



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**YANE HONORATO SANTOS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE ZnO  
SUPPORTADOS E NÃO SUPPORTADOS EM DIATOMITA E  
APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA**

*SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZnO SUPPORTED  
AND NOT SUPPORTED ON DIATOMITE FOR PHOTOCATALYSIS  
APPLICATION*





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**YANE HONORATO SANTOS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE ZnO  
SUPORTADOS E NÃO SUPORTADOS EM DIATOMITA E  
APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientador: Prof. Dr. Iara de Fátima Gimenez**

*SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZnO SUPPORTED  
AND NOT SUPPORTED ON DIATOMITE FOR PHOTOCATALYSIS  
APPLICATION*

*Master dissertation presented to the Graduate Program in Chemistry of the Federal University of Sergipe to obtain MSc. in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S237s Santos, Yane Honorato  
Síntese e caracterização de nanocristais de ZnO suportados e não suportados em diatomita e aplicação fotocatalítica = Synthesis and characterization of ZnO supported and not supported on diatomite for photocatalysis application / Yane Honorato Santos ; orientador Iara de Fátima Gimenez. – São Cristóvão, 2017.  
97 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2017.

1. Química. 2. Semicondutores. 3. Óxido de zinco. 4. Diatomito. I. Gimenez, Iara de Fátima, orient. II. Título

CDU: 54:53



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SERGIPE  
Programa de Pós-graduação em  
Química - PPGQ



## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação  
de Mestrado de Yane Honorato Santos apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal de Sergipe em 22/02/2017.

*Fátima Gimenez*

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Iara de Fátima Gimenez  
Departamento de Química - UFS

*Antônio Reinaldo Cestari*

---

Prof. Dr. Antônio Reinaldo Cestari  
Departamento de Química - UFS

*George Ricardo Santana Andrade*

---

Prof. Dr. George Ricardo Santana Andrade  
Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais -UFS

## RESUMO

Atualmente existem diversos estudos envolvendo Nanocristais (NC) incorporados em matrizes de diferentes tipos, incluindo matrizes com uma superfície porosa. Entretanto, pouco se conhece sobre a incorporação de NC em matriz de Diatomita, além de ser limitado a presença de estudos sobre aplicação desse material. Neste contexto, foram preparadas nanopartículas semicondutoras de óxido de Zinco (ZnO) utilizando dois métodos sol-gel, por micro-ondas e autoclave, numa temperatura de 100 °C e 180 °C, respectivamente. Os nanocristais de ZnO obtidos por micro-ondas foram incorporados em matriz de Diatomita (DE) *in natura* e modificada. Foram utilizados os modificadores APTES (3-Aminopropiltriétoxissilano) e MPTS (3-Mercaptopropiltrimetoxissilano) para o estudo. O material de DE/ZnO, no qual o ZnO foi sintetizado com mercaptoetanol (ZnO:ME), foi aplicado para a degradação do corante Azul de Metileno (AM), enquanto o ZnO, sintetizado com dietilenoglicol (ZnO:DEG), não incorporado foi utilizado para degradação do corante Rodamina 6G (R6G) por fotocatalise. Os resultados de UV-Vis e FTIR mostram que a síntese realizada pelo método de adsorção sob aquecimento é mais eficiente para a incorporação de ZnO na matriz de Diatomita. Os espectros de FTIR mostraram que a utilização de modificadores não exerceu influência significativa na estrutura da DE. Segundo os espectros de UV-Vis, o material de DE/ZnO foi bem-sucedido para aplicação em fotocatalise de AM e segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. O material de ZnO:DEG utilizado para degradação de R6G obteve maior eficiência devido a ampla absorção no UV-Vis do material fotocatalisador.

**Palavras chaves:** Nanocristais semicondutores, Óxido de Zinco, Diatomita, fotocatalise, Azul de Metileno, Rodamina 6G.

## ABSTRACT

Currently there are many studies involving Nanocrystals (NC) incorporated into different types of matrices, including, matrices with porous surface. However, little information is known about the incorporation of NC in Diatomite matrix, and there is a lack of studies on the use of this material. In this context, zinc oxide (ZnO) semiconductor nanoparticles were prepared using two sol-gel methods, microwave and autoclave, at 100 °C and 180 °C, respectively. The nanocrystals of ZnO obtained by microwaves were incorporated into a matrix of diatomite (DE) in natura and modified. The modifiers used were APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) and MPTS (3-Mercaptopropyltrimetoxysilane) for the study. The material DE/ ZnO, in which ZnO was synthesized with mercaptoethanol (ZnO: ME), was applied for the degradation of Methylene Blue (AM) dye, while ZnO, synthesized with diethyleneglycol (ZnO: DEG), was used for degradation of Rhodamine 6G dye (R6G) by photocatalysis. The results of UV-vis and FTIR spectra show that synthesis carried out by heating under adsorption method is more efficient for the incorporation of ZnO in Diatomite matrix. The FTIR spectra showed that the use of modifiers had no significant influence on the structure. According to the UV-Vis spectra, the DE / ZnO material was successful for application to AM photocatalysis and follows a pseudo-first order kinetics. The ZnO:DEG material used for degradation of R6G obtained higher efficiency due to the wide absorption in the UV-Vis of the photocatalyst material.

**Keywords:** semiconductor nanocrystals, zinc oxide, diatomite, photocatalysis, Methylene Blue, Rodamine 6G.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 Nanocristais semicondutores .....	3
2.1.1 Rota de preparação .....	6
2.2 Nanocristais e aplicação .....	8
2.2.1 Aplicação às ciências ambientais .....	8
2.2.2 Aplicação fotocatalítica .....	10
2.3 Materiais mesoporosos: sílica .....	13
3 OBJETIVOS .....	18
3.1 Objetivo geral .....	18
3.2 Objetivos específicos .....	18
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	19
4.1 Síntese de nanoestruturas de ZnO com passivante mercaptoetanol .....	19
4.2 Síntese de nanoestruturas de ZnO com passivante dietilenoglicol .....	19
4.3 Modificação da diatomita .....	20
4.4 Síntese de material ZnO:ME incorporado na diatomita .....	20
4.4.1 Método de adsorção à temperatura ambiente .....	20
4.4.2 Método de adsorção sob aquecimento .....	21
4.5 Teste fotocatalítico da solução aquosa de Azul de Metileno .....	21
4.6 Teste fotocatalítico da solução aquosa de Rodamina 6G .....	22
4.7 Técnicas de caracterização .....	22
4.7.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	22
4.7.2 Espectrofotometria de Absorção na Região do UV-Visível (UV-Vis) .....	23
4.7.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	23
4.7.4 Difração de Raio X (DRX) .....	23

4.7.5 Fotoluminescência .....	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	24
5.1 <i>Síntese e caracterização de ZnO (passivante: Mercaptoetanol) e aplicação fotocatalítica com Azul de Metileno</i> .....	24
5.1.1 Caracterização do ZnO:ME .....	24
5.1.1.1 Difração de Raio X (DRX) .....	24
5.1.1.2 Espectrofotometria de Absorção na Região do UV-Visível .....	25
5.1.1.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier .....	26
5.1.1.4 Mecanismo de formação do ZnO .....	27
5.1.2 Caracterização do ZnO incorporado em Diatomita .....	28
5.1.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	28
5.1.2.2 Espectrofotometria de Absorção na Região do UV-Visível .....	31
5.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	34
5.1.3 Aplicação em degradação fotocatalítica do corante Azul de Metileno ....	41
5.1.3.1 Estudo fotocatalítico do material: ZnO/Diatomita via método de adsorção à temperatura ambiente .....	42
5.1.3.1.1 Descolorização do corante .....	46
5.1.3.2 Estudo fotocatalítico do material: ZnO/Diatomita via método de adsorção sob aquecimento .....	47
5.1.3.2.1 Descolorização do corante .....	49
5.1.3.3 Estudo cinético .....	51
5.1.3.4 Mecanismo de fotodegradação do corante Azul de Metileno .....	53
5.2 <i>Síntese e caracterização de ZnO (passivante: Dietilenoglicol) e aplicação fotocatalítica com Rodamina 6G</i> .....	54
5.2.1 Caracterização do ZnO:DEG .....	54
5.2.1.1 Difração de Raio X (DRX) .....	54
5.2.1.2 Espectrofotometria de Absorção na Região do UV-Visível .....	55
5.2.1.3 Fotoluminescência (PL) .....	56
5.2.1.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	57

5.2.2 Aplicação em degradação fotocatalítica do corante Rodamina 6G .....	59
5.2.2.1 Descolorização do corante .....	62
5.2.2.2 Estudo cinético .....	64
6 CONCLUSÕES .....	65
7 TRABALHOS FUTUROS .....	67
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67

*Aos meus pais, pelo amor incondicional e por todos os sacrifícios feitos para apoiar minhas escolhas.*

“Lança o barco contra o mar, venha o vento que houver, e se virar, nada”.

(Rubel)

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, meu muito obrigada a Ele, que me deu forças para persistir quando tudo parecia sem solução, por ser a luz mais onipresente. E é com essa fé que sigo em paz, consciente que tudo que vier é para o bem.

Aos meus pais, por acreditarem nesse sonho junto comigo e sempre apoiarem, apesar da distância, das ausências e de todos os sacrifícios. Meu amor por vocês é incondicional.

À toda a minha família, em especial meu irmão, tia Vânia e tio/primo/padrinho Gledson, por todo sentimento e apoio.

Meus mais sinceros agradecimentos à minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr. Iara de Fátima Gimenez, a quem tenho grande admiração e sem dúvida é uma fonte de inspiração para mim. Obrigada pela paciência, bons e sinceros conselhos e por conduzir esse trabalho sempre de forma humana e sem nunca faltar profissionalismo. A senhora foi uma das minhas melhores escolhas desde a graduação.

Aos meus companheiros e companheiras de laboratório, que fazem do LAN um ambiente alto astral e por serem tão prestativos uns com os outros. Obrigada, Cris, Douglas, Douglas Thainan, Elias, Hélio, Jamiel, Jorge, João, Lane, Luzia, Mirna e Vivi.

Minha gratidão especial à Cris e Ricardo, por toda a ajuda e co-orientação durante esses dois anos e principalmente pelo auxílio na aplicação dos materiais, além das caracterizações. Grata também ao nosso grupo de fotocátalise: Cris, Jamiel, Ricardo e Silvano, por fazerem desses experimentos mais divertidos.

À Lane, que me co-orientou durante a iniciação científica e foi de fundamental importância nos primeiros passos do conhecimento científico.

Aos meus amigos do laboratório LCP 2, por sempre “quebrarem meu galho” quando preciso de algo e, principalmente, pelos momentos de descontração com bons papos e boas risadas. Obrigada, Ventinho, Thiga, Michel, Graci, Tonho (meu conterrâneo) e Prof. Marcelo.

Sempre, aos meus amigos da graduação que sem dúvida fazem parte dessa conquista, André, Genisson, Jéssica, Josy, Kelvin, Mateus e Rhaisa. Sem vocês não teria chegado até aqui.

Aos laboratórios que disponibilizaram seus equipamentos para algumas análises realizadas neste trabalho. Obrigada ao Departamento de Engenharia de Materiais, ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia, ao Departamento de Química e ao Núcleo de Petróleo e Gás.

À Capes, CNPq e Fapitec pelos auxílios concedidos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química.

E a todos aqueles que, de forma direta e indireta contribuíram nesse trabalho.

**Muito obrigada!**

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM – Azul de Metileno

APTES – 3-Aminopropiltriétoxissilano

DEG Dietilenoglicol

$e^-$  - Elétron

FTIR – Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

$h^+$  - Vacância

k - Contante cinética

KBr– Brometo de Potássio

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MPTS – 3-Mercaptopropiltrimetoxissilano

NC – Nanocristal

NPs– Nanopartículas

P.A.- Para Análise

PL – Fotoluminescência (*do inglês, Photoluminescence*)

P.O.A.s– Processos Oxidativos Avançados

QDs– Quantum Dots

R6G - Rodamina 6G

SiO<sub>2</sub>- Dióxido de Silício

TiO<sub>2</sub>– Dióxido de Titânio

UV-Vis – Espectroscopia de absorção no UV-Visível

ZnO – Óxido de Zinco

ZnS - Sulfeto de Zinco



## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais com características agregadas a fim de aperfeiçoar suas propriedades e aplicações tem sido alvo de estudo durante o avanço da tecnologia. Com essa possibilidade, é viável tornar um único material suficiente para alcançar diferentes resultados e/ou resultados aprimorados. Dentre as áreas que seguem sempre inovando e buscando novos desafios, está a nanotecnologia, que envolve pesquisa e desenvolvimento de tecnologia nos níveis atômicos, moleculares ou macromoleculares, em escala de cerca de 1 a 100 nm. Essa característica auxilia na compreensão dos fenômenos e torna viável a criação e aplicação de novos dispositivos e sistemas [1].

Dentre os sistemas recentes, mas bastante estudados, estão os nanocristais (NC) semicondutores, que são materiais que possuem condutividades elétricas intermediárias frente a condutores e isolantes, provenientes de seus *band gaps*, que resultam das vacâncias energéticas entre as bandas de valência e de condução do material. Essa propriedade está diretamente ligada à estrutura dos NCs, pois os mesmos podem possuir diferentes formas e tamanhos [2]. Entre os semicondutores mais estudados, tanto em termos de propriedades como aplicações, destaca-se o  $\text{TiO}_2$ , o qual pode ser aplicado na área do meio ambiente, devido à sua atividade fotocatalítica, alta estabilidade térmica, excelente capacidade de degradação química e não toxicidade [3]. Existem também os semicondutores de sulfetos os quais têm métodos de preparação bem estabelecidos e propriedades controláveis, tais como fotoluminescência de luz visível, a qual é uma importante propriedade no estudo de semicondutores, em geral [4].

Neste contexto, outro semicondutor que tem características atrativas é o ZnO (Óxido de Zinco), um semicondutor do tipo n que possui vantagens como alta mobilidade de elétrons, relativa abundância na natureza e elevada estabilidade térmica. Este pode ser preparado de diferentes formas, desde deposição pela técnica de sol-gel, podendo ser obtidas diferentes estruturas [5].

Uma vertente que vem sendo amplamente estudada como alternativa no tratamento de águas residuais são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), em especial processos fotocatalíticos, que são processos adequados para a degradação de compostos orgânicos. Uma classe de materiais aplicados na fotocatalise e que já tem seus resultados comprovados, são os nanocristais semicondutores, que atuam em fotocatalise degradando materiais como fármacos, poluentes e corantes [6]. No entanto, a atividade fotocatalítica pode, ainda, ser melhorada pela combinação com diferentes matrizes porosas.

Considerando a necessidade de evolução e melhoramento dos materiais, alguns problemas devem ser contornados. No caso dos nanocristais, problemas como agregação, instabilidade química e recuperação em algumas aplicações, podem ser solucionados com a incorporação desses semicondutores em matrizes sólidas.

Matrizes porosas de baixos custos e grandes abundâncias são estudadas, sendo uma delas a Diatomita, um material silícico resultante das carapaças de algas provenientes tanto das águas doces como salgadas. Trata-se de uma matriz formada de sílica e aplicada na indústria como filtro, material absorvente e isolante e que apresenta diferentes morfologias [7].

Entretanto, com relação ao uso de diatomita como suporte para semicondutores, os estudos ainda são bastante raros e inclusive ainda não se conhece inteiramente como os materiais baseados em ZnO suportados em diatomita são formados, além de não haver nenhum estudo de aplicação, inclusive em atividades fotocatalíticas.

Diante desse contexto, o presente estudo visou a preparação de fotocatalisadores à base de nanocristais de ZnO suportados em diatomita e ZnO não-suportado, utilizando método sol-gel (via micro-ondas e autoclave). Trata-se de um estudo importante para a solidificação de fundamentos, resultados e aplicação do material nanoporosos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Nanocristais Semicondutores

Nas últimas décadas, tem ocorrido um interesse sem precedentes das nanotecnologias e nanociências, as quais prometem a obtenção de materiais inovadores em áreas estratégicas como energia, medicina, informação e indústria, como é o caso das partículas de semicondutores [8].

Os nanocristais semicondutores têm tido destaque nas últimas duas décadas, devido à suas diferentes características ópticas. Tais características são causadas pelo efeito de variação de tamanho, fazendo com que o material possua propriedades ópticas e elétricas que podem ser alteradas com a modificação dos tamanhos das nanopartículas, que serão detalhadas a seguir [9].

Semicondutores são definidos por apresentarem condutividade elétrica que se situa entre a dos condutores e a dos isolantes. Esta característica é reflexo das estruturas eletrônicas dos semicondutores que, nas formas nanocristalinas, também sofrem alterações. Para compreender isso, sempre que vários átomos se aproximam e formam ligações, os respectivos orbitais atômicos sofrem mudanças, que causam interações químicas resultantes em bandas, as quais têm energias quantizadas [2]. Tais nanocristais (NC), conhecidos também como Quantum Dots (QDs), possuem tamanhos que variam entre 1-100 nm e, portanto, são sujeitos a confinamentos quânticos. Esses confinamentos fazem com que as propriedades espectroscópicas de QDs sejam dependentes do tamanho. Segundo algumas teorias, como descritas por Schrödinger, um elétron encontra-se dentro de uma caixa virtual, onde suas funções de onda se restringem ao interior da caixa, não permitindo que se desloque para fora dela. É por conta desses confinamentos quânticos que os cristais apresentam bandas de absorção largas e bandas de emissão estreitas, com energias dependentes dos tamanhos dos nanocristais [10-13], como será detalhado a seguir.

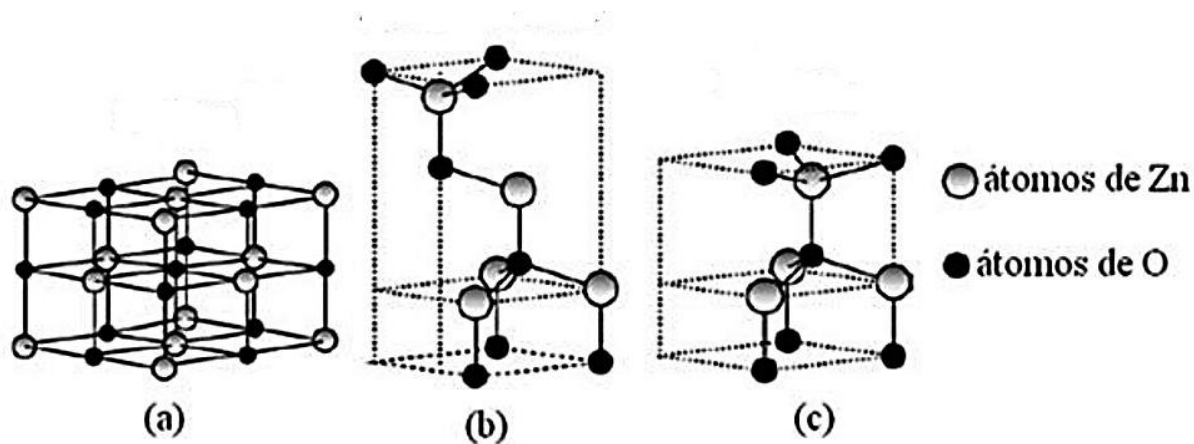
As propriedades espectroscópicas desses materiais variam de acordo com as dimensões das partículas. No caso da energia de fotoluminescência, a

variação com o tamanho é devido ao confinamento quântico, que atua nos pares elétron-buracos levando ao aumento da energia entre a banda de valência e a banda de condução (*band gap*) do material em função da diminuição do tamanho da partícula. As ligações "pendentes" na superfície dos NCs, decorrentes do menor número de ligações realizadas pelos átomos presentes na superfície atuam como defeitos. A estabilização desses defeitos é baseada na passivação química dos nanocristais pelas interações com moléculas estabilizantes. A passivação confere versatilidade aos NCs, pois pode ser alterada para modificar características como intensidade de emissão, valor do *band gap* e estrutura do material [10, 11, 12, 14].

Em geral, nanopartículas possuem uma vasta aplicabilidade tecnológica, seja na ciência como na indústria, por conta de suas funções optoeletrônicas, e elevada absorvidade molar. Tais aplicações se baseiam na atuação como transdutores capazes de converter a energia resultante de processos físicos, químicos ou biológicos. A luz, após aquisição e processamento, pode ser utilizada como forma de quantificação da extensão ou magnitude do referido processo, expandindo sua aplicação para substituir sondas fluorescentes, transdutores piezoelétricos, guias de onda ópticos, sensores de gases condutores e eletrodos condutores [8, 15, 12].

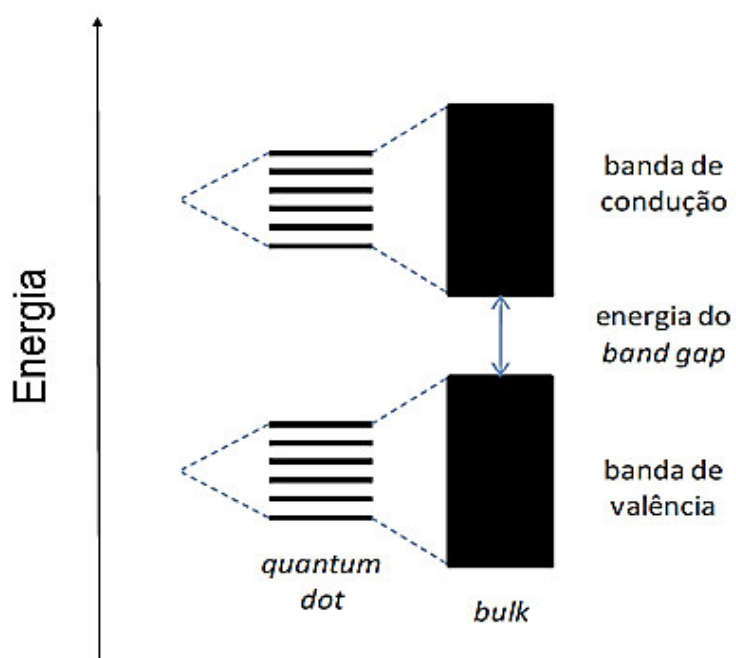
Entre os semicondutores, destaca-se o óxido de zinco (conhecido também como Zincita), que é um semicondutor do grupo *II-VI* da tabela periódica, com energia de *band gap* de aproximadamente 3,37 eV – tal valor depende do tamanho do nanocristal - com energia de ligação de 60 meV e alto ponto de fusão [16, 11]. Apresenta uma grande importância na área dos materiais luminescentes por se tratar de um semicondutor intrínseco e por ser transparente à luz visível – por conta do seu *band gap* largo -, e ainda possui um grande grupo de morfologias de crescimento, as quais possibilitam novas aplicações em optoeletrônica, sensores, transdutores e ciências biomédicas [17, 18, 16]. Sua principal estrutura é hexagonal, podendo também se apresentar na forma de blenda de zinco (cúbica) (Figura 1) [11].

**Figura 1** –Ilustração das estruturas cristalográficas do ZnO. Em (a) estrutura cristalina de face centrada (cúbica), (b) Blenda de Zinco e (c) Wurtzita. Fonte: RODRIGUES (2014) [19].



O ZnO possui uma estrutura eletrônica caracterizada por uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia, separadas por um intervalo de energia conhecido como band gap (Figura 2).

**Figura 2** –Ilustração das bandas de valência e condução do semicondutor.



Quando ocorre a absorção de um fóton com uma energia igual ou maior que o *band gap* do semicondutor, um elétron, originalmente na banda de valência, é excitado e é promovido à banda de condução, gerando um buraco na banda de valência. Elétrons da banda de condução no estado excitado e buracos na banda de valência passam por recombinações e liberam energia. Esse comportamento é responsável pela emissão e absorção de luz, condutividade elétrica, entre outras propriedades [20].

Sua estrutura eletrônica possui fortes efeitos de confinamento quântico, quando em escala nanométrica. Como visto na Figura 1, a estrutura do óxido de zinco é descrita como planos compostos por sítios tetraédricos de íons  $Zn^{2+}$  e  $O^{2-}$ , posicionados de forma empilhada alternadamente ao longo do eixo c. Os íons são responsáveis por produzirem superfícies carregadas positivamente e negativamente, resultando em um momento de dipolo normal e uma polarização espontânea ao longo do eixo c [17, 21].

As características de formação e crescimento de semicondutores ZnO podem ser determinadas por diferentes parâmetros como, pH, temperatura e concentração dos reagentes precursores, bem como seus passivantes. Atualmente, diversos métodos são utilizados para a síntese de semicondutores com dimensões nanométricas, como precipitação em meio aquoso e orgânico, decomposição térmica, microemulsão, micro-ondas e hidrotérmicos [22, 23]. Características como tamanho, forma, propriedades físicas e químicas são dependentes das superfícies das partículas, que por sua vez, dependem das condições físico-químicas (como temperatura e pressão) utilizadas no método de síntese. O controle das características de formação permite ajustar a posição da banda de valência e banda de condução [24, 25, 26].

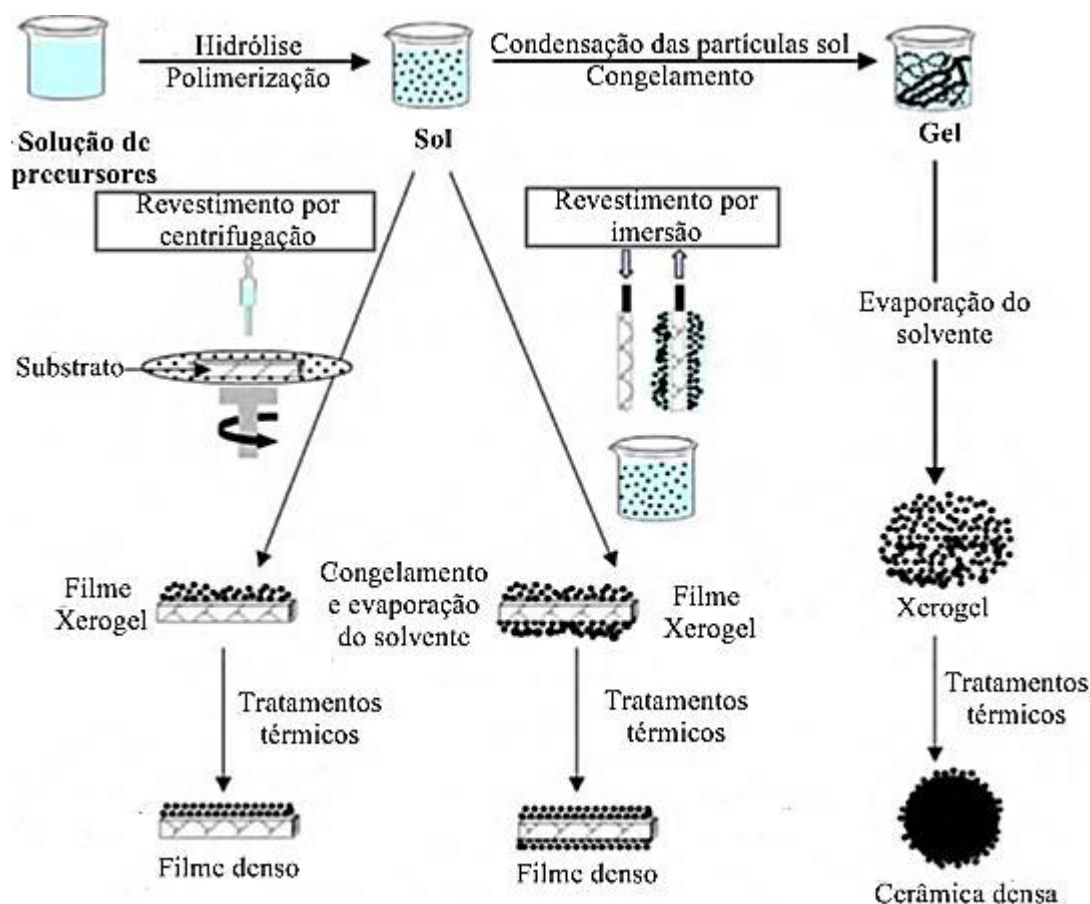
### **2.1.1 Rotas de preparação**

Para produzir ZnO, vários métodos têm sido empregados, tais como decomposição de vapor [88], precipitação [89], decomposição térmica [90] e sol-gel [91]. Dentre esses métodos, o sol-gel (Figura 3) é favorecido por ser um processo com boa homogeneidade, ocorrer em baixas temperaturas,

apresentam facilidade de controle de composição, vantajosas propriedades ópticas e baixos custos [27].

Essa técnica de preparação é muito utilizada para a preparação de materiais com fins tecnológicos, como filmes de nanocristais de óxidos de metais, a fim de ser aplicado para dispositivos de ondas acústicas entre outros tipos de aplicação. Isso porque tal método de preparo facilita a formação de um plano basal de cristaltos orientados em paralelo ao plano do substrato no caso de filmes, além de formar uma estrutura colunar, com limites de grão isentos de vazios. Isso facilita o estudo de propriedades eletroquímicas e potencializa suas aplicações [28].

**Figura 3** - Principais etapas de preparação de materiais pelo processo sol-gel.  
**Fonte:** ZNAIDI (2010) [28].



Essas sínteses são baseadas na elaboração de materiais sólidos a partir de uma solução por meio de colóides como fases intermediárias, em temperaturas muito mais baixas do que é possível pelos métodos tradicionais de preparação. Essa síntese muitas vezes envolve reações químicas por via úmida com base na transformação de precursores moleculares em uma rede de óxido por reações de hidrólise e condensação [28].

Os principais componentes para a síntese sol-gel são basicamente o precursor, solvente e aditivo. Devido ao seu baixo custo, facilidade de utilização e disponibilidade comercial, sais de metais são interessantes como precursores e podem ser mais adequados para aplicações em grande escala. O solvente deve apresentar uma constante dielétrica relativamente elevada para ser possível a dissolução dos sais inorgânicos. Em geral, os solventes bastante utilizados são os álcoois, pois são substâncias dipolares, com constantes dielétricas que dependem do comprimento da cadeia. Os aditivos são espécies químicas que apresentam pelo menos um grupo funcional, favorecendo a flexibilidade destas espécies para desempenhar vários papéis, como, por exemplo, o controle da velocidade de hidrólise. Atuam como base ou ácido e/ou um agente quelante. Desempenham o papel de ligantes quelantes para estabilização, que evitam a rápida precipitação e permitem dispersões ou soluções mais estáveis [28].

## **2.2 Nanocristais e Aplicação**

### **2.2.1 Aplicações às ciências ambientais**

Atualmente, existem diversos métodos para o tratamento de águas, os quais dependem do tipo e processo de produção destas. No caso do tratamento de águas residuais, consistem basicamente numa combinação de processos físicos, químicos e biológicos que permitem remover sólidos, matéria orgânica e inorgânica, e microorganismos. Os tipos de águas podem ser de origem doméstica, industriais, águas de infiltração (contaminação devido a paredes porosas ou rachadas e tampas no sistema de esgotos) e águas pluviais [29].

A filtração dessas águas ocorre predominantemente por membranas, de origens naturais ou sintéticas, que permitem a remoção de partículas indesejáveis. Entretanto para a utilização destas, existem alguns fatores a serem considerados, desde os recursos econômicos à melhor viabilidade para otimizar o processo de filtração, sendo esta técnica, constituída de algumas limitações, como o fato dos poros das membranas não possuírem diâmetros eficazes para capturar as partículas contaminantes [30].

Diante disto, os nanomateriais podem melhorar a eficiência destas membranas através da incorporação das nanopartículas em suportes com caráter filtrante, permitindo a obtenção de poros de dimensões menores, conseqüentemente, aumentando a capacidade de retenção de contaminantes com tamanhos menores, além de aumentar a área de superfície. Tais filtros, contendo as nanopartículas, são viáveis para a purificação de água por tratar-se de uma via energeticamente favorável, pois é baixo o consumo de energia utilizado [30, 31].

Dentre os efluentes industriais existentes podem-se incluir diferentes materiais e produtos químicos, como os corantes provenientes da indústria têxtil e os microorganismos resultantes da decomposição de matéria orgânica. Para estes, a utilização de nanopartículas é promissora, pois evita um preço elevado - fator relevante para os recursos limitados em países em desenvolvimento - e alta logística operacional, além de tratar-se de purificadores com estabilidade [32, 31].

Na literatura, existem trabalhos que utilizam nanopartículas de dióxido de titânio para a decomposição de muitas substâncias e eliminação de bactérias, isso por conta da atividade catalítica destas nanopartículas, além de diminuir os problemas da acumulação de resíduos nas membranas. Trabalhos utilizando nanopartículas de metais de transição também vêm sendo explorados e têm demonstrado eliminar uma grande variedade de microorganismos. Sua facilidade em ser incorporado em materiais fibrosos facilita sua atuação em reservatórios de longa duração, para melhorar a atividade anti-microbiana e catalítica [30, 31, 32].

Entre os tipos de nanomateriais que têm sido desenvolvidos, as nanopartículas de ZnO possuem ação antibacteriana e antifúngica a baixas concentrações. Estudos têm relatado que, quando funcionalizadas, as nanopartículas de ZnO são eficazes em inibir o crescimento de *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* [87]. Outro fator importante é a capacidade de evitar a formação de biofilmes formados por causa da ligação de bactérias às superfícies sólidas [33]. Na fotocatalise, o ZnO também tem sido intensamente estudado, principalmente na degradação de poluentes orgânicos, isso devido à sua alta eficiência quântica e baixo custo [34].

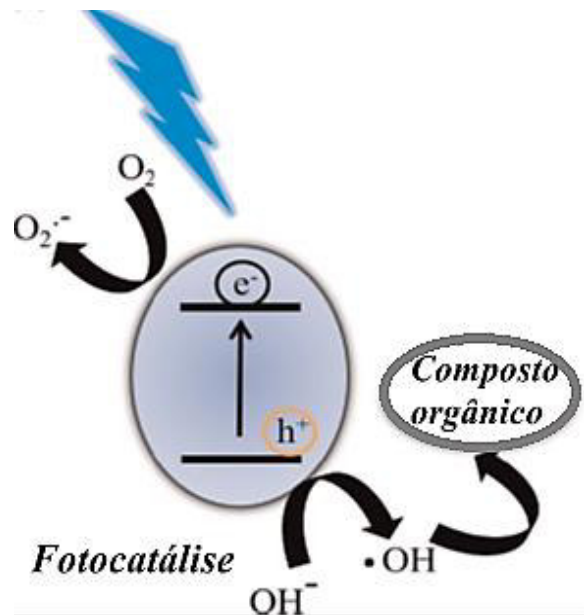
### **2.2.2 Aplicações fotocatalíticas**

A literatura descreve uma variedade de materiais semicondutores nanoestruturados usados como fotocatalisadores heterogêneos para diversas aplicações ambientais, relacionadas à remediação de poluentes ambientais através da reação fotocatalítica [11].

Sistemas fotocatalíticos baseados em compostos de nanocristais semicondutores oferecem inúmeras vantagens em comparação com células fotoeletroquímicas, como a possibilidade de utilização de eletrodos com diferentes tipos de materiais, maior eficiência devido a viabilidade das propriedades de transporte, alta área superficial, flexibilidade na fabricação e possibilidade de ajustes das propriedades eletrônicas e ópticas [26].

Diversos trabalhos exploram semicondutores na fotocatalise, principalmente os óxidos de metais, pois estes, diferentes dos não-óxidos, possuem uma maior sensibilidade na localização das suas bandas de condução e de valência (pois a energia é superior à energia da banda proibida), refletindo forte tendência para adsorver  $H^+$  e  $OH^-$ . Isso se dá porque os buracos da banda de valência são poderosos oxidantes, enquanto os elétrons da banda de condução são bons redutores [35]. Essa redução ocorre através da transferência dos elétrons da banda de condução para aceptores adsorvidos pela superfície do semicondutor. Esse mecanismo permite que os óxidos reajam com poluentes ou com  $H_2O$ , gerando espécies oxidantes e redutoras que degradam os poluentes (Figura 4) [36].

**Figura 4** - Esquema do mecanismo de fotocatalise. Fonte: WALDMANN (2015) [35].



Do ponto de vista da oxidação, esses óxidos são facilitadores da formação de radicais OH ativos. Por outro lado, mediante a alteração dos cátions do metal e diminuindo os valores de *band gaps*, pode ocorrer a diminuição na capacidade de reduzir oxigênio, mostrando que há uma boa versatilidade para adaptação desses óxidos semicondutores em diferentes sistemas. Isto se dá porque o *band gap* de fotocatalisadores é considerado como uma característica fundamental destes materiais, estando diretamente relacionado com a quantidade de energias dos fótons absorvidos para originar a separação de cargas. Além disto, muitos dos materiais fotocatalíticos são caracterizados pelo *band gap* que auxilia na separação dos portadores de carga e, portanto, reduz as taxas de recombinação [35].

Entre os óxidos de metais mais aplicados está o  $TiO_2$ , óxido de titânio, que entre suas diversas aplicações – como pigmento de tintas, na separação da água, degradação de compostos orgânicos – a fotocatalise é de bastante destaque. A atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do  $TiO_2$  são

influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores, os quais vão variar com o método de síntese. Geralmente, é preparado a partir de sais, como sulfato e cloreto, os quais são responsáveis pelas impurezas aniônicas superficiais que afetam as propriedades do óxido [37, 38]. No entanto, o  $\text{TiO}_2$  apresenta algumas características que o tornam desvantajoso, como pequena condutibilidade elétrica, limitações no rendimento total (desvantagem influenciada pelas recombinações elétron/buraco), baixa eficiência e alto custo fotocatalítico, que se torna um obstáculo para a sua utilização em diversas aplicações. Além disso, não absorve grande parte da radiação na faixa visível do espectro eletromagnético, o que prejudica seu uso sob luz solar [39, 40, 41]. Entretanto, existem outros óxidos de metais que podem contornar esta barreira.

O efeito fotocatalítico em semicondutores ocorre devido à formação de pares elétron-buraco após a mobilidade dos elétrons da banda de valência para banda de condução, através da excitação dos elétrons. Semicondutores com elevadas energias de superfície, como o ZnO, podem ser agregados a outros materiais para melhorar o desempenho fotocatalítico. Isso se dá porque esses materiais agregados (em geral, metais) atuam na interface do semicondutor, sendo capazes de separar efetivamente os elétrons e buracos fotoinduzidos, o que aumenta a atividade catalítica, e conseqüentemente, influencia as propriedades de superfície do semicondutor [42].

Diversos testes já demonstraram a eficiente atividade fotocatalítica do ZnO, quando comparado a outros nanocristais [43]. Os defeitos do ZnO estão associados aos buracos intersticiais, as vacâncias de oxigênio e de zinco. Com isso, é interessante notar que para este metal há uma reorganização dos defeitos e, conseqüentemente, novas emissões. Vários trabalhos consideram a recombinação fotoinduzida dos pares elétron/buraco um importante fator para o aumento da eficiência do catalisador, pois prejudica a fotocatalise, dado que os portadores de carga (elétron e buraco) separados atuam e formam espécies reativas [44]. O tamanho pequeno das partículas e grande área de superfície são benéficos para aumentar a atividade fotocatalítica, mas com isso torna-se difícil a separação e reciclagem desses materiais nas aplicações [45].

Para contornar as limitações, como empacotamento, diminuição da área superficial e, principalmente, agregação irregular das nanopartículas, que dificulta a separação do material ao final da reação, são estudadas formas alternativas de aplicação dos semicondutores para fotocatalise [46, 47].

Diversas incorporações e tipos de matrizes são estudados para esses nanocristais, desde o uso de metais de transição em sua superfície, como a incorporação do próprio NC em matrizes. Estudos com nanocristais suportados em grafeno destinados a detecção de células cancerígenas mostram-se como alternativas para superar limitações como agregação e fraca estabilidade [48]. O uso de NCs de  $\text{TiO}_2$  suportados em carvão ativado é estudado extensivamente para o tratamento de poluentes, criando novas propriedades físicas, químicas e elétricas desse semicondutor [49]. Nanopartículas de ZnO também são estudadas em sistemas de deposição sobre suportes orgânicos para contornar dificuldades como sua fácil dissolução à pHs extremos a fim de ser aplicado a fotocatalise [50].

### **2.3 Materiais mesoporosos: sílica**

Como já discutido, a aplicação de nanocristais semicondutores é vasta. No entanto, para ampliar as aplicações desses materiais algumas desvantagens devem ser superadas, como a fotocorrosão, difícil montagem de dispositivos, aglomeração das partículas, danos mecânicos durante as aplicações, etc. Por outro lado, a incorporação desses NC a matrizes cerâmicas mesoporosas, como alumina, carvão ativado e sílica, tem atraído um interesse crescente devido às características como fácil fabricação, estabilidade fotoquímica, a durabilidade mecânica e a dispersão intrínseca dos nanocristais de forma uniforme [51, 52].

A síntese de materiais mesoporosos com óxidos de metais de transição de forma controlada tem recebido grande atenção devido à melhora das propriedades eletrônicas, ópticas e eletroquímicas intrinsecamente associadas

com a baixa dimensionalidade dos óxidos metálicos porosos. Por isso têm sido realizados esforços para desenvolver várias vias para a síntese de materiais porosos desejados, com base em óxidos de metais de transição. Estudos anteriores demonstraram que é possível produzir vários novos óxidos metálicos porosos usando-se sílica porosa como matriz [53]

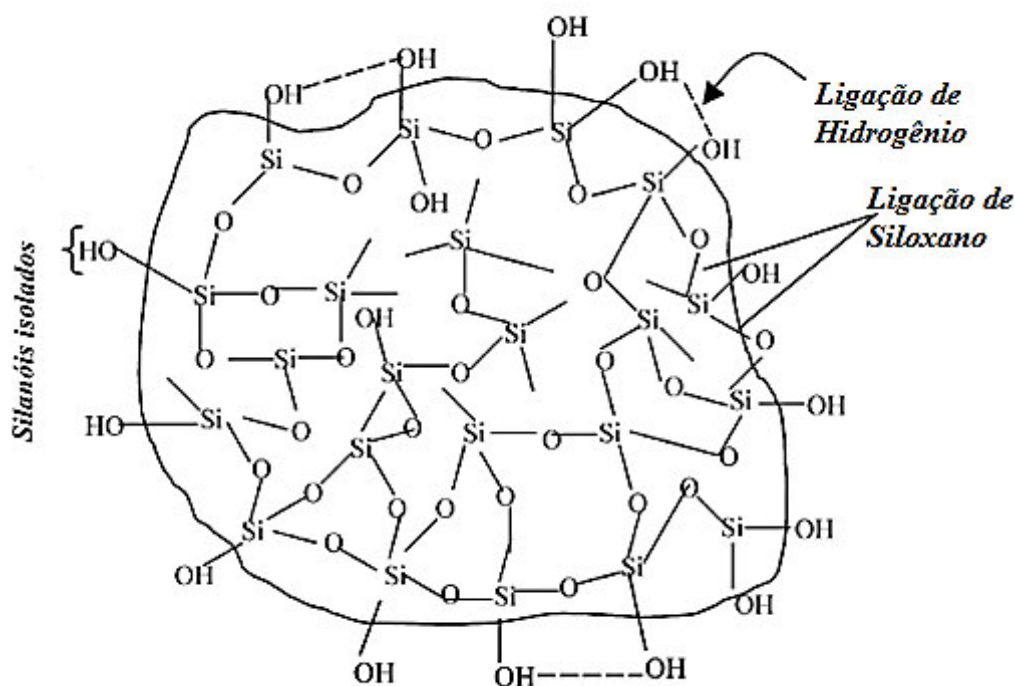
Muitos pesquisadores exploram a imobilização de  $\text{TiO}_2$  em suportes que têm grande área de superfície e uma excelente capacidade de adsorção. Esta abordagem melhora o  $\text{TiO}_2$ , pois sua suspensão permite adsorver e concentrar as substâncias de interesse. Alguns trabalhos já relatam o aumento da atividade catalítica de semicondutores suportados, justificada pela forte adsorção dos substratos. Outro aspecto motivador do uso dessas substâncias porosas é a indução a um efeito sinérgico que melhora a fotoeficiência do  $\text{TiO}_2$ , efeito que pode estar associado às suas áreas de superfície elevadas que evita a formação de agregações macroscópicas das partículas fotoativas [40].

Ao abordar os materiais porosos, não se deve deixar de citar a diatomita, que é um mineral fino poroso (em maior proporção de macroporos), não-metálico, que tem como principal componente químico o  $\text{SiO}_2$  amorfo. Possui grande área específica e representa uma ampla variedade de formas e tamanhos. São constituídas de conchas extremamente pequenas de diatomáceas, que geram a chamada terra de diatomáceas, algas fotossintéticas unicelulares que produzem formas intrínsecas de citoesqueletos de sílica. As diatomáceas são organismos abundantes tanto em água salgada e fresca e, quando morrem, suas conchas de sílica são acumuladas no leito das camadas do mar, sendo essas conchas fossilizadas e, portanto conhecidas como terra de diatomáceas, ou diatomita [40, 54, 55, 56].

A diatomita possui características ópticas, químicas, estruturais e mecânicas combinadas, e, portanto, tem sido aplicada no isolamento térmico, em transporte de drogas, remoção de metais pesados, separação de substâncias e como suporte catalítico [40]. Outra característica que chama bastante a atenção desses materiais mesoporosos é a boa biocompatibilidade e o potencial para funcionalização química e biológica, capaz de formar bons materiais biohíbridos [56].

Como já citado, as aplicações da diatomita são vastas, entretanto, ao se tratar das propriedades estruturais e físicas (permeabilidade, porosidade, etc), a aplicação mais direcionada e fundamentada na literatura é como substrato para a adsorção de poluentes orgânicos e como um meio filtrante em um certo número de utilizações industriais (Figura 5) [56].

**Figura 5** - Ilustração idealizada da estrutura da diatomita. Fonte: GHOUTI (2003) [59].



Já é de conhecimento que corantes reativos são particularmente problemáticos quando presentes no ambiente, pois podem conter um ou mais grupos funcionais capazes de formar ligações covalentes com materiais orgânicos no meio ambiente, além de dificultarem a entrada de luz solar nestes ambientes aquáticos, causando mortes dos microorganismos [40]. Diante desse problema, sempre houve a necessidade de identificar materiais de baixo custo para a remoção de corantes, assim como diferentes efluentes orgânicos, para que haja um custo/benefício positivo [57]. A diatomita possui uma enorme quantidade de grupos silanóis, sítios ácidos e ligações de hidrogênio sobre a

superfície de amorfa  $\text{SiO}_2$ , que pode ser considerados como bons sítios de adsorção de poluentes. Esses sítios superficiais são reativos e não só condicionam a carga, acidez e a solubilidade da superfície, mas são também os sítios de reações, de modo que eles governam as propriedades de diatomita relacionadas com produtos de grande extensão [56, 58].

Outro material que é citado na degradação de poluentes são os nanocristais, como já discutido anteriormente, estes através da fotocatalise. Contudo, o processo de fabricação e aplicação de nanopartículas na eliminação de poluentes sofrem várias dificuldades, tais como baixas adsorções, aglomerações – que diminui a área de superfície eficaz das nanopartículas, e assim, reduz a atividade de reação -, e recuperação do catalisador no final do processo de aplicação, o que limita a sua fotoeficiência. Com isso, vários métodos têm sido desenvolvidos para superar tais problemas [60, 61].

A partir do discutido, têm-se dois materiais distintos capazes de realizar funções similares que podem, entretanto, ser aprimoradas. Com isso, ao agrega-los dão lugar a um material com propriedades somadas e aperfeiçoadas: um material poroso com propriedades fotocatalíticas capaz de ser eficiente na separação e degradação de poluentes ambientais.

Atualmente, já é estudado o preparo de materiais à base de diatomita com nanopartículas de ouro, prata e óxido de titânio, com boas propriedades e amplas aplicações a partir das combinações das características morfológicas de diatomita com as propriedades das nanopartícula [56]. Essa junção previne a coagregação e melhora desempenho no uso de reciclagem, com custos baixos [60].

Tem havido vários relatos de melhoria da fotoeficiência do nanocristal de  $\text{TiO}_2$  imobilizado em adsorventes, como sílica, carbonos ativados, zeólitos e argilas. Isso, porque as suspensões em matrizes permitem adsorver e concentrar as substâncias alvo, podendo facilmente difundir a partir do sítio de adsorção à superfície fotocatalítica. Estudos mostram que é possível sintetizar  $\text{TiO}_2$  imobilizado em diatomita com sucesso por método de sol-gel utilizando Titanato de Tetrautil como precursor para fotocatalise de corantes, como Rodamina [62]. Assim, sistemas similares de  $\text{TiO}_2$ /diatomita podem ser aplicados a redução fotocatalítica de  $\text{Cu}^{2+}$  em águas residuais [6].

Estudos também têm demonstrado a possibilidade da construção de materiais de características porosas contendo nanopartículas de ZnO. Tais estudos se expandem de diferentes formas, havendo, inclusive, a preparação do próprio ZnO em forma de nanobastões e/ou nanofolhas porosas [46]. Entretanto, a preparação de materiais que contem o ZnO em suas estruturas simples e incorporados a matrizes porosas é bastante estudado e mais viável.

Entre as matrizes mais utilizadas, está o carvão ativado sendo, inclusive, bastante usado como suporte de fotocatalisadores como o ZnO para purificação de águas residuais contendo corantes [47]. Outra matriz muito usual são as argilas naturais, devido ao baixo custo, abundância e por serem favoráveis ecologicamente. Trabalhos relatam o uso de nanopartículas de ZnO em bentonita para aplicação em processos de degradação de corantes orgânicos [63]. Matrizes como alumínio [64], carbono e quartzo também são bastante estudadas na literatura.

Todavia, o estudo de ZnO suportando em diatomita ainda é recente e precisa ser devidamente explorado e investigado. Já se sabe que é viável a síntese de ZnO em matrizes de diatomita por método de co-precipitação e é possível verificar evidências da formação deste material, entretanto, os estudos ainda são superficiais, além de ainda ser inexistente a aplicação de tal material, inclusive, no âmbito da fotocatalise [65].

Estes resultados demonstram que a introdução de um suporte adsorvente não só imobiliza e dispersa as nanopartículas, mas também induz um efeito sinérgico devido à adsorção em relação a moléculas orgânicas. O mecanismo de funcionamento é baseado no grande número de silanóis na superfície de diatomita, como já explicado, havendo fortes interações entre o nanocristal e a diatomita, tornando o material estável com excelente fotoatividade. Adicionalmente, este híbrido fotocatalisador não só resolve os problemas de agregação e recuperação do material no sistema, mas também aumenta a irradiação da superfície do nanocristal e aumenta a taxa de utilização da luz. A fotocatalise é um processo de superfície, então a cobertura da superfície de sítios ativos é crucial para atividade de fotocatalise [66].

Com base neste contexto, os fotocatalisadores à base de diatomita/ZnO pelo método sol-gel são uma opção que traz vantagens como a adaptação da

morfologia, porosidade unificada, reutilização e elevada resistência mecânica, o que resulta em melhor desempenho para aplicações fotocatalíticas [61].

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Sintetizar e caracterizar nanocristais semicondutores de ZnO (Óxido de Zinco) incorporados e não-incorporados a matrizes de diatomita e aplicar em degradação fotocatalítica.

#### **3.2 Objetivos Específicos**

- Preparar nanocristais semicondutores de ZnO utilizando passivante Mercaptoetanol (ZnO:ME) por método sol-gel via micro-ondas;
- Preparar nanocristais semicondutores de ZnO utilizando passivante Dietilenoglicol (ZnO:DEG) por método sol-gel via autoclave;
- Modificar a diatomita com Aminopropiltrióxissilano (APTES) e Mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS);
- Suportar nanopartículas de ZnO:ME na diatomita modificada e não-modificada;
- Caracterizar os materiais sintetizados por Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho, Espectrofotometria de Absorção na região do UV-Visível, Difração de Raio X, Fotoluminescência e Microscopia Eletrônica de Transmissão ;
- Aplicar os materiais obtidos para a fotocatalise com corante Azul de Metileno e Rodamina 6G;
- Estudar aspectos da cinética (velocidade de reação, constante de velocidade, tempo de meia-vida) do processo de degradação fotocatalítico.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Síntese de nanoestruturas de ZnO obtido com passivante *Mercaptoetanol*

Para a síntese de nanoestruturas baseadas em ZnO com passivante Mercaptoetanol (ZnO:ME) foram misturados 46 mL de N,N-Dimetilformamida (P.A) (Dinâmica) como meio reacional, seguido da adição de 5 mmol de Acetato de Zinco (ACROS Organics) e 3 mmol de Tiouréia sólido (ACROS Organics). Tal sistema foi deixado em agitação até completa dissolução e, em seguida, adicionam-se 4 mL de solução de Mercaptoetanol (Dinâmica) 10 mmol.L<sup>-1</sup> dissolvido em água. Após 30 min sob agitação constante de toda a mistura à temperatura ambiente, a mistura reacional foi levada ao micro-ondas na temperatura de 100 °C por 30 minutos. Após transcorrer o tempo foi obtida uma suspensão de cor branca e caráter opaco contendo as nanopartículas de ZnO:ME. Este produto foi utilizado para incorporação de ZnO:ME no material mesoporoso e posterior testes fotocatalíticos [104].

### 4.2 Síntese de nanoestruturas de ZnO obtido com passivante *dietilenoglicol*

Para a síntese de nanoestruturas de ZnO com passivante Dietilenoglicol (ZnO:DEG), 1 g de Acetato de Zinco (P.A.) foi dissolvido em 50 mL de dietilenoglicol (DEG). Em seguida, foi adicionado 1 mL de água. A mistura foi levada ao ultrassom até total dispersão, depois agitada à temperatura ambiente por 30 min e, por fim, foi aquecida em placa de aquecimento por 1 h à 180 °C. Após transcorrer esse tempo, a reação foi esfriada à temperatura ambiente, centrifugada, lavada três vezes com álcool etílico e seca em estufa à vácuo por 24 horas à 70 °C. Foi obtido um sólido de cor amarelo referente as nanopartícula de ZnO:DEG. Este produto foi caracterização e aplicado em testes fotocatalíticos [105].

### 4.3 Modificação da diatomita

Foram utilizadas 5 g de diatomita calcinada (Sigma-Aldrich) suspensa em 250 mL de etanol e 5 mL de água ultrapura com agitação vigorosa a 35 °C por 15 minutos. Após esse tempo, foi adicionada (gota a gota) a esse sistema uma solução contendo: 25 mL de etanol (P.A.) (NEON), 5 mL de 3-Aminopropiltrietoxissilano (APTES, P.A.) (Sigma-Aldrich) e 250 mL de ácido acético glacial (P.A.) (Química Fina). Após gotejamento, a reação foi mantida sob agitação durante 12 h. Por fim, a solução foi centrifugada e o precipitado seco a 80°C por 48h [56].

O mesmo procedimento foi utilizado para a modificação com o reagente 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTS, P.A.) (Sigma-Aldrich).

### 4.4 Síntese de material ZnO:ME incorporado na diatomita

O material utilizado para incorporação na matriz de diatomita foram as nanoestruturas de ZnO obtido com passivante *Mercaptoetanol* (ZnO:ME).

#### 4.4.1 Método de adsorção à temperatura ambiente

Para incorporação de nanopartículas de ZnO:ME em diatomita utilizando método de adsorção foram utilizados 0,25 g de diatomita e 50 mL de suspensão de nanopartículas, obtidas como descrito no item 4.1. A mistura foi mantida sob agitação por 24 h. Por fim, a suspensão foi centrifugada à 4000 rpm por 5 min e o precipitado seco a 60 °C por 72h.

O procedimento experimental foi o mesmo tanto para a diatomita modificada quanto para as não-modificadas.

#### **4.4.2 Método de adsorção sob aquecimento**

Para incorporação de nanopartícula de ZnO:ME em diatomita utilizando método sob aquecimento foram utilizados 0,25 g de diatomita e 50 mL de suspensão de nanopartícula. Posteriormente, a dispersão das NPs misturadas a diatomita foi colocada em um tubo de Teflon de 100 mL. Em seguida, este tubo foi colocado dentro de um autoclave de inox para aquecimento sob condições hidrotermais a 100 °C por 1h30 sob agitação constante. Em seguida, a mistura foi resfriada, centrifugada, lavada com água destilada e o precipitado resultante foi seco em estufa a 60°C por 72 h.

#### **4.5 Teste fotocatalítico da solução aquosa de Azul de Metileno**

Foi testada a atividade fotocatalítica do material Diatomita/ZnO:ME, sintetizado pelo método de adsorção à temperatura ambiente e pelo método de adsorção sob aquecimento, utilizando uma solução aquosa de Azul de Metileno (AM) 20 mg/L como agente de degradação. Os testes para cada material foram realizados individualmente, utilizando-se 0,05 g do material fotocatalisador e 20 mL da solução de AM. Inicialmente, a suspensão foi mantida sob agitação no escuro durante 20 min, com o objetivo de atingir o equilíbrio de adsorção-desorção entre a superfície do catalisador e o corante. Em seguida, o sistema foi exposto à radiação solar a fim de iniciar-se o processo de degradação fotocatalítica. O processo durou 4 h, no qual a cada 10 min foram recolhidas alíquotas de 1000 µL nas 2 h iniciais e após 4h foi retirada alíquota final (referente à 240 min de fotocatalise). Para se obter a concentração de AM ao longo do processo foram realizadas medidas do espectro de adsorção UV-Visível em um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 45.

Também foram realizados experimentos de controle para cada material e em duplicata: (1) degradação do corante na ausência do fotocatalisador (fotólise) e (2) adsorção do corante na superfície do fotocatalisador na ausência de radiação solar (adsorção). As condições utilizadas durante estes testes foram as mesmas utilizadas na fotocatalise, ou seja, utilizou-se o mesmo tempo

de reação, velocidade de agitação, irradiação de luz e mesmo horário de execução.

#### **4.6 Teste fotocatalítico da solução aquosa de Rodamina 6G**

A atividade fotocatalítica dos nanocristais de ZnO com passivante Dietilenoglicol (ZnO:DEG) foi testada utilizando uma solução aquosa de Rodamina 6G (R6G) (Sigma/Merck) à  $48 \text{ mg.L}^{-1}$  como agente de degradação. Para o teste, foi utilizado 0,05 g do material fotocatalisador (ZnO:DEG) e 20 mL da solução de R6G. Inicialmente, a suspensão foi mantida sob agitação no escuro durante 20min, com o objetivo de atingir o equilíbrio de adsorção-desorção entre a superfície do catalisador e o corante. Em seguida, o sistema foi exposto à radiação solar a fim de iniciar-se o processo de degradação fotocatalítica. O processo durou 3 h e 20 min, no qual a cada 10 min foram recolhidas alíquotas de 1000  $\mu\text{L}$  nas 2 h e 20 min iniciais e após 3h 20min foi retirada alíquota final (referente à 200 min de fotocatalise). Para se obter a concentração de R6G ao longo do processo foram realizadas medidas do espectro de adsorção UV-Visível em um espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 45.

Também foram realizados dois experimentos de controle com o mesmo material e em duplicata: (1) degradação do corante na ausência do fotocatalisador (fotólise) e (2) adsorção do corante na superfície do fotocatalisador na ausência de radiação solar (adsorção). As condições utilizadas durante estes testes foram as mesmas utilizadas na fotocatalise, ou seja, utilizou-se o mesmo tempo de reação, velocidade de agitação e irradiação de luz.

#### **4.7 Técnicas de caracterização**

##### **4.7.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

Utilizou-se um espectrômetro da Shimadzu, modelo IRPrestige-21. Foi usado o método da pastilha de KBr, com 16 acumulações, resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  com varredura no intervalo de 400 a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.7.2 Espectrofotometria de Absorção na Região do UV-Visível**

Para as medidas de absorbância das amostras em suspensão aquosa foi utilizado um espectrofotômetro duplo feixe da Perkin Elmer (lambda 45). Os espectros de absorbância foram medidos no intervalo de comprimento de onda de 400 – 800 nm. Para as medidas das amostras no estado sólido foi utilizado um espectrofotômetro OceanOptics HR2000 equipado com uma fibra óptica e uma esfera integradora em modo de reflectância difusa. As medidas foram realizadas na região de 200-1100 nm (UV-Vis-NIR) à temperatura ambiente.

#### **4.7.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As imagens de MET foram adquiridas utilizando um JEOL 1400plus operado em voltagem de 120kV. As amostras para transmissão foram preparadas pelo gotejamento de uma suspensão aquosa das amostras em uma tela de cobre recoberta por: um polímero condutor (formvar) e uma camada de carbono.

#### **4.7.4 Difração de Raio X (DRX)**

Os difratogramas de raio X das amostras foram obtidos em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, operado com radiação de  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$ ) e filtro de níquel, com voltagem de 40 kV, método de varredura contínua, varrendo-se  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  a uma velocidade de  $2^\circ/\text{min}$ .

#### 4.7.5 Fotoluminescência (PL)

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos usando um espectrofluorímetro Jasco modelo FP-8600 equipado com uma lâmpada 300 W de Xe e fendas de 3 mm. As amostras foram utilizadas no estado sólido e com comprimento de excitação de 300, 310 e 350 nm.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

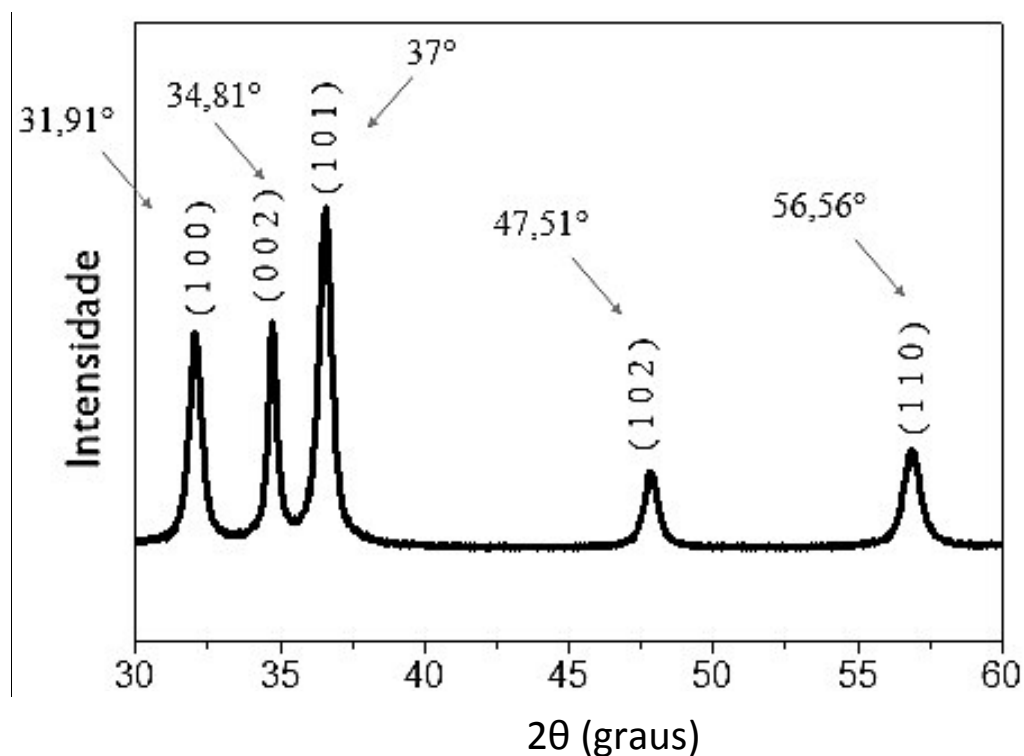
### 5.1 Síntese e caracterização de ZnO (passivante: Mercaptoetanol) e aplicação fotocatalítica com corante Azul de Metileno

#### 5.1.1 Caracterização do ZnO: ME

##### 5.1.1.1 Difração de Raio X (DRX)

O difratograma de raio X típico dos nanocristais de ZnO é apresentado na Figura 6.

**Figura 6** –Difratograma de Raios X do Óxido de Zinco com passivante Mercaptoetanol.

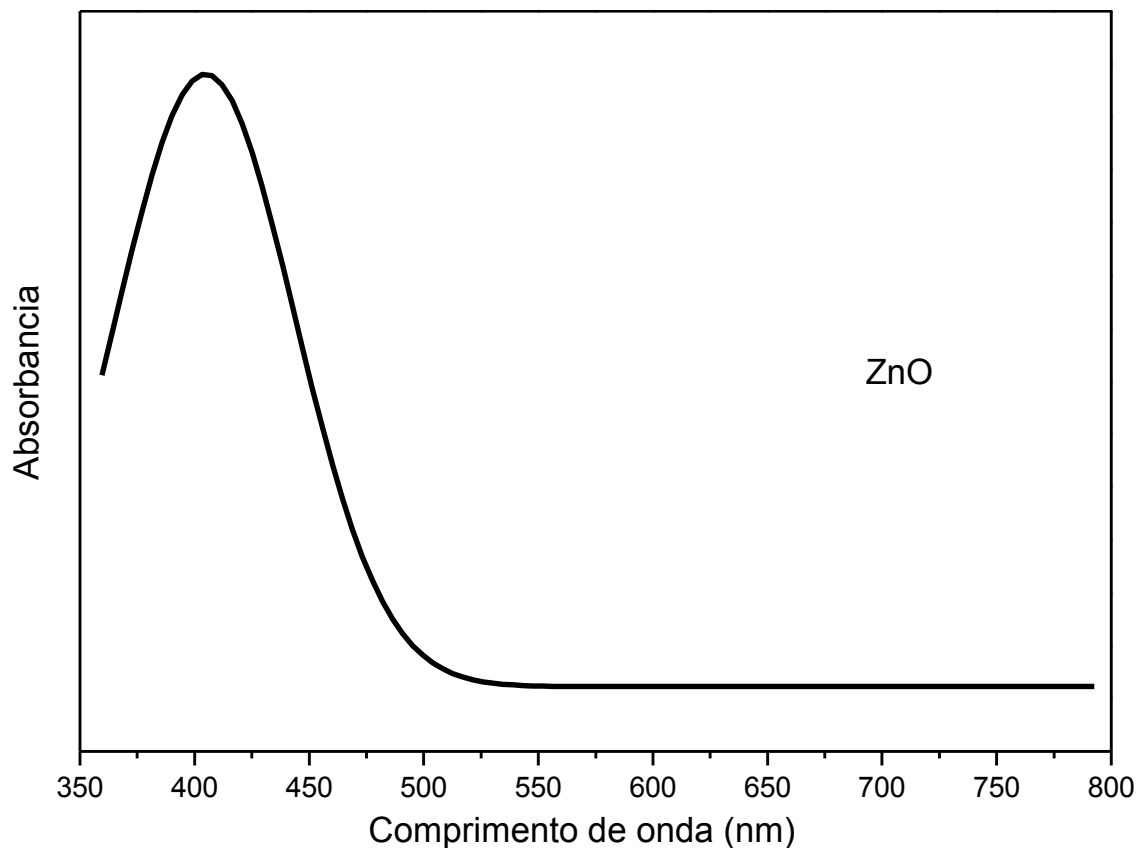


Como pode ser observado, a amostra possui picos claramente relacionados ao semicondutor nos planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2) e (1 1 0), relacionados ao ZnO do tipo Wurtzita (JCPDS, 36-1451). Tais planos estão relacionados aos picos em 31,91°, 34,81°, 37°, 47,51° e 56,56°, respectivamente, todos referentes a estrutura cristalográfica de ZnO [67, 68]. Trata-se de uma amostra com perfil cristalino dominante, sem picos de quaisquer interferentes, indicando a elevada pureza do produto sintetizado [69]. Portanto, é possível sugerir a formação de ZnO a partir do mercaptoetanol.

#### **5.1.1.2 Espectrofotometria de Absorção na Região do UV-Visível**

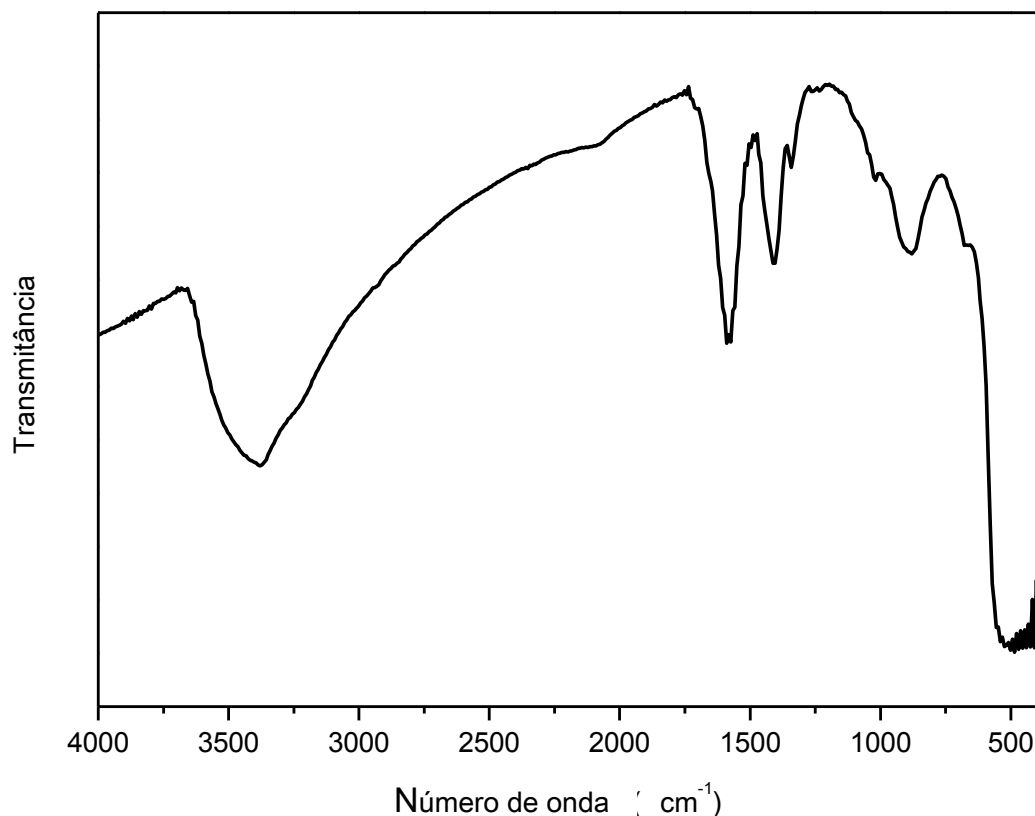
A Figura 7 mostra o espectro de absorção óptica na região do UV-Visível, a qual está relacionado ao tamanho dos nanocristais. O comportamento apresentado indica que o ZnO estudado tem absorção máxima bastante próxima a região do visível, em torno de 400 nm. Essa absorção está fora da região prevista para esse tipo de material, que normalmente ocorre em regiões de baixas absorções do ultravioleta [69, 70]. Esse comportamento pode estar relacionado a formação de estados de superfície de ZnS nas partículas de ZnO (causado pelo reagente tiouréia), fenômeno conhecido como heterojunções de nanopartículas, em que dois semicondutores são integrados em um híbrido de nanoescala, podendo criar estados interfaciais que induzem uma atividade de luz no visível ou próximo dele. Esse desempenho possui várias vantagens e já vem sendo alvo de estudo na literatura, pois abrange a possibilidade de atividades de luz visível, o que amplia suas aplicações, inclusive fotocatalítica [71, 102].

**Figura 7** –Espectro de absorção na região do UV-Visível do ZnO (em mercaptoetanol)



#### 5.1.1.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

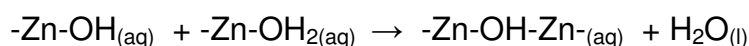
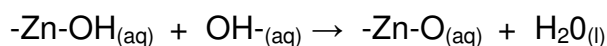
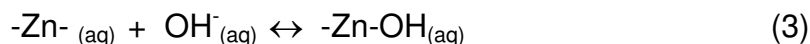
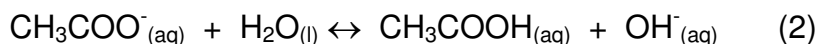
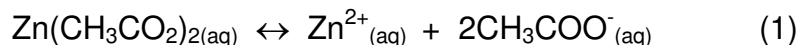
O espectro de absorção na região do infravermelho referente ao ZnO é mostrado na Figura 8. A banda de absorção próximo à  $3400\text{ cm}^{-1}$  representa o modo vibracional de grupos hidroxila (OH) terminais ligadas às extremidades dos átomos de Zn. As bandas em torno de  $1500\text{ cm}^{-1}$  são típicas de estiramentos simétricos e assimétricos de grupos acetato ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ) em hidroacetatos de zinco, indicando a formação do ZnO partindo do acetato de zinco ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}$ ). A região do espectro com absorção em torno de  $900\text{ cm}^{-1}$  corresponde a vibração de flexão do tipo Zn-O [72].

**Figura 8** –Espectro de absorção na região do Infravermelho do ZnO.

#### 5.1.1.4 Mecanismo de formação do ZnO

A Ilustração a seguir mostra um conjunto de equações que sugere o mecanismo de obtenção de ZnO pelo método de sol-gel. Na primeira etapa ocorre a dissolução da molécula de acetato de zinco. Em seguida, o íon  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  interage com a água formando um grupo estável e um íon hidroxila. A hidroxila interage com o íon de  $\text{Zn}^{2+}$  desprendido inicialmente de forma a gerar ZnO e água. Entretanto, a formação de ZnO conduz ao desenvolvimento de subprodutos ( $\text{Zn-OH-Zn}$ ) (ver ilustração 1) devido à forças eletrostáticas de atrações entre os íons formados [73].

### Ilustração 1-Formação de ZnO em água a partir de Acetato de Zinco.



## 5.1.2 Caracterização do ZnO incorporado em Diatomita

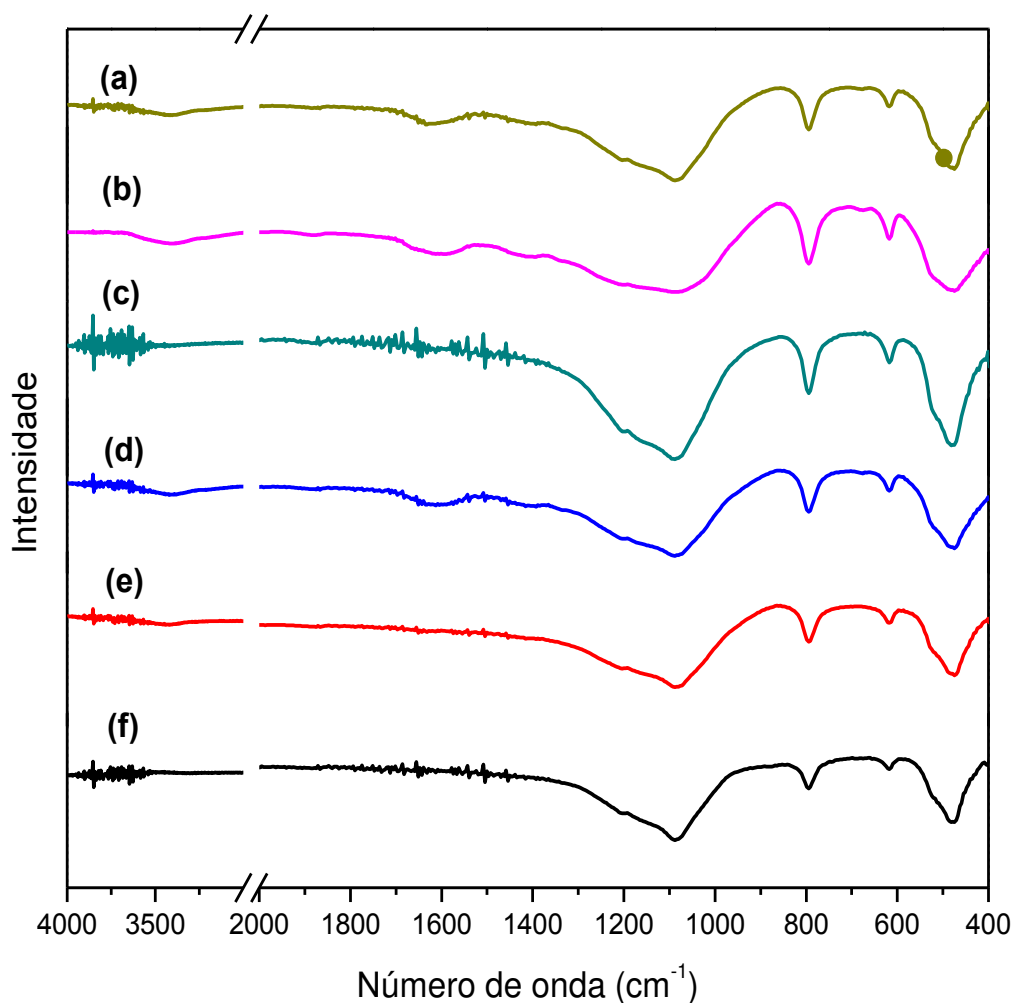
### 5.1.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para caracterizar os grupos presentes na diatomita e nas amostras que contêm a diatomita na presença dos modificadores e do NC. Para a diatomita, as bandas referentes aos estiramentos assimétricos e estiramentos simétricos dos grupos Si-O podem ser vistas em todos os espectros em  $1082 \text{ cm}^{-1}$  e  $790 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A banda em  $472 \text{ cm}^{-1}$  também é uma vibração relativa a diatomita, devido à flexão do grupo Si-O-Si [74, 75].

As bandas pertinentes aos modificadores, como em torno de  $3000$  e  $2850 \text{ cm}^{-1}$ , provenientes de vibrações de carbono alifático,  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , não foram possíveis serem observadas, assim como não são identificadas modificações acentuadas entre os espectros (a), (b), (c), (d), (e) e (f) da Figura 9, indicando que os grupos do 3-aminopropiltrióxissilano e do 3-mercaptopropiltrimetóxissilano não foram incorporados à diatomita. Isso pode ser justificado devido o material de diatomita *in natura* utilizado, a qual é previamente calcinada pelo fornecedor, diminuindo os grupos Si-OH e, portanto

diminuindo as interações com os grupos modificadores. Isso pode ser comprovado pela fraca intensidade das bandas na região de Si-OH ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) [76].

**Figura 9**—Espectros de infravermelho das amostras de: (a) DE/ZnO, (b) DE/MPTS/ZnO, (c) DE/MPTS, (d) DE/APTES/ZnO, (e) DE/APTES e (f) DE *in natura*, todas as respectivas amostras obtidas pelo método de adsorção à temperatura ambiente.

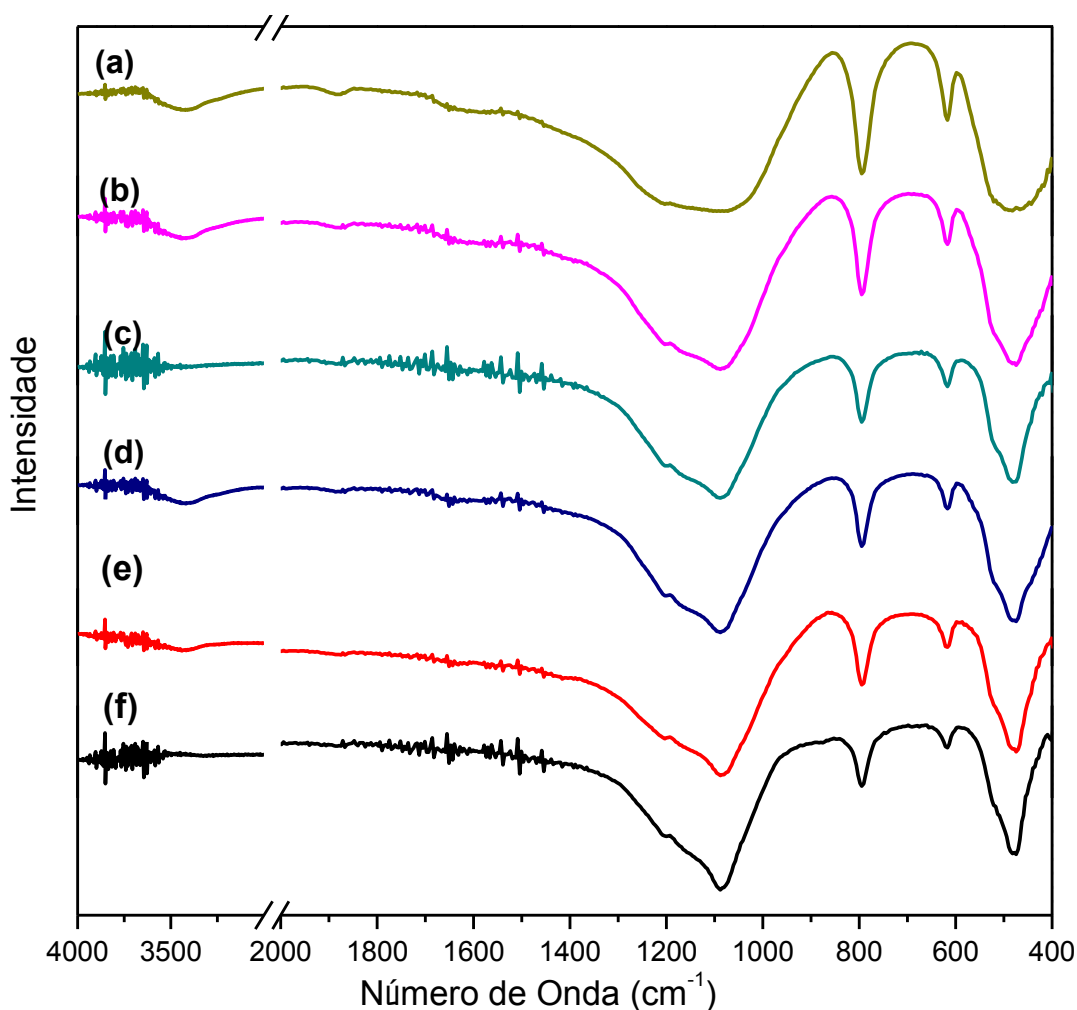


É possível verificar um indicativo de nanocristal com a banda em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , onde nos espectros (c), (e) e (f). Tal banda está ausente nestes espectros, pois não há a presença de ZnO, enquanto nos espectros (a), (b) e (d) essa banda surge com uma intensidade considerável. Essa ampla absorção

é atribuída à existência de grupos hidroxilas sobre a superfície do ZnO nessas amostras [47]. A banda em torno de  $1600\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de flexão de H-O-H, atribuído à uma pequena quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  nos nanocristais de ZnO, outro indício da presença do nanocristal na estrutura [77].

Na figura 10, pode-se observar os espectros de FTIR das amostras referentes ao método de adsorção sob aquecimento. Tais espectros apresentam comportamento similar aos da figura 9, incluindo todas as bandas provenientes da diatomita e do NC.

**Figura 10**—Espectro de infravermelho das amostras de: (a) DE/ZnO, (b) DE/MPTS/ZnO, (c) DE/MPTS, (d) DE/APTES/ZnO, (e) DE/APTES e (f) DE *in natura*, todas as respectivas amostras obtidas pelo método de adsorção sob aquecimento.

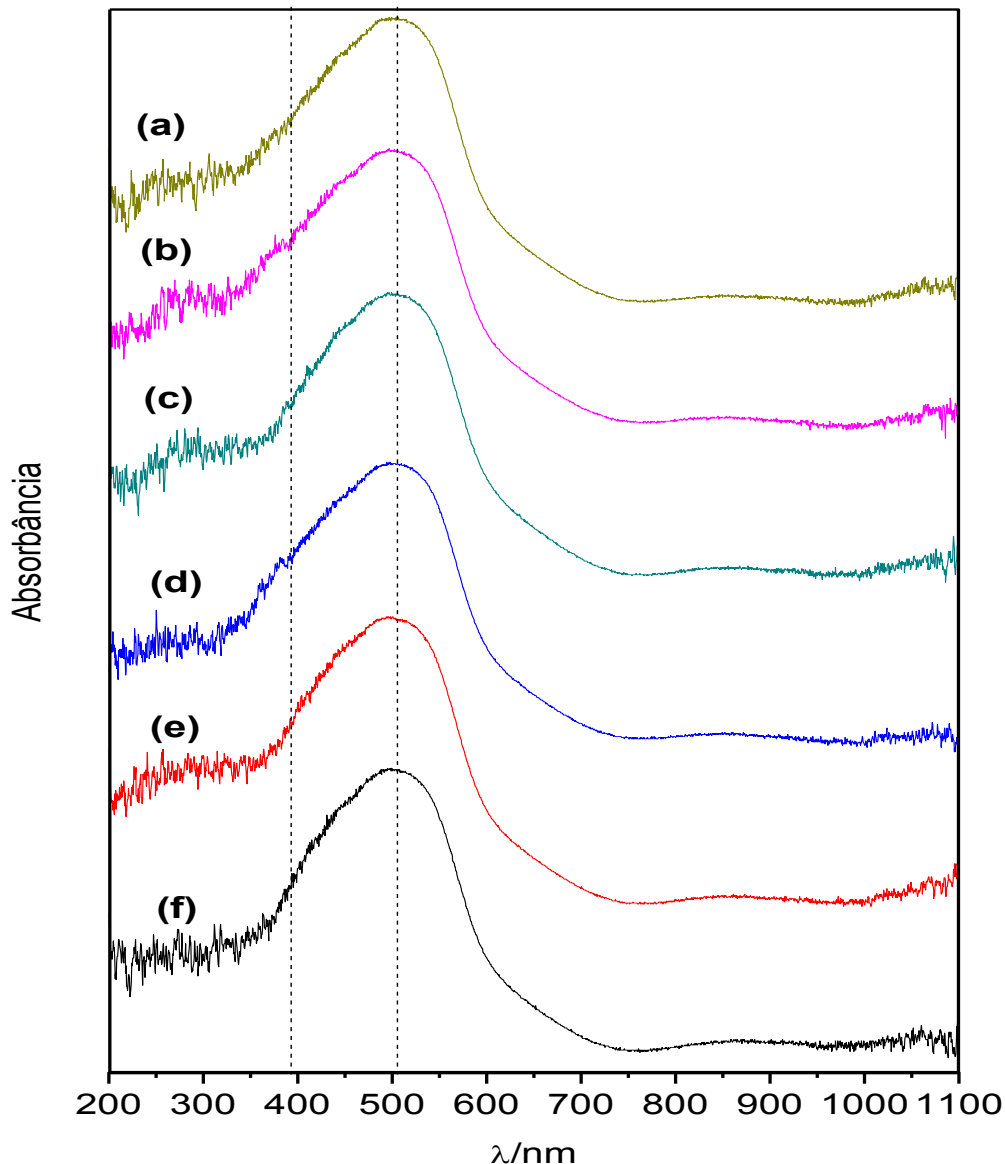


Também não foi possível verificar bandas referentes aos modificadores, mostrando que esse método não influenciou para melhor funcionalização da diatomita com o 3-aminopropiltrióxissilano e o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, sugerindo que os grupos silanos não estão presentes nos materiais.

#### **5.1.2.2 Espectrofotometria de Adsorção na Região do UV-Visível**

A figura 11 apresenta os espectros de absorção na região do UV-Visível das amostras preparadas pelo método de adsorção à temperatura ambiente. Em todos os espectros é possível identificar a presença da banda em torno de 500 nm, relativo à banda de absorção da diatomita, cujo representante usado aqui apresenta coloração avermelhada [78]. Entretanto, nenhuma banda adicional pôde ser identificada, seja referente a algum dos modificadores como também ao nanocristal de ZnO. Isso corrobora com os dados do FTIR que não indicam interação dos modificadores com a matriz porosa.

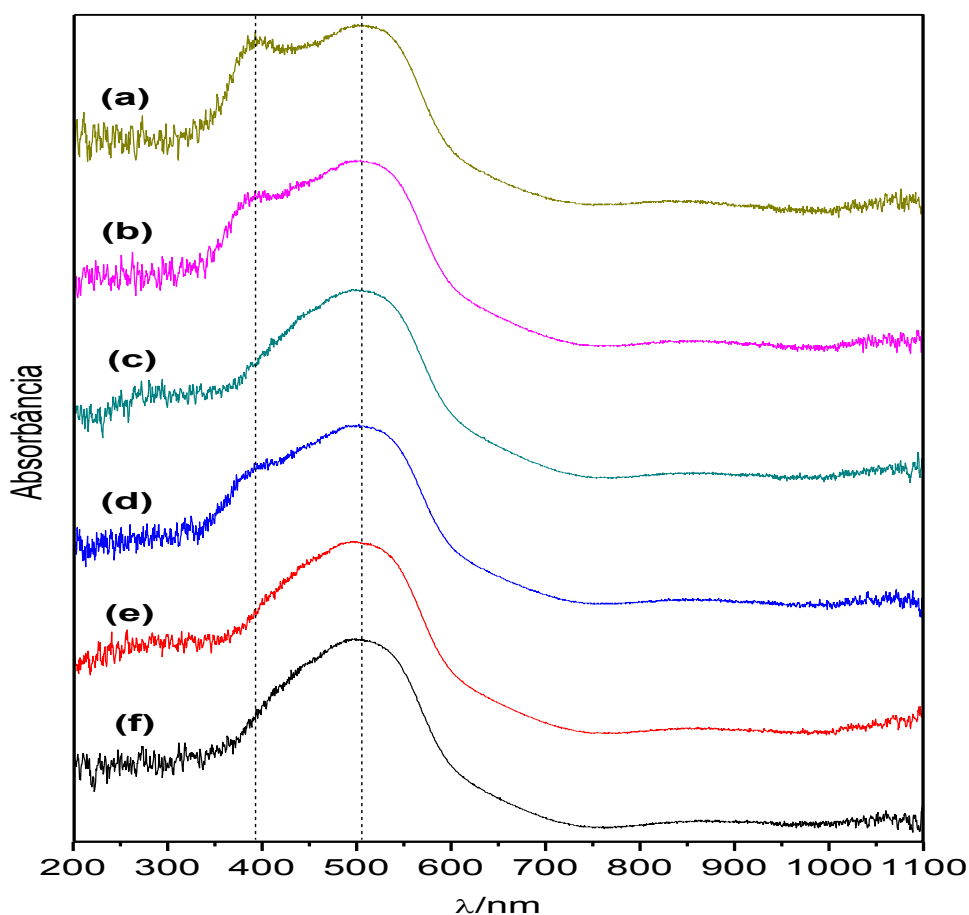
**Figura 11**—Espectros de absorção na região do UV-Vis-NIR das amostras de: (a) DE/ZnO, (b) DE/MPTS/ZnO, (c) DE/MPTS, (d) DE/APTES/ZnO, (e) DE/APTES e (f) DE *in natura*, obtidas pelo método de adsorção à temperatura ambiente.



A Figura 12 apresenta os espectros de absorção na região do UV-Visível das amostras preparadas pelo método de adsorção sob aquecimento. Como nos espectros da Figura 11, é possível identificar a banda da diatomita em todos os espectros. Entretanto, neste caso também é possível observar nitidamente a banda de absorção referente ao semicondutor de ZnO em torno de 380 nm [79]. Tal banda está presente nos espectros (a), (b) e (d), os quais

são relativos às amostras preparadas com o NC. Pode-se observar ainda que no espectro (a) a intensidade da banda do semiconductor é maior que as demais, o que sugere uma maior concentração do ZnO nessa amostra. Isso pode ter sido ocasionado pela ausência total de modificador, já que tal amostra foi preparada com a diatomita *in natura*. Este fato pode sugerir a existência do modificador no material em mínimas concentrações, insuficientes para causar fortes mudanças no material [78]. Desta forma, com a espectrofotometria no UV-Vis foi possível comprovar a distinção entres os métodos utilizados, sendo o método de adsorção sob aquecimento mais eficiente para a incorporação do nanocristal na matriz porosa.

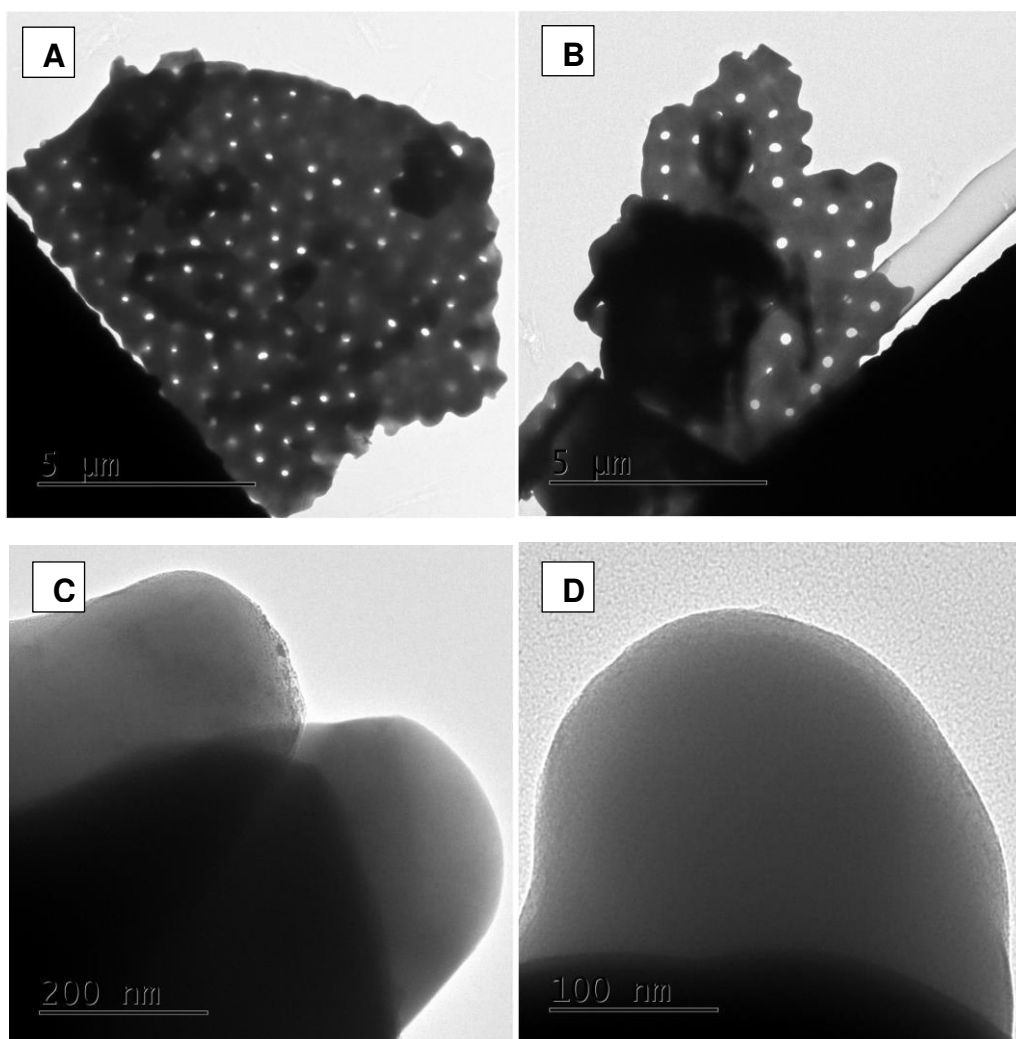
**Figura 12**–Espectro de absorção na região do UV-Vis-NIR das amostras de: (a) DE/ZnO, (b) DE/MPTS/ZnO, (c) DE/MPTS, (d) DE/APTES/ZnO, (e) DE/APTES e (f) DE *in natura*, todas as respectivas amostras obtidas pelo método de adsorção sob aquecimento.



### 5.1.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

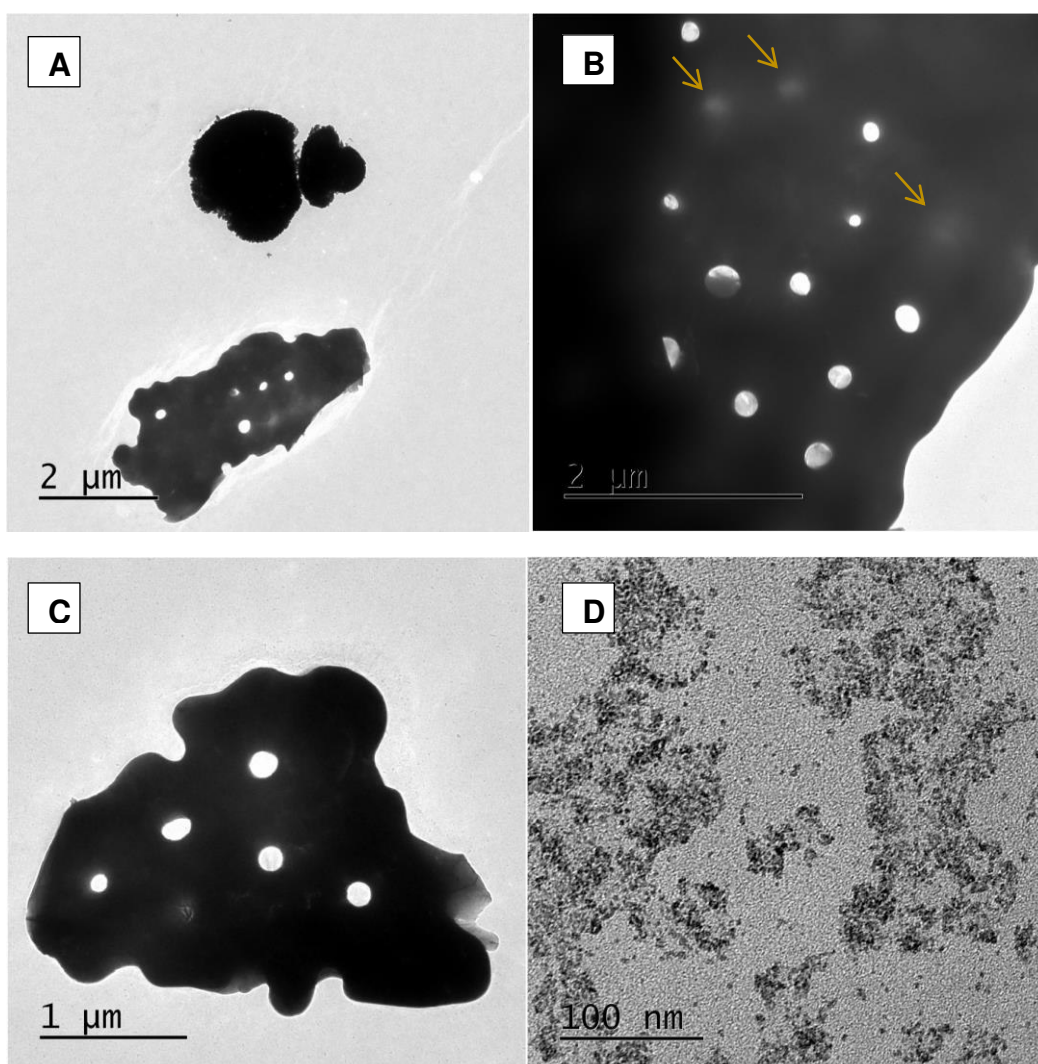
A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi utilizada para caracterizar as propriedades morfológicas das amostras. A Figura 13 mostra as imagens de MET da Diatomita *in natura*. O perfil observado é caracterizado pela presença de placas de sílica empilhadas com poros uniformes, os quais aumentam ou diminuem de diâmetro a partir do exterior para o interior (figura 13A e 13B) [78]. Nas figuras 13C e 13D, é possível verificar que o material possui bordas em formatos irregulares, entretanto com superfícies plana.

**Figura 13** - Imagens de MET das amostras da diatomita pura.



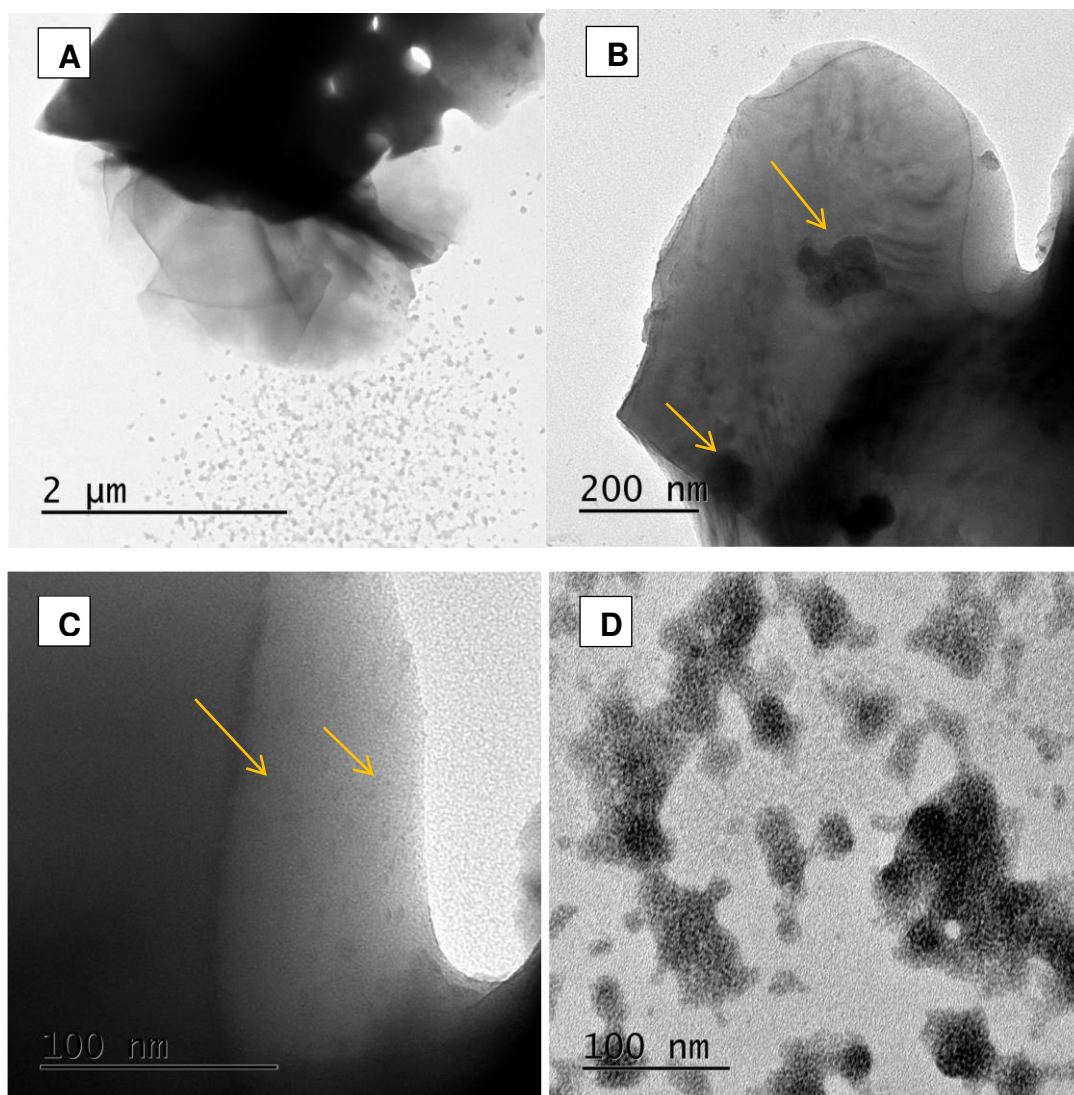
A figura 14 apresenta a diatomita *in natura* com ZnO obtida pelo método de adsorção à temperatura ambiente. Nesta figura, é possível verificar a presença de ZnO, inclusive, fora da superfície da diatomita (Figura 14A). Na Figura 14B e 14C, verifica-se a presença de algum tipo material na diatomita, de forma a obstruir alguns de seus poros (como indicado pelas setas), sugerindo uma pequena quantidade de NC nos poros da diatomita. Mas, a presença de uma quantidade significativa de ZnO é verificada na Figura 14D, entretanto, tais nanopartículas apresentam-se fora da superfície da diatomita.

**Figura 14** - Imagens de MET da amostra DE/ZnO preparada pelo método de adsorção à temperatura ambiente.



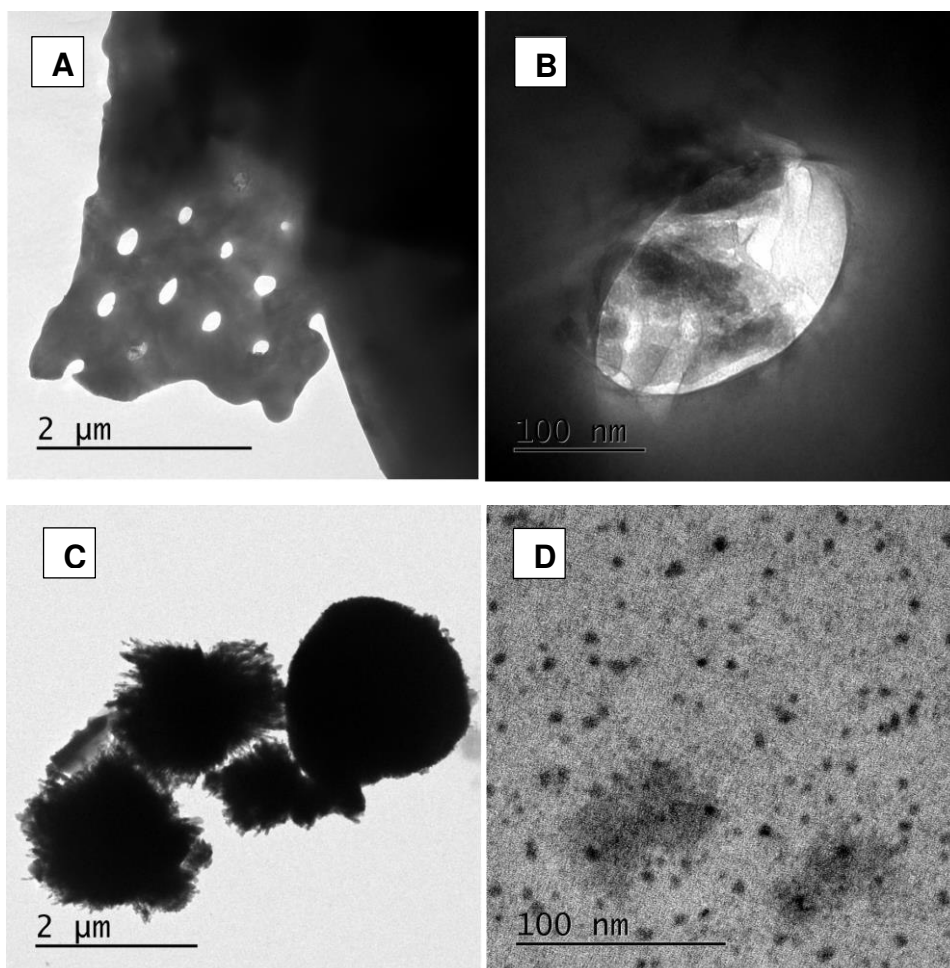
A Figura 15 apresenta a diatomita *in natura* com ZnO obtida pelo método de adsorção sob aquecimento. Em 15A verifica-se a presença de nanocristais em formação junto à diatomita e em 15B alguns de tamanhos maiores também são vistos na superfície do material. Na Figura 15C, uma quantidade maior de ZnO pode ser vista na superfície da diatomita, onde sua superfície antes lisa ganha aspecto rugoso devido à agregação dos NCs. Entretanto, também é vista a agregação de NC fora da superfície da DE (Figura 15D).

**Figura 15** - Imagens de MET da amostra da DE/ZnO preparada pelo método de adsorção sob aquecimento.

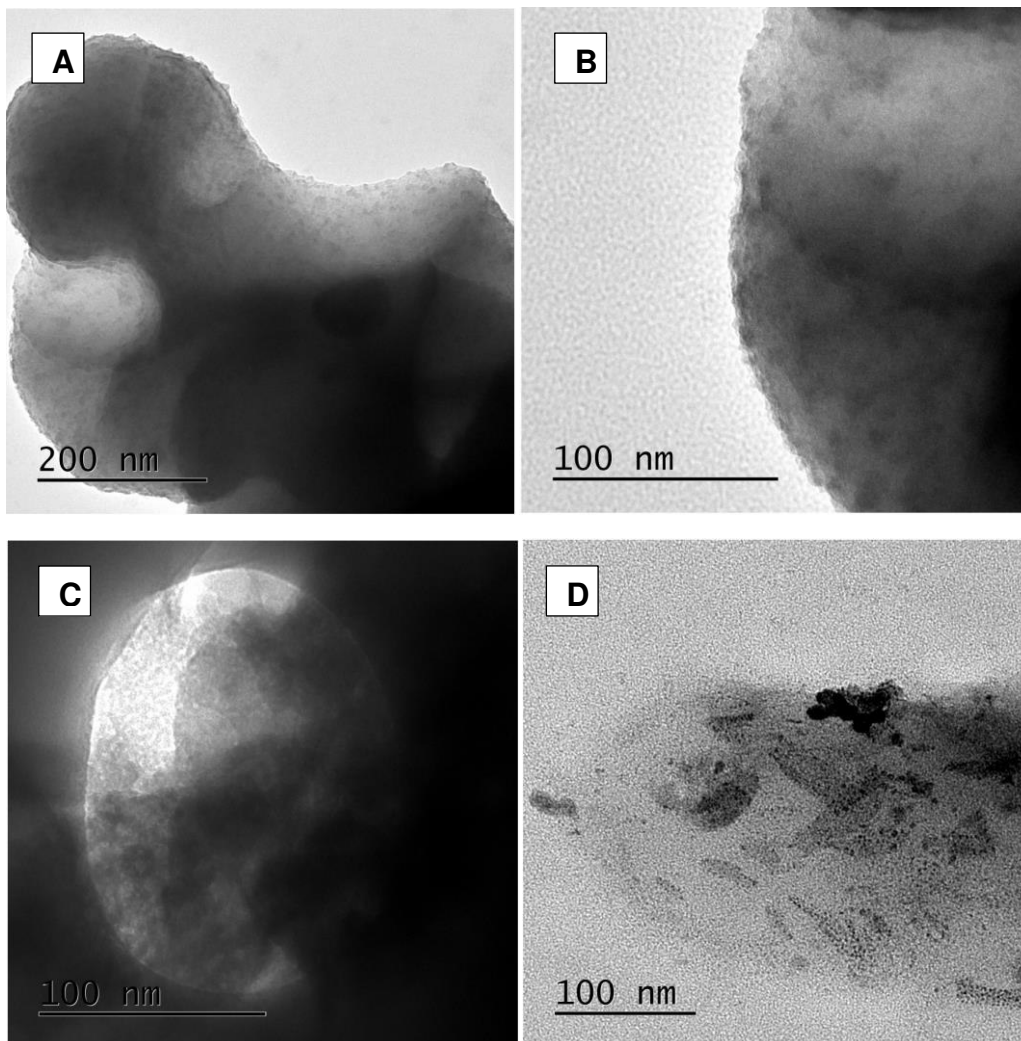


A Figura 16 apresenta a diatomita/APTES com ZnO obtida pelo método de adsorção à temperatura ambiente. Nesta, há poucos indícios de incorporação do NC na superfície da DE, apenas em 16A e 16B, onde alguns materiais se agregam nos poros da diatomita. Em, 16C e 16D pode-se constatar claramente a presença dos semicondutores fora da superfície. O contrário ocorre na amostra preparada por diatomita/APTES com ZnO obtida com o método de adsorção sob aquecimento (Figura 17). As amostras apresentam em 17A e 17B uma superfície rugosa e completamente preenchida de nanocristais de tamanhos pequenos. Em 17C é mostrado um poro da diatomita parcialmente preenchido e em 17D outro fragmento da DE é identificado recoberto por NC de tamanhos irregulares.

**Figura 16** - Imagens de MET da amostra da DE/APTES/ZnO preparada pelo método de adsorção à temperatura ambiente.



**Figura 17** - Imagens de MET da amostra da DE/APTES/ZnO preparada pelo método de adsorção sob aquecimento.

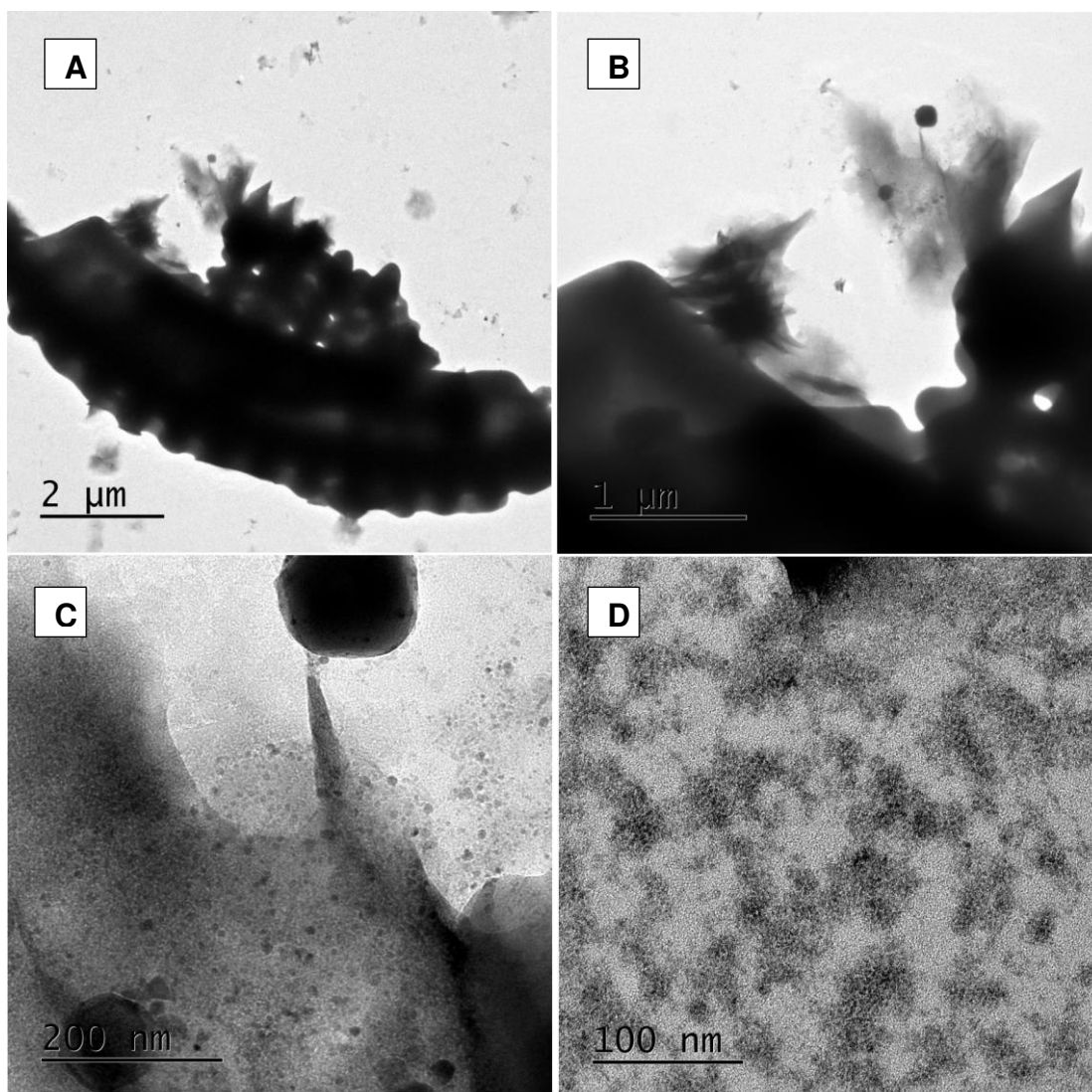


A Figura 18, relacionada à amostra de diatomita/MPTS com ZnO preparada com o método de adsorção à temperatura ambiente, apresentou uma significativa quantidade de ZnO em sua superfície, quando comparado com as demais amostras preparadas por este método. Em 18A e 18B nota-se a formação de fragmentos da DE com poros obstruídos e em 18C e 18D alguns nanocristais de tamanhos menores são vistos próximos aos fragmentos.

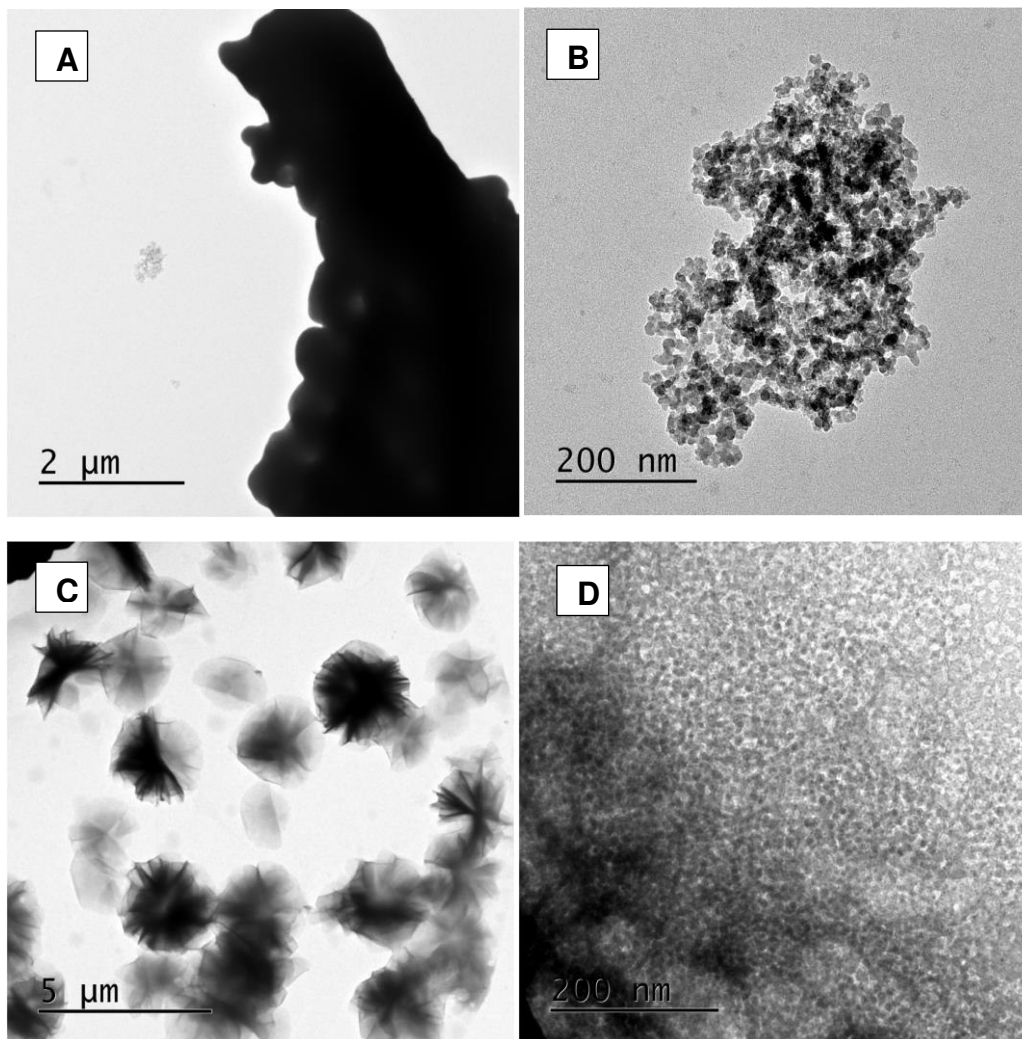
Na Figura 19, a mesma amostra (Diatomita/MPTS com ZnO) é mostrada, entretanto, preparada com o método de adsorção sob aquecimento. Em 19A, um fragmento da DE é apresentado completamente recoberto por NC,

entretanto, também pode ser visto, que uma considerável quantidade de ZnO é depositada fora da superfície, inclusive, de forma aglomerada (ver imagem 19B e 19D).

**Figura 18** - Imagens de MET da amostra da DE/MPTS/ZnO preparada pelo método de adsorção à temperatura ambiente.



**Figura 19** - Imagens de MET da amostra da DE/MPTS/ZnO preparada pelo método de adsorção sob aquecimento.

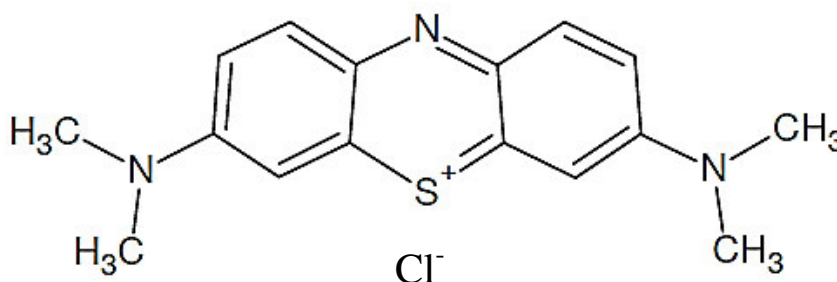


Diante de tais evidências, entende-se que o método mais eficiente para agregação de nanocristais de ZnO na superfície porosa da diatomita é por adsorção sob aquecimento, sendo o material composto por Diatomita/APTES com ZnO que apresentou maior quantidade de nanocristais na superfície da diatomita. Entre o conjunto de amostras preparadas pelo método de adsorção à temperatura ambiente, a amostra que se mostrou mais adequada foi a composta por Diatomita/MPTS com ZnO, entretanto, ainda assim é insignificante quando comparado ao outro método.

### 5.1.3 Aplicação em descolorização fotocatalítica do corante Azul de Metileno

Como já destacado, muitos estudos mostram a capacidade de atuação de uma série de semicondutores no campo da fotocatalise. Tais atuações se estendem desde poluentes orgânicos, como pesticidas à degradação de medicamentos [80]. Dentre o conjunto de compostos de natureza orgânica estão os corantes [81], dos quais existe o Azul de Metileno (Figura 20), que possui ampla aplicação na indústria têxtil. Entretanto, é um agressor à saúde humana e seus efeitos incluem características de carcinogenicidade e mutagenicidade [82]. Nanocristais de ZnO já vêm sendo relatados na literatura como bons agentes em fotocatalises [20]. Além disto, a agregação à uma matriz propicia adsorção, neste caso, à diatomita, sendo essencial em fotocatalise heterogênea, tornando o material sintetizado ainda mais adequado para a aplicação. Foram realizados testes fotocatalíticos com os materiais que apresentaram melhores características: (1) nanocristais de ZnO incorporados na diatomita *in natura* pelo método de adsorção à temperatura ambiente e (2) nanocristais de ZnO incorporados na diatomita *in natura* pelo método de adsorção sob aquecimento, visto que os modificadores não influenciaram significativamente na estrutura do material. Ambos os experimentos realizados sob irradiação solar durante um intervalo de tempo de 240 min. A partir dos produtos obtidos foram feitos estudos de absorção no UV-Vis, analisando-se a banda referente ao corante em questão, em 664 nm, além de estudos de adsorção, eficiência e estudos cinéticos do sistema ZnO/DE.

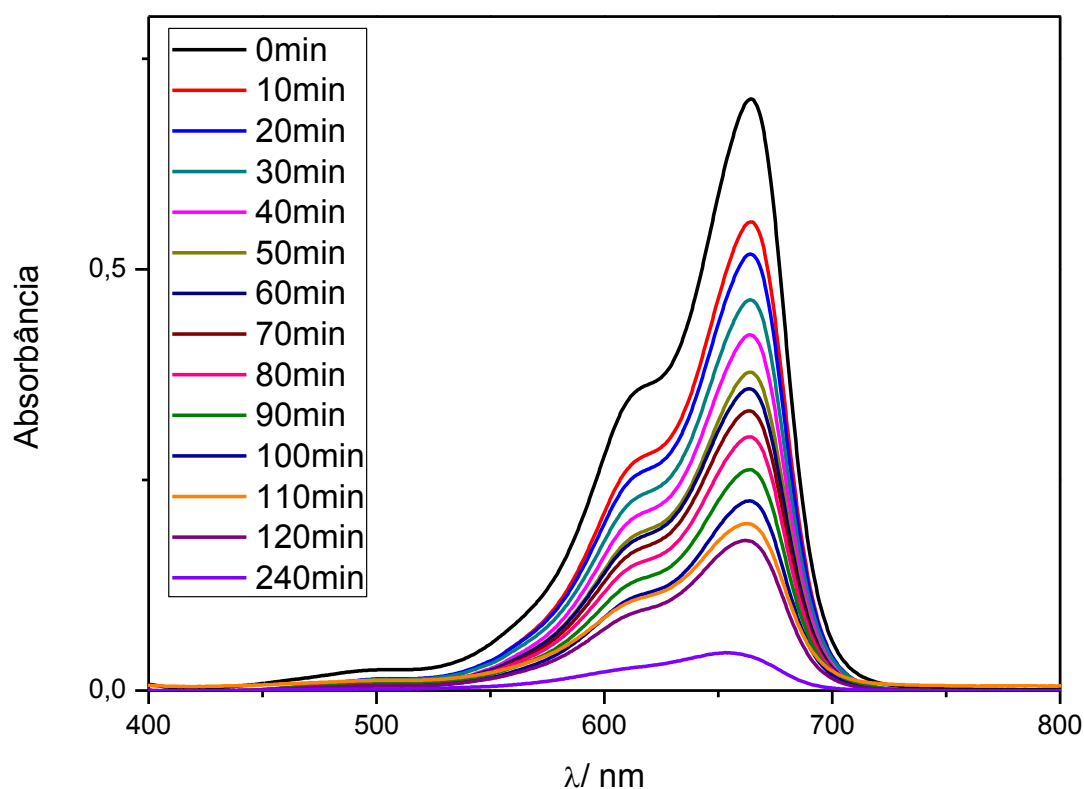
**Figura 20**– Representação da estrutura molecular do Azul de Metileno.



### 5.1.3.1 Estudo fotocatalítico do material: Diatomita/ZnO via método de adsorção à temperatura ambiente

A Figura 21 mostra a mudança do espectro de absorção do Azul de Metileno na presença do fotocatalisador de ZnO suportado em diatomita obtido pelo método de adsorção à temperatura ambiente. A solução de azul de metileno apresenta uma banda de absorção intensa em 664 nm, a qual foi monitorada para que pudessem ser observadas as possíveis mudanças nos espectros.

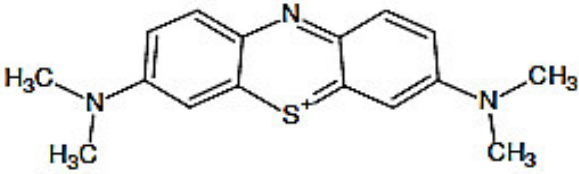
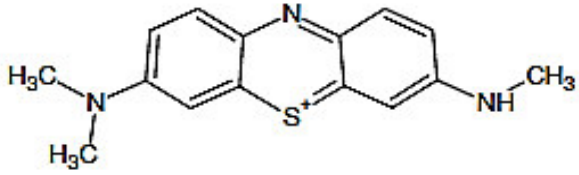
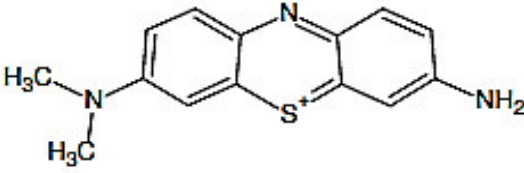
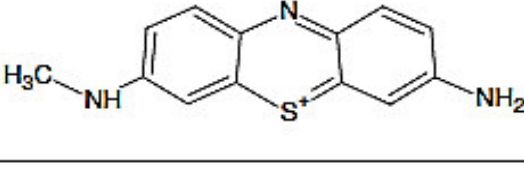
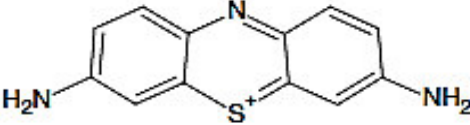
**Figura 21**–Espectro da fotocatalise do corante AM em presença do material de DE/ZnO sob irradiação solar a diferentes intervalos de tempo.



Desta forma, verificou-se o decaimento progressivo da intensidade dessa banda em questão ao longo do tempo de irradiação, mostrando que o

material sintetizado é capaz de descolorir soluções aquosas do corante. Nos espectros, é observado um decaimento acentuado da banda no tempo de 240 min, o que mostra que quanto maior o tempo de exposição maior será a degradação do corante. Outra evidência da eficiência do fotocatalisador é o progressivo deslocamento desta banda para comprimentos de ondas menores, sendo esse fenômeno relacionado à formação de produtos derivados do corante durante o processo de fotodegradação (Tabela 3) [83].

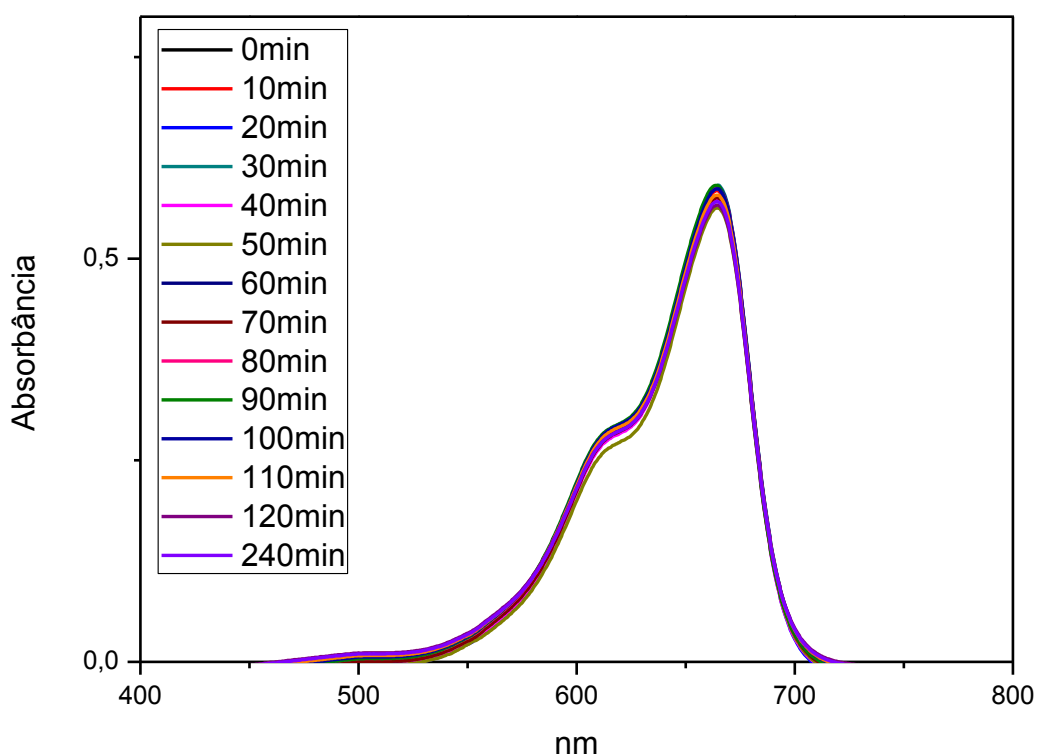
**Tabela 3** -Derivados demetilados de azul de metileno formados a partir da fotodegradação do corante.

Nome	Estrutura	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)
Azul de Metileno (AM)		664
Azure B (AB)		638
Azure A (AA)		628
Azure C (AC)		618
Tionina (Th)		601

Para obter a comprovação da eficácia do fotocatalisador, o teste foi realizado de forma análoga à descrita anteriormente, entretanto, as amostras foram mantidas no escuro, sob agitação constante. Trata de um teste de adsorção, realizado para descartar a possibilidade de que o processo não está relacionado meramente a um processo de adsorção do corante na fase sólida.

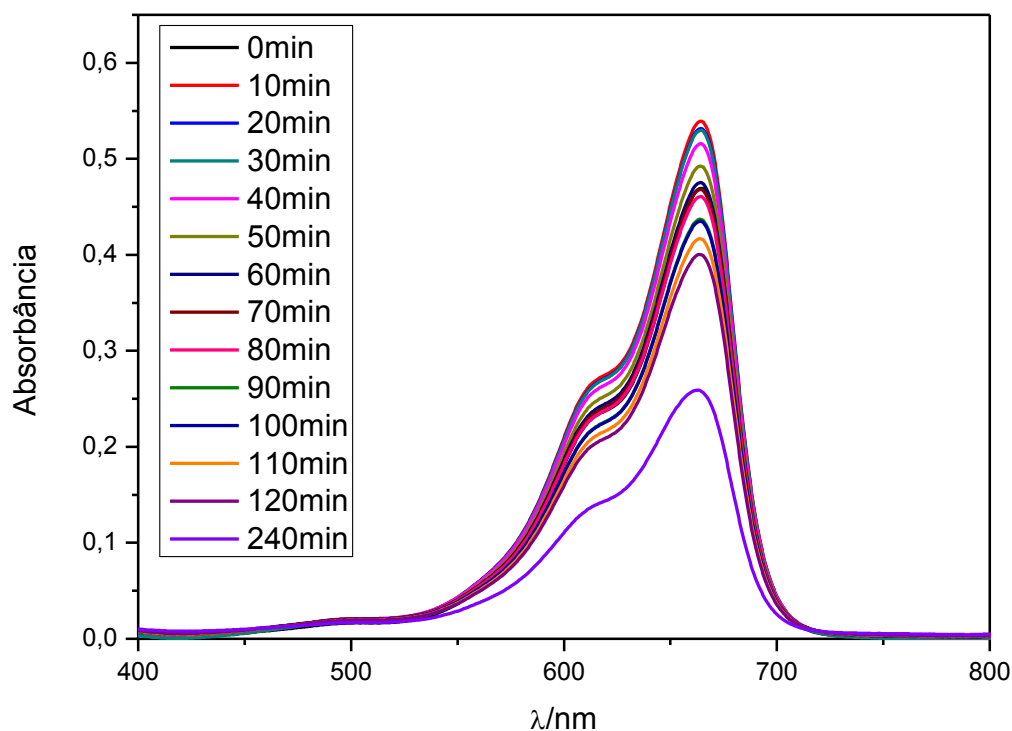
Os resultados estão expostos na Figura 22, onde se verifica claramente que não houve decaimento significativo nem deslocamento da banda em 664 em nenhum tempo exposto, reforçando a eficiência do fotocatalisador e que é a presença de luz solar é indispensável.

**Figura 22**– Espectros de adsorção do corante AM em presença do material de DE/ZnO na ausência de irradiação solar a diferentes intervalos de tempo.



Por fim, também foi realizado um teste final, seguindo os mesmos critérios de tempo de exposição solar para confirmar uma possível fotólise do corante. Desta forma, o corante em solução foi deixado sob a irradiação solar no mesmo intervalo de tempo que os testes anteriores para verificar o decaimento de absorção do mesmo na ausência do fotocatalisador. Os resultados estão expostos na Figura 23, podendo ser observado que ocorre um leve decaimento na intensidade da banda em 664 nm, mas em uma proporção bem menor que quando na presença do fotocatalisador.

**Figura 23**– Espectros do corante AM em ausência do material de DE/ZnO e na presença de irradiação solar a diferentes intervalos de tempo (fotólise).



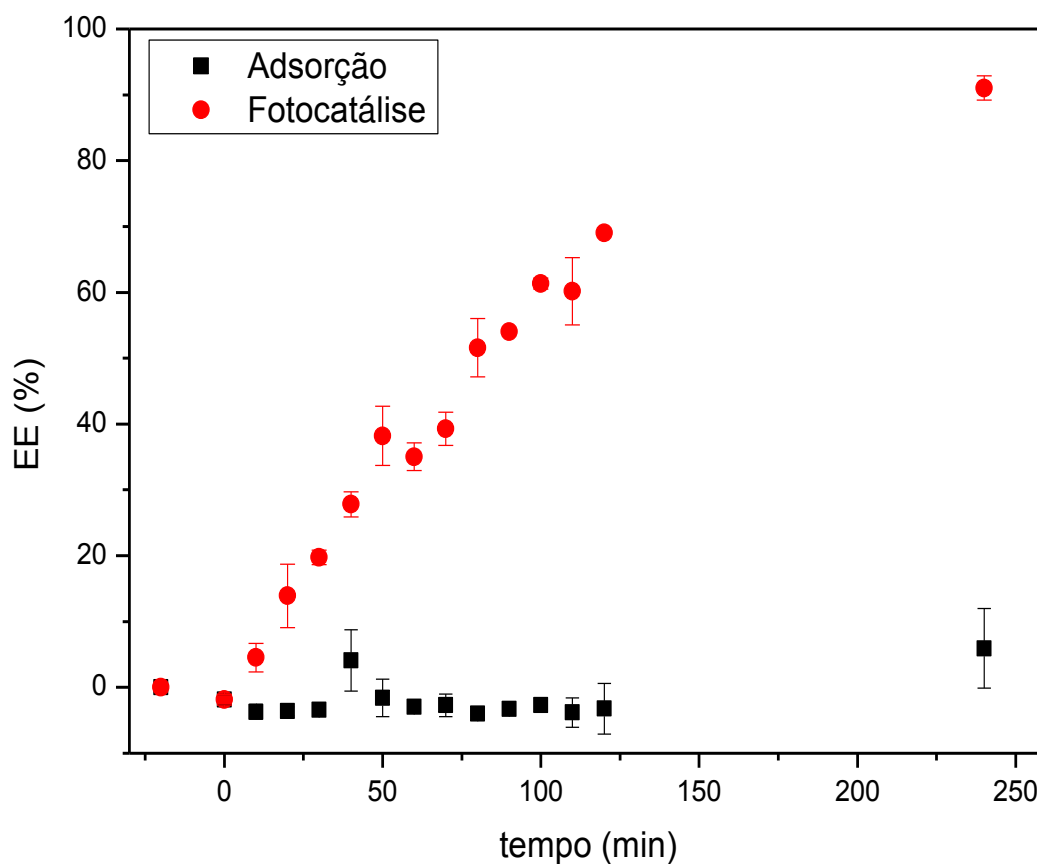
### 5.1.3.1.1 Descolorização do Corante

A taxa de descolorização (Figura 24) foi estudada considerando-se as mudanças nas intensidades das bandas. A eficiência da descolorização foi calculada com a seguinte equação [92]:

$$Eficiência (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial do corante e  $C$  é a concentração do corante depois da fotocatalise.

**Figura 24**—Variação da eficiência da descolorização do AM em função do tempo nos ensaios de adsorção e fotocatalise para o fotocatalisador DE/ZnO obtido à temperatura ambiente.



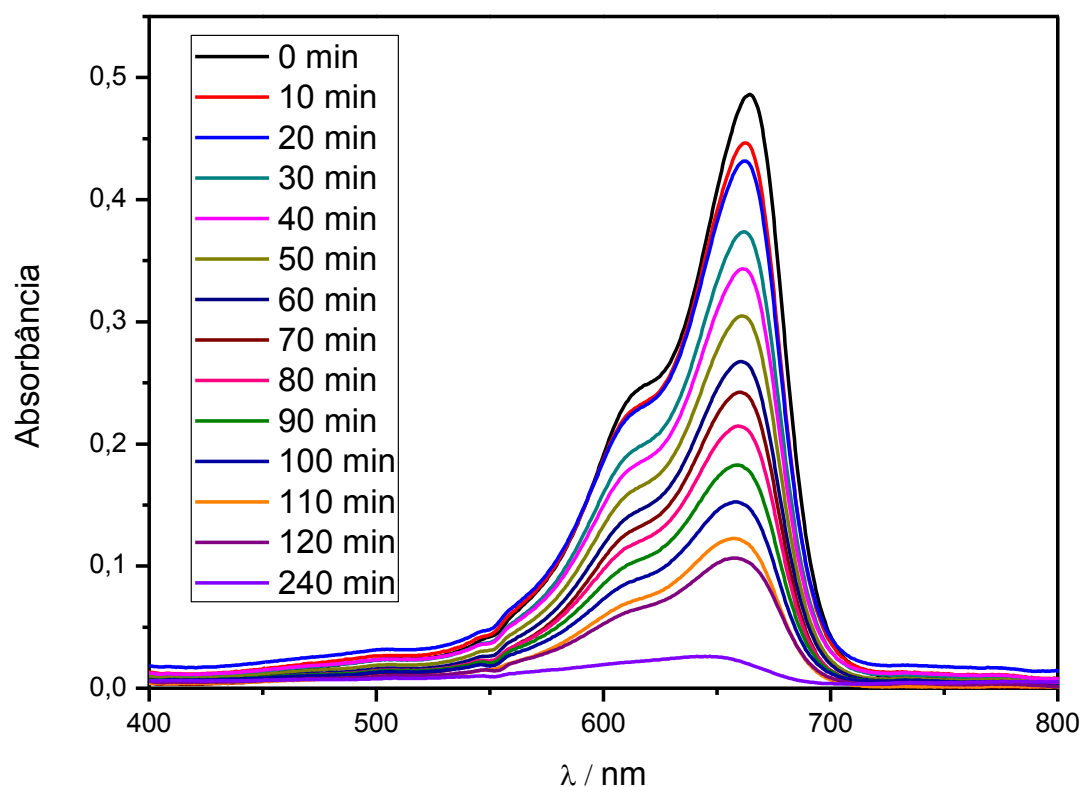
Como pode ser visto na figura 24, os resultados se mostraram promissores, verificando-se que nos pontos referentes à fotocatalise houve um aumento considerável da eficiência com o tempo, alcançando cerca de 70% até 120 min de reação. A otimização desse processo foi alcançada no tempo de 240 min, onde houve a eficiência máxima, chegando a mais de 90%. O comportamento deste último ponto induz a que a degradação atingiu seu estado de equilíbrio.

Um comportamento oposto foi visto na eficiência da degradação do teste de adsorção (figura 22) onde no intervalo de 0 à 120 min não houve aumento na taxa de degradação, enquanto que no tempo de 140 min um insignificante aumento pode ser notado, representando um valor abaixo de 10%. Estas evidências comprovam a eficiência do fotocatalisador na degradação do corante azul de metileno.

#### **5.1.3.2 Estudo fotocatalítico do material: Diatomita/ZnO via método de adsorção sob aquecimento**

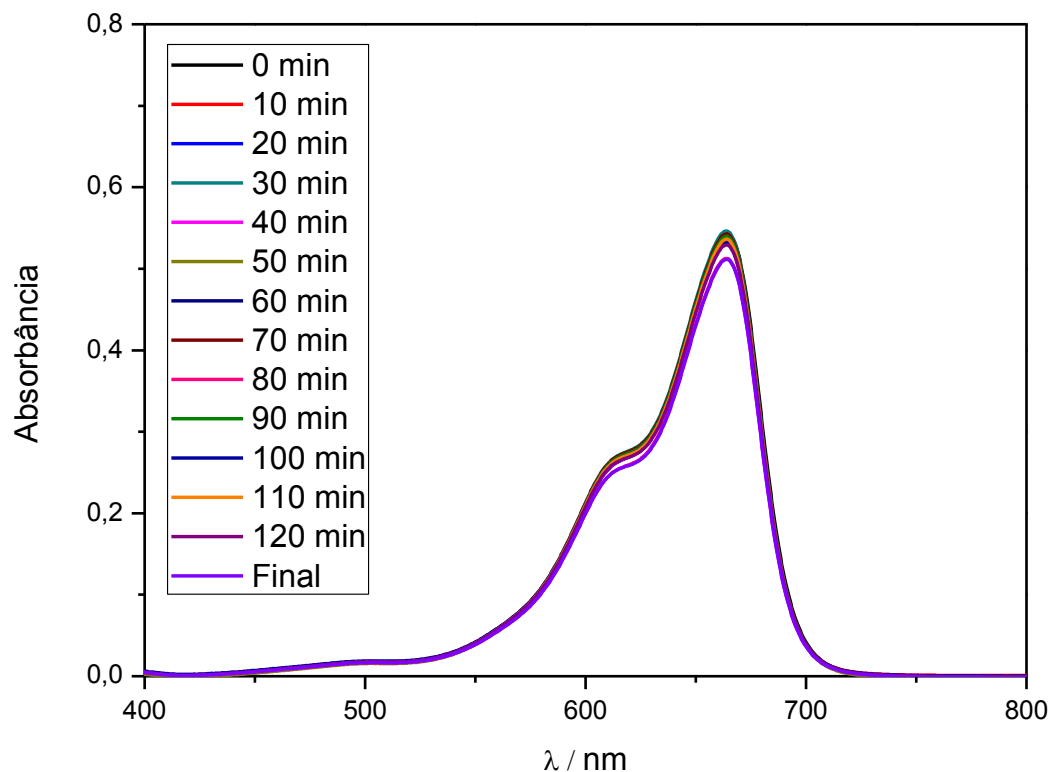
Com a finalidade de comparar da eficiência entre os materiais, foram feitos testes fotocatalíticos sob irradiação solar com fotocatalisador de ZnO suportado no material diatomita obtido pelo método de adsorção sob aquecimento. Também foi monitorada a banda em 664 nm (banda referente ao Azul de Metileno) observando-se o mesmo comportamento de decaimento progressivo da intensidade da banda ao longo do tempo de exposição solar, confirmando também a eficiência deste material para degradação do corante. O sucessivo decaimento da intensidade da banda e o deslocamento para comprimentos de ondas menores também apresentam comportamentos similares ao da figura 21 [83].

**Figura 25**–Espectro da fotocatalise do corante AM em presença do material de DE/ZnO sob irradiação solar a diferentes intervalos de tempo.



No teste de adsorção, pode-se observar a influência da presença de radiação solar para que o processo ocorra. Considerando que nos espectros da figura 26 não ocorreu variação na intensidade da banda em 664 nm quando mantida na ausência da exposição solar. Isso prova que o fotocatalisador obtido sob aquecimento não apresenta processo de adsorção significativo do material com o corante, e sim, processo de fotocatalise.

**Figura 26**– Espectro de adsorção do corante AM em presença do material de DE/ZnO na ausência de irradiação solar a diferentes intervalos de tempo.



Isso prova que o fotocatalisador obtido sob aquecimento não apresenta processo de adsorção significativo do material com o corante, e sim, processo de fotocatalise.

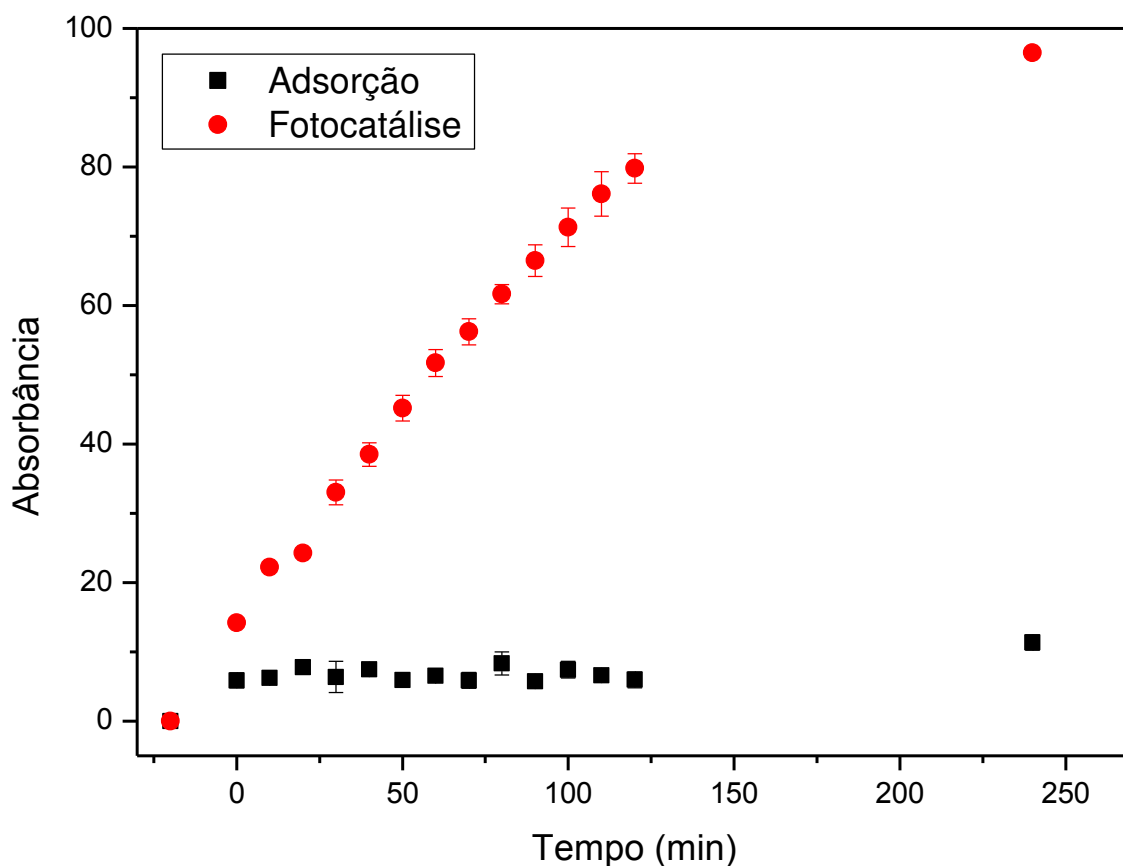
#### 5.1.3.2.1 Descolorização do corante

A taxa de descolorização também foi calculada afim de comparar o desempenho do fotocatalisador obtido sob aquecimento com o obtido à temperatura ambiente [92].

$$Eficiência (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

Observando a figura 27 verifica-se que a taxa de descolorização utilizando-se o fotocatalisador obtido sob aquecimento é um pouco maior que o fotocatalisador obtido à temperatura ambiente, alcançando cerca de 80% quando no tempo de 120 min e 96 % no tempo final de 240 min, tendendo ao equilíbrio. Essa diferença pode indicar que um número maior de nanopartículas puderam ser agregadas à matriz de diatomita pelo método sob aquecimento, havendo assim uma maior eficiência na fotocatalise. Isso pode ser comprovado pelos espectros de absorção na região do UV-VIS (figura 12) que mostram que apenas para o material obtido por essa via apresenta a banda de absorção do ZnO em torno de 400 nm.

**Figura 27**–Variação da eficiência da descolorização do AM em função do tempo nos ensaios de adsorção e fotocatalise para o fotocatalisador DE/ZnO obtido sob aquecimento.



Para o teste de adsorção o comportamento foi similar ao fotocatalisador anterior, não havendo aumento na taxa de degradação no intervalo de 0 à 120 min, enquanto que no tempo de 140 min um insignificante aumento pode ser notado, representando um valor abaixo de 11%. Estas evidências comprovam a eficiência do fotocatalisador na degradação do corante azul de metileno.

### 5.1.3.3 Estudo Cinético

Por se tratar de teste de cinética das reações catalíticas, é fundamental investigar o comportamento da isoterma de adsorção de equilíbrio à fim de descrever o comportamento de interação entre solutos e adsorvente. Na literatura, um modelo bem conhecido e que estuda a influência da concentração inicial do corante em fotocatalise heterogênea é o modelo de Langmuir, aplicando-se por uma cinética de pseudo-primeira ordem [84, 85], dado pela expressão:

$$R = \frac{K_1 \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (1)$$

onde R é a taxa de reação,  $K_1$  é a constante cinética, K a constante de adsorção de Langmuir e C é a concentração do produto degradado [76]. Em baixas concentrações do corante e quando o produto  $KC \ll 1$ , o termo KC se torna desprezível, tornando a equação uma expressão aplicável em cinéticas de primeira-ordem:

$$- \frac{dC}{dt} = K_1 K C = K' C \quad (2)$$

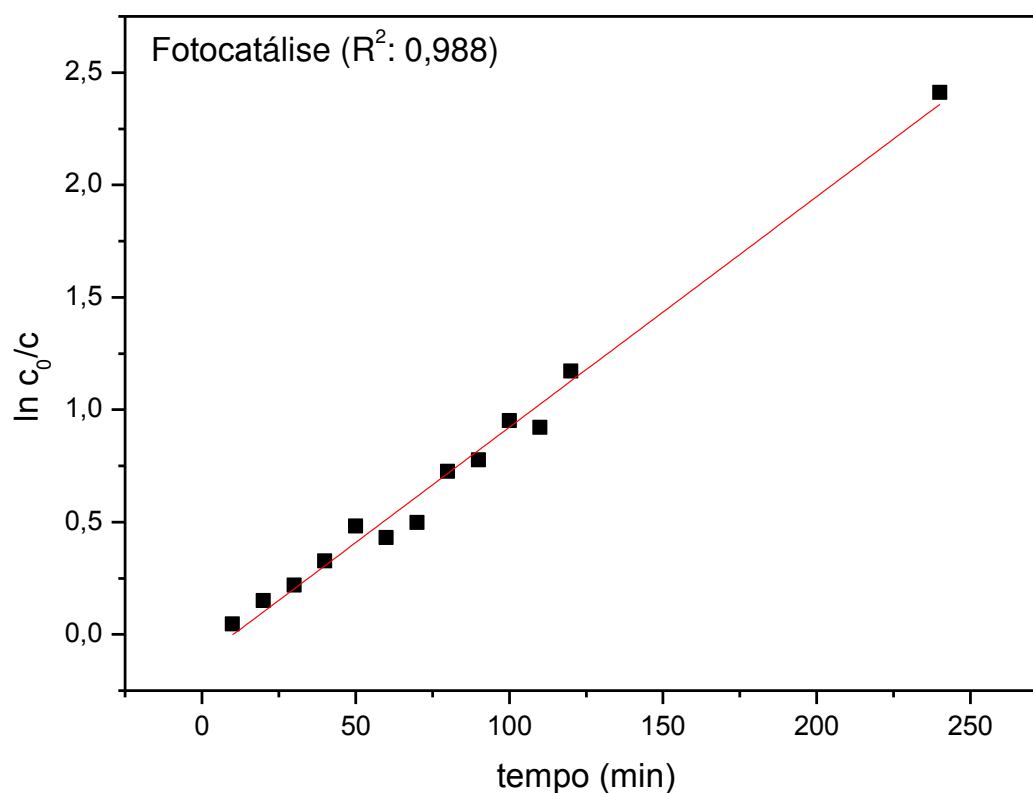
onde  $K'$  é a constante de pseudo-primeira ordem. Rearranjando-se e integrando-se a equação obtem-se a equação do modelo para cinética de pseudo-primeira ordem:

$$\ln \left( C_0 / C_t \right) = K_1 t \quad (3)$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial e  $C_t$  é a concentração no tempo  $t$ .

Desta maneira, o modelo de pseudo-primeira ordem foi aplicado para as duas amostras utilizadas (DE/ZnO sob aquecimento e à temperatura ambiente), para os dois tipos de materiais utilizados, nos dados de fotocatalise do AM para os 120 primeiros minutos da reação e para o tempo de 240 min, aonde as curvas são apresentadas na Figura 28.

**Figura 28**– Gráfico de  $\ln C_0/C_t$  da degradação do AM versus irradiação do tempo (min), representativo de uma cinética de pseudo-primeira ordem.



Foram obtidas curvas com coeficiente de correlação no valor de aproximadamente 0,98. Para obter o valor da constante de velocidade (k) foi realizada a regressão linear da curva  $\ln(C_0/C)$  versus tempo. O valor obtido para a fotocatalise do AM utilizando o ZnO suportado em diatomita foi de aproximadamente  $0,0102 \text{ min}^{-1}$ .

Também foi calculado o valor do tempo de meia-vida, que é o tempo necessário para que a concentração do corante caísse à metade do seu valor inicial, o qual foi de 67,95 min. Para este cálculo foi utilizada a expressão:

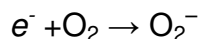
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_1} \quad (4)$$

#### 5.1.3.4 Mecanismos de fotodegradação do corante Azul de Metileno

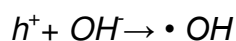
O mecanismo de degradação de corantes utilizando o fotocatalisadores de semicondutores se inicia quando o elétron e a vacância são gerados na banda de condução e na banda de valência do ZnO por irradiação de UV, respectivamente, podendo migrar para a superfície do fotocatalisador.



Os elétrons da banda de condução podem reagir com o oxigênio adsorvido e produzem radicais de superóxido ( $\text{O}_2^-$ ).



A vacância positiva pode oxidar os íons hidróxidos (ou molécula de água) adsorvidas sobre a superfície de partículas de ZnO para produzir radicais hidroxilas.



Estes radicais gerados, geralmente, reagem com um corante, seguido por formação de vários intermediários, que são finalmente mineralizados em dióxido de carbono, água e nitrogênio inorgânico com o íon nitrato [86].

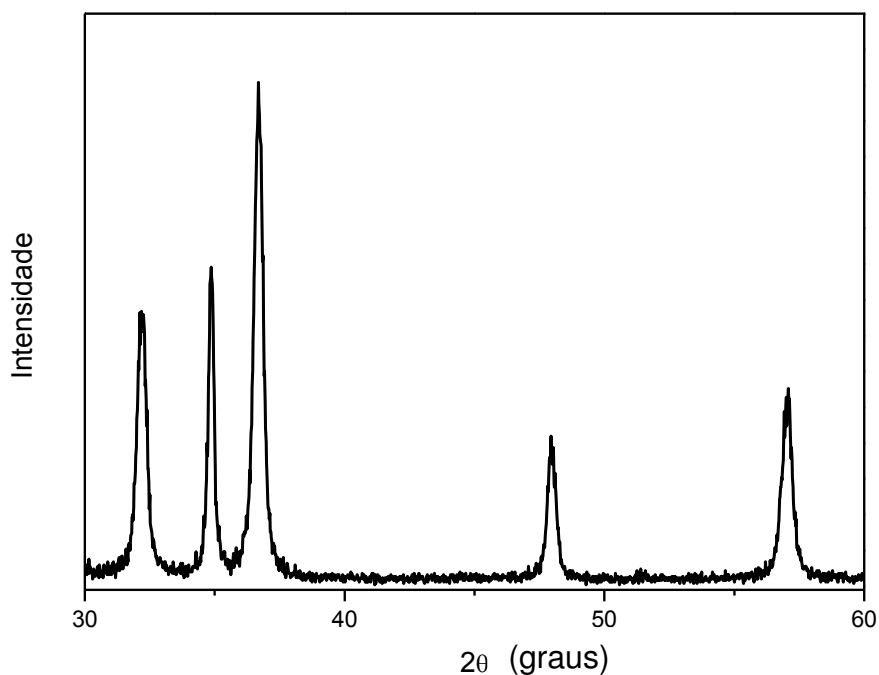
## **5.2 Síntese e caracterização de ZnO (passivante: Dietilenoglicol) e posterior aplicação fotocatalítica com corante Rodamina 6G**

### **5.2.1 Caracterização do ZnO:DEG**

#### **5.2.1.1 Difração de Raio X (DRX)**

O Óxido de Zinco preparado pelo método de autoclave e com passivante de outra natureza foi caracterizado por DRX (Figura 30) para ser confirmada a formação desses nanocristais.

**Figura 30-** Difratoograma de Raios X do Óxido de Zinco com passivante Dietilenoglicol.

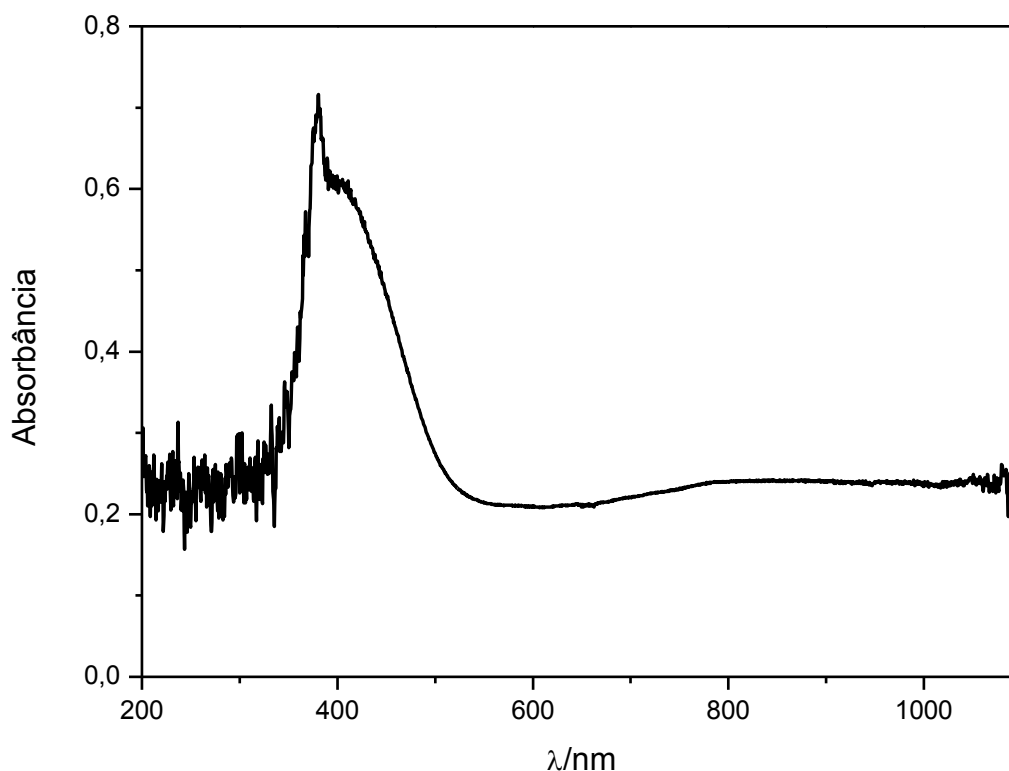


O difratograma de raio X exerce um papel fundamental para indicar a estrutura cristalográfica do material. Na figura 30, observa-se o difratograma obtido do ZnO:DEG puro, onde é possível verificar picos característicos com intensidades elevadas correspondentes aos planos (100), (002), (101) e intensidades inferiores em (102), (110) e (103), relacionados aos picos em 32°, 34°, 36°, 47°, 56° e 63°, mostrando que as amostras podem ser indexadas a uma estrutura ZnO de wurtzita hexagonal, de perfil cristalino e de elevada pureza.

### 5.2.1.2 Espectrofotometria de Adsorção na Região do UV-Visível

A Figura 31 mostra os espectros de absorção na região do UV-Visível para o ZnO:DEG. O comportamento apresentado no espectro difere do UV-Vis da amostra de ZnO:ME (Figura 7), ocorrendo absorção acima de 400 nm, abrangendo a região do visível.

**Figura 31-** Espectro de absorção na região do UV-Visível do ZnO (em dietilenoglicol).

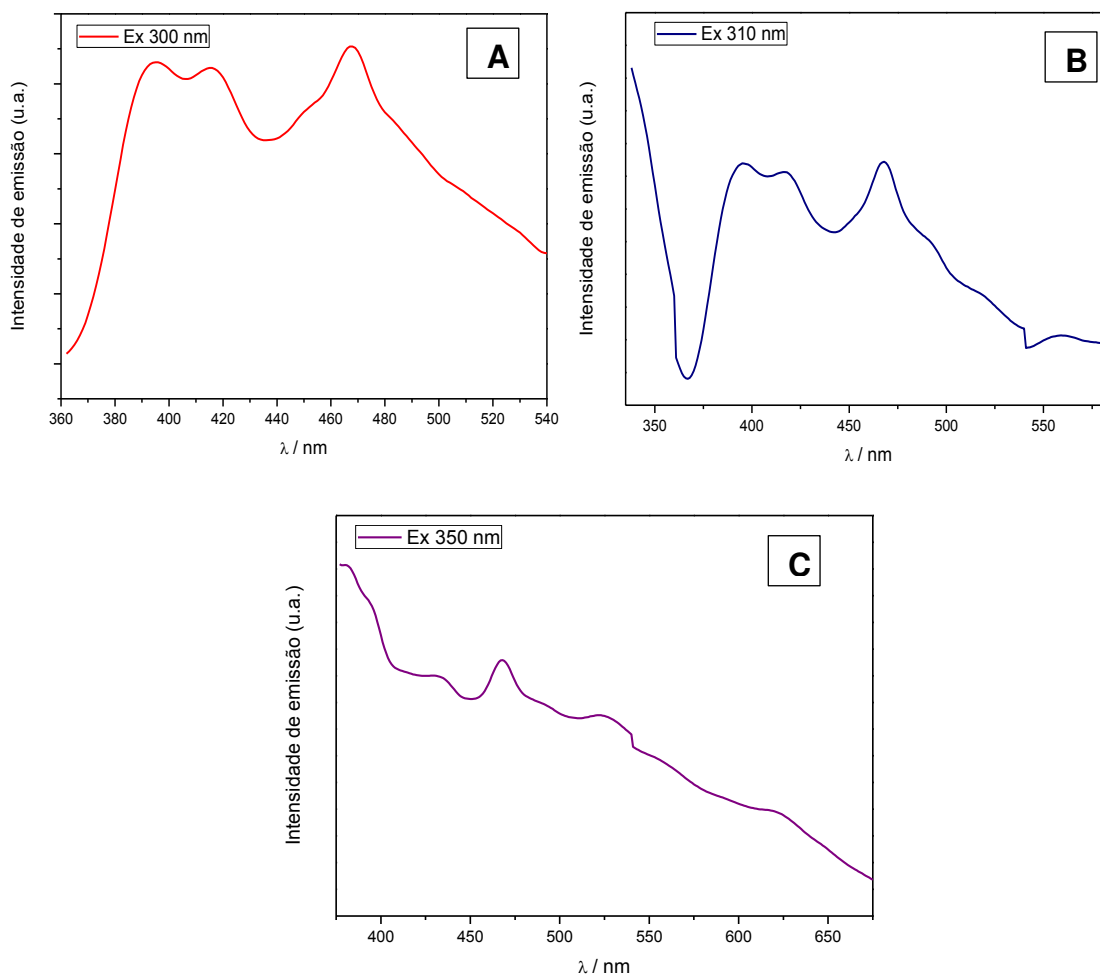


Esse comportamento é referente à nanocristais de ZnO que possuem absorção na região de visível, como foi o caso do ZnO preparado com DEG que apresentou absorção próximo à 410 nm, ampliando sua capacidade de absorver luz. Isso é uma característica vantajosa para a aplicação deste material para a fotocatalise, já que para a maioria dos fotocatalisadores para se obter uma faixa mais abrangente de absorção de luz é necessário a dopagem destes. Uma explicação para esse desempenho se dá pela devido à concentração de vacâncias de oxigênio presentes no material formado, os quais resultam em uma maior absorção de luz visível e estreitamento do intervalo de *band gap*. [101, 103].

### 5.2.1.3 Fotoluminescência (PL)

Na figura 32, estão apresentados os espectros de emissão da amostra ZnO:DEG. Foram utilizados diferentes comprimentos de ondas de excitação, variando de 300 à 350 nm. Normalmente, nanocristais de ZnO emitem em regiões do visível, entretanto, foi observado que o material sintetizado também é capaz de emitir na faixa do ultravioleta quando excitados em comprimentos de ondas menores, como mostrado na figura 32A e 32B, excitados nos comprimentos de 300 e 310 nm [97]. Segundo a literatura, para absorções no ultravioleta (UV), a emissão é devido à recombinação direta dos portadores de carga (elétron/vacância) quando formados na banda de valência e banda de condução [98]. As bandas de emissão em torno de 420 nm (emissão no lilás) (figura 32A e 32B) podem ser atribuídas à íons de zinco e oxigênio intersticiais na rede cristalina. A banda que possui maior destaque, por surgir em todos espectros de diferentes comprimentos de excitação, é a banda de emissão em torno de 470 nm na região azul do espectro visível, que pode estar associada com defeitos internos, tais como vacâncias de oxigênio [99].

**Figura 32-** Espectros de emissão de ZnO:DEG com excitação nos comprimentos de ondas de (A) 300 nm, (B) 310 nm e (C) 350nm.



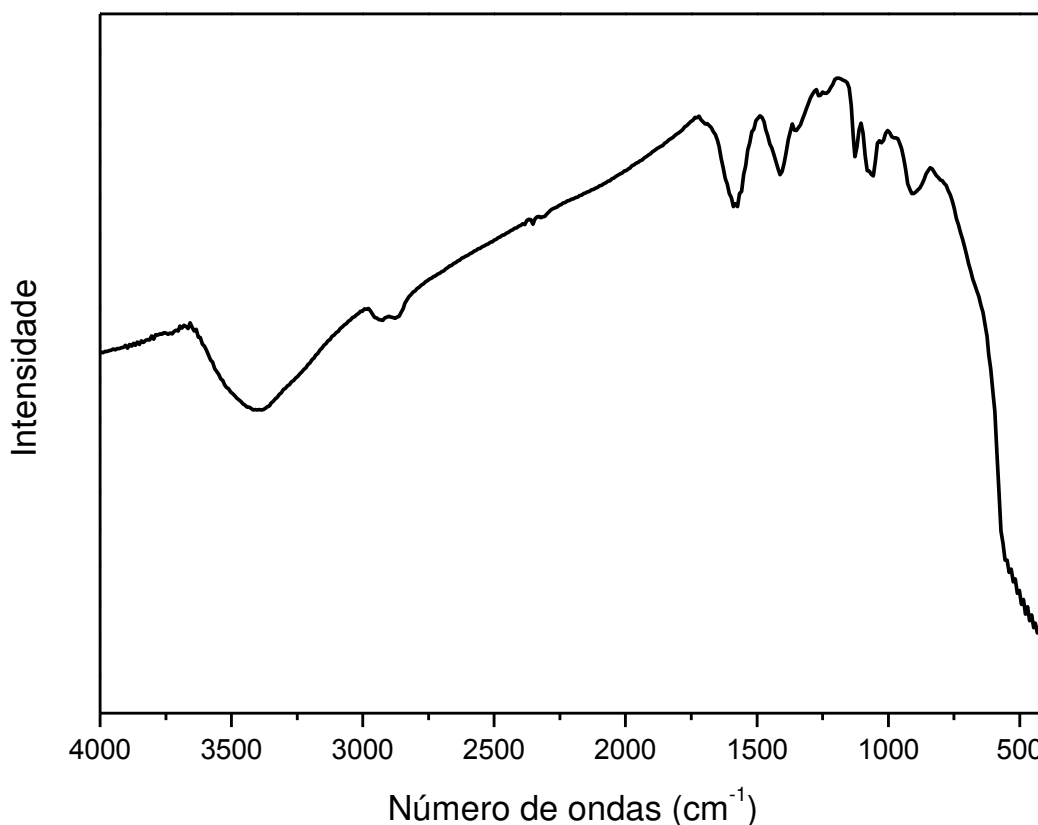
A figura 32C, excitada em 350 nm, apresenta uma emissão próximo à 525 nm que pode ser atribuída à defeitos na superfície das partículas do ZnO e à recombinação da vacância fotogerado em estado de carga ionizada [100].

#### 5.2.1.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de absorção na região do infravermelho referente ao material ZnO:DEG é mostrado na Figura 33. A banda próxima à  $3400\text{ cm}^{-1}$  referente à

vibrações do grupo hidroxila (OH) terminais ligadas à átomos de ZnO. A banda estreita em torno de  $1598\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de flexão H-O-H, devido à uma pequena quantidade de  $\text{H}_2\text{O}$  nos nanocristais de ZnO. A banda em  $1440\text{ cm}^{-1}$  referente a ligação simples de carbono, podendo ser originada pelas ligações  $\text{CH}_2$  (deformação) do passivante dietilenoglicol. A banda localizada abaixo de  $540\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à uma ligação do óxido metálico (ligação simples Zn-O), que confirma a formação de ZnO. Estes materiais são capazes de originar bandas de infravermelho fracos e largos em regiões de números de ondas baixos. Este fenômeno refere-se à relação inversa entre duas características de um material cerâmico. A ionicidade da ligação simples Zn-O é de cerca de 60 %, devido à diferença de eletronegatividade entre zinco e oxigênio e também devido à existência da ligação covalente  $\text{sp}^3$ . [77, 94, 95].

**Figura 33-** Espectro de infravermelho do ZnO:DEG.

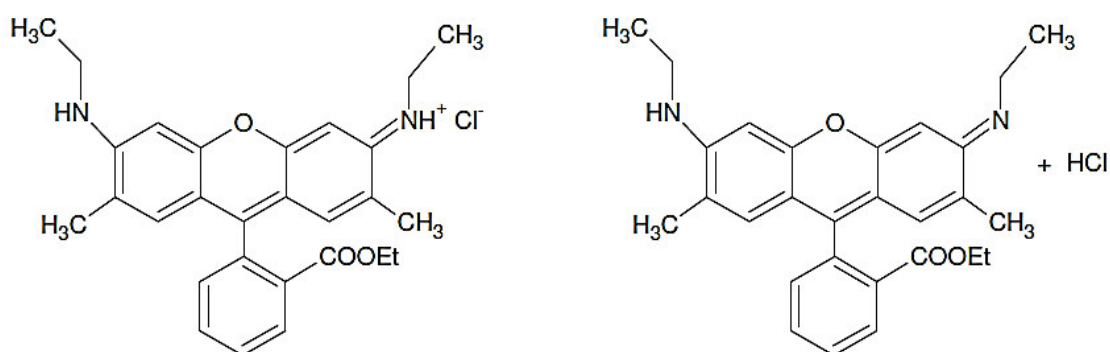


## 5.2.2 Aplicação em degradação fotocatalítica do corante Rodamina 6G

A Rodamina 6G é um corante que tem cor púrpura avermelhada escura com fórmula molecular  $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$  e apresenta estrutura molecular e grupos funcionais, característicos do grupo xanteno, como mostra a Figura 34. Trata-se de um corante altamente tóxico na natureza, causando efeitos adversos a longo prazo no ambiente aquático e, após exposição à longo prazo, pode prejudicar a saúde humana, pois podem causar supressão imunológica, falência reprodutiva ou intoxicação aguda. Assim, a remoção de poluentes de efluentes aquosos industriais é um problema prático importante. A absorção desse corante é centrada em 526 nm [92, 96].

Os experimentos de fotocatalise foram realizados utilizando o material ZnO:DEG e sob irradiação solar durante um intervalo de tempo de 140 min, e com isso estudos de absorção no UV-Vis, adsorção, eficiência e estudos cinéticos foram realizados utilizando os mesmo tempo de reação, velocidade de agitação e irradiação de luz da fotocatalise.

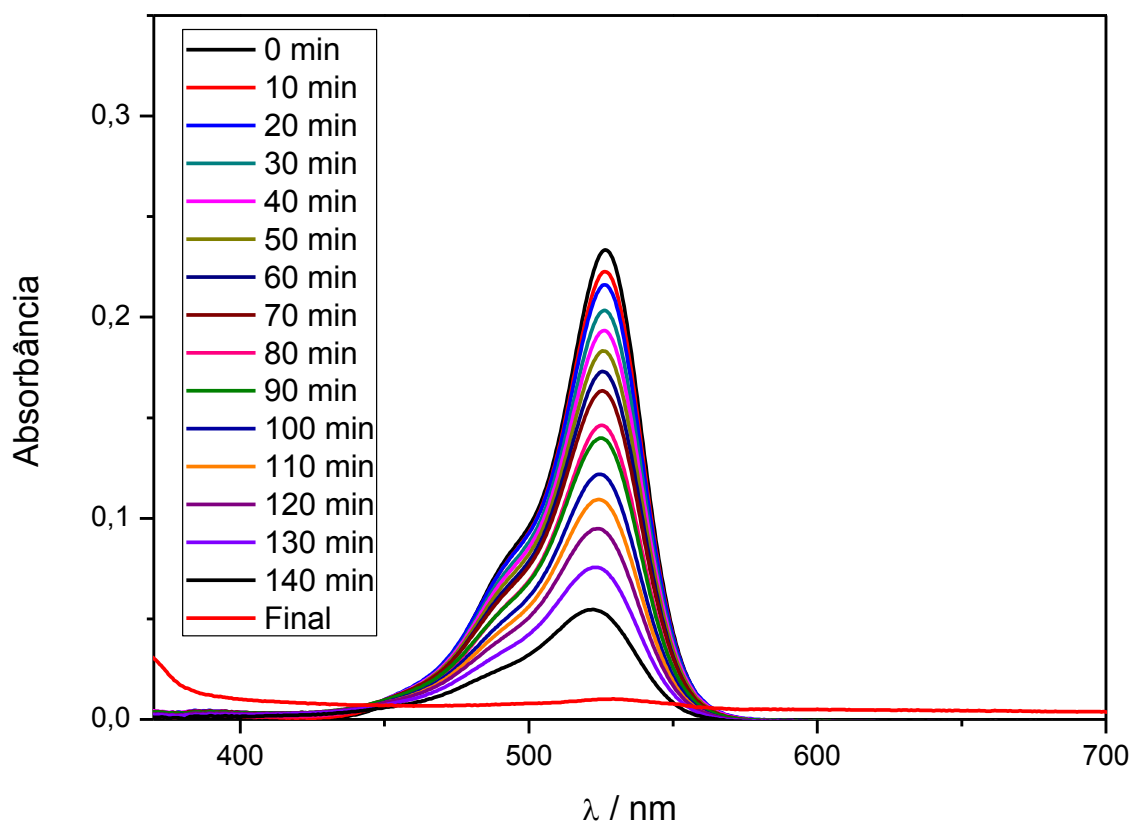
**Figura 34-** Representação da estrutura molecular da Rodamina 6G.



A figura 35 apresenta o espectro de absorção da Rodamina 6G na presença dos nanocristais de ZnO:DEG que atuou como fotocatalisador para o

corante testado. Na figura pode-se observar que a banda de absorção da R6G, situada em 526 nm, sofre um drástico decaimento ao longo do tempo, atingindo, no tempo final, o máximo de degradação. Isso mostra que o ZnO preparado com o passivante DEG possui um desempenho otimizado. Esse comportamento pode está correlacionado à absorção mais próxima a região do visível (figura 31), havendo assim maior faixa de absorção da luz solar.

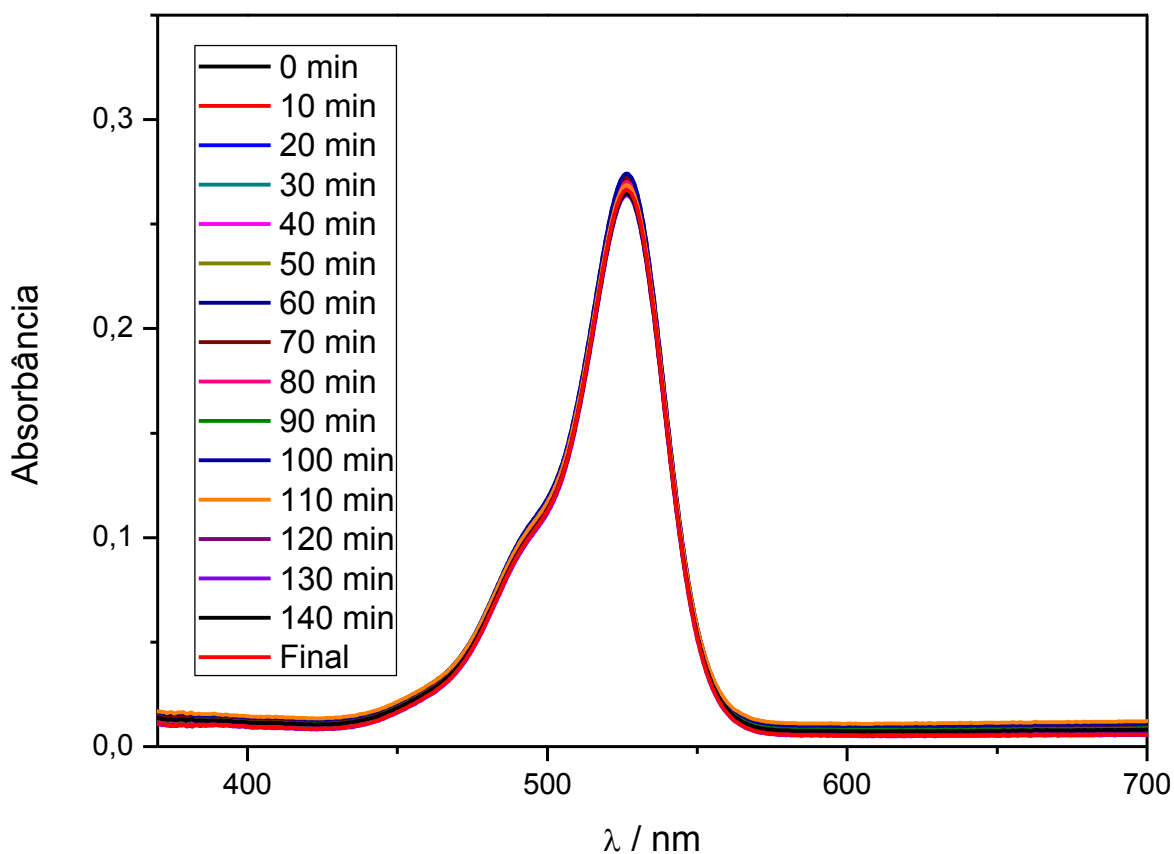
**Figura 35-** Espectro da fotocatalise do corante R6G em presença dos nanocristais de ZnO:DEG sob irradiação solar a diferentes intervalos de tempo.



O teste de adsorção do corante no material foi realizado mantendo as amostras no escuro, sob agitação. Na figura 36 são mostrados os resultados do teste, podendo-se verificar que não houve decaimento da banda em 526 nm, referente à R6G, portanto, pode-se afirmar que o processo de degradação do corante mostrado na figura 35 não ocorre devido à um processo de

adsorção do corante na fase sólida, verificando-se que a luz é indispensável para este processo ocorrer.

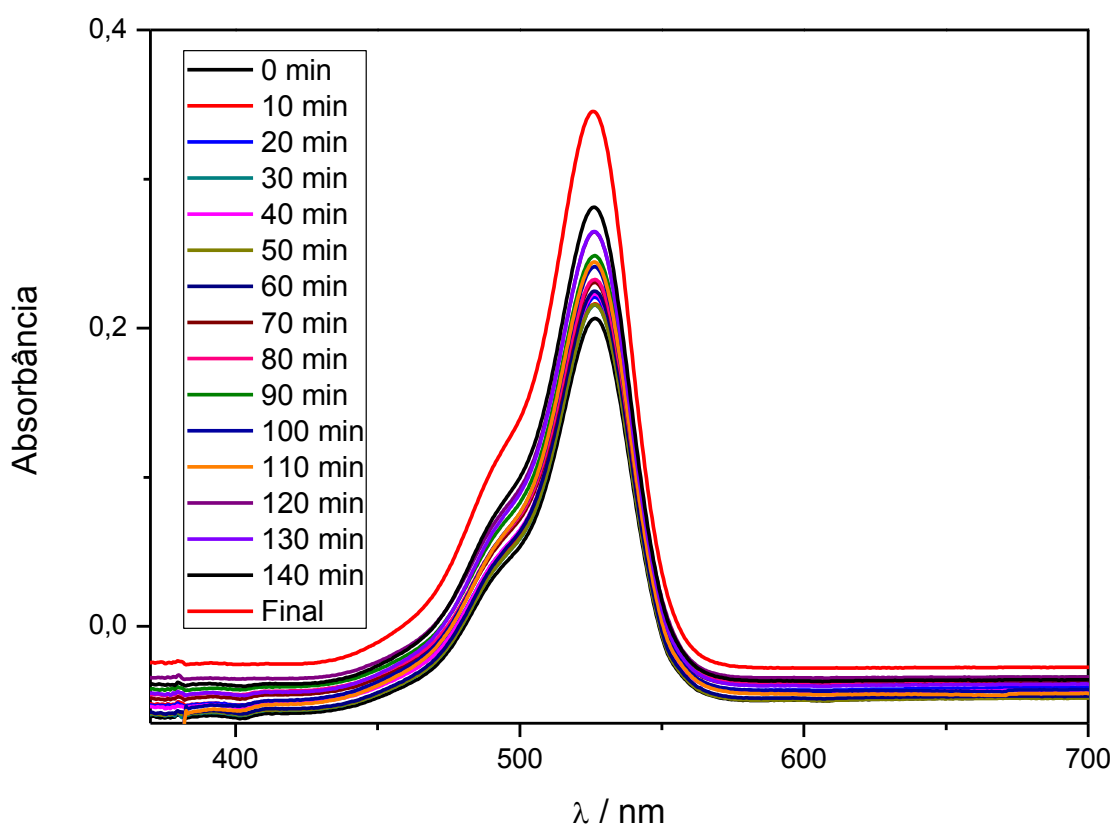
**Figura 36-** Espectro da adsorção do corante R6G em presença dos nanocristais de ZnO:DEG e na ausência da irradiação solar a diferentes intervalos de tempo



Para finalizar, um teste de fotólise foi realizado expondo apenas o corante à radiação solar afim de observar o comportamento de degradação da R6G sem interferência da ação do fotocatalisador. Na figura 37, verificou-se que ocorreu um leve decaimento na banda em 526 nm no primeiro intervalo de 2 h, entretanto, esse decaimento foi bem menor quando comparado ao comportamento da fotocatalise (figura 35), mostrando que apenas a solução do

corante não apresenta degradação significativa. No tempo final (referente ao tempo de 3h e 20 min), houve um aumento na absorção da curva, podendo ser justificado devido à evaporação do solvente presente na solução ocasionada pela temperatura do ambiente onde foi realizado o estudo, ocorrendo aumento na quantidade de solutos.

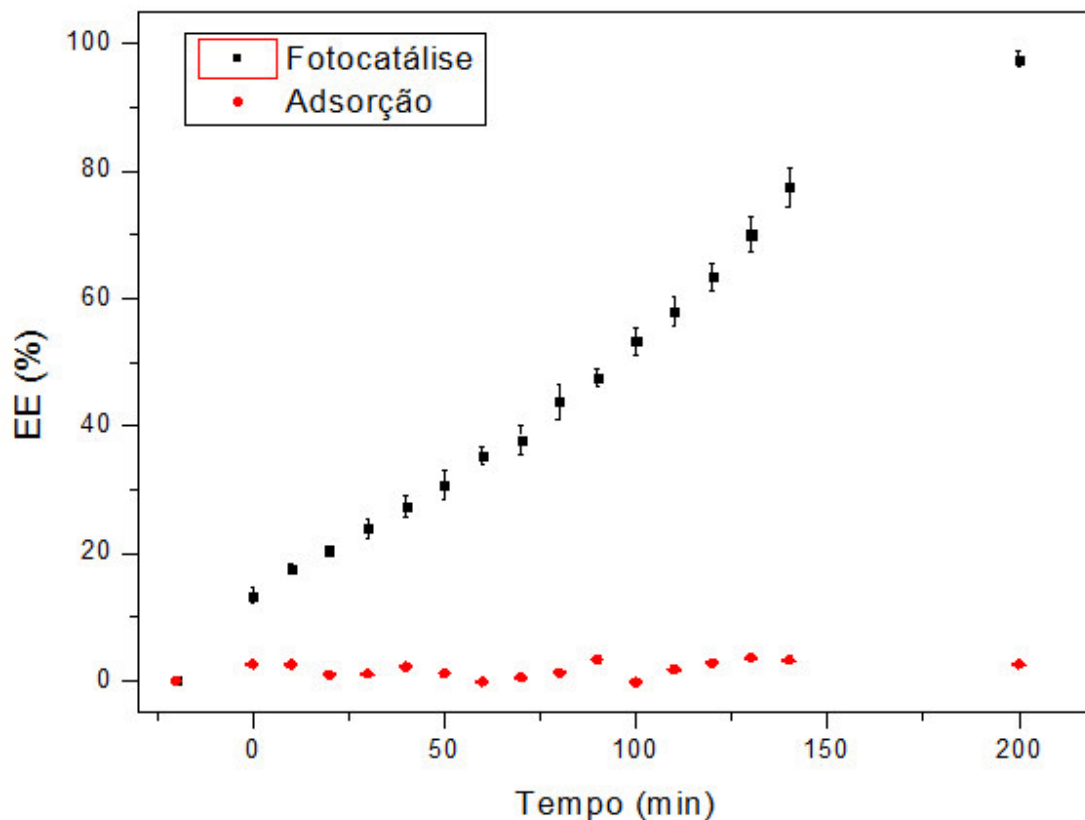
**Figura 37-** Espectros do corante R6G em ausência dos nanocristais de ZnO:DEG e na presença de irradiação solar a diferentes intervalos de tempo.



### 5.2.2.1 Descolorização do corante

A taxa de descolorização foi estudada considerando-se a mudança na intensidade no comprimento de onda de máxima absorção do corante (referente à 526 nm) (Figura 38) [92].

**Figura 38-** Variação da eficiência da descolorização do R6G em função do tempo nos ensaios de adsorção e fotocatalise.



Como pode ser visto na figura 38 verificou-se que nos pontos referentes à fotocatalise houve um aumento considerável da eficiência ao longo do tempo, alcançando cerca de 77% quando no tempo de 120 min e aproximando-se da degradação máxima no tempo de 240 min, onde houve a eficiência de 97%. O comportamento deste último ponto induz a que a degradação atingiu seu estado de equilíbrio.

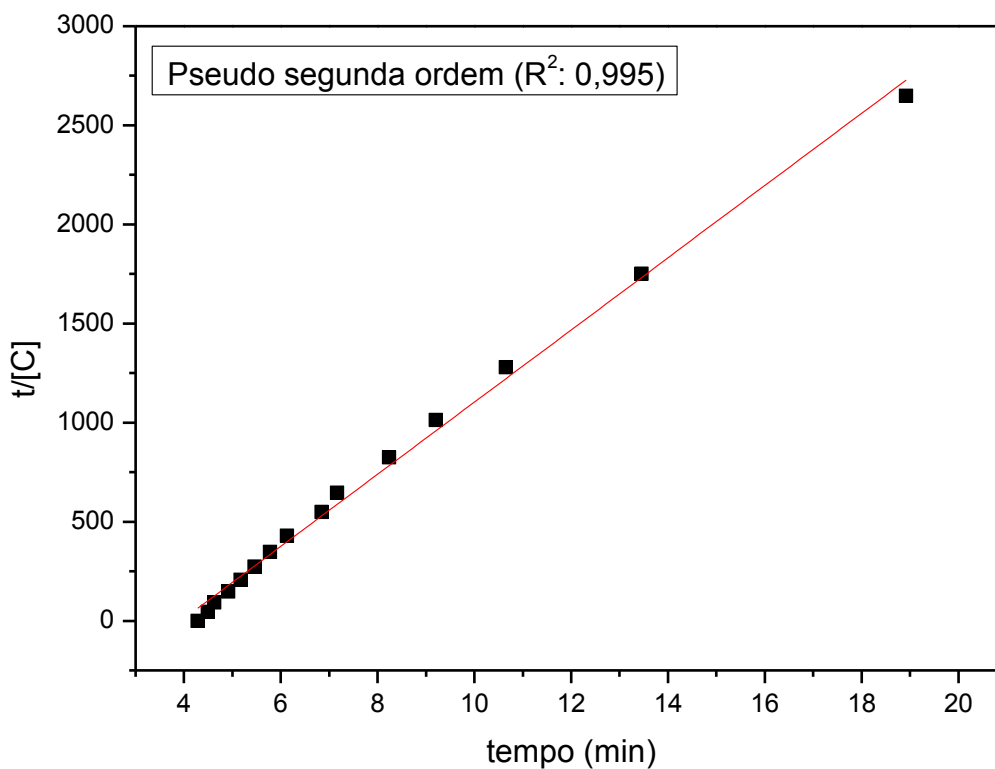
Para a eficiência do teste de adsorção, no intervalo de tempo utilizado para o experimento, a taxa de degradação manteve-se menor que 2,5 %. Isso mostra o comportamento de diminuição da concentração do corante é devido ao fenômeno de fotocatalise e não, meramente, de adsorção. Estas evidências comprovam a eficiência do fotocatalisador na degradação do corante Rodamina.

### 5.2.2.2 Estudo cinético

Para analisar a cinética de reação foi aplicado o modelo cinético de segunda (figura 41), seguindo a relação da equação a baixo:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

**Figura 41** – Gráfico de  $t/[C]$  da degradação da R6G versus tempo representativo de uma cinética de segunda ordem.



Foi obtido coeficiente de correlação no valor de aproximadamente 0,99, valor satisfatório estatisticamente. Para calcular o valor da constante de velocidade (k) foi realizada a regressão linear da curva  $t/[C]$  versus tempo. O valor obtido para a fotocatalise do R6G utilizando o ZnO:DEG foi de aproximadamente  $182,06 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Também foi calculado o valor do tempo de meia-vida, que é o tempo necessário para que a concentração do corante caísse à metade do seu valor inicial, o qual foi de 0,0235 min. Para este cálculo foi utilizada a expressão:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

## 6 CONCLUSÕES

- As caracterizações do nanocristal de ZnO comprovaram a eficiência da síntese utilizada para formação do semicondutor, através dos picos de DRX e das bandas na região do infravermelho;
- Os dados de Absorção UV-Vis e Microscopia de Transmissão comprovaram que a síntese do material ZnO:DE realizada pelo método de adsorção sob aquecimento é mais eficiente para a incorporação de nanocristais de ZnO na matriz de Diatomita;
- Os espectros de Absorção na região do UV-Visível mostraram que a formação de nanocristais de ZnO ocorre em tamanhos maiores, isso é indicado por sua absorção próxima a região de 400 nm;
- Através dos dados de Absorção na região do infravermelho foi possível constatar que modificadores (APTES E MPTS) não exerceram influência durante a síntese do material, não sendo possível a modificação;
- As imagens de MET sugerem a presença de Nanocristais de ZnO na maiorias dos materiais, sendo o material formado a partir de Diatomita/APTES/ ZnO pelo método de adsorção sob aquecimento o que apresenta uma quantidade mais significativa dos NCs;

- Os espectros de absorção UV-Vis da fotocatalise do corante AM mostram uma diminuição na intensidade da banda em 664nm (referente a absorção do corante), assim como o leve deslocamento da mesma ao longo do tempo;
- A eficiência mostrou que o material de ZnO/DE obtido pelo método sob aquecimento alcança uma taxa de descolorização maior quando comparado ao método à temperatura ambiente;
- O estudo cinético mostrou que a degradação do corante de AM pode ser descrita pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem, correspondendo ao modelo apresentado na literatura;
- A absorção apresentou uma máxima de absorção em 410 nm, ampliando sua capacidade de absorver luz;
- A eficiência mostrou que o material de ZnO obtido com dietilenoglicol alcançou cerca de 77% quando no tempo de 120 min e aproximando-se de da degradação máxima no tempo de 240 min, onde houve a eficiência de 97%;
- Os dados de eficiência mostraram que o material de ZnO obtido com dietilenoglicol foi mais eficiente para fotocatalise quando comparado com o ZnO obtido com mercaptoetanol. Isso pode ser explicado pelo espectro de UV-Vis que apresenta absorção mais próxima ao visível;
- No estudo cinético, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou coeficiente de correlação satisfatório estatisticamente, referente à aproximadamente 0,99, sendo o modelo usado.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos de Microscopia eletrônica de transmissão e varredura para a amostra de ZnO obtida com dietilenoglicol.
- Repetir fotólise da Rodamina 6G;

## 8 REFERÊNCIAS

[1] YANG, J., TIGHE, S.; A review of advances of Nanotechnology in asphalt mixtures; *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, vol. 96, pag. 1269 – 1276, 2013.

[2] MENDONÇA, M. C. M. P.; Síntese e Caracterização de Quantum Dots de CdTe; Tese de Mestrado; Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2008.

[3] CHEN, T., LI, W., WANG, J., GAN, Y., LIU, L., JU, M.; Microwave-assisted ionic liquid synthesis of  $Ti^{3+}$  self-doped  $TiO_2$  hollow nanocrystals with enhanced visible-light photoactivity; *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 191, pag. 94–105, 2016.

[4] ANDRADE, G. R. S., NASCIMENTO, C. C., NEVES, E. C., BARBOSA, C. A. E. S., COSTA, L. P., BARRETO, L. S., GIMENEZ, I. F.; One-step preparation of CdS nanocrystals supported on thiolated silica-gel matrix and evaluation of photocatalytic performance; *Journal of Hazardous Materials*; vol. 203–204, pag.151–157, 2012

- [5] MUTHUKRISHNAN, K., VANARAJA, M., BOOMADEVI, S., KARN, R. K., SINGH, V., SINGH, P. K., PANDIYAN, K.; Studies on acetone sensing characteristics of ZnO thin film prepared by sol-gel dip coating; **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 673, pag.138-143, 2016.
- [6] SUN, Q., LI, H., NIU, B., HU, X., XU, C., ZHENG, S.; Nano-TiO<sub>2</sub> immobilized on diatomite: characterization and photocatalytic reactivity for Cu<sup>2+</sup> removal from aqueous solution; **Procedia Engineering**, vol. 102, pag. 1935 – 1943, 2015.
- [7] MOURÃO, H. A. J. L., MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R., RIBEIRO, C.; Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala manométrica; **Quim. Nova**, vol. 32, pag. 2181-2190, 2009.
- [8] MARTINS, M. A., TRINDADE, T.; Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico; **Quim. Nova**, vol. 35, n. 7, 1434-1446, 2012.
- [9] SILVA, F. O., VIOL, L. C. S., FERREIRA, D. L., ALVES, J. L. A., SCHIAVON, M. A.; O estado da arte da síntese de semicondutores nanocristalinos coloidais; **Quim. Nova**, vol. 33, n. 9, pag.1933-1939, 2010.
- [10] KAMBHAMPATI, P.; On the kinetics and thermodynamics of excitons at the surface of semiconductor nanocrystals: Are there surface excitons; **Chemical Physics**; vol. 446, pag. 92–107, 2015.
- [11] ELANGO VAN, S.V., CHANDRAMOHAN, V., SIVAKUMAR, N., SENTHIL, T.S.; Synthesis and characterization of sodium doped ZnO nanocrystals and its application to photocatalysis; **Superlattices and Microstructures**, vol. 85, pag. 901–907, 2015.

[12] SANTOS, J.M., RODRIGUES, S.M., RIBEIRO, D.M., PRIOR, J.V.; Perspetivas de utilização de nanomateriais em nanodiagnóstico; **Acta Farmacêutica Portuguesa**; vol. 3, n. 1, pag. 3-14, 2014.

[13] CHAVES, C. R.; Síntese e caracterização de nanopartículas de sulfeto de cádmio: aplicações biomédicas; Universidade Federal de Pernambuco, UFPE, **Tese de Mestrado**, 2006

[14] RAMANERY, F. P., MANSUR, A. A. P., MANSUR, H. S.; Desenvolvimento de pontos quânticos de semicondutores com estrutura núcleo/casca de CDSE/CDS-PVA-COOH para aplicações como biossensores. **Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais**. Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, UFMG, Belo Horizonte, Brasil, 2012.

[15] TRIBOULET, R.; Growth of ZnO bulk crystals: A review; **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**; vol. 60, pag. 1–14, 2014.

[16] SOUZA, T. M.; Simulação de propriedades magnéticas de filmes de ZnO:Mn e ZnO:Co; Tese de Mestrado, UFOP, Ouro Preto, 2008.

[17] SANTOS, D. A. A.; Nanocristais de ZnO dopados com cobalto e manganês; **Tese de Mestrado**, UFS, Aracaju, 2010.

[18] WANG, L., HUANG., S, SUN, Y., Low-temperature synthesis of hexagonal transition metal ion doped ZnS nanoparticles by a simple colloidal method; **Applied Surface Science**, vol. 270, pag.178– 183, 2013.

[19] RODRIGUES, A.; Deposição, caracterização e aplicação de filmes nanoestruturados de ZnO: biossensores de glicose e ureia; **Tese de Doutorado**, UFRGS, 2014.

[20] DIVBAND, B., KHATAMIAN, M., ESLAMIAN, G.R. K., DARBANDI, M.; Synthesis of Ag/ZnO nanostructures by different methods and investigation of their photocatalytic efficiency for 4-nitrophenol degradation; **Applied Surface Science**, vol. 284, pag. 80– 86, 2013

[21] CUI, J.; Zinc oxide nanowires; **Materials Characterization**; vol. 64, pag. 43–52, 2012.

[22] MURUGADOSS, G., RAJAMANNAN, B., RAMASAMY, V.; Synthesis, characterization and optical properties of water-soluble ZnS:Mn<sup>2+</sup> nanoparticles; **Journal of Luminescence**, vol. 130, pag. 2032–2039, 2010.

[23] GUO, L., CHEN, S., CHEN, L., Controllable synthesis of ZnS/PMMA nanocomposite hybrids generated from functionalized ZnS quantum dots nanocrystals; **Colloid Polym Sci**, vol. 285, pag. 1593-1600, 2007

[24] BURDA, C., CHEN, X., NARAYANAN, R.; Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes; **Chem. Rev.**; vol. 105, pag. 1025–1102, 2005

[25] TING, C. C., LI, C. H., KUO, C.Y., et al; Compact and vertically-aligned ZnO nanorod thin films by the low-temperature solution method; **Thin Solid Films**, vol. 518, pag. 4156–4162, 2010.

[26] VANESKI, A., SCHNEIDER, J., SUSHA, A. S., ROGACH, A. L.; Colloidal hybrid heterostructures based on II–VI semiconductor nanocrystals for photocatalytic hydrogen generation; **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, vol. 19, pag. 52–61, 2014.

[27] KEOSE, H., KARAAL, S., AYDIN, A. O., AKBULUT, H.; A facile synthesis of zinc oxide/multiwalled carbon nanotube nanocomposite lithium ion battery anodes by sol-gel method; ***Journal of Power Sources***, vol. 295, pag. 235-245, 2015.

[28] ZNAIDI, L.; Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review; ***Materials Science and Engineering B***, vol. 174, pag. 18–30, 2010.

[29] MAGALHÃES, M. J. M.; Síntese e modificação da superfície de nanocristais semicondutores para aplicação como sondas fluorescentes em meio não-aquoso; ***Universidade do Porto, Faculdade de Farmácia***, 2014.

[30] ASHBY, M.F., FERREIRA, P.J., SCHODEK, D.L., *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*; ***Butterworth-Heinemann***, Oxford, 2009.

[31] DANKOVICH, T. A., SMITH, J.A.; Incorporation of copper nanoparticles into paper for point-of-use water purification; ***Water Research***, vol. 63, pag. 245-251, 2014.

[32] ROYA, D. R., MONTAZER, M., SHAHSAVANG, S., BÖTTCHER, H., MOGHADAME, M.B., SARSOU, J.; Novel durable bio-photocatalyst purifiers, a non-heterogeneous mechanism: Accelerated entrapped dye degradation into structural polysiloxane-shield nano-reactors; ***Colloids and Surfaces B: Biointerfaces***, vol. 101, pag. 457–464, 2013.

[33] PANDISELVI, K., THAMBIDURAI, S.; ***Materials Science in Semiconductor Processing***, vol. 31, pag. 573–581, 2015.

[34] WANG, J., XIA, Y., DONG, Y., CHEN, R., XIANG, L., KOMARNENI, S. ; Defect-rich ZnO nanosheets of high surface area as an efficient visible-light photocatalyst; ***Applied Catalysis B: Environmental***, vol. 192, pag. 8–16, 2016.

[35] WALDMANN, N. S., PAZ, Y.; Away from TiO<sub>2</sub>: A critical mini review on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water; ***Materials Science in Semiconductor Processing***, 2015.

[36] Nanocristais de TiO<sub>2</sub>: Relação entre parâmetros morfológicos, estruturais e fotocatalise; Universidade Federal de São Carlos, UFSCar; ***Tese de Mestrado***, 2010.

[37] FAGAN, R., CORMACK, D. E. M., DIONYSIOU, D. D., PILLAI, S.C.; A review of solar and visible light active TiO<sub>2</sub> photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern; ***Materials Science in Semiconductor Processing***; 2015.

[38] ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F.; Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO<sub>2</sub>; ***Química Nova***, vol. 21, n. 3, pag. 319-325, 1998.

[39] PATEL, P.P., HANUMANTHA, P. J., VELIKOKHATNYI, O. I., DATTA, M. K., HONG, D., GATTU, B., POSTON, J.A., MANIVANNAN, A., KUMTA, P. N.; Nitrogen and cobalt co-doped zinc oxide nanowires e Viable photoanodes for hydrogen generation via Photoelectrochemical water splitting; ***Journal of Power Sources***, vol. 299, pag. 11-24, 2015.

[40] WANG, B., GODOI, F. C., SUN, Z., ZENG, Q., ZHENG, S., FROST, R. L.; Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles; ***Journal of Colloid and Interface Science***, vol. 438, pag. 204–211, 2015.

[41] NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F.; A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental; ***Química Nova***, vol. 21, n. 1, pag. 69-72, 1998.

[42] XU, F., YUAN, Y., WU, D., ZHAO, M., GAO, Z., JIANG, K.; Synthesis of ZnO/Ag/graphene composite and its enhanced photocatalytic efficiency; ***Materials Research Bulletin***, vol. 48, pag. 2066–2070, 2013.

[43] DONG, X., YAN, P., LIU, Y., JIA, C., WANG, D., WANG, J., CHEN, L., CHE, Q.; Morphology evolution of one-dimensional ZnO nanostructures towards enhanced photocatalysis performance; ***Ceramics International***, pag 1-9, 2015.

[44] KAYACI, F., VEMPATI, S., AKGUN, C. O., DONMEZ, I., BIYIKLI, N., UYAR, T.; Transformation of polymer-ZnO core–shell nanofibers into ZnO hollow nanofibers: Intrinsic defect reorganization in ZnO and its influence on the photocatalysis; ***Applied Catalysis B: Environmental***; vol. 176–177, pag. 646–653, 2015.

[45] WAN, X., LIANG, X., ZHANG, C., LI, X., LIANG, W., XU, H., LAN, S., TIE, S.; Morphology controlled syntheses of Cu-doped ZnO, tubular Zn(Cu)O and Ag decorated tubular Zn(Cu)O microcrystals for photocatalysis; ***Chemical Engineering Journal***, vol. 272, pag. 58–68, 2015.

[46] FAN, F., TANG, P., WANG, Y., FENG, Y., CHEN, A., LUO, R., LI, D.; Facile synthesis and gas sensing properties of tubular hierarchical ZnO self-

assembled by porous nanosheets; **Sensors and Actuators B**; vol. 215, pag. 231–240, 2015.

[47] MUTHIRULAN, P., MEENAKSHISUNDARARAM, M., KANNAN, N.; Beneficial role of ZnO photocatalyst supported with porous activated carbon for the mineralization of alizarin cyan in green dye in aqueous solution; **Journal of Advanced Research**, vol. 4, pag. 479–484, 2013.

[48] FENG, T., CHEN, X., QIAO, X., SUN, Z., WANG, H., QI, Y., HONG, C.; Graphene oxide supported rhombic dodecahedral Cu<sub>2</sub>O nanocrystals for the detection of carcinoembryonic antigen; **Analytical Biochemistry**, vol. 494, pag.101-107, 2016.

[49] LE, H. A., LINH, L. T., CHIN, S., JURNG, J.; Photocatalytic degradation of methylene blue by a combination of TiO<sub>2</sub>-anatase and coconut shell activated carbon; **Powder Technology**, vol. 225, pag.167–175, 2012.

[50] COMPARELLI, R., FANIZZA, E., CURRI, M.L., COZZOLI, P.D., MASCOLO, G., AGOSTIANO, A.; UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized on to substrates; **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 60, pag. 1–11, 2005.

[51] CHOI, J. Y., SUNG, Y. M.; Kinetic and structural analyses for the formation of anatase nanocrystals in barium titano borate glasses; **Journal of Alloys and Compounds**; vol. 647, pag. 1022-1027, 2015.

[52] DANWITTAYAKUL, S, DUTTA, J.; Controlled growth of zinc oxide microrods by hydrothermal process on porous ceramic supports for catalytic application; **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 586, pag. 169–175, 2014.

[53] BOUZIDA, H., FAISALA, M., HARRAZA, F. A., AL-SAYARIA, S. A., ISMAILA, A. A.; Synthesis of mesoporous Ag/ZnO nanocrystals with enhanced photocatalytic activity; **Catalysis Today**, vol. 252, pag. 20–26, 2015.

[54] Zheng, S, BAI, C., Gao, R.; Preparation and Photocatalytic Property of TiO<sub>2</sub>/Diatomite-Based Porous Ceramics Composite Materials; ***International Journal of Photoenergy***; vol. 2012, 2011.

[55] AKHTAR, F., REHMAN, Y., BERGSTROM, L., A study of the sintering of diatomaceous earth to produce porous ceramic monoliths with bimodal porosity and high strength; ***Powder Technology***, vol. 201, pag. 253–257, 2010.

[56] CHEN, J., QIN, G., CHEN, Q., YU, J., LI, S., CAO, F., YANG, B., REN, Y.; A synergistic combination of diatomaceous earth with Au nanoparticles as a periodically ordered, button-like substrate for SERS analysis of the chemical composition of eccrine sweat in latent fingerprints; *Journal of Materials Chemistry C*; Cite this: ***J. Mater. Chem. C***, vol. 3, num. 4933, 2015.

[57] SUN, Z., YANG, X., ZHANG, G., ZHENG, S., FROST, R. L.; A novel method for purification of low grade diatomite powders in centrifugal fields; ***International Journal of Mineral Processing***, vol. 125, pag.18–26, 2013.

[58] Yuan, P., WU, D.Q., HE, H. P., LIN, Z.Y.; The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study; ***Applied Surface Science***, vol. 227, pag. 30–39, 2004.

[59] GHOUTI, M. A. A., KHRAISHEH, M.A.M., ALLEN, S.J., AHMAD, M.N.; The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth; ***Journal of Environmental Management***, vol. 69, pag. 229–238, 2003.

[60] YUAN, P., LIU, D., FAN, M., YANG, D., ZHU, R., GE, F., ZHU, J., HE, H.; Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the

diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles; ***Journal of Hazardous Materials***, vol. 173, pag. 614–621, 2010.

[61] WANG, B., ZHANG, G., LENG, X., SUN, Z., ZHENG, S.; Characterization and improved solar light activity of vanadium doped TiO<sub>2</sub>/diatomite hybrid catalysts; ***Journal of Hazardous Materials***, vol. 285, pag. 212–220, 2015.

[62] WANG, B, GODOI, F. G., SUN, Z., ZENG, Q., ZHENG, S., FROST, R. L.; Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles; ***Journal of Colloid and Interface Science***, vol. 438, pag.204–211, 2015.

[63] SOLTANI, R. D. C., JORFI, S., SAFARI, M., RAJAEI, M. S.; Enhanced sonocatalysis of textile wastewater using bentonite supported ZnO nanoparticles: Response surface methodological approach; ***Journal of Environmental Management***, vol. 179, pag.47-57, 2016.

[64] WANG, H. J., SUN, Y. Y., WANG, C. F., CAO, Y.; Controlled synthesis, cytotoxicity and photocatalytic comparison of ZnO films photocatalysts supported on aluminum matrix; ***Chemical Engineering Journal***, vol. 198–199, pag. 154–162, 2012

[65] YUSANA, S., BAMPAITI, A., AYTASA, S., ERENTURKC, S., ASLANIA, M. A. A.; Synthesis and structural properties of ZnO and diatomite-supported ZnO nanostructures; ***Ceramics International***, vol. 42, pag. 2158–2163, 2016.

[66] WANG, B., ZHANG, G., SUN, Z., ZHENG, S.; Synthesis of natural porous minerals supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic performance towards Rhodamine B degradation; ***Powder Technology***, vol. 262, pag. 1–8, 2014.

[67] LI, X.B., ZHANG, Q.Q., MA, S.Y., WAN,G.X., LI, F.M., XU,X.L.; Microstructure optimization and gas sensing improvement of ZnO spherical structure through yttrium doping; ***Sensors and Actuators B***, vol. 195, pag.526–533, 2014.

[68] SUN, L, LIN, Z., ZHOU, X., ZHANG, Y.,GUO, T.; Synthesis of Cu-doped ZnO quantum dots and their applications infield emission; ***Journal of Alloys and Compounds***, vol. 671, pag. 473-478, 2016.

[69] DING, D., LAN, W, YANG, Z, ZHAO, X., CHEN, Y, WANG, J., ZHANG, Y., ZHANG, Y., SU, Q., XIE, E.; A simple method for preparing ZnO foam/carbono quantum dots nanocomposite and their photocatalytic applications; ***Materials Science in Semiconductor Processing***, vol. 47, pag. 25–31, 2016.

[70] RANI, G, SAHARE, P.D.; Structural and Spectroscopic Characterizations of ZnO Quantum Dots Annealed at Different Temperatures; ***J. Mater. Sci. Technol.***, vol. 29, pag. 1035–1039, 2013.

[71] HOSSEINZADEH, G., MAGHARI, A., SABOURY, A.A., MOVAHEDI, A. A. M.; Unfolding of insulin at the surface of ZnO quantum dots; ***International Journal of Biological Macromolecules***, vol. 86, pag.169–176, 2016.

[72] PHOLNAK, C., SIRISATHITKUL, C, SUWANBOON, S., DAVID JAMES HARDING, D. J.;Effects of precursor concentration and reaction time on sonochemically synthesized ZnO nanoparticles; ***Mat. Res.***,vol.17, São Carlos, 2014.

[73] KHAN, M. F., HAMEEDULLAH, M., ANSARI, A. H., AHMAD, E., LOHANI, M. B., KHAN, R.H., et al; Flower-shaped ZnO nanoparticles synthesized by a novel approach at near-room temperatures with antibacterial and antifungal properties; ***International Journal of Nanomedicine***; vol. 9, pag.853–864, 2014.

- [74] SAPONIJC, A., STANKOVIC, M., MAJSTOROVIC, J., MATOVIC, B., ILIC, S., EGELJA, A., Porous ceramic monoliths based on diatomite; ***Ceramics International***, vol.41, pag. 9745–9752, 2015.
- [75] QIAN, T., LI, J., MIN, X., DENG, Y., GUAN, W., NING, L.; Diatomite: A promising natural candidate as carrier material for low, middle and high temperature phase change material; ***Energy Conversion and Management***, vol. 98, pag.34–45, 2015.
- [76] SURESH, S., SARAVANAN, P., JAYAMOORTHY, K., KUMAR, S. A., KARTHIKEYAN, S.; Development of silane grafted ZnO core shell nanoparticles loaded diglycidyl epoxy nanocomposites film for antimicrobial applications; ***Materials Science and Engineering C***, vol. 64, pag.286–292, 2016.
- [77] MUTHUKUMARAN, S., GOPALAKRISHNAN, R.; Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method; ***Optical Materials***, vol. 34, pag. 1946–1953, 2012.
- [78] Losic, D., Mitchell, J. G., Voelcker, N. H.; Diatomaceous Lessons in Nanotechnology and Advanced Materials; ***Adv. Mater***, vol. 21, pag. 2947–2958, 2008.
- [79] SARAVANAKUMAR, B, MOHAN, R., KIM, S. J.; Facile synthesis of graphene/ZnO nanocomposites by low temperature hydrothermal method; ***Materials Research Bulletin***, vol. 48, pag.878–883, 2013.
- [80] ANDRADE, F.V, LIMA, G.M., AUGUSTI, R., SILVA, J.C.C., COELHO, M.G.; A novel TiO<sub>2</sub>/autoclaved cellular concrete composite: From a precast building material to a new floating photocatalyst for degradation of organic water contaminants; ***Journal of Water Process Engineering***, vol. 7, pag.27–35, 2015.

[81] NGUYEN, T. A., JUANG, R. S.; Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review; ***Chemical Engineering Journal***, vol. 219, pag.109–117, 2013.

[82] BELPAIRE, A. C., REYNS, T. , GEERAERTS, C. , VAN, J. V.; Toxic textile dyes accumulate in wild European eel *Anguilla*; ***Chemosphere***, vol. 138, pag.784–791, 2015.

[83] ANDRADE, G.R. S.;Nanocompósitos baseados em *quantum dots* de cds e cds:cu suportados em mercaptopropilsílica: síntese, caracterização e aplicação em fotocatalise; Universidade Federal de Sergipe, UFS; ***Tese de Mestrado***, 2010.

[84]HAMMEDA, A. K. , DEWAYANTOB, N., DUC, D., HASBI, M., RAHIMA, A., NORDIND, M. R.; Novel modified ZSM-5 as an efficient adsorbent for methylene blue removal; ***Journal of Environmental Chemical Engineering***, vol. 4, pag.2607–2616, 2016.

[85] KALAIVANI, G. J., SUJA, S. K.; TiO<sub>2</sub> (rutile) embedded inulin—A versatile bio-nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue; ***Carbohydrate Polymers***, vol. 143, pag. 51–60, 2016

[86] GAMRA, Z. M. A., AHMED, M. A.; Synthesis of mesoporous TiO<sub>2</sub>–curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye; ***Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology***, vol. 160, pag.134–141, 2016.

[87] FIROUZABADI, F. B., NOORI, M, EDALATPANAH, Y, MIRHOSSEINI, M; ZNO nanoparticle suspensions containing citric acid as antimicrobial to control *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Bacillus cereus* in mango juice; ***Food Control***, vol. 42, pag. 310-314, 2014.

[88] CHANDRAKALA, C , SRAVANTHI, P., BHARATH, S. R., AROCKIASAMY, S., JOHNSON, M. G., NAGARAJA, K.S ., JEYARAJ, B.; Synthesis, structure, vapour pressure and deposition of ZnO thin film by plasma assisted MOCVD technique using a novel precursor bis [(pentylNitrilomethylidene) (pentylNitrilomethylidene-m-phenalato)] dizinc(II); **Journal of Molecular Structure**, vol. 1130, pag. 1-9, 2017.

[89] RASHADA, M. M., ABDEL-AALA, E.A., IBRAHIMA, I.A., SHALANA, A. E.; Nanostructured ZnO photocatalysts prepared via surfactant assisted Co-Precipitation method achieving enhanced photocatalytic activity for the degradation of methylene blue dyes; vol 4, pag. 3177–3184, 2016.

[90] JARAMILLO, A, VILLA, J. L., MEDINA. C, ROJAS, D, MERA, AC ET AL; Rapid synthesis and photocatalytic activity of ZnO nanowires obtained through microwave-assisted thermal decomposition; **Ceramics International**, vol. 42, pag. 18045–18052, 2016.

[91] MARIANA STEFANA, M., GHICAA, D., NISTOR, S. V., MARALOIUA, A. V., PLUGARU, R.; Mn<sup>2+</sup> ions distribution in doped sol–gel deposited ZnO films; **Applied Surface Science**, vol. 396, pag. 1880–1889, 2017.

[92] NASCIMENTO, C. C.; síntese, caracterização e aplicação em fotocatalise de nanocristais semicondutores de sulfeto de cádmio suportados em argila tiolada; **Tese de mestrado**, UFS, São cristóvão, 2011.

[93] JABRI, S., AMIRI, G., SALLET, V., SOUISSI, A., MEFTAH, A., GALTIER, P., OUESLATI, M.; Study of the optical properties and structure of ZnSe/ZnO thin films grown by MOCVD with varying thicknesses; **Physica B**, vol. 489, pag. 93–98, 2016.

[94] HABIBI, M. H., RAHMATI, M. H.; Fabrication and characterization of ZnO@CdS core–shell nanostructure using acetate precursors: XRD, FESEM, DRS, FTIR studies and effects of cadmium ion concentration on band gap, ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy***, vol. 133, pag. 13–18, 2014.

[95] GHARAGOZLOUA, M., NAGHIBIB, S.; Sensitization of ZnO nanoparticle by vitamin B12: Investigation of microstructure, FTIR and optical properties; ***Materials Research Bulletin***, vol. 84, pag. 71–78, 2016;

[96] BOKHALEA, N. B., DALBHANJANA, R. R., MAHALEA, D. D., HINGEA, S. et al; Sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G containing wastewaters; ***Ultrasonics Sonochemistry***, vol. 21, pag. 1797–1804, 2014.

[97] CHOI, K., KANG, T., GEUN, S.; Preparation of disk shaped ZnO particles using surfactant and their PL properties; ***Materials Letters***, vol. 75, pag. 240–243, 2012.

[98] ANDRADE, G. R.S., NASCIMENTO, C. C., LIMA, Z. M., NETO, E. T., COSTA, L. P., GIMENEZ, I. F.; Star-shaped ZnO/Ag hybrid nanostructures for enhanced photocatalysis and antibacterial activity; ***Applied Surface Science***, vol. 399, pag. 573–582, 2017.

[99] ZHANGA, H., JIA,Z.; Application of porous silicon microcavity to enhance photoluminescence of ZnO/PS nanocomposites in UV light emission; ***Optik***, vol. 130, pag. 1183–1190, 2017.

[100] YIXIAO WANG, Y., HOU, Z., GUO, H., SHEN, L., WANG, G., CUI, F., ZHANG, Q.; Preparation of ZnO nanorods via aqueous solution process and their PL properties; **Materials Letters**, vol. 91, pag. 107–110, 2013.

[101] QINGZHI LUO, Q, YANG, X., ZHAO, X., WANG, D., YIN, R., LI, R., AN, J.; Facile preparation of well-dispersed ZnO/cyclized polyacrylonitrile nanocomposites with highly enhanced visible-light photocatalytic activity; **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 204, pag. 304–315, 2017.

[102] Wang, Z., Cao, S. W., Loo, S. C. J., Xue, C.; Nanoparticle heterojunctions in ZnS–ZnO hybrid nanowires for visible-light-driven photocatalytic hydrogen generation; **Cryst Eng Comm**, vol. 15, pag. 5688–5693, 2013.

[103] Peng, Y., Wang, Y., Chen, Q. G., Zhu, Q., Xu, A. W.; Stable yellow ZnO mesocrystals with efficient visible-light photocatalytic activity; **Cryst Eng Comm**, vol. 16, pag. 7906–7913, 2014.

[104] LIU, L., ZHENG, Z., WANG, Z.; Preparation and properties of Polythiourethane/ZnS nanocomposites with high refractive index; **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 117, pag. 1978-1983, 2010.

[105] HAMMARBERG, E., SCHWAB, A. P., FELDMANN, C.; Microwave-assisted polyol synthesis of aluminium- and indium-doped ZnO nanocrystals; **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 334, pag. 29–36, 2009.