

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS



DISSERTAÇÃO

“Estudo e avaliação da influência da atmosfera do tratamento térmico na geração de defeitos superficiais em nanopartículas de óxido de Zinco que melhorem sua eficiência em processos de fotodegradação”

JOEL GUILLERMO PARIZAKA CRUZ

BRASÍLIA-DF

FEVEREIRO DE 2025

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

DISSERTAÇÃO

“Estudo e avaliação da influência da atmosfera do tratamento térmico na geração de defeitos superficiais em ZnO que melhorem a sua eficiência de fotodegradação”

AUTOR:

JOEL GUILLERMO PARIZAKA CRUZ

ORIENTADOR:

PROF. DR. JOSÉ ANTONIO HUAMANÍ COAQUIRA

CO-ORIENTADOR:

DR. FERMÍN FIDEL HERRERA ARAGÓN

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO PRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

LABORATÓRIO DE SÍNTESE DE NANOMATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO

MAGNÉTICA-LSNCM

BRASÍLIA-DF

FEVEREIRO DE 2025

"La motivación es lo que te pone en marcha, pero es la disciplina lo que te mantiene en movimiento"

Jim Ryun

"La vida del profesional requiere de sacrificios y responsabilidad. Todos los días son lunes"

Hernán Barcos

"Ser experto en algo no es saberlo todo, sino conocer perfectamente las 1000 formas en que puede salir mal"

Niels Bohr

Dedico este trabalho aos meus pais, Guillermo e Rocilda, que são minha fonte de inspiração e motivação. Sem eles, eu não estaria aqui. Dedico também este trabalho aos meus irmãos Josué e Rodrigo, com a esperança de sempre ser seu apoio e motivo de orgulho. Agradeço-lhes por todo o respaldo que me oferecem semana após semana, não permitindo que eu me sentisse sozinho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela vida e pela saúde.

Expresso minha profunda gratidão ao professor José Antonio Huamaní Coaquira, meu orientador, por sua orientação, paciência e dedicação durante todas as atividades realizadas ao longo do mestrado. Agradeço especialmente seu auxílio e comprometimento na análise dos resultados da dissertação.

Ao professor Fermín Fidel Herrera Aragón, meu coorientador e orientador durante a graduação, sou grato pelo incentivo em buscar a pós-graduação. Hoje, estou prestes a alcançar esse objetivo, e isso se deve, em grande parte, ao seu apoio. Agradeço também seus conselhos e interesse ao longo do processo experimental.

Aos professores do programa PPGCIMA – UnB, agradeço pelos ensinamentos de disciplinas enriquecedoras, muitas das quais nem imaginava cursar. Agradeço também pela paciência, pois, na ocasião, ainda não dominava a língua portuguesa.

Aos professores de outros laboratórios, que possibilitaram a realização da minha pesquisa: professor Sebastião W. da Silva, professor Jorlandio Francisco Félix, professor Marco A. Rodriguez e professor Paulo de Souza, do Instituto de Física da UnB, assim como a toda equipe do Instituto de Biologia.

À menina Nadya Aguiar, pelos momentos inesquecíveis e pela companhia que me permitiram conhecer e aproveitar a cultura brasileira.

Aos colegas do laboratório — Carlos, Bill, Emanuel, João, Anthony, Carmen e José Ricardo —, agradeço pela amizade durante esses dois anos. Um agradecimento especial a Carlos e Bill, que, por meses, me acolheram como parte de sua família quando cheguei a Brasília em uma situação difícil.

À CAPES, pelo apoio financeiro com a bolsa de estudos no último ano do mestrado.

Por fim, agradeço imensamente à minha família, pelo amor incondicional e pelo apoio constante, especialmente agora, estando longe. Eu os amo profundamente, com todo o meu coração.

RESUMO

Neste estudo, foram sintetizadas três amostras de óxido de Zinco (ZnO) pelo método de Precursores Poliméricos, as quais receberam tratamento térmico posterior à síntese em diferentes atmosferas: ar (pressão 1000 mbar), vácuo intermediário ($8,1 \times 10^{-2}$ mbar) e alto vácuo ($3,5 \times 10^{-6}$ mbar). Foram analisadas as propriedades estruturais, morfológicas, vibracionais, ópticas e magnéticas por meio de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis, medidas magnéticas e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Além dessas análises, foram realizados testes para avaliar a atividade fotocatalítica das amostras, utilizando o corante orgânico Rodamina B (RodB), em uma concentração de 3 ppm.

O estudo das propriedades estruturais indicou a formação da fase hexagonal tipo wurzita, sem presença de fase secundária, com maior tamanho de cristalito para a amostra tratada em ar, em comparação com as amostras tratadas em vácuo. A análise MET corroborou os tamanhos cristalográficos observados, além de revelar a morfologia quase esférica das nanopartículas. Ambos resultados indicam a formação de uma camada amorfa nas amostras tratadas em vácuo, sendo maior na amostra tratada em vácuo intermediário.

Os resultados de espectroscopia Raman mostraram a presença dos modos canônicos atribuídos ao ZnO. As características dos modos E_2^{high} e $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$ indicaram que as amostras tratadas em vácuo são menos cristalinas em relação à amostra tratada em ar. Para as amostras tratadas em vácuo, os modos $E_1(\text{LO})$ e E_2^{high} sugerem migração de defeitos intrínsecos, enquanto as vacâncias de Oxigênio induzidas pelo vácuo aumentam. A amostra tratada em ar não apresentou uma migração de defeitos significativa nem formação da camada externa defeituosa. O comportamento do modo $A_1(\text{LO})$ indicou um maior número de elétrons livres nas amostras tratadas em vácuo, em comparação com a amostra tratada em ar.

A caracterização das propriedades ópticas revelou um fechamento progressivo do gap de energia à medida que o nível de vácuo é maior, o que foi atribuído ao aumento da população de vacâncias de Oxigênio induzidas na superfície das partículas. A energia de Urbach e o parâmetro Γ obtidos da análise corroboraram estes resultados.

As medidas de espectroscopia EPR revelaram a presença de ordenamento magnético, o qual é mais intenso na amostra tratada em alto vácuo e menor à medida que o nível de vácuo diminui. Também foram identificadas ressonâncias paramagnéticas associadas a defeitos, como vacâncias de Oxigênio e de Zinco. Os resultados das medidas magnéticas permitiram propor um modelo core-shell para o ordenamento ferromagnético, o qual foi associado como fração de Oxigênio removido durante o tratamento térmico pós síntese.

Por outro lado, nos testes de aplicação, observou-se um desempenho fotocatalítico melhor que os reportados na literatura para a amostra tratada em alto vácuo, o qual foi relacionado à maior população de vacâncias de Oxigênio na superfície dessa amostra. As três amostras apresentaram uma fotodegradação melhor nos testes de reuso. O estudo da cinética, utilizando um modelo de pseudo-primeira ordem, permitiu comparar as taxas de fotodegradação deste estudo com outros reportados na literatura.

Palavras-chave: Nanopartículas de ZnO, tratamento térmico em atmosfera controlada, vacâncias de Oxigênio, atividade fotocatalítica, Rodamina B.

ABSTRACT

In this study, three samples of zinc oxide (ZnO) were synthesized using the Polymer Precursor method and were subjected to post-synthesis heat treatment in different atmospheres: air (pressure 1000 mbar), intermediate vacuum ($8,1 \times 10^{-2}$ mbar), and high vacuum ($3,5 \times 10^{-6}$ mbar). The structural, morphological, vibrational, optical, and magnetic properties of the samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, magnetic measurements, and electron paramagnetic resonance (EPR). In addition to these analyses, tests were conducted to evaluate the photocatalytic activity of the samples using the organic dye Rhodamine B (RodB) at a concentration of 3 ppm.

The study of the structural properties indicated the formation of the hexagonal wurtzite phase, without the presence of any secondary phase, with larger crystallite sizes in the air-treated sample compared to those treated in vacuum. TEM analysis confirmed the crystallite sizes and revealed the nearly spherical morphology of the nanoparticles. Both results indicated the formation of an amorphous layer in the vacuum-treated samples, with the largest layer found in the intermediate vacuum-treated sample.

Raman spectroscopy results showed the presence of canonical modes attributed to ZnO. The characteristics of the E_2^{high} and $E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$ modes indicated that the vacuum-treated samples are less crystalline compared to the air-treated sample. For the vacuum-treated samples, the $E_1(\text{LO})$ and E_2^{high} modes suggested migration of intrinsic defects, while the oxygen vacancies induced by the vacuum increased. The air-treated sample did not exhibit significant defect migration nor the formation of an external defective layer. The behavior of the $A_1(\text{LO})$ mode indicated a higher number of free electrons in the vacuum-treated samples compared to the air-treated sample.

The optical characterization revealed a progressive band gap closing as the vacuum level is increased, which was attributed to the increased population of oxygen vacancies induced at the particle surfaces. The Urbach energy and the Γ parameter obtained from the analysis support these findings.

EPR spectroscopy measurements revealed the presence of magnetic order, which was strong in the high vacuum-treated sample and becomes weaker as the vacuum level decreases. Paramagnetic resonances associated with defects, such as oxygen and zinc vacancies, were also identified. The magnetic measurements allowed the proposal of a core-shell model for the ferromagnetic ordering, which was associated with the fraction of oxygen removed during the post-synthesis thermal annealing.

On the other hand, in the application tests, a better photocatalytic performance than those reported in the literature was observed for the high vacuum-treated sample, which was related to the higher population of oxygen vacancies at the particle surface region. All of the three samples exhibited improved photodegradation in reuse tests. Kinetic studies, using a pseudo-first-order model, allowed a comparison of the photodegradation rates between values obtained in this work and those reported in the literature.

Keywords: ZnO Nanoparticles, thermal annealing in controlled atmosphere, oxygen vacancies, photocatalytic activity, Rhodamine B.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	4
1.2.1. Objetivo geral	4
1.2.2. Objetivos específicos	4
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1. O óxido de Zinco	5
2.1.1. Estrutura cristalina do ZnO	6
2.1.2. Modos vibracionais da estrutura de ZnO	7
2.2. Defeitos intrínsecos em ZnO	8
2.3. Propriedades ópticas do ZnO	12
2.3.1. Espectroscopia no ultravioleta – visível (UV-Vis)	12
2.3.2. Método de Tauc.....	12
2.3.3. Método de Hamberg	13
2.3.4. Energia de Urbach.....	13
2.4. Propriedades magnéticas	14
2.4.1. Origem das transições de ressonância paramagnética eletrônica - EPR	14
2.4.2. Origem do ferromagnetismo no ZnO.....	16
2.5. ZnO como fotocatalisador.....	19
2.6. O corante Rodamina B	23
3. PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	24
3.1. Método de Precursores Poliméricos ou Pechini.....	24
3.1.1. Síntese de nossas amostras pelo método de Precursores Poliméricos.	25
3.2. Caracterização das NPs de ZnO	28
3.2.1. Caracterização por Difração de raios X - DRX.....	28
3.2.2. Caracterização por Microscopia eletrônica de transmissão - MET.....	29

3.2.3.	Caracterização por Espectroscopia RAMAN.....	29
3.2.4.	Caracterização por Espectroscopia UV-Vis	30
3.2.5.	Caracterização por Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica	30
3.2.6.	Caracterização magnética	31
3.3.	O sistema fotocatalítico	32
3.3.1.	O módulo de fotocatalise	32
3.3.2.	Testes de fotocatalise	33
3.3.3.	Lei de Lambert-Beer	34
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1.	Caracterização estrutural – Difração de raios X.....	35
4.2.	Caracterização morfológica – Microscopia eletrônica de transmissão MET.....	37
4.3.	Caracterização vibracional – Espectroscopia RAMAN.....	40
4.4.	Caracterização óptica – Espectroscopia UV-Vis	45
4.5.	Caracterização magnética – EPR	49
4.6.	Medidas magnéticas – Magnetometria	51
4.7.	Aplicação – Testes de fotocatalise.....	54
5.	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	61
5.1.	Conclusões.....	61
5.2.	Trabalhos futuros:.....	64
6.	REFERÊNCIAS	65
ANEXO 1		72
	Testes de adsorção em escuridão.....	72
ANEXO 2		73
	Influência da temperatura na estabilidade da Rodamina B	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema das Técnicas Top-down e Bottom-up. Figura retirada de Abid et al. (2022).	5
Figura 2. a) Fase cúbica tipo sal de rocha, b) Fase cúbica tipo blenda de Zinco e c) Fase hexagonal compacta tipo wurzita. As esferas cinzas e pretas correspondem aos átomos de Oxigênio e Zinco respectivamente. Figura retirada de Shaba et al. (2021).	7
Figura 3. Deslocamentos iônicos de modos em ZnO. As setas maiores representam o deslocamento dominante. Figura retirada de Wagner (2010).	8
Figura 4. Vista lateral da representação atômica de a) V_O , b) V_{Zn} , c) O_i tetraédrico estável, d) O_i tetraédrico metaestável*, e) O_i octaédrico, f) Zn_i , g) O_{Zn} e h) Zn_O . Figuras retiradas de Janotti & Van de Walle (2007).	9
Figura 5. Representação esquemática dos estados de Urbach em um semicondutor.	14
Figura 6. RTFM dependente do tamanho para NPs. As bolas verdes mostram o magnetismo de saturação no intervalo de tamanho indicado. Figura retirada de (Ren & Xiang, 2021).	17
Figura 7. Molécula de RodB. Figura adaptada de Bhapkar & Bhame (2024).	23
Figura 8. Reações de quelação e esterificação do método de Pechini. Figura retirada de (Dimesso, 2018).	24
Figura 9. Diagramas para a) Preparação do gel e b) Tratamentos térmicos; de acordo com o método de Precursores Poliméricos.	27
Figura 10. Desenho a escala do módulo de fotocatalise, vista frontal.	32
Figura 11. Difratogramas de raios X das amostras tratadas em diferentes níveis de vácuo e seus respectivos refinamentos usando o método de Rietveld.	35
Figura 12. Gráfico mostrando o comportamento de: a) Tamanho de cristalito, b) Volume de célula unitária e c) Relação c/a em função do nível de vácuo aplicado no tratamento térmico. As linhas pontilhadas pretas servem como guias para o olho.	37
Figura 13. Micrografia MET da amostra tratada em ar com seu histograma de tamanho de partícula.	38
Figura 14. Micrografia MET da amostra tratada em vácuo meio com seu histograma de tamanho de partícula.	38
Figura 15. Micrografia MET da amostra tratada em alto vácuo com seu histograma de tamanho de partícula.	39
Figura 16. Representação em escala dos tamanhos físico e cristalográfico. As áreas laranjas representam a camada amorfa formada e as áreas com linhas roxas correspondem ao núcleo cristalino.	40

Figura 17. Ajuste dos espectros Raman com picos lorentzianos no software Fityk, para cada amostra.....	41
Figura 18. Ajuste do espectro Raman da amostra tratada em ar, para uma melhor visualização das diferenças de intensidades.....	42
Figura 19. Comportamento dos modos ajustados: a) $E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$, b) E_2^{high} , c) $A_1(\text{LO})$ e d) $E_1(\text{LO})$	44
Figura 20. Espectro UV-Vis das amostras tratadas em ar, vácuo meio e alto vácuo.....	45
Figura 21. Ajustes dos dados experimentais das 3 amostras seguindo o método de a) Tauc, b) Hamberg e c) Urbach para a determinação do gap de energia e das energias associadas com defeitos.	46
Figura 22. a) Valores de gap de energia obtidos pelos métodos de Hamberg e Tauc e b) Energia relacionada com defeitos, obtidas dos métodos de Hamberg e Urbach. As linhas pontilhadas servem como guias para os olhos.....	47
Figura 23. Espectro EPR com a) Ferromagnetismo detectado em largura de varredura ampla e baixa intensidade e b) paramagnetismo detectado em largura de varredura estreita e altas intensidades.....	49
Figura 24. Comportamento magnético das 3 amostras a 300 K.	51
Figura 25. Ferromagnetismo a temperatura ambiente, presente em cada amostra e a) seus campos coercitivos correspondentes.	51
Figura 26. Representação do sistema core-shell, assumindo uma camada externa de diâmetro d, altamente defeituosa e um núcleo altamente cristalino.	53
Figura 27. a) Curva de calibração da Rodamina B e b) Soluções de Rodamina B utilizadas para a curva de calibração.	54
Figura 28. Gráfico da fotodegradação obtida somente com a lâmpada UV, sem NPs, mas com os mesmos parâmetros de trabalho.	55
Figura 29. a) Espectro de absorção da terceira reutilização da amostra em alto vácuo. A tabela de concentração de Rodamina B e b) Foto das alíquotas medidas no espectrómetro UV-Vis..	55
Figura 30. Porcentagem de fotodegradação da Rodamina B em função do tempo do a) primeiro teste, b) primeira reutilização, c) segunda reutilização e d) terceira reutilização.	56
Figura 31. Ajuste linear da cinética de pseudo-primeira ordem para a amostra tratada em a) Ar, b) Vácuo meio e c) Alto vácuo na 3ra reutilização. d) Tendência dos valores da taxa de fotodegradação K para o primeiro teste e suas reutilizações, para cada amostra.	58
Figura 32. Testes de adsorção em escuridão com a amostra tratada em alto vácuo.	72
Figura 33. Teste de estabilidade da solução de Rodamina B a diferentes temperaturas.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. <i>Temperaturas de difusão de defeitos (T_{dif}) estimadas com a barreira de energia de migração de defeitos (E_b). Informações retiradas de (Janotti & Van de Walle, 2007).</i>	11
Tabela 2. <i>Parâmetros de trabalho dos testes de fotocatalise.</i>	33
Tabela 3. <i>Valores de variáveis cristalográficas obtidas a partir do Refinamento Rietvelt.</i>	36
Tabela 4. Resultados obtidos da análise dos histogramas montados das imagens MET.	39
Tabela 5. Lista das frequências dos modos Raman obtidas dos ajustes dos espectros das amostras comparadas com as frequências reportadas na bibliografia.	44
Tabela 6. Lista de parâmetros obtidos do ajuste usando funções Lorentzianas para modelar as ressonâncias observadas nos espectros EPR.	50
Tabela 7. Valores de magnetização de saturação e campo coercitivo para cada amostra.	52
Tabela 8. Cálculos parciais do modelo proposto para calcular a magnetização por cada partícula.	52
Tabela 9. Cálculos para determinar a proporção de ocupação da camada defeituosa na camada shell de 1nm de espessura.	53
Tabela 10. Cálculos do modelo proposto para calcular a fórmula molecular de cada amostra.	54
Tabela 11. Valores da taxa de fotodegradação calculados, de acordo com a cinética de pseudo-primeira ordem.....	58
Tabela 12. Comparação das taxas de fotodegradação de nosso estudo com outros trabalhos de ZnO não dopado.	59
Tabela 13. Comparação das taxas de fotodegradação de nosso estudo com outros trabalhos de ZnO dopado.....	60

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

Com o aumento da população humana, a industrialização e a urbanização geraram um aumento da poluição das águas residuais. Não solucionar o desafio da contaminação ambiental diminui o desenvolvimento da sociedade. Segundo um cálculo do Banco Mundial, 1,8 bilhões de pessoas terão problemas com o abastecimento de água em 2050 (Kishore et al., 2024). Este assunto foi discutido pelos estados membros das Nações Unidas na agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável, onde a meta número 6 e seus indicadores propõem garantir a disponibilidade e o gerenciamento sustentável da água e saneamento básico para todos (UN Gen Assem., 2015).

Nesse contexto, a proteção dos corpos de água de contaminantes perigosos e a reutilização é fundamental. A cada ano, o meio ambiente recebe aproximadamente 280000 toneladas métricas de corantes sintéticos residuais das indústrias. Esses corantes possuem uma boa estabilidade química, fazendo que sejam resistentes à biodegradação natural. Um aspecto que piora a situação é que sua intensa cor impede a penetração da luz em corpos d'água, afetando diretamente a cadeia alimentar, começando com a fotossíntese até a total perturbação da flora e fauna aquática e o ecossistema local. As indústrias que produzem este tipo de contaminantes com suas descargas são: as indústrias têxtil, de tintas, de plástico, de couro, produtos farmacêuticos e de papel. Entre os corantes utilizados por estas indústrias temos: o azul de metileno, a rodamina B, o verde malaquita, o alaranjado de metila, o índigo carmim e o vermelho congo. Esses corantes estão associados com problemas de saúde, como irritação dos olhos, infecções do trato respiratório e doenças de pele (Bhapkar & Bhame, 2024).

Nos efluentes da indústria têxtil são encontrados metais pesados e compostos aromáticos, subprodutos muito tóxicos, que são transportados e descartados, permanecendo

por muito tempo no solo e na água. Os corpos de água onde são descartados estes resíduos sofrem alterações na qualidade organoléptica, aumentam sua demanda bioquímica e química de Oxigênio, impede a fotossíntese, ingressa na cadeia alimentar e gera recalcitrância e bioacumulação. Grandes quantidades de água usadas na indústria têxtil produzem, igualmente, grandes quantidades de efluentes altamente poluídos (Al-Tohamy et al., 2022).

Atualmente as tecnologias existentes para a remoção dos poluentes da água são: os métodos convencionais de tratamento físico (adsorção, filtração/coagulação e troca iônica), químico (reações fotocatalíticas, ozonização e o uso da reação de Fenton) e biológico (degradação aeróbica, anaeróbica, fúngica, e a bioadsorção). Além desses métodos, existem novos processos que estão sendo propostos como opções eficientes. Uma alternativa interessante é a biodegradação, onde os microrganismos cumprem a tarefa de consumir a carga orgânica do efluente até atingir o limite de descarga imposto pelas agências reguladoras. Sabe-se que poluentes como os corantes tem uma alta estabilidade química e não é possível degradá-los completamente. Nesse caso, é necessário aplicar outros métodos para mineralizar esses compostos (Bhaskar & Bhame, 2024; Montero M., 2018).

Um dos melhores métodos conhecidos são os Processos Oxidativos Avançados (POA), que consiste na produção contínua de espécies oxidativas de curta duração (Montero M., 2018). A fotocatalise é a capacidade dos semicondutores que ao ser irradiados com um fluxo de fótons de luz, excitam elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) deixando um buraco na BV. Atualmente existem estratégias para potencializar a eficiência fotocatalítica para diversas aplicações como: redução do dióxido de carbono, fixação de nitrogênio, degradação de contaminantes por fotocatalise e produção de hidrogênio verde (Ahmad et al., 2023).

Entre as espécies oxidativas de curta duração, o mais representativo é o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um poderoso oxidante não seletivo que destrói as ligações de moléculas orgânicas de duas formas: Capturando um hidrogênio para formar água ou se ligando ao poluente, mudando

sua identidade química. A eficiência deste radical é explicada pela viabilidade termodinâmica que permitem que possa atacar a qualquer molécula orgânica e oxidá-la entre 10^6 - 10^{12} vezes mais rápido que outros oxidantes como o ozônio (Montero M., 2018).

Nos últimos anos a fotocatalise é um tema de foco de muitos campos de pesquisa como a nanociência, química, física, ciência de materiais e engenharias. Pesquisas multidisciplinares são realizadas para melhorar sua eficiência e conseguir materiais que possam ser aplicados em escala industrial (Ahmad et al., 2023).

Um dos materiais semicondutores destacados é o óxido de Zinco (ZnO). As vantagens de trabalhar com o ZnO são: sua fácil produção através de diversos métodos de síntese que permitem ajustar seu tamanho e morfologia, seu baixo custo, baixa toxicidade, alto desempenho fotocatalítico, excelente estabilidade física e química, e biocompatibilidade. O ZnO possui um gap de energia largo que na presença de luz UV pode fotogerar elétrons e buracos que antes de se-recombinar podem produzir espécies oxidativas como o radical hidroxila. É louvável ressaltar a importância de produzir-se ZnO em escala nanométrica, já que se conseguiria uma área superficial específica maior e energia superficial mais alta, com propriedades únicas que poderiam melhorar ainda mais o desempenho fotocatalítico do ZnO (Sun et al., 2023).

Neste sentido, neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de ZnO pelo método de precursores poliméricos, os quais foram submetidas a tratamento térmico em atmosfera controlada de vácuo com o objetivo de modificar as propriedades superficiais através do aumento da densidade de defeitos específicos. Na sequência, estas amostras foram testadas para avaliar o impacto dessas mudanças na resposta de fotodegradação de Rodamina B.

1.2. Objetivos

Os objetivos deste trabalho são:

1.2.1. Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar as nanopartículas de óxido de Zinco tratadas termicamente em diferentes níveis de vácuo, para sua aplicação como fotocatalisador na fotodegradação do corante orgânico Rodamina B.

1.2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de ZnO pelo método de precursores poliméricos (Pechini).
- Tratar termicamente as amostras em diferentes níveis de vácuo.
- Determinar as características estruturais por difração de raios X.
- Determinar as características morfológicas por Microscopia Eletrônica de Transmissão.
- Determinar as características ópticas por espectroscopia UV-Vis.
- Determinar as características vibracionais por espectroscopia Raman.
- Determinar as características magnéticas por Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica e Magnetometria.
- Avaliar a atividade fotocatalítica com testes de fotocátalise sobre uma solução de Rodamina B de concentração conhecida, em um módulo de fotocátalise que irradie luz UV.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. O óxido de Zinco

O óxido de Zinco (ZnO) é conhecido e foi utilizado pelo menos desde o ano 2000 A. C., e hoje é considerado um material bastante usado em engenharia. Anualmente, a produção de ZnO chega a ser de 1,5 milhões de toneladas, o qual é usado para muitas aplicações diferentes. Nos últimos anos, a comunidade acadêmica aumentou o interesse nos nanomateriais de óxido de Zinco, aparecendo cada vez mais em publicações e patentes (Moezzi et al., 2012).

Para obter nanopartículas de ZnO, existem diversos métodos de síntese, eles estão classificados em duas grandes categorias: as técnicas top-down e as técnicas bottom-up. As técnicas top-down reduzem o tamanho da estrutura de escala bulk até escala nano. Por outro lado, as técnicas bottom-up formam grandes nanoestruturas a partir de pequenos átomos ou moléculas (Abid et al., 2022). Na Figura 1 se representa um esquema comparativo entre as técnicas top-down e bottom-up.

Alguns dos métodos de síntese top-down são a moagem em moínho de bolas, evaporação térmica, ablação laser e sputtering enquanto alguns métodos de síntese bottom-up são a deposição química de vapor, hidrotermal, co-precipitação e sol gel (Abid et al., 2022).

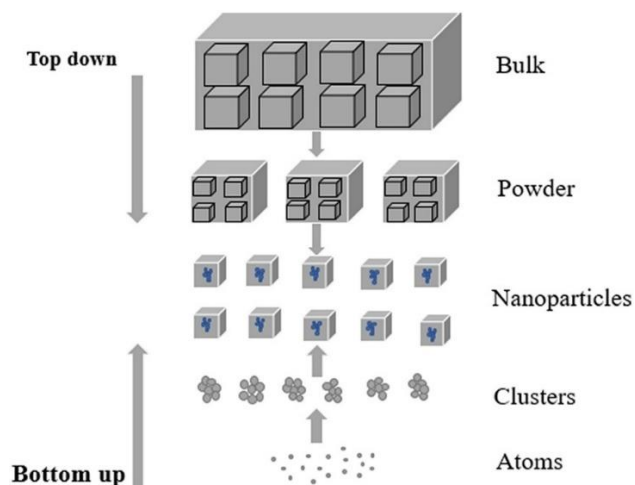


Figura 1. Esquema das Técnicas Top-down e Bottom-up. Figura retirada de Abid et al. (2022).

O ZnO é um semicondutor de banda proibida direta (gap de energia) de aproximadamente 3,3 eV à temperatura ambiente (Shaba et al., 2021; Srikant & Clarke, 1998), com uma energia de ligação de éxciton de 60 meV. Possui propriedades físicas e químicas únicas como alta estabilidade química, grande faixa de absorção de radiação e alta fotoestabilidade, que o destacam entre todos os óxidos metálicos. Na ciência de materiais é classificado como semicondutor II-VI, porque o Zinco (Zn) pertence ao grupo IIB, enquanto que o Oxigênio (O) pertence ao grupo VIA na antiga nomenclatura da tabela periódica. Possui alta mobilidade eletrônica, forte luminescência à temperatura ambiente, alta estabilidade térmica e mecânica à temperatura ambiente (Raha & Ahmaruzzaman, 2022).

Devido a suas propriedades, as nanopartículas de ZnO são importantes para diferentes áreas de aplicação. Podemos encontrá-lo na indústria de concreto e borracha, na indústria optoeletrônica, como sensor de gás, na indústria cosmética, na indústria têxtil, como inibidor por sua atividade antibacteriana, é parte de sistemas de liberação de medicamentos por sua atividade anticancerígena, por sua atividade antidiabética, por sua atividade anti-inflamatória, na imunoterapia, na cicatrização de feridas, na agricultura e na fotodegradação (Raha & Ahmaruzzaman, 2022).

2.1.1. Estrutura cristalina do ZnO

O ZnO pode cristalizar em 3 diferentes fases cristalinas: a estrutura hexagonal compacta tipo wurzita, a estrutura cúbica tipo blenda de Zinco e a estrutura cúbica tipo sal de rocha. A fase hexagonal compacta tipo wurzita é a mais comum e estável em condições ambientais, devido à ionização de seus átomos. A fase cúbica tipo blenda de Zinco pode se estabilizar só com crescimento em substratos cúbicos. Para obter a fase cúbica tipo sal de rocha é necessário de pressões altas da ordem de 10 GPa. A ligação química no ZnO é do tipo iônica e é a responsável pela formação preferencial da fase wurzita hexagonal. A Figura 2 mostra as diferentes fases para o ZnO (Shaba et al., 2021).

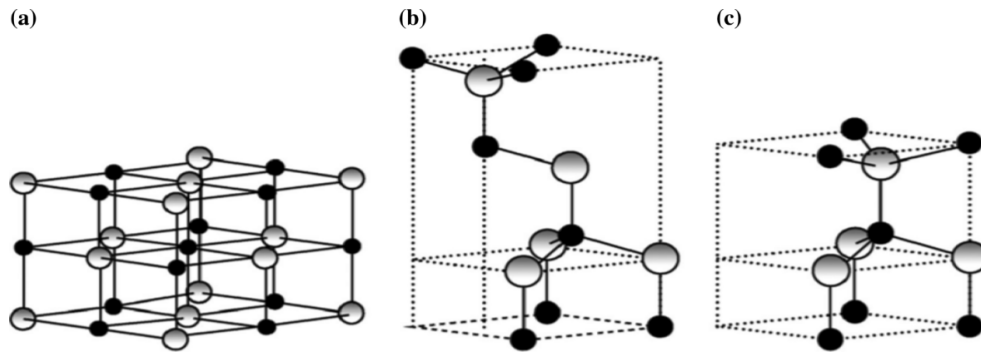


Figura 2. a) Fase cúbica tipo sal de rocha, b) Fase cúbica tipo blenda de Zinco e c) Fase hexagonal compacta tipo wurzita. As esferas cinzas e pretas correspondem aos átomos de Oxigênio e Zinco respectivamente. Figura retirada de Shaba et al. (2021).

Na blenda de Zinco cúbica, os íons de O^{2-} formam uma matriz do empacotamento cúbico de face centrada onde os íons de Zn^{2+} estão localizados nos sítios intersticiais tetraédricos. Na fase wurzita hexagonal, os íons O^{2-} ocupam os sítios de uma rede hexagonal compacta, enquanto os íons de Zn^{2+} ocupam os sítios intersticiais tetraédricos alternos. (Raha & Ahmaruzzaman, 2022).

Os parâmetros de rede reportados na literatura para o ZnO à temperatura ambiente para a fase de blenda de Zinco cúbica são $a = b = c = 4,60 \text{ \AA}$ aproximadamente (Ashrafi & Jagadish, 2007). Enquanto para a fase wurzita hexagonal perfeita, são: $a = b = 3,25 \text{ \AA}$ e $c = 5,20 \text{ \AA}$, com a relação $c/a = 1,6$ e o volume da célula unitária de $47,63 \text{ \AA}^3$. Algumas variações nos valores dos parâmetros de rede são decorrentes de dopagem, defeitos, microdeformações ou efeito da temperatura (Galdámez-Martínez et al., 2020).

2.1.2. Modos vibracionais da estrutura de ZnO

Segundo os autores Castro T. (2017) e Paz-Corrales et al. (2022), cada célula unitária da fase wurzita hexagonal possui 2 átomos de Zn e 2 átomos de O. Os fônons ópticos no ponto Γ da zona de Brillouin correspondem a:

$$\Gamma = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1 \quad (1)$$

Os modos polares A_1 e E_1 podem ser fônons transversais ópticos (TO) ou longitudinais ópticos (LO); A_1 e E_1 são modos ativos Raman e Infravermelho. Os modos E_2 são não polares e são só ativos no Raman, enquanto os modos B_1 são modos silenciosos. Esses modos vibracionais correspondentes à wurzita hexagonal são mostrados na Figura 3.

