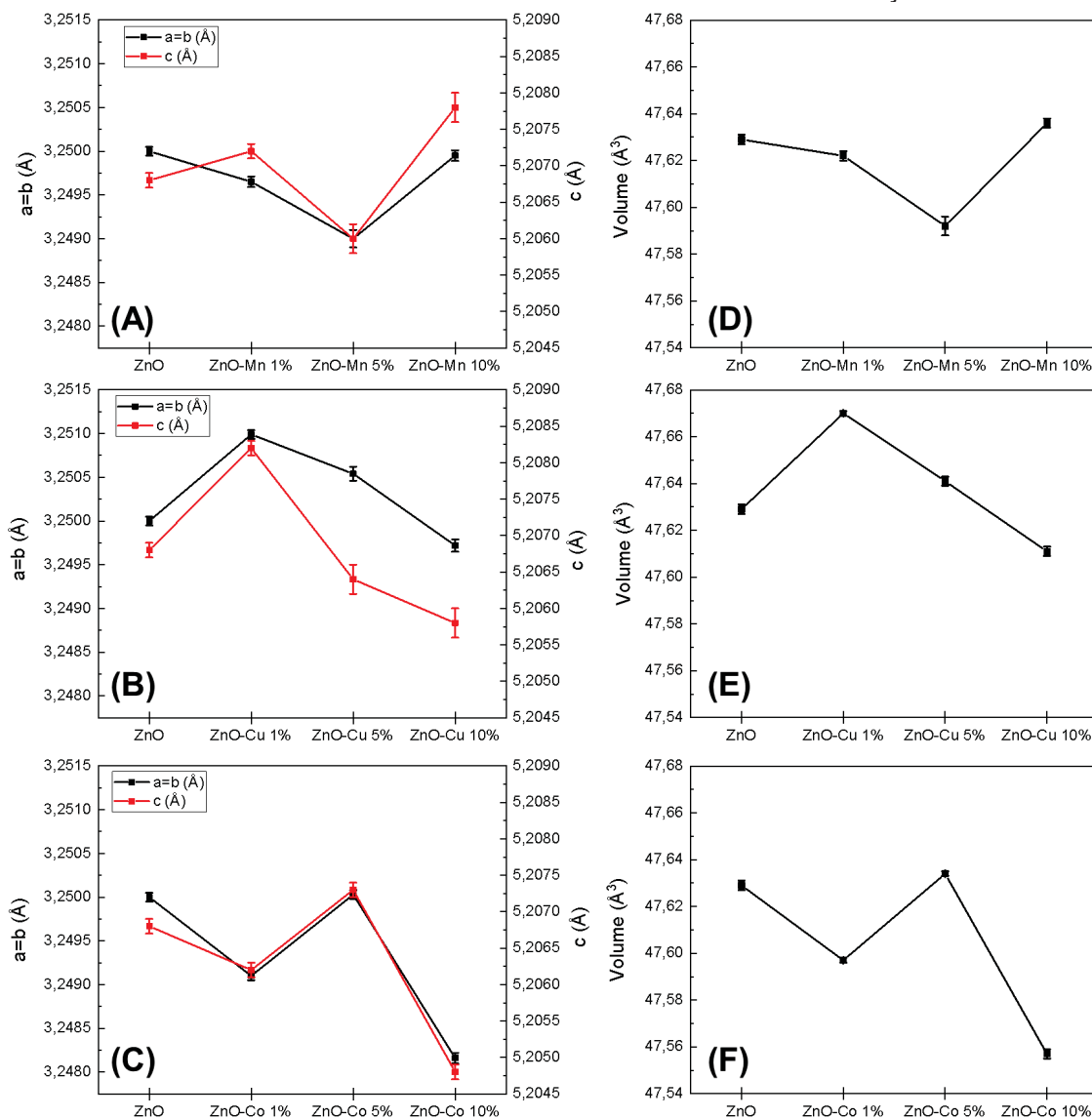


FIGURA 60 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS NANOPARTICULAS DE ZnO-Co 5% SINTETIZADAS



APÊNDICE 2 - PARÂMETROS DE REDE PARA OS MATERIAIS SINTETIZADOS

FIGURA 61 - PARÂMETROS DE REDE $a=b$ E c PARA (A) ZnO-Mn, (B) ZnO-Cu, (C) ZnO-Co, E VOLUME DE REDE PARA (D) ZnO-Mn, (E) ZnO-Cu, (F) ZnO-Co, DADOS DE ZnO FORAM REPLICADOS EM TODOS OS GRÁFICOS PARA COMPARAÇÃO.



Fonte: os autores

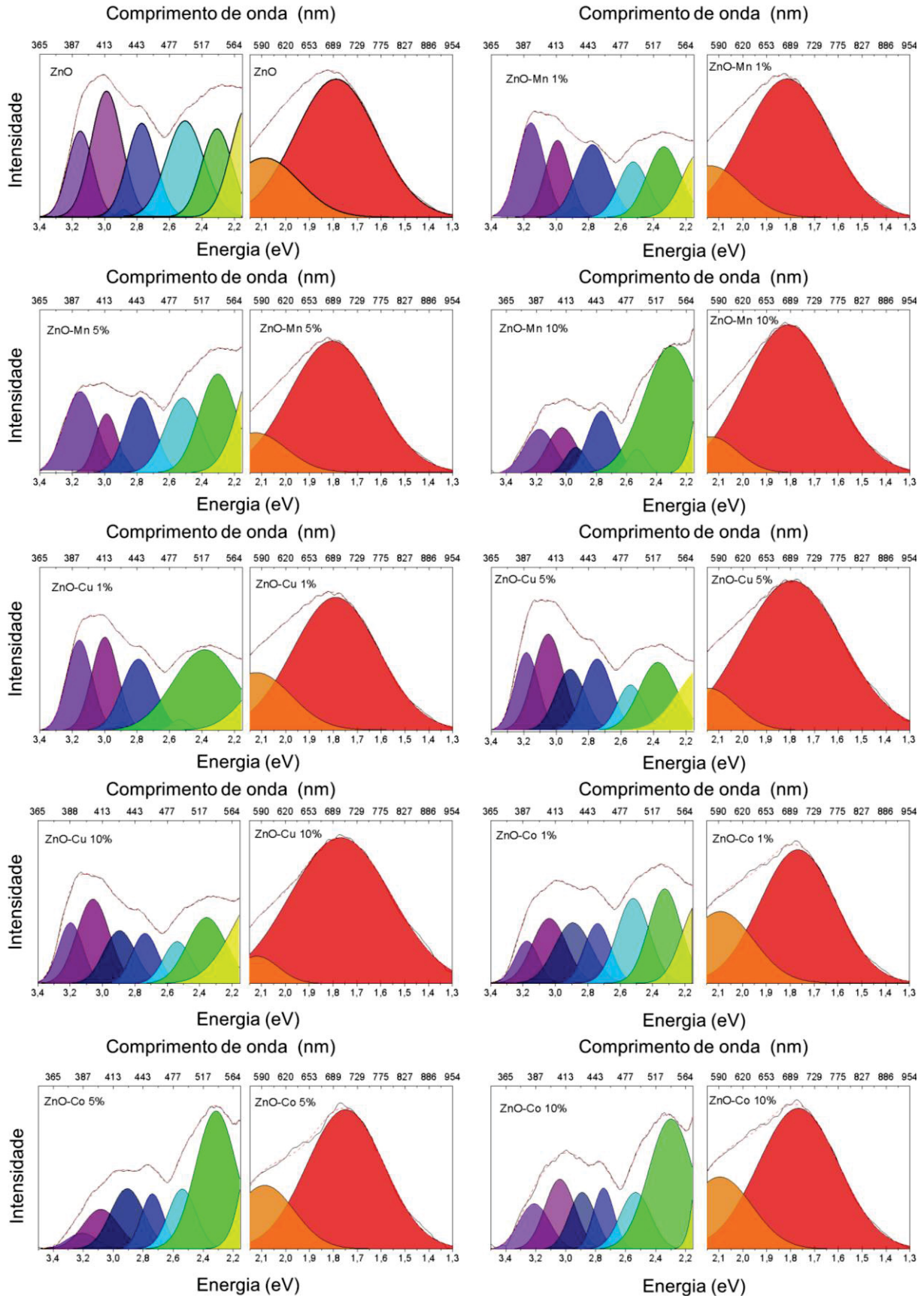
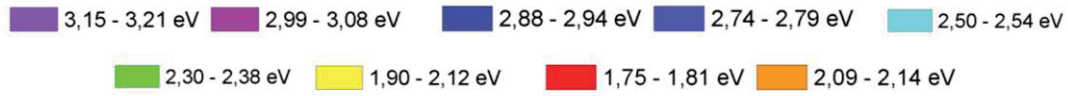
Como pode ser visto na FIGURA 61A, a adição de 1% de manganês comprimiu levemente (0,011%) as arestas da base da célula unitária (parâmetro $a=b$) e expandiu levemente (0,008%) a altura dessa célula (parâmetro c); a adição de 5% gerou uma compressão tanto na altura (0,015%) como na aresta (0,031%); e a adição de 10% gerou uma expansão da altura (0,019%) e praticamente não alterou a aresta. Estas condições fizeram com que o volume apresentasse a

tendência demonstrada na FIGURA 61D tendo um menor volume o ZnO-Mn 5%, o qual teve maiores compressões de célula unitária.

Para os materiais dopados com Cu (FIGURA 61B), a adição de 1% gerou expansão dos dois parâmetros ($a=b$ 0,030% e c 0,027%); a adição de 5% gerou uma expansão da aresta (0,017%) e uma leve compressão na altura (0,008%); e a adição de 10% gerou uma leve compressão na aresta (0,009%) e uma compressão na altura (0,019%). De forma semelhante ao Mn, essas alterações de parâmetros fez com que o volume apresentasse a tendência demonstrada na FIGURA 61E, com o ZnO-Cu 1% tendo o maior volume devido a maiores expansões de rede.

Já para os materiais dopados com Co (FIGURA 61C), a adição de 1% gerou a compressão de ambos os parâmetros ($a=b$ 0,028% e c 0,012%); a adição de 5% gerou uma leve expansão na altura (0,010%) e a aresta ficou praticamente sem alterações; e a adição de 10% gerou uma compressão maior de ambos os parâmetros ($a=b$ 0,057% e c 0,038%), fazendo com que os volumes das células seguissem a mesma tendência (FIGURA 61F).

APÊNDICE 3 - FOTOLUMINESCÊNCIA (DECONVULÇÕES)



APÊNDICE 4 - CINÉTICAS DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA OS EXPERIMENTOS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 COM LÂMPADA DE VAPOR DE MERCÚRIO