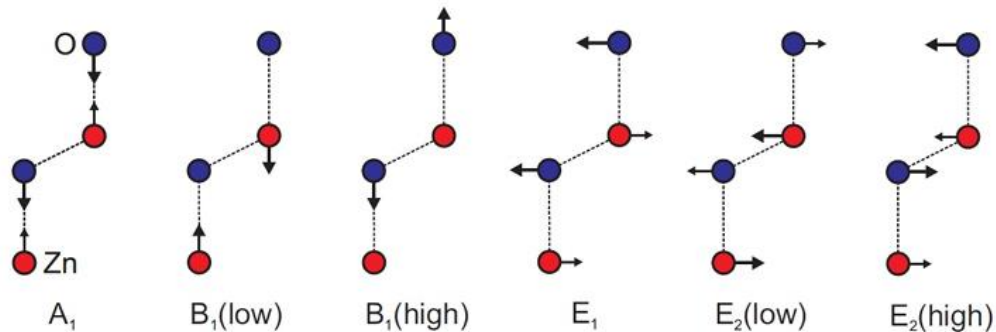


Figura 3. Deslocamentos iônicos de modos em ZnO. As setas maiores representam o deslocamento dominante. Figura retirada de Wagner (2010).

2.2. Defeitos intrínsecos em ZnO

Segundo (Montero M., 2018), os defeitos possíveis nas nanopartículas de ZnO são:

- Vacâncias (ausência de átomos em uma posição regular da rede) de Oxigênio (V_O) e Zinco (V_{Zn}).
- Sítios intersticiais (átomos ocupando espaços intersticiais na rede) de Oxigênio (O_i) e Zinco (Zn_i).
- Antissítios (átomo de O que ocupa um local da rede do Zn) de Oxigênio (O_{Zn}) e Zinco (Zn_O).

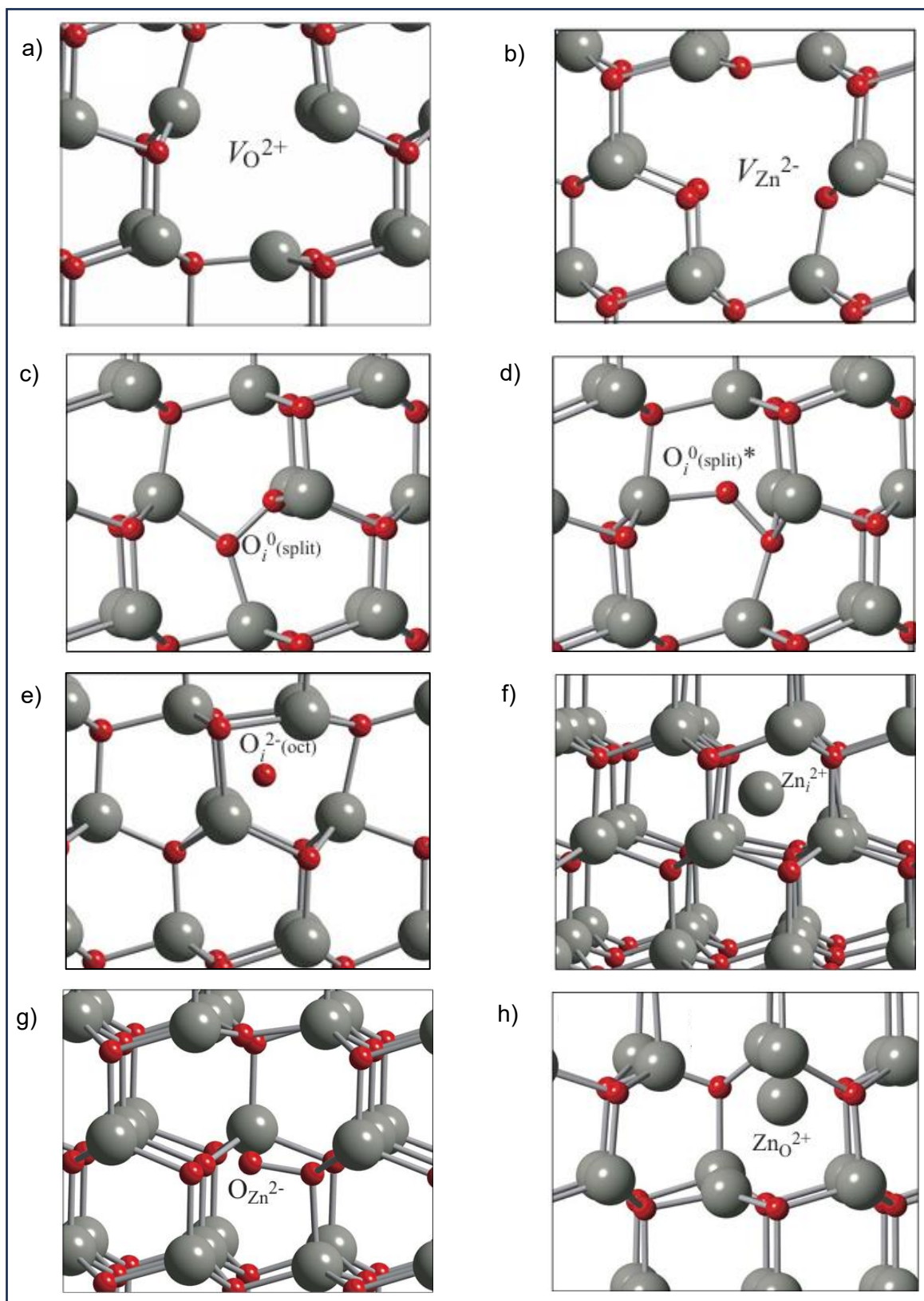


Figura 4. Vista lateral da representação atômica de a) V_O , b) V_{Zn} , c) O_i tetraédrico estável, d) O_i tetraédrico metaestável*, e) O_i octaédrico, f) Zn_i , g) O_{Zn} e h) Zn_O . Figuras retiradas de Janotti & Van de Walle (2007).

A criação destes defeitos intrínsecos depende das condições de síntese e tratamentos pós síntese. Estas condições podem ser classificadas como condição rica em Zinco ou rica em Oxigênio, as quais determinam a energia de formação. Quanto mais baixa a energia de formação, maior a probabilidade de formação do defeito específico na estrutura. A energia de formação depende também da carga do defeito (Paz-Corrales K, 2022). Em condição rica em Zinco, defeitos como $V_{O^{2+}}$, Zn_i^{2+} e $Zn_{O^{4+}}$ são os mais favorecidos. Os valores da energia de formação estão reportados na bibliografia (Janotti & Van de Walle, 2007).

Os defeitos podem ser aceitadores (buracos) ou doadores (elétrons) e dependendo da sua posição no gap de energia podem ser rasos ou profundos. Os defeitos doadores como V_O , Zn_i e Zn_O fazem com que o óxido de Zinco seja considerado um semiconductor tipo n; enquanto os defeitos como V_{Zn} , O_i e O_{Zn} caracterizam o ZnO como tipo p. (Paz-Corrales K, 2022).

Como indica Paz-Corrales K (2022), não todos os defeitos intrínsecos conseguem permanecer após a síntese em condições de equilíbrio. Através de cálculos teóricos, é possível estimar a barreira de energia que precisa o defeito para difundir-se pela rede até se recombinar, ficar preso em um sítio defeituoso ou migrar até a superfície, formando aglomerados. Em alguns casos, a energia térmica da temperatura ambiente ou a energia fornecida em um determinado tratamento térmico a altas temperaturas podem ser suficiente para aniquilar alguns defeitos. O processo de migração de defeitos é o seguinte:

- Ao gerar-se uma V_O em ZnO, um átomo de Oxigênio pode pular até um sítio vacante da estrutura, o que configura difusão de vacâncias através da rede. Este tipo de defeito possui uma barreira de energia mais alta de todos os defeitos. No caso da V_{Zn} , o mecanismo de difusão é o similar ao de V_O .
- No caso de Zn_i , acontece a migração quando um átomo de Zinco em um sítio intersticial empurra outro átomo de Zinco de um sítio estrutural para alguma outra

posição vacante, e o átomo de Zinco que estava em posição intersticial ocupará agora a posição na rede. Este processo acontece em temperaturas baixas, sendo pouco provável encontrar estas vacâncias a temperatura ambiente. Para o O_i existem 2 sítios possíveis: o tetraédrico eletricamente inativo, pois para 4 átomos de Zinco tetraédricos temos dois átomos de Oxigênio com ligação covalente que não alteram a carga; e o octaédrico onde um átomo de Oxigênio adicional não ligante ocupa um sítio intersticial (Ver Figura 4). Ambos podem migrar facilmente.

- Os defeitos antissítio Zn_o possuem uma energia de formação alta em comparação ao outros defeitos doadores, e sua formação é pouco provável. Estes defeitos apresentam uma energia de migração bastante baixa permitindo sua fácil difusão. No caso de defeito O_{Zn} , possui uma energia de formação mais alta de todos os defeitos, sendo pouco provável de encontra-lo na rede de ZnO.

Segundo Janotti & Van de Walle (2007), um átomo próximo a um defeito, pode pular para esse sítio caso consiga superar uma barreira de energia E_b , de acordo com a seguinte Equação:

$$\Gamma = \Gamma_0 e^{\frac{-E_b}{k_B T}} \quad (2)$$

Onde Γ_0 é a frequência vibracional da configuração inicial (10^{13} s^{-1}), Γ é a frequência no ponto de sela (1 s^{-1}), T é a temperatura de difusão de defeitos e k_B é a constante de Boltzmann. Na Tabela 1 mostram-se os valores de barreira de energia de migração dos defeitos e sua temperatura de difusão T_{dif} .

Tabela 1. Temperaturas de difusão de defeitos (T_{dif}) estimadas com a barreira de energia de migração de defeitos (E_b). Informações retiradas de (Janotti & Van de Walle, 2007).

Defeito	E_b (eV)	T_{dif} (K)
Zn_i^{2+}	0,57	219
$O_i^{2-}(\text{oct})$	1,14	439
V_{Zn}^{2-}	1,40	539
V_O^{2+}	1,70	655
V_O^0	2,36	909

2.3. Propriedades ópticas do ZnO

2.3.1. Espectroscopia no ultravioleta – visível (UV-Vis)

Uma das técnicas para a determinação das propriedades ópticas é a espectroscopia UV-Vis. O ZnO possui uma faixa de absorção no limite entre a região visível e a região ultravioleta.

Segundo estudos na literatura, o ZnO é um semicondutor de gap direto de aproximadamente 3,3 eV, à temperatura ambiente (Shaba et al., 2021; Srikant & Clarke, 1998).

A presença de defeitos doadores como vacâncias de Oxigênio, localizados perto da banda de condução (BC) podem se refletir na diminuição do valor do gap de energia. Esta diminuição depende da densidade destes defeitos. Para baixa densidade de defeitos, não se observam mudanças perceptíveis; no entanto, para uma alta densidade, os níveis dos defeitos podem se sobrepor à BC, resultando no estreitamento do gap de energia. A presença desses defeitos dentro do gap pode permitir um aumento na absorção de luz visível (Peng et al., 2014).

Na literatura são usados vários métodos para a determinação do gap de energia, dentro deles o método de Tauc que é o método clássico mais utilizado nos estudos de determinação do valor do gap de energia.

2.3.2. Método de Tauc

A determinação do band gap pelo método de Tauc foi amplamente aplicado para materiais semicondutores como o ZnO.

O valor do gap de energia pode obter-se através da seguinte Equação (Aparicio B. D., 2024):

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

Onde: α é o coeficiente de absorção, $(h\nu)$ é a energia do fóton incidente, E_g é o gap de energia, A é uma constante de proporcionalidade e $n = 1/2$ para transições diretas.

Arranjando a Equação (3), temos:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (4)$$

O gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ em função da $h\nu$, permite obter E_g do ajuste linear dos dados experimentais, usando a fórmula:

$$E_g = -\frac{\text{Inclinação}}{\text{Intercepto}} \quad (5)$$

2.3.3. Método de Hamberg

Além do método de Tauc, o método de Hamberg será utilizado neste trabalho para contrastar os valores obtidos pelo método de Tauc e por ser sensível aos defeitos.

Segundo Vilca-Huayhua et al. (2020), o método de Hamberg relaciona a absorção do fóton através da Equação:

$$\alpha \propto 1 - \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{E_g - h\nu}{\Gamma}\right) \quad (6)$$

Onde: α é o coeficiente de absorção, $(h\nu)$ é a energia do fóton incidente, E_g é o band gap e Γ é o fator de deslocamento por defeitos.

Arranjando a fórmula, temos:

$$\alpha = A + B \left[1 - \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{E_g - h\nu}{\Gamma}\right) \right] \quad (7)$$

Onde: A é o intercepto e B é um fator de proporcionalidade. Ajustando os dados experimentais do gráfico de α em função de $h\nu$ podem obter-se os parâmetros E_g e Γ .

2.3.4. Energia de Urbach

A energia de Urbach é um parâmetro óptico que fornece informações sobre a presença de estados dentro do gap de energia do material. É associado à interação entre portadores,

impurezas e defeitos da rede cristalina. De modo geral, a energia de Urbach mede o grau de desordem presente em um material (Aparicio B. D., 2024).

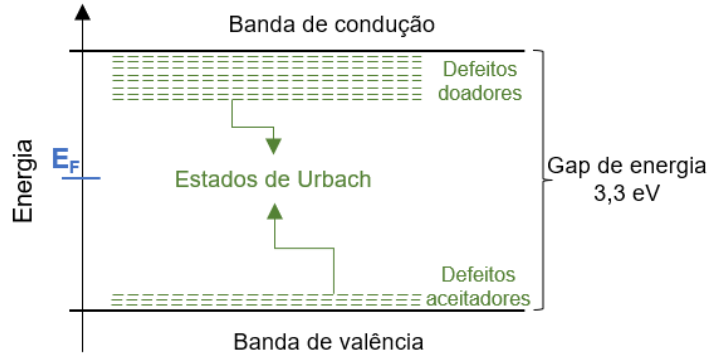


Figura 5. Representação esquemática dos estados de Urbach em um semicondutor.

Como o indicado por Paz-Corrales K (2022), a Energia de Urbach pode ser determinada sabendo que:

$$\alpha = \alpha_o e^{\frac{hv}{E_U}} \quad (8)$$

Onde: α_o é uma constante, α é o coeficiente de absorção, hv é a energia do fóton e E_U é a energia de Urbach.

Aplicando logaritmo em ambos lados da equação e arranjando temos:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_o + \frac{hv}{E_U} \quad (9)$$

Com o gráfico de $\ln \alpha$ em função de hv , pode realizar-se um ajuste linear e a E_U é obtida do inverso da inclinação da reta.

2.4. Propriedades magnéticas

2.4.1. Origem das transições de ressonância paramagnética eletrônica - EPR

De acordo com o informado por (Cerrato et al., 2020), quando um semicondutor recebe fótons com energia superior ao seu gap, os elétrons podem pular da banda de valência para a

banda de condução. O gap de energia do ZnO possui estados intermediários que correspondem a defeitos específicos. Alguns desses defeitos são responsáveis de promover elétrons para a banda de condução à temperatura ambiente, sendo menos eficiente que com luz UV. Depois da geração do par elétron-buraco, eles podem se recombinar rapidamente, fluir através do cristal ou ser estabilizados por ânions ou cátions presentes em defeitos. A estabilização de um buraco por um anion diamagnético de O^{2-} ou de um elétron por um cátion diamagnético Zn^{2+} pode acontecer segundo as equações:



São esses íons paramagnéticos O^- e Zn^+ que podem gerar transições observadas em um espectro EPR. Sabe-se que O^- pode manifestar-se ao ser determinado um fator $g \sim 2,003$; já o Zn^+ apresenta um fator $g \sim 1,96$. É importante ressaltar que na literatura, também, relacionam a transição EPR de fator $g \sim 2,003$ com vacância de Zinco V_{Zn} , mas na estrutura essa vacância tem um Oxigênio O^{2-} por perto que pode reagir com o buraco como indica a Equação (10); de forma análoga, a transição EPR de fator $g \sim 1,96$ é relacionada com vacância de Oxigênio V_O que pode ter um Zn^{2+} por perto o qual pode reagir com o elétron como indica a Equação (11).

Segundo Raymond Hagen (2009) num espectro de ressonância paramagnética eletrônica, a largura ω de linha está relacionada ao tempo de relaxação (tempo necessário para que o spin recupere seu estado inicial antes de ocorrer a inversão) e à distribuição homogênea (quando todas as moléculas são quimicamente idênticas e indistinguíveis). Dessa forma, quando uma transição apresenta uma largura muito ampla, indicaria uma distribuição não uniforme de partículas e um maior tempo de relaxação. A amplitude Y está relacionada à população de centros paramagnéticos responsáveis pela transição EPR específica; ou seja, quanto maior a amplitude, maior a proporção desses centros.

2.4.2. Origem do ferromagnetismo no ZnO

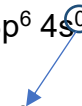
Lembrando a configuração eletrônica do Zinco e do Oxigênio:

$$[\text{Zn}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$$

$$[\text{O}] = 1s^2 2s^2 2p^4$$

Para estabelecer a ligação iônica entre os 2 átomos, o Zinco deve doar 2 elétrons do nível eletrônico mais externo, ficando assim:

$$[\text{Zn}]^{2+} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0 3d^{10}$$

$$[\text{O}]^{2-} = 1s^2 2s^2 2p^6$$


Assim, os níveis eletrônicos três do Zinco e dois do Oxigênio ficam totalmente ocupados, sem a presença de elétrons desemparelhados. Por essa razão, o ZnO é um material diamagnético, pois a soma dos momentos angulares dos spins up se anula com a soma dos momentos angulares dos spins down, resultando em zero. Quando não há momento angular, também não há momento magnético.

$$\vec{\mu} = -g \frac{e}{2m} \vec{S} \quad (12)$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (13)$$

Onde $\vec{\mu}$ é o momento magnético, e é a carga do elétron, m é a massa do elétron, g é a razão giromagnética e $\vec{S}$ é a soma de todos os momentos angulares $\vec{s}_i$.

Segundo Singh e colaboradores (2022) nanoestruturas de ZnO não dopadas podem apresentar ordem magnética (ferromagnetismo) à temperatura ambiente (RTFM), o que geralmente mostra uma dependência com a morfologia, em um intervalo de tamanhos específicos onde o RTFM aumenta quando o tamanho das nanopartículas diminui. RTFM pode ser induzido por causas intrínsecas, como vacâncias de Oxigênio da superfície ou íons dopantes.

Os defeitos criados na síntese dos materiais e a formação de polarons magnéticos ligados são as causas mais prováveis pelo aparecimento de comportamento ferromagnético. Quando o tamanho das partículas aumenta, o RTFM desaparece. Isto porque ao aumentar-se o tamanho, a densidade de defeitos na superfície diminui, devido à melhoria da cristalinidade e à recuperação de vacâncias nas regiões de contorno dos grãos; e se a partícula fosse menor, a formação de clusters pode reduzir as características de RTFM.

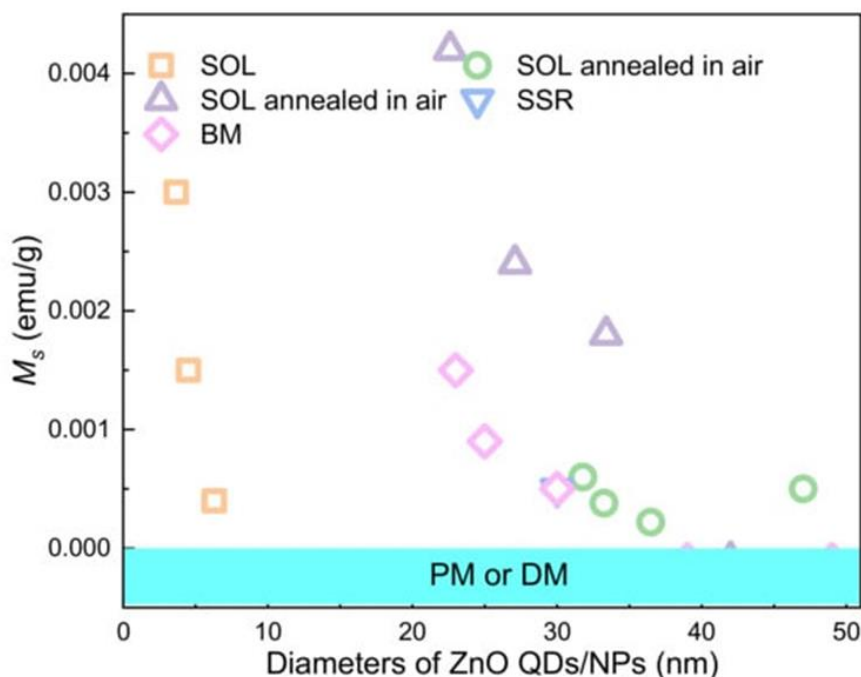


Figura 6. RTFM dependente do tamanho para NPs. As bolas verdes mostram o magnetismo de saturação no intervalo de tamanho indicado. Figura retirada de (Ren & Xiang, 2021).

Ren & Xiang (2021) estudaram nanopartículas de ZnO de diferentes tamanhos as quais foram sintetizadas por diferentes rotas. Os resultados reportados indicam que as nanopartículas de ZnO apresentam RTFM no intervalo de 20 até 50 nm com uma magnetização de saturação M_s de até ~ 0,004 emu/g. A M_s das nanopartículas de ZnO diminui como o aumento de tamanho. Fora deste intervalo, as nanopartículas mostram diamagnetismo ou paramagnetismo.

Ren & Xiang (2021) também indicam que a utilização de precursores como $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e ZnCl_2 na síntese das nanopartículas provoca que o valor do M_s aumente em

quase quatro vezes, devido a uma maior produção de vacâncias de Oxigênio. Além disso, o tratamento térmico é muito importante porque a temperatura escolhida pode afetar as propriedades magnéticas como magnetização de saturação M_s e campo coercitivo H_c ; no geral esses parâmetros diminuem quando a temperatura de tratamento é mais alta. Os autores, também, indicam que as vacâncias de Oxigênio são as responsáveis pelo RTFM na maioria dos casos, mas a presença de Zn intersticial também pode influenciar no RTFM.

Em outro trabalho, de nanopartículas de ZnO produzidas por moagem mecânica, determinou-se também o aumento de ferromagnetismo com a diminuição do tamanho. Essa resposta ferromagnética foi associada com a presença de V_O e V_{Zn} , cujas densidades podem aumentar com a diminuição de tamanho da partícula (Kisan & Das, 2024). Similar origem para o ferromagnetismo a temperatura ambiente foi reportada por Punia et al. (2021) em nanocristais de ZnO sintetizados por sol-gel de diferente tamanho. Em outro trabalho, tem sido demonstrado que nanoestruturas de ZnO de diferente morfologia podem apresentar ferromagnetismo à temperatura ambiente (Guo et al., 2013). O mecanismo proposto para este ferromagnetismo foi relacionado com a interação entre os spins de elétrons desemparelhados armadilhados em vacâncias de Oxigênio. Em ZnO, estes elétrons tendem a formar uma banda de impureza que se hibridiza com os estados vazios 3d de Zn e transfere uma fração de um elétron para cada vacância. Estes estados 3d podem polarizar a banda de impureza provocando o acoplamento ferromagnético.

Por outro lado, Sun et al. (2018) reportou a correlação entre o tamanho, ferromagnetismo e a concentração relativa de vacâncias de Oxigênio em nanopartículas de ZnO. Esses resultados experimentais foram corroborados através de cálculos de teoria de funcional de densidade (DFT), mostrando que o ferromagnetismo em ZnO está associado principalmente com participação de estados eletrônicos de O e ligações penduradas de átomos de Zn perto de vacâncias de Oxigênio. Em todos estes trabalhos, indica-se que para o surgimento do ferromagnetismo em

ZnO é necessária a presença de vacâncias de Oxigênio, e cuja densidade pode ser aumentada ao diminuir o tamanho das partículas, devido ao aumento da área superficial na qual podem se estabelecer estes defeitos.

Através de cálculos de DFT híbrido e aproximação de densidade local (LDA), Chakrabarty & Patterson (2011) estudaram a origem do ferromagnetismo em ZnO do tipo n. Através de cálculos e usando o modelo do hamiltoniano de uma banda Hubbard, os autores determinaram que vacâncias do tipo V_{Zn}^- e complexos de vacâncias Zn/O, V_{ZnO}^- carregados negativamente seriam os responsáveis pelo ferromagnetismo em filmes de ZnO desde que a interação elétron-elétron (quantificada através do potencial de Hubbard U) seja bastante forte. Estas vacâncias podem armadilhar um ou dois elétrons, cujos níveis de transição de carga se localizam dentro do gap de energia. Para obter-se valores de magnetização comparáveis aos valores observados experimentalmente, os autores indicam que se precisa de uma densidade de defeitos da ordem de 1,0 at%.

2.5. ZnO como fotocatalisador

O termo fotocatalise está conformado de duas palavras: “foto” que faz referência aos fótons e “catálise” que envolve toda substância ou material que muda a velocidade de reação com sua presença. Então podemos inferir que os fotocatalisadores são todos os materiais que aceleram a velocidade de reação química quando eles são irradiados com luz. Os fotocatalisadores estão classificados em dois tipos: fotocatalisadores homogêneos quando os reagentes e os fotocatalisadores estão na mesma fase e fotocatalisadores heterogêneos quando os reagentes e fotocatalisadores estão em diferente fase. Para ser fotocatalisador, o material tem que possuir propriedades semicondutoras, com gap de energia que garanta a absorção de luz e geração de portadores de carga, que permitam atividade redox eficaz, ao quebrar moléculas orgânicas complexas, gerando moléculas mais simples (Bhaskar & Bhame, 2024).

A pesquisa de semicondutores como fotocatalisadores de contaminantes orgânicos da água envolve o ZnO, TiO₂, CeO₂, CuO, SnO₂, WO₃, entre outros. Entre eles sobressaem o TiO₂ e o ZnO que possuem um gap de energia semelhante, uma ampla faixa de absorção de luz, sendo que o ZnO é mais econômico, biocompatível e eficiente, por isso considerado o melhor fotocatalisador heterogêneo para este tipo de aplicação (Bhaskar & Bhame, 2024).

A fotodegradação é catalogada como um dos processos oxidativos avançados, POAs, que precisam da geração de radicais hidroxila, altamente oxidantes, os quais, em contato com a molécula da Rodamina B, por exemplo, quebram suas ligações progressivamente, até a produção de CO₂ e H₂O; mas para que isso ocorra a estabilidade de algumas zonas da molécula é importante (por exemplo a ressonância dos anéis aromáticos).

A fotocatalise acontece seguindo ordenadamente alguns passos obrigatórios:

- a) Como indica Cerrato et al. (2020), após a síntese é esperado que as nanopartículas tenham adsorvido O₂ que captura elétrons na superfície, de acordo com a equação:



De acordo com Bhaskar & Bhame (2024), o processo continuará ao se juntar as nanopartículas com a solução:

- b) Ao juntar as NPs com a solução haverá uma troca de elétrons, provocando-se a dessorção de O₂⁻ e passará a ser parte da solução como Oxigênio dissolvido O_{2(aq)}.
- c) Na interfase NP-solução (superfície da nanopartícula) acontece a adsorção do corante catiônico Rodamina B.
- d) Enquanto o corante está adsorvido, devem acontecer reações entre a Rodamina B e os radicais oxidantes, quebrando as ligações da molécula.

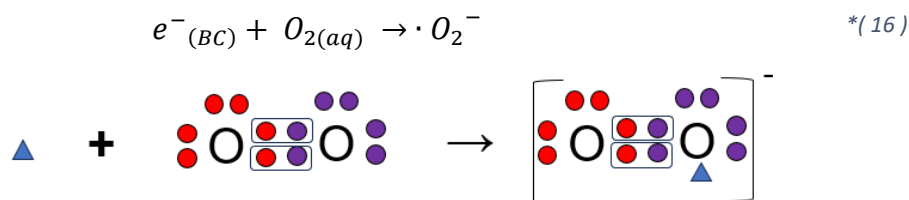
- e) O corante, com algumas das suas ligações quebradas, é desorvido e removido da zona de interfase.
- f) A zona de interfase fica pronta para adsorver outra molécula, completa ou parcialmente quebrada, para repetir o processo.

Para a geração de radicais é necessário que os fótons irradiados tenham energia suficiente (maior que o gap de energia do semiconductor) para excitar elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando assim o par elétron-buraco. (Bhupkar & Bhame, 2024)

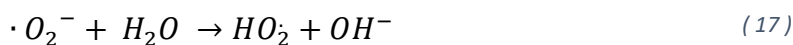


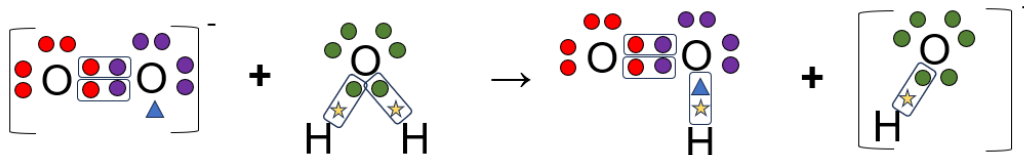
Os portadores de carga foto-gerados (pares elétron-buraco) que consigam migrar até a superfície vão interagir com a água e Oxigênio dissolvido na solução, gerando radicais hidroxila ($\cdot OH$) ou ânions superóxido ($\cdot O_2^-$). Cerrato et al. (2020) indica que, durante a irradiação, alguns dos elétrons e buracos foto-gerados vão atingir à superfície das nanopartículas, participando ativamente da geração de radicais oxidantes.

Na BC os elétrons foto-gerados podem reagir com o Oxigênio dissolvido que vem da interfase solução-atmosfera de acordo com as seguintes reações (Bhupkar & Bhame, 2024):

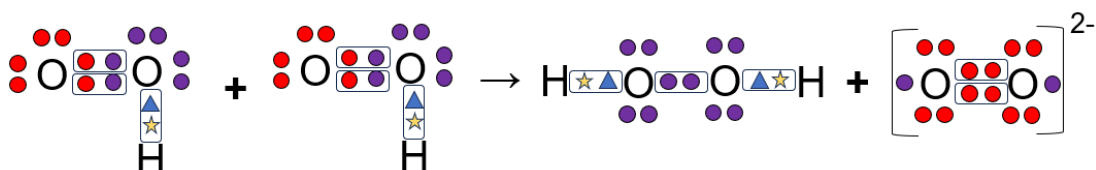
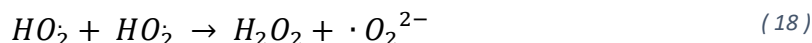


Esses ânions superóxido podem reagir com moléculas de água, para produzir radicais hidropéroxilo ($HO_2\cdot$).

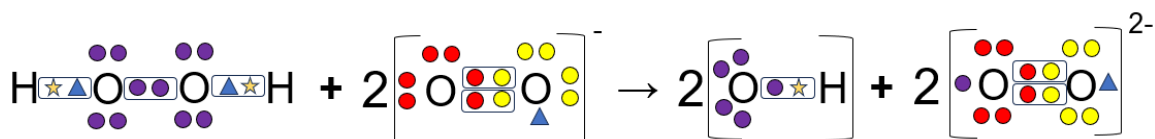
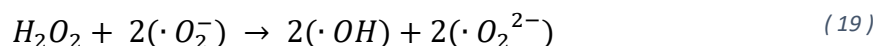




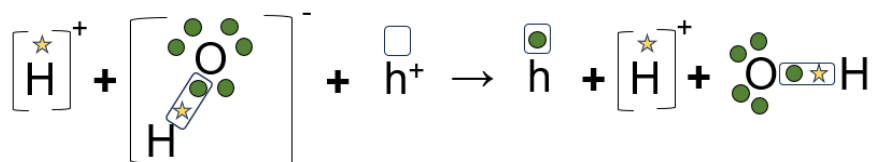
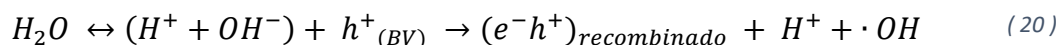
Os radicais hidroperoxilo podem se recombinar para formar peróxido de hidrogênio (H_2O_2).



O peróxido de hidrogênio reage com os ânions superóxido, formando radicais hidroxila ($\cdot OH$).



Enquanto na BV, os buracos fotoinduzidos vão se recombinar com os elétrons da molécula de água, gerando radicais hidroxila ($\cdot OH$) diretamente.



São esses radicais hidroxila ($\cdot OH$) e ânions superóxido ($\cdot O_2^-$) os que provocam a quebra das ligações da molécula da Rodamina B e podem degradá-la até obter-se CO_2 e H_2O .

Yang et al. (2024) demonstrou que as vacâncias de Oxigênio atrasam a recombinação do par elétron-buraco, aumentando o tempo de vida útil que é da ordem de ~ 1 ns para o ZnO livre

de V_O , para ~ 5 ns para o ZnO com V_O^{1+} ou V_O^{2+} , sendo mais rápida para V_O^{1+} e mais lenta para V_O^{2+} . A presença de outros estados intermediários perto da BV ou BC pode também atrasar a recombinação do par elétron-buraco, o que favorece o processo de fotodegradação.

2.6. O corante Rodamina B

A diversidade de cores dos corantes é atribuída às variações estruturais das suas moléculas que determina a cor e propriedades. Existem várias classificações, mas os chamados corantes azóicos incluem mais da metade de todos os corantes conhecidos. Os corantes azóicos possuem o grupo azo com ligação dupla ($-N=N-$) ou ligação dupla conjugada como cromóforo que determina a cor, unido com um grupo aromático (ou grupos aromáticos com ligações duplas alternadas). Os corantes azóicos podem ser catiônicos ou aniônicos (Bhaskar & Bhame, 2024).

Como é indicado por Bhaskar & Bhame (2024), a Rodamina B (RodB) que possui uma cor rosa - avermelhada forte e vibrante, está na categoria dos corantes azóicos catiônicos porque em solução aquosa, o cloro da molécula passa para a solução como $Cl^-_{(aq)}$, deixando a molécula carregada positivamente. Uma superfície carregada negativamente, no tingimento ou na fotodegradação, pode gerar atração. A Figura 7 mostra o grupo cromóforo da RodB, o cloro ionizável e os anéis aromáticos que fazem com que a RodB seja uma molécula resistente à degradação natural.

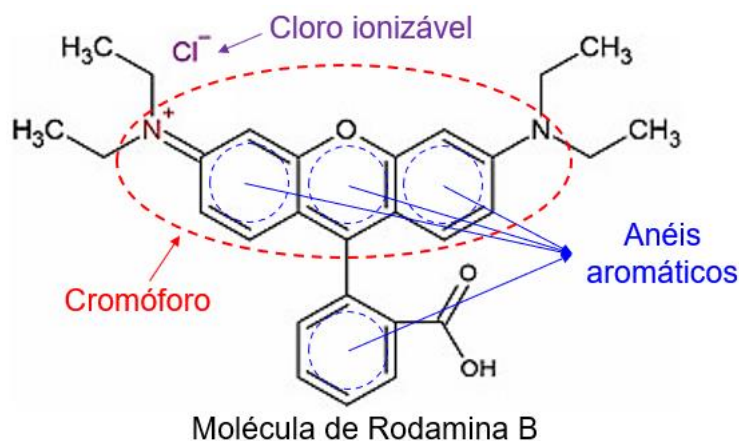


Figura 7. Molécula de RodB. Figura adaptada de Bhaskar & Bhame (2024).

3. PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1. Método de Precursores Poliméricos ou Pechini

Precursos Poliméricos Pechini é um método que pertence ao grupo de métodos de síntese sol-gel, bottom-up. É amplamente utilizado desde escala de laboratório até escala industrial. O método consiste na formação de quelatos a partir da solução do sal precursor do Zinco e o ácido cítrico. Os cátions Zn^{2+} são quelados no citrato e com a ajuda do etilenoglicol, os quelatos são interligados até gerar polímeros tridimensionais, através de reações de esterificação, produzindo moléculas de água como subproduto (Dimesso, 2018). A Figura 8 mostra as reações envolvidas no método de Precursores Poliméricos.

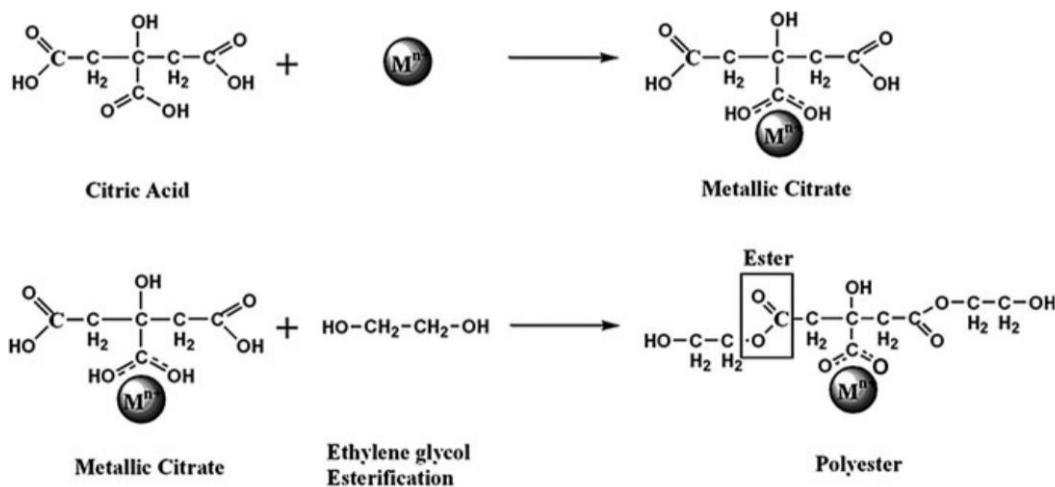


Figura 8. Reações de quelação e esterificação do método de Pechini. Figura retirada de (Dimesso, 2018).

O objetivo principal do poliéster ou gel é distribuição isolada dos cátions por toda a estrutura. O gel recebe um primeiro tratamento térmico ($400^{\circ}C$) para a pirólise dos orgânicos e os cátions Zn^{2+} ficam presos nos resíduos carbonosos. Um segundo tratamento térmico ($500-900^{\circ}C$) é aplicado para oxidar os cátions Zn^{2+} até ZnO com Oxigênios da atmosfera do tratamento (Dimesso, 2018).

Os resultados do estudo de (Andia-Huaracha et al., 2022) mostram uma análise termogravimétrica TGA durante a síntese de NPs de ZnO pelo método de Precursores

Poliméricos, onde é possível reconhecer 3 etapas de perda de peso do gel durante os tratamentos térmicos:

- De 23° até 160°C é perdido o 24% do peso, o que corresponde a eliminação da água e o etilenoglicol.
- De 160° até 350°C tem perda do 62% do peso e corresponde à pirólise do ácido cítrico e o nitrato (o nitrato sendo contra-íon do sal precursor do Zinco).
- De 350° até 500°C acontece a formação das NPs de ZnO e a combustão completa dos resíduos carbonosos da etapa anterior. Em 500°C é observado uma melhora importante da cristalinidade.

3.1.1. Síntese de nossas amostras pelo método de Precursores Poliméricos.

A síntese foi realizada no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética da UnB, os materiais e procedimento são detalhados a continuação:

3.1.1.1. Materiais

- Nitrato de Zinco hexahidratado $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%
- Etilenoglicol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 99.8%
- Ácido cítrico anidro $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99.5%
- Água destilada

3.1.1.2. Preparação do gel de Zinco

A sal de nitrato de Zinco hexaidrato (31.7 %m/m) e o ácido cítrico (47.7 %m/m) são dissolvidas no mínimo de água destilada. Por outro lado, o etilenoglicol (20.6 %m/m) é aquecido até atingir 70°C em agitação constante; nesse momento a solução quelada é misturada com o etilenoglicol (a temperatura de 70°C foi mantida até homogeneizar completamente). A mistura é aquecida lentamente até 110°C, sempre em agitação constante; até se perceber a fervura.

Quando a temperatura é atingida, o gel é separado da fonte de calor, resfriado em condições ambiente e armazenado em um recipiente hermético para evitar a absorção de umidade.

Sínteses preliminares do gel obtido indicaram um rendimento de 5.44%, ou seja, após dos tratamentos térmicos, cada 100 g de gel produzem 5.44 g de nanopartículas de ZnO.

3.1.1.3. Tratamentos térmicos

Foi pesado 55.5 g de gel (o equivalente para obter ≈ 3 g de NPs) que recebeu um primeiro tratamento térmico a 400°C por 4 h em um forno mufla CARBOLITE modelo CWF 1300 no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética da UnB, em atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10°C/min. Depois do resfriamento, o produto obtido foi moído em um almofariz de porcelana até conseguir um pó muito fino. Depois disso, o pó recebeu um segundo tratamento térmico a 500°C por 6 h no mesmo forno mufla e em atmosfera de ar. Após isso, se percebe uma coloração branca, próprio do óxido de Zinco.

Os 3 g de amostra obtidos foram sonicadas e divididas em 3 grupos de 1 g. Um terceiro tratamento térmico adicional foi realizado, nesta vez com uma atmosfera controlada diferente para cada massa de amostra por separado. Um forno tubular CARBOLITE modelo CTF 12/65/550 no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética – da UnB, foi utilizado para este terceiro tratamento térmico com taxa de aquecimento de 10°C/min. A particularidade deste tratamento é que foi realizado em tubo de quartzo hermeticamente fechado, gerando vácuo no seu interior, o qual foi submetido a tratamento térmico desejado. Os detalhes do terceiro tratamento para cada amostra são descritos a continuação:

- A primeira amostra foi tratada a 500°C por 6 h, em atmosfera de ar a pressão ambiente ($P = 10^3$ mbar), ou seja, não foi necessária nenhuma bomba de vácuo. Neste trabalho, esta amostra será chamada “amostra tratada em ar”.

- A segunda amostra foi tratada a 500°C por 6 h, em atmosfera de vácuo controlada ($P = 8,1 \times 10^{-2}$ mbar), utilizando uma bomba mecânica e mantendo a pressão estável durante todo o tempo de tratamento. Esta amostra será chamada “amostra tratada em vácuo meio”.
- A terceira amostra foi tratada a 500°C por 6 h, em atmosfera de alto vácuo ($P = 3,5 \times 10^{-6}$ mbar), utilizando uma bomba turbo molecular e esse nível de vácuo foi mantido estável durante todo o tempo de tratamento. Esta amostra será chamada “amostra tratada em alto vácuo”.

Considerando as condições do terceiro tratamento térmico, as amostras foram armazenadas em um recipiente com atmosfera pobre em Oxigênio.

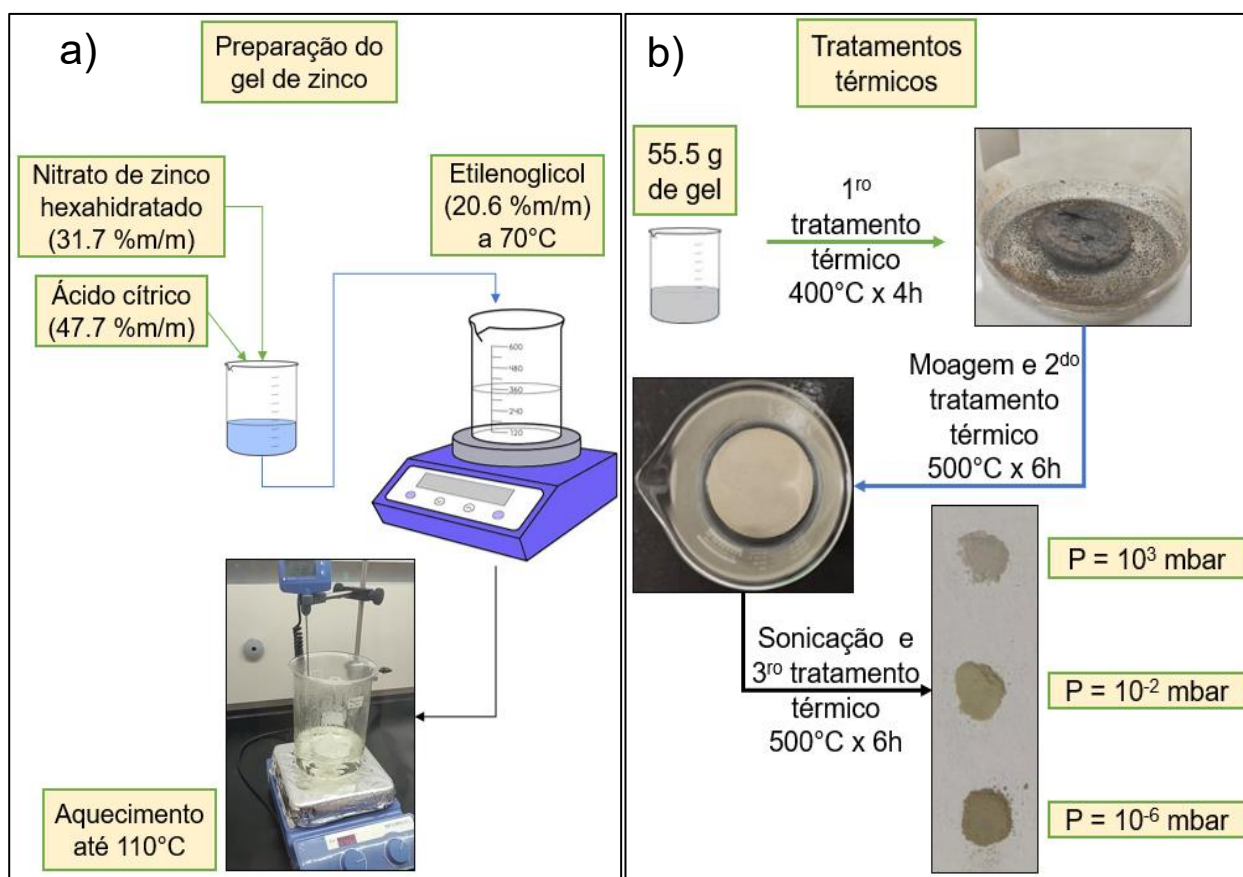


Figura 9. Diagramas para a) Preparação do gel e b) Tratamentos térmicos; de acordo com o método de Precursores Poliméricos.

A Figura 9 mostra os diagramas das etapas para a obtenção das 3 amostras de NPs de ZnO pelo método de Precursores Poliméricos.

3.2. Caracterização das NPs de ZnO

3.2.1. Caracterização por Difração de raios X - DRX.

A caracterização por Difração de raios X foi realizada usando o Difratorômetro Panalytical modelo Empyrian no Laboratório de DRX do Instituto de Física da UnB. Os difratogramas foram obtidos em uma faixa de 2θ de $25^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e velocidade de $2^\circ/\text{min}$.

Os difratogramas foram refinados utilizando o método de Refinamento de Rietveld para obter as informações estruturais das NPs de ZnO, com o software GSAS (Toby & Dreele, 2013). Sabendo-se que os planos cristalográficos pertencem à estrutura hexagonal tipo wurzita, foi necessário o arquivo com extensão “.cif” correspondente fornecido pelo American Mineralogist Structure Database. Os picos de difração foram ajustados usando só funções Lorentzianas.

Para a determinação do tamanho de cristalito $\langle D \rangle_{DRX}$, é utilizada a equação de Scherrer:

$$\langle D \rangle_{DRX} = \frac{k \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (21)$$

Onde k é a constante de Scherrer e tem valor de 0,89 para formatos esféricos; λ é o comprimento de onda dos raios X e tem valor de 0,154 nm; β é a largura a meia altura (em radianos) e θ é o ângulo de difração (em radianos).

Para a determinação do tamanho de cristalito $\langle D \rangle_{DRX}$, e quantificar o estresse residual se utilizou a equação de Williamson Hall:

$$\beta \cos(\theta) = \langle \varepsilon \rangle 4 \sin(\theta) + \frac{k \lambda}{\langle D \rangle_{DRX}} \quad (22)$$

Onde $\langle \varepsilon \rangle$ é o estresse residual (microdeformações) e os outros parâmetros são os utilizados no método de Scherrer.

Para nossas amostras foi aplicado o método de Williamson Hall. Após o refinamento, foram exportados os dados de ângulo de incidência θ (em graus) e largura a meia altura β (em graus) de todos os picos do difratograma. Ambos dados foram transformados em radianos e foi subtraída a contribuição da amostra padrão (silício monocristal).

Como temos os dados de ângulo de incidência θ e largura a meia altura β de cada pico, se grafica $\beta \cos(\theta)$ em função de $4 \sin(\theta)$, o que deve descrever uma reta. A inclinação da reta do ajuste corresponde à microdeformação $\langle \varepsilon \rangle$ e o tamanho de cristalito $\langle D \rangle_{DRX}$ é obtida por:

$$\langle D \rangle_{DRX} = \frac{k \lambda}{intercepto} \quad (23)$$

3.2.2. Caracterização por Microscopia eletrônica de transmissão - MET.

A caracterização por Microscopia eletrônica de transmissão foi realizada usando o Microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM 1011, no Laboratório de Microscopia Eletrônica no Instituto de Ciências Biológicas da UnB.

O tamanho médio das amostras foi determinado por contagem individual de cada partícula, utilizando o software ImageJ e fazendo uma estatística de acordo com o método de Sturges (F. H. Aragón et al., 2012), que permite a determinação do tamanho mediano, D_o ; e o índice de polidispersão da distribuição de tamanhos, σ . Com essas informações foi calculado o tamanho médio da partícula $\langle D \rangle_{MET}$ usando a Equação (F. F. H. Aragón et al., 2023):

$$\langle D \rangle_{MET} = D_o e^{\frac{\sigma^2}{2}} \quad (24)$$

3.2.3. Caracterização por Espectroscopia RAMAN

A caracterização por Espectroscopia RAMAN foi realizada usando o espectrômetro Horiba Scientific, modelo LabRam HR Evolution a temperatura ambiente no Laboratório de espectroscopia óptica do Instituto de Física da UnB. Os espectros foram obtidos em uma faixa

de 200 a 1300 cm^{-1} e com o laser azul de 405 nm, com resolução de 1 cm^{-1} , grades de 1800 linhas/mm e potência de 4 mW. As medidas foram feitas utilizando a mesma massa de amostra e medida em 3 locais diferentes de cada amostra; sendo considerado o espectro com maior intensidade para o ajuste correspondente (não houve mudança de modos entre os 3 pontos de cada amostra, só se observou a mudança na intensidade). Para o ajuste dos modos dos espectros obtidos foi utilizado o software Fityk utilizando curvas lorentzianas.

3.2.4. Caracterização por Espectroscopia UV-Vis

A caracterização por Espectroscopia UV-Vis foi realizada usando o espectrômetro Shimadzu, modelo UV-2600, à temperatura ambiente, no Laboratório de espectroscopia óptica do Instituto de Física da UnB. Estas medidas foram usadas para determinar o gap de energia e também para determinar a eficiência fotocatalítica das NPs do ZnO.

Os espectros foram obtidos utilizando-se a esfera integradora, com BaSO_4 como referência do background, para medir a absorbância das amostras sólidas (em pó), na faixa de comprimento de onda de 250 até 650 nm com resolução de 0,5 nm. As medidas foram feitas em triplicata. Com os espectros obtidos foi determinado o gap de energia pelo método de Tauc e Hamberg; também a energia de Urbach, associada aos defeitos.

Para a determinação da eficiência fotocatalítica das NPs do ZnO, as alíquotas da solução de RodB parcial ou totalmente fotodegradadas foram colocadas em uma cubeta de caminho óptico de 1 cm e medidas na faixa de comprimento de onda de 400 até 700 nm com resolução de 0,5 nm. Os testes fotocatalíticos foram feitos por duplicado.

3.2.5. Caracterização por Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

A caracterização por Espectroscopia EPR foi realizada usando o espectrômetro Bruker®, modelo EMX Plus, no Laboratório de Ressonância paramagnética eletrônica do Instituto de Física da UnB.

Para o estudo do ferromagnetismo e transições paramagnéticas, trabalhou-se com a banda X (9,87 GHz), à temperatura ambiente, 2 mW de energia de microondas, 10 gauss de campo de modulação, 100kHz de frequência de modulação e largura de varredura de 7000 gauss.

Para o cálculo do fator de Landé ou fator g , utilizaremos a seguinte equação (Raymond Hagen, 2009):

$$h\nu = g \beta B \quad (25)$$

Onde h é a constante de Planck ($6,62607 \times 10^{-34}$ J.s), ν é a frequência de micro-ondas (9,87 GHz), β é o magnéton de Bohr ($9,27401 \times 10^{-24}$ J/T) e B é o campo magnético, também chamado campo de ressonância (em T).

3.2.6. Caracterização magnética

A caracterização magnética foi realizada usando o magnetômetro SQUID Quantum Design, modelo MPMS®3 à temperatura ambiente no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética da UnB. O campo magnético máximo aplicado foi ± 10 kOe.

Para entendimento das propriedades magnéticas do ZnO é necessário conhecer a proporcionalidade das seguintes variáveis, expressado na equação:

$$M = \chi H \quad (26)$$

Onde H é a intensidade do campo magnético, M é magnetização e χ é a susceptibilidade magnética. Esta susceptibilidade será uma constante pequena de sinal negativa para diamagnetos, positiva para paramagnetos e fortemente dependente do campo para materiais ferromagnéticos.

3.3. O sistema fotocatalítico

3.3.1. O módulo de fotocátalise

Os testes de aplicação foram realizados no módulo de fotocátalise que foi manufaturado no Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética da UnB. O módulo consiste em uma câmara revestida de alumínio equipada com uma lâmpada UV-C, marca Ocean Tech, de 36 W de potência, 60 Hz de frequência e conectado em corrente alternada de 220 V e localizada na parte superior do módulo (Ver Figura 10). A temperatura de trabalho foi temperatura ambiente, sem ventilador que fizesse fluxo de ar. Na base do módulo estão localizados 2 agitadores magnéticos Intlab modelo MS500 com velocidade de agitação máxima de 3000 rpm; o par de agitadores permitem fazer dois testes ao mesmo tempo. A solução de RodB a fotodegradar foi colocada em recipientes comerciais de volume 100 mL, escolhidas preferentemente por permitir uma melhor homogeneização que um Becker de 100 mL. Os agitadores possuem uma plataforma ajustável que permite controlar um espaço de 15 cm entre a lâmpada e a solução de RodB.

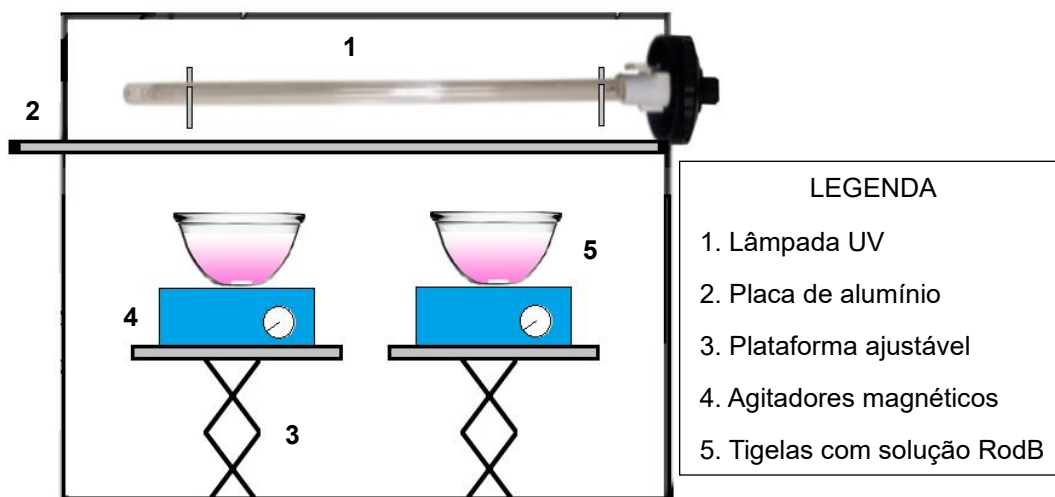


Figura 10. Desenho a escala do módulo de fotocátalise, vista frontal.

3.3.2. Testes de fotocatalise

Para os testes de fotocatalise, foi preparada uma solução do corante Rodamina B que foi fotodegradada por NPs de ZnO no m3dulo de fotocatalise. Os parâmetros de trabalho para todos os testes de fotocatalise foram mantidos constantes, e s3o apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. *Parâmetros de trabalho dos testes de fotocatalise.*

PARÂMETRO	VALOR
Velocidade de agitação	1200 rpm
Tempo de exposição	90 min
Concentração da solução	3 ppm
pH da solução	6,5
Volume da solução	100 ml
Dosagem Massa NPs/Volume solução	1 mg/ml
N3mero de al3quotas	9
N3mero de repetições	2
Temperatura inicial	27 ± 1°C
Temperatura final	31 ± 1°C

Os testes de fotocatalise foram desenvolvidos da seguinte forma:

- ❖ 100 mL da solução de Rodamina foram colocados em cada recipiente, seguido da adição de 100 mg de NPs de ZnO a testar, registramos a temperatura inicial e pH. Os agitadores magn3ticos foram programados a 1200 rpm e na aus3ncia de luz por 3 min se deixou o sistema atingir o equil3brio de agitação.
- ❖ A primeira al3quota de 1 mL em $t = 0$ min foi coletada. A lâmpada foi ligada ao mesmo tempo que o cron3metro foi iniciado.
- ❖ Depois de 5 min, a segunda al3quota foi coletada. Durante a toma de al3quota, a lâmpada n3o foi desligada, a luz UV foi bloqueada momentaneamente com a placa de alum3nio (ver Figura 10). O tempo n3o foi parado durante a toma da al3quota que foi menos de 20 s.

- ❖ O passo anterior foi repetido para as alíquotas nos tempos: 0; 5; 10; 20; 30; 45; 60; 75 e 90 min. Depois de coletar a última alíquota, a temperatura final foi registrada.

As alíquotas coletadas foram analisadas por espectrometria UV-Vis. Nesta análise foram obtidos os espectros de absorbância da solução, observando como suas intensidades vão diminuindo enquanto o tempo avança.

3.3.3. Lei de Lambert-Beer

A medida que a luz atravessa uma solução contendo um analito, parte da sua intensidade vai diminuir. Para uma concentração de solução conhecida, quanto mais longo for o comprimento do caminho que atravessa a luz, mais centros absorventes estarão no caminho e maior será a atenuação. De forma análoga, para determinado caminho óptico, quanto maior for a concentração de absorventes, mais forte será a atenuação (Skoog et al., 2005). Esta ideia se reflete na seguinte equação:

$$A = a b c \quad (27)$$

Onde a é a absortividade ($\text{ppm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) que é um valor próprio de cada analito específico; b é o caminho óptico, para nossa cubeta é 1 cm; c é a concentração do analito (ppm) e A é a absorbância medida no espectrómetro.

Normalmente é utilizado o valor do pico máximo de absorbância do espectro para aplicar a Lei de Lambert-Beer. Durante o presente estudo foi utilizado esse pico máximo localizado em 553,5 nm de comprimento de onda para a RodB.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização estrutural – Difração de raios X.

Na Figura 11 são apresentados os difratogramas refinados das amostras de ZnO. Como se pode observar, as três amostras apresentam os picos característicos da estrutura hexagonal wurzita do ZnO. Não houve presença de nenhum pico adicional que possa indicar a existência de uma segunda fase ou de algum tipo de contaminação. Além disso, observa-se que a razão entre as intensidades se mantém constante e não é perceptível nenhum deslocamento aparente nas posições dos picos. Na Figura 11, os pontos correspondem aos dados experimentais, a linha vermelha representa o refinamento e a linha inferior indica a diferença. A razão de WRp/Rp representa o parâmetro de qualidade do refinamento.

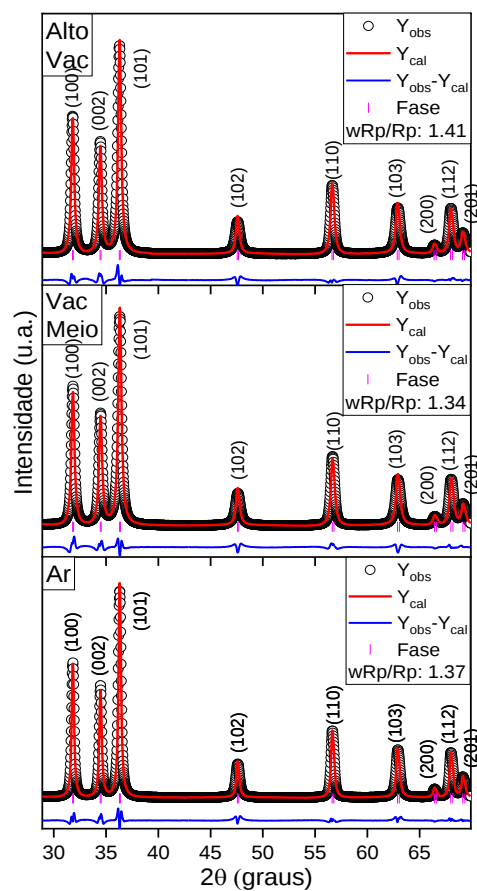


Figura 11. Difratogramas de raios X das amostras tratadas em diferentes níveis de vácuo e seus respectivos refinamentos usando o método de Rietveld.

Os parâmetros obtidos dos refinamentos como parâmetros de rede e o volume da célula unitária estão listados na Tabela 3. Com base nessas informações, pode-se indicar que a célula unitária não sofreu mudanças de ordem de grandeza significativo ao mudar o nível de vácuo durante o tratamento térmico. Os valores dos parâmetros de rede são consistentes com os valores reportados para o ZnO sintetizado pela mesma rota de síntese (F. F. H. Aragón et al., 2023). A mesma tabela mostra a razão entre os parâmetros de rede c/a , e os valores obtidos indicam que não há tendência observável.

Tabela 3. Valores de variáveis cristalográficas obtidas a partir do Refinamento Rietvelt.

Parâmetros	F. F. H. Aragón et al. (2023)	Ar (10^3 mbar)	VacMeio (10^{-2} mbar)	AltoVac (10^{-6} mbar)
Parâmetro de rede a (Å)	3,249	3,249	3,249	3,250
Parâmetro de rede c (Å)	5,207	5,207	5,207	5,209
Relação c/a	1,6025	1,6026	1,6027	1,6027
Volume de célula unitária (Å ³)	47,61	47,61	47,58	47,66
Tamanho de cristalito $\langle D \rangle_{DRX}$ (nm)	23,3	$46,9 \pm 0,4$	$30,3 \pm 0,2$	$32,4 \pm 0,3$
Microdeformação $\langle \varepsilon \rangle \times 10^{-5}$	-	$7,4 \pm 1,5$	$4,3 \pm 1,8$	$5,3 \pm 2,3$

Para estimar o tamanho de cristalito, utilizou-se o gráfico do método de Williamson Hall (Equação (22)). Os resultados indicam que a amostra tratada termicamente em ar (10^3 mbar) apresenta um tamanho maior quando comparada às amostras tratadas em vácuo médio (10^{-2} mbar) e alto vácuo (10^{-6} mbar) conforme ilustrado na Figura 12. O volume da célula unitária e a relação c/a obtidos também estão representados na Figura 12.

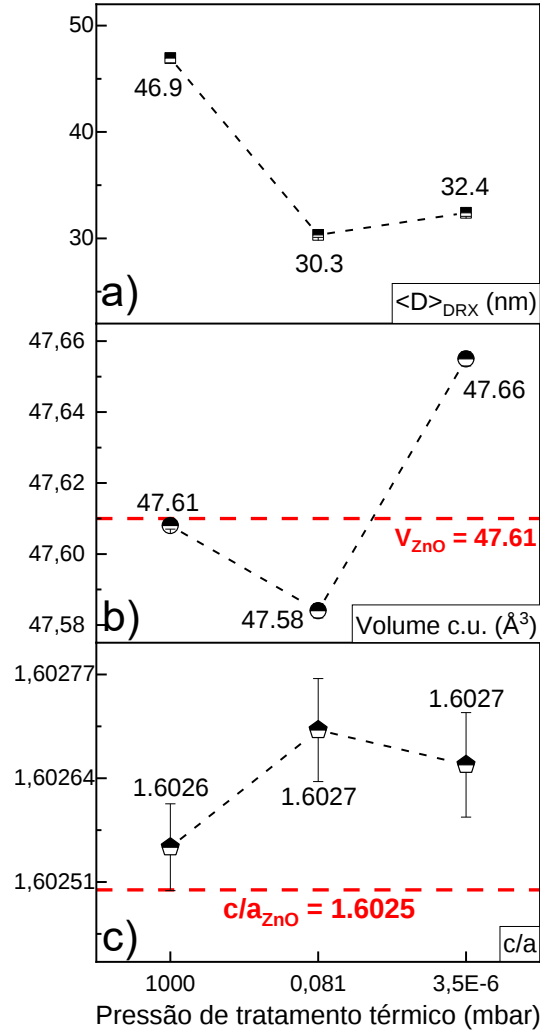


Figura 12. Gráfico mostrando o comportamento de: a) Tamanho de cristalito, b) Volume de célula unitária e c) Relação c/a em função do nível de vácuo aplicado no tratamento térmico. As linhas pontilhadas pretas servem como guias para o olho.

4.2. Caracterização morfológica – Microscopia eletrônica de transmissão MET.

A Figura 13, 14 e 15 se mostram as imagens MET obtidas para cada uma das amostras. Pode-se observar que a forma quase esférica das nanopartículas sintetizadas pelo método de precursores poliméricos é similar às já obtidas por esta rota no nosso grupo (F. F. H. Aragón et al., 2023, 2024). O tamanho médio das amostras foi determinado por contagem do tamanho e assumindo forma esférica. A montagem dos histogramas foi realizada seguindo o método de

Sturges. Para o cálculo do tamanho médio, $\langle D \rangle_{MET}$, o histograma foi modelado utilizando-se a Equação (24). Na Tabela 4 se mostram os resultados obtidos.

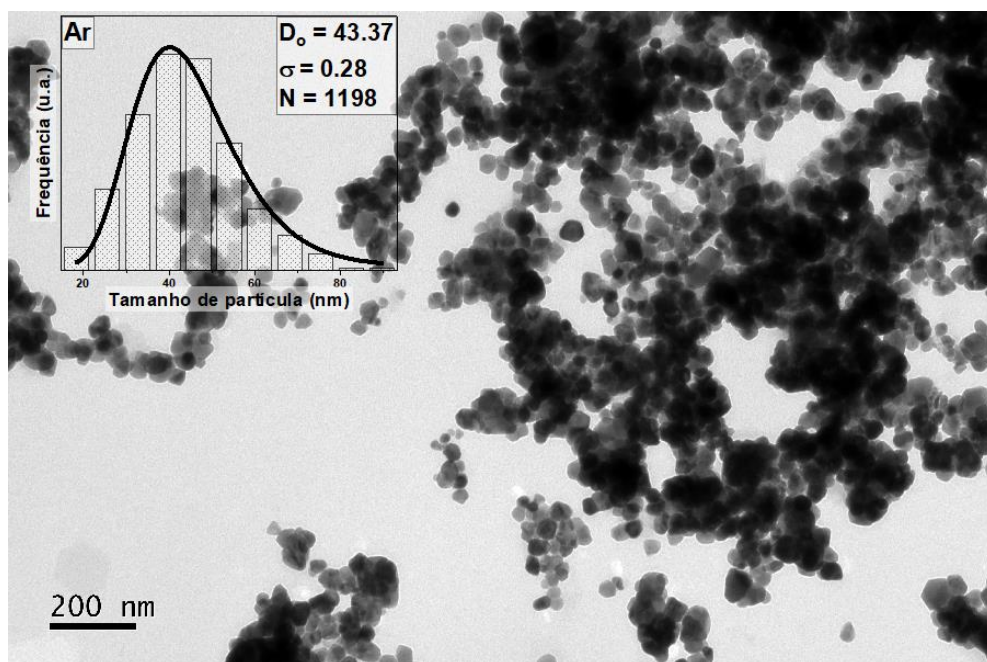


Figura 13. Micrografia MET da amostra tratada em ar com seu histograma de tamanho de partícula.

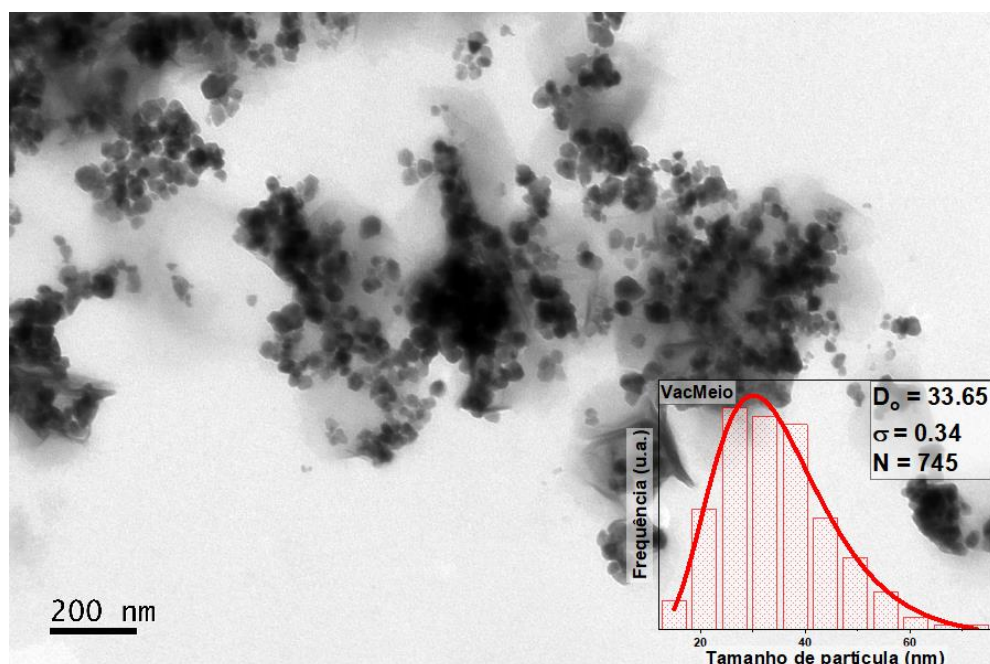


Figura 14. Micrografia MET da amostra tratada em vácuo meio com seu histograma de tamanho de partícula.

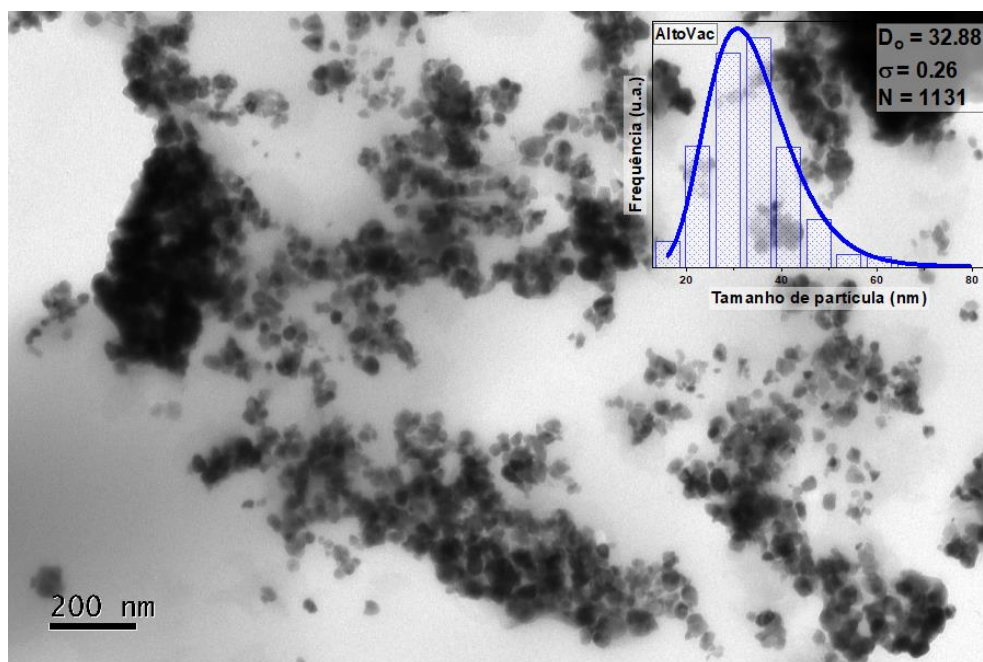


Figura 15. Micrografia MET da amostra tratada em alto vácuo com seu histograma de tamanho de partícula

Tabela 4. Resultados obtidos da análise dos histogramas montados das imagens MET.

Parâmetros	Ar (10^3 mbar)	VacMeio (10^{-2} mbar)	AltoVac (10^{-6} mbar)
Mediana D_o (nm)	$43,4 \pm 0,8$	$33,7 \pm 0,7$	$32,9 \pm 0,5$
Índice de polidispersão σ	$0,28 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,02$
Tamanho médio da partícula $\langle D \rangle_{MET}$ (nm)	$45,1 \pm 1,2$	$35,6 \pm 1$	$34,0 \pm 0,7$
Tamanho médio de cristalito $\langle D \rangle_{DRX}$ (nm)	$46,9 \pm 0,4$	$30,3 \pm 0,2$	$32,4 \pm 0,3$

Uma vez determinado o tamanho físico da partícula por MET, podemos compará-lo com o tamanho médio do cristalito obtido por DRX. Como pode inferir-se dos dados, o tamanho cristalográfico da amostra tratada termicamente em ar apresenta um tamanho maior do que as amostras tratadas em vácuo. Considerando a faixa de erros de cada análise, podemos afirmar que, para a amostra tratada em ar, o tamanho físico é equivalente ao tamanho cristalográfico; enquanto para as amostras tratadas em vácuo, o tamanho físico é maior do que o tamanho cristalográfico. Podemos inferir que o ambiente das amostras tratadas em vácuo induziu a formação de uma camada externa cheia de defeitos (amorfa) nas partículas, cuja espessura é de alguns nanômetros e sua presença pode influenciar nas propriedades resultantes das

amostras. Esta camada não foi determinada na amostra tratada em ar, o que indica que não houve a formação dessa camada ou ela é tão fina que não pode ser detectada, considerando a faixa de incertezas.

Na Figura 16 mostra-se a tendência dos tamanhos físico e cristalino, junto com uma representação da formação da camada em cada amostra sintetizada. Como pode observar-se, a casca fina (shell) da amostra tratada em atmosfera de vácuo meio é mais grossa do que a casca formada na amostra tratada em alto vácuo.

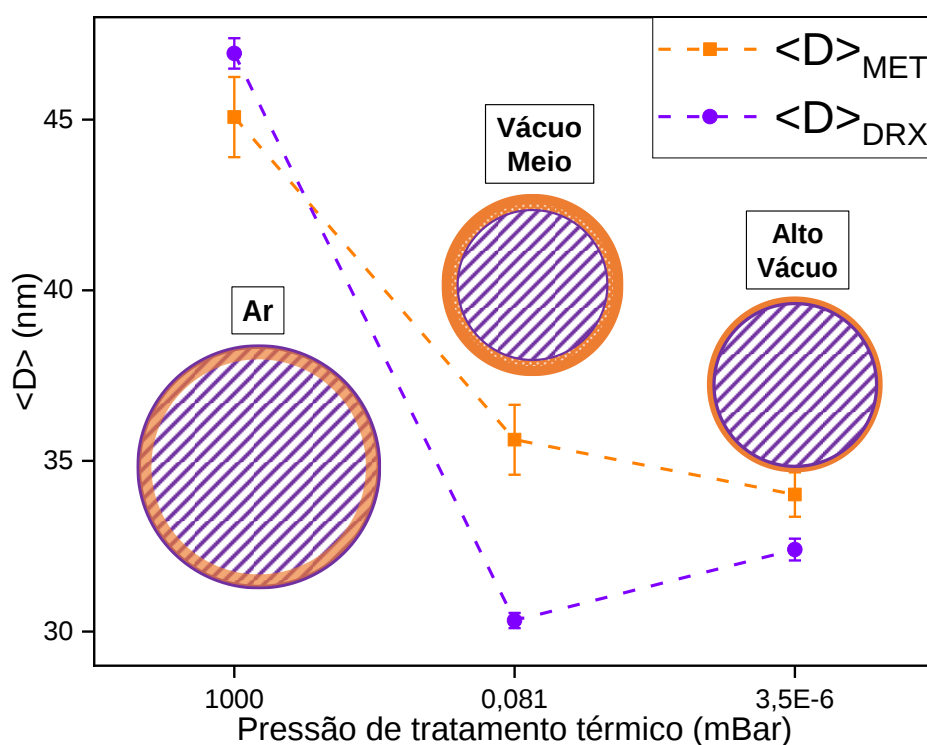


Figura 16. Representação em escala dos tamanhos físico e cristalográfico. As áreas laranjas representam a camada amorfa formada e as áreas com linhas roxas correspondem ao núcleo cristalino.

4.3. Caracterização vibracional – Espectroscopia RAMAN

A caracterização por espectroscopia Raman foi realizada na linha de 405 nm, correspondente ao laser azul. Na Figura 17, mostram-se os espectros Raman obtidos.

Como se observa, os espectros das três amostras apresentam características semelhantes. Os espectros foram ajustados com funções lorentzianas como se mostra na Figura 17 e 18. Nestes espectros foram identificados os seguintes modos correspondentes ao ZnO.

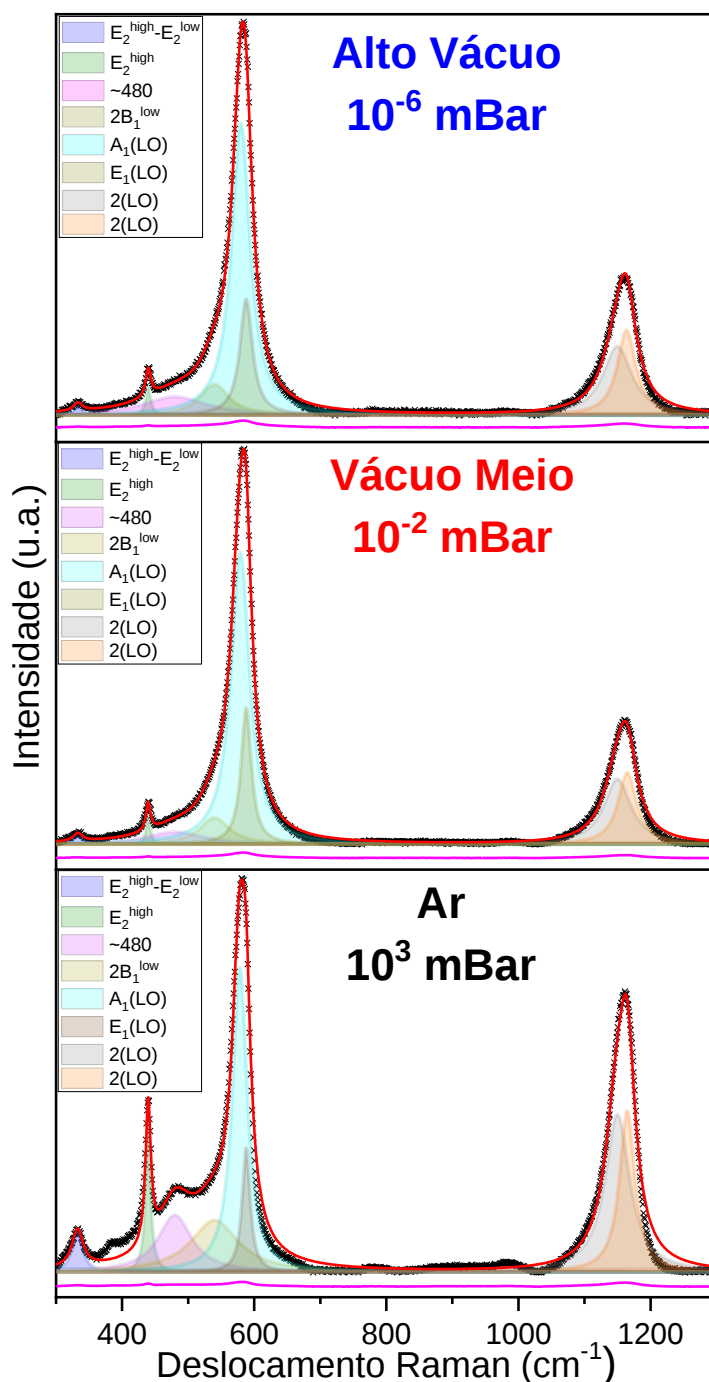


Figura 17. Ajuste dos espectros Raman com picos lorentzianos no software Fityk, para cada amostra.

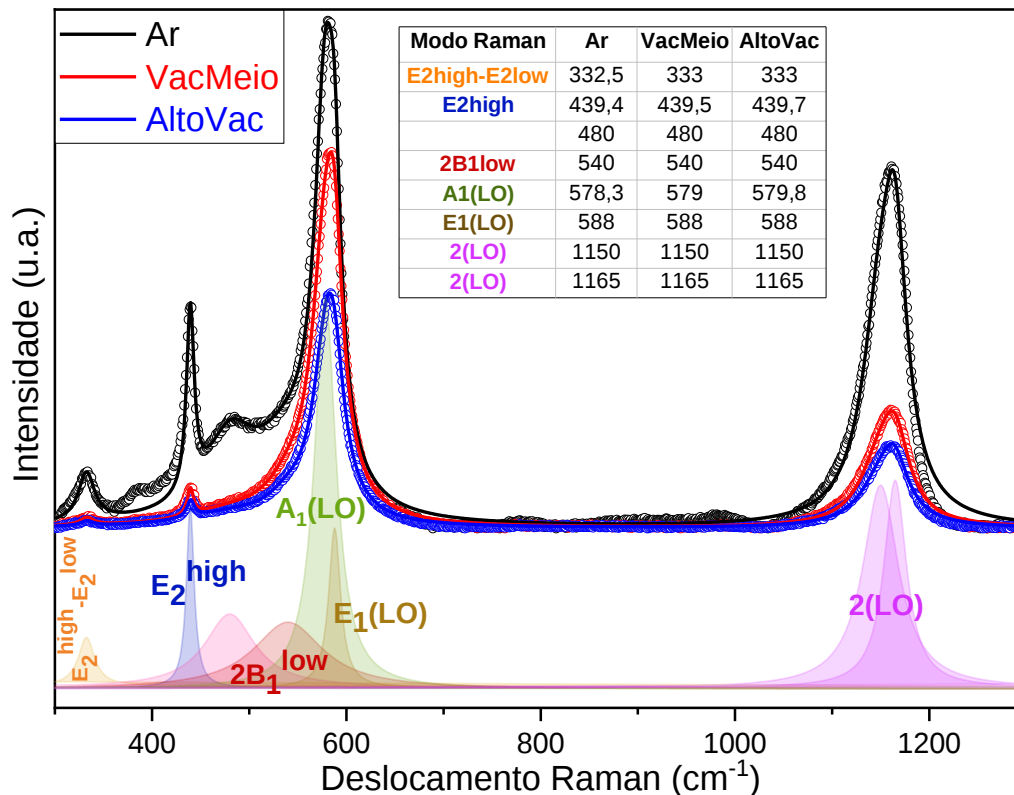


Figura 18. Ajuste do espectro Raman da amostra tratada em ar, para uma melhor visualização das diferenças de intensidades.

O modo localizado em $439,4 \text{ cm}^{-1}$ na amostra tratada em ar foi associado com o modo canônico E_2^{high} de ZnO. Este modo sofre deslocamento para maiores números de onda com o nível de vácuo, sendo maior, quanto maior é o nível de vácuo (ver Figura 19). Este modo está associado com as vibrações dos átomos de Oxigênio da rede (Castro T., 2017; Paz-Corrales et al., 2022). A intensidade relativa deste modo fica mais definida na amostra tratada em ar e fica enfraquecida quando o nível de vácuo aumenta, o que indica uma redução na cristalinidade com o nível de vácuo aplicado no tratamento térmico (Castro T., 2013, 2017; Montero M., 2018). Como este modo é altamente sensível às deformações da rede, eventuais assimetrias no ajuste deste modo podem ser atribuídas à desordem na rede cristalina (Castro T., 2013).

O modo localizado em $332,5\text{ cm}^{-1}$ foi associado ao modo $E_2^{\text{high}}-E_2^{\text{low}}$ como se mostra na Figura 17 e 18. A observação deste modo também está relacionado à qualidade cristalina (Castro T., 2013), o que sugere que a qualidade piora nas amostras tratadas termicamente em vácuo.

Também foi observado um modo em 588 cm^{-1} para amostras tratada em ar, que foi identificado com o modo $E_1(\text{LO})$. Este modo permaneceu na mesma posição, mas teve uma diminuição da intensidade relativa após o tratamento térmico em vácuo. Este modo está associado a defeitos intrínsecos na rede, como vacâncias de Oxigênio e Zinco intersticial (Montero M., 2018). Podemos afirmar que os defeitos intrínsecos diminuem para maiores níveis de vácuo durante o tratamento térmico.

Também foi possível observar um modo em 540 cm^{-1} identificado como o modo $2B_1^{\text{low}}$, considerado um modo silencioso (Castro T., 2017; Paz-Corrales et al., 2022). A observação deste modo é atribuída à quebra da simetria translacional da rede cristalina causada pela presença de defeitos (Castro T., 2013).

O modo em $578,3\text{ cm}^{-1}$ na amostra tratada em ar foi identificado com o modo $A_1(\text{LO})$ e mostra um deslocamento para maiores números de onda nas amostras tratadas em vácuo, como se mostra na Figura 19. Este modo fornece informações distintas em relação aos modos anteriores. De acordo com Cheng et al. (2009), um deslocamento para maiores frequências e uma diminuição da intensidade do modo $A_1(\text{LO})$ está relacionado com um maior número de elétrons livres, devido ao acoplamento fônon-plásmon. Nesse fenômeno, a frequência dos plásmons dos elétrons livres se aproxima às frequências do fônon do modo $A_1(\text{LO})$, e a oscilação coletiva do gás de elétrons livres começa a se acoplar ao fônon LO através de seu campo elétrico longitudinal associado.

Também foram observados modos $2(\text{LO})$ que foram atribuídos aos modos de segunda ordem, característicos de semicondutores do tipo II-IV (Montero M., 2018).

Tabela 5. Lista das frequências dos modos Raman obtidas dos ajustes dos espectros das amostras comparadas com as frequências reportadas na bibliografia.

Modo Raman	(Cuscó et al., 2007)	(Montero M., 2018)	(Castro T., 2013)	Ar (10^3 mbar)	VacMeio (10^{-2} mbar)	AltoVac (10^{-6} mbar)
$E_2^{high}-E_2^{low}$	333	331	333	332,5	333	333
E_2^{high}	438	436	438	439,4	439,5	439,7
	483			480	480	480
$2B_1^{low}$	536	540		540	540	540
$A_1(LO)$	574			578,3	579	579,8
$E_1(LO)$	590	577	585	588	588	588
$2(LO)$	1160	~1100 ~1200		1150 1165	1150 1165	1150 1165

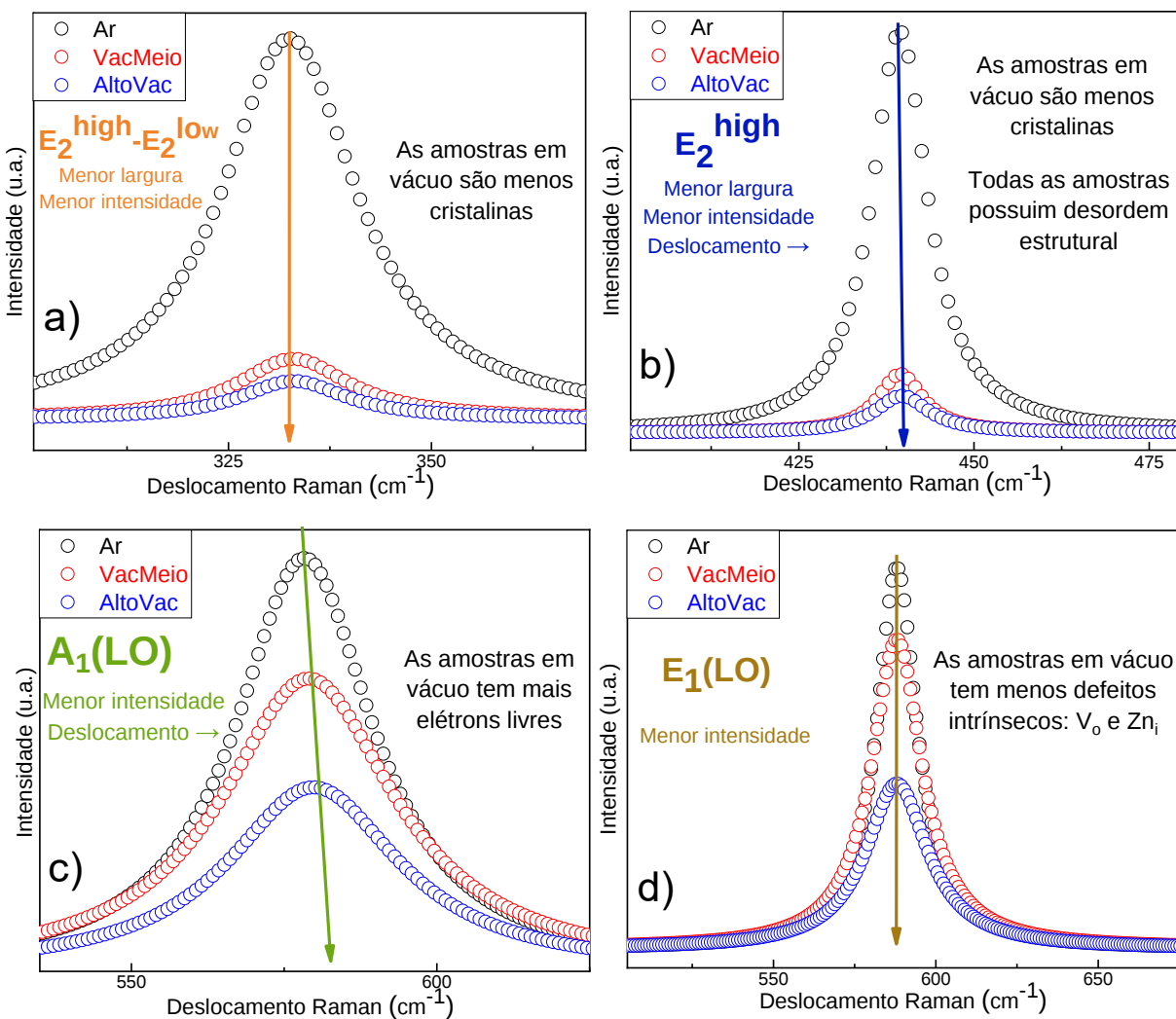


Figura 19. Comportamento dos modos ajustados: a) $E_2^{high}-E_2^{low}$, b) E_2^{high} , c) $A_1(LO)$ e d) $E_1(LO)$.

4.4. Caracterização óptica – Espectroscopia UV-Vis

A caracterização óptica por espectroscopia UV-Vis foi realizada com o objetivo de determinar as informações sobre o gap de energia das amostras. Na Figura 20, observa-se a absorbância em função do comprimento de onda para as três amostras. É possível identificar uma região de queda na absorbância, situada na faixa entre 350 e 450 nm, com diferentes inclinações para cada amostra.

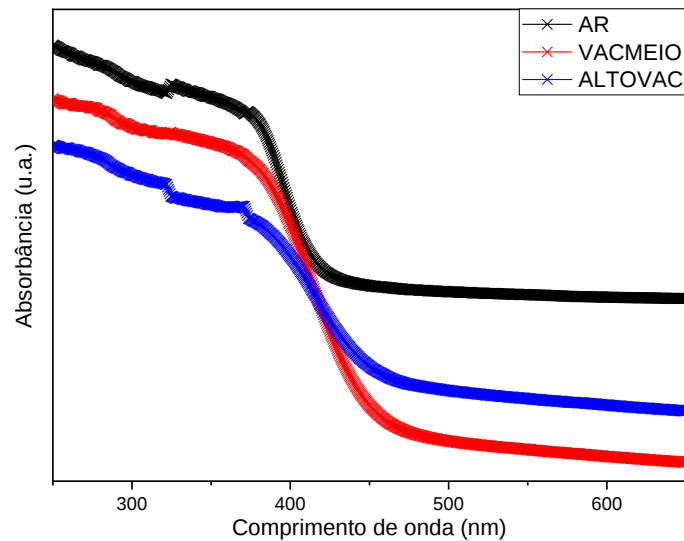


Figura 20. Espectro UV-Vis das amostras tratadas em ar, vácuo meio e alto vácuo.

Os dados experimentais foram usados para determinar o gap de energia por 2 métodos diferentes: o método de Tauc e o método de Hamberg, com o objetivo de comparar os resultados. Na Figura 21a e 21b se mostram os ajustes obtidos pelos dois métodos para uma das amostras. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 22.

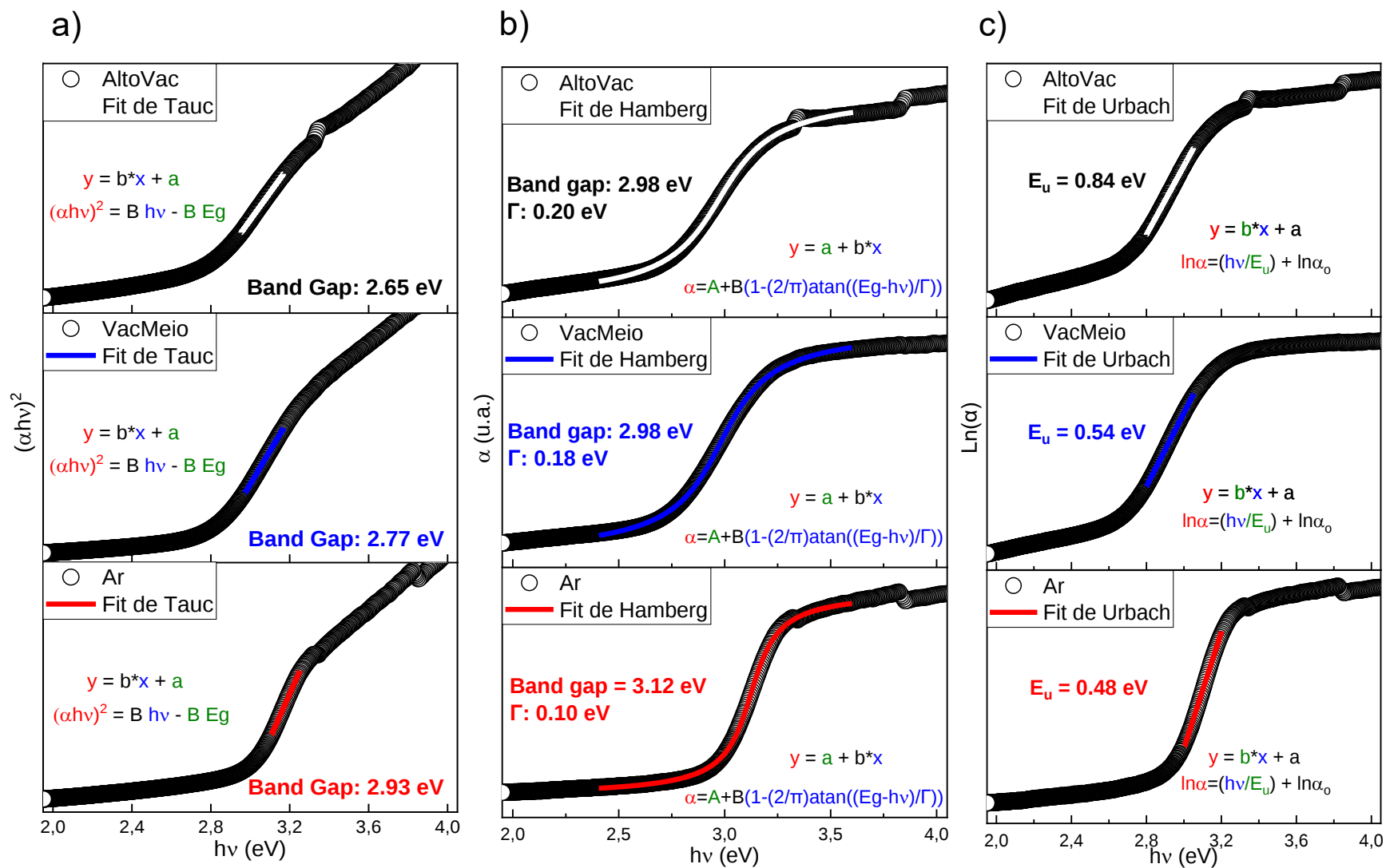


Figura 21. Ajustes dos dados experimentais das 3 amostras seguindo o método de a) Tauc, b) Hamberg e c) Urbach para a determinação do gap de energia e das energias associadas com defeitos.

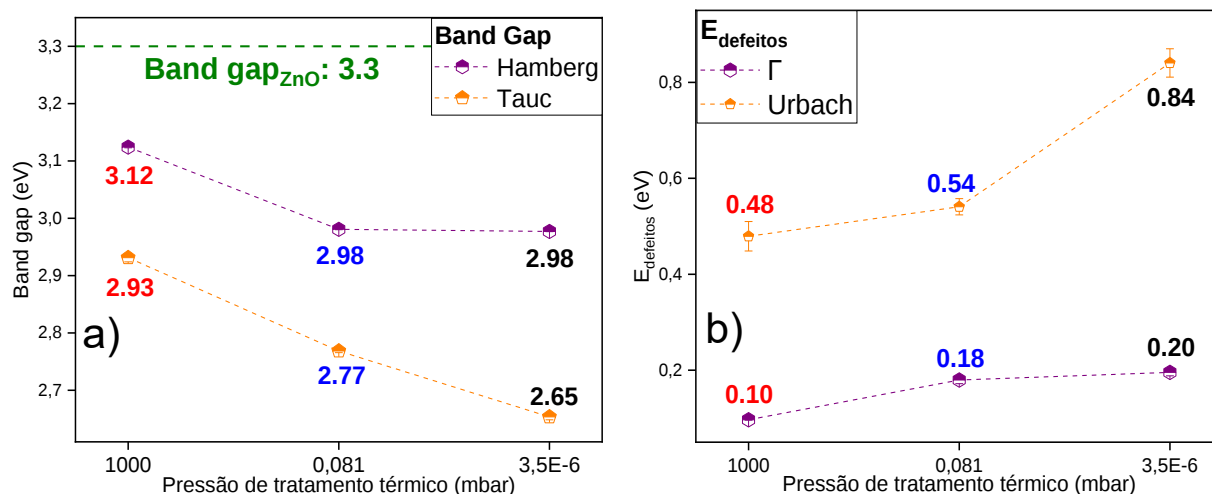


Figura 22. a) Valores de gap de energia obtidos pelos métodos de Hamberg e Tauc e b) Energia relacionada com defeitos, obtidas dos métodos de Hamberg e Urbach. As linhas pontilhadas servem como guias para os olhos.

Como se observa, os valores do gap de energia determinados são menores que o valor reportado para ZnO bulk de aproximadamente 3,3 eV (Srikant & Clarke, 1998). Por outro lado, ao aumentar o nível de vácuo do tratamento térmico o gap de energia tende a fechar, sendo que os valores do gap são maiores quando se utiliza o método de Hamberg em comparação ao método de Tauc. Resultados similares de comparação dos dois métodos foi reportado por Vilca-Huayhua et al. (2020). O gap de energia calculado para a amostra tratada em ar, utilizando o método de Hamberg, está mais próximo do valor do bulk. Em nosso estudo, esperávamos que o valor da amostra tratada termicamente em ar fosse mais próximo a esse valor, mas como não foi assim, a presença dos defeitos intrínsecos provocaria que o gap feche.

Segunda a literatura (Dolgonos et al., 2016; Vilca-Huayhua et al., 2020), a determinação do gap de energia usando o método de Tauc implica a presença de estados de energia bem localizados (livre de defeitos), enquanto nós estamos trabalhando com materiais nanométricos que contêm defeitos, os quais criam estados intermediários dentro do gap capazes de capturar elétrons ou buracos, o que podem levar a uma subestimação no cálculo do gap de energia.

Segundo Dolgonos et al. (2016), é indicado que a curva de absorbância em função da energia do fóton, utilizada para o cálculo do gap de energia, apresenta um deslocamento para menores energias, devido à presença de defeitos. Esse deslocamento é proporcional ao termo de alargamento de energia (Γ) e fornece informações relevantes sobre a influência dos defeitos na subestimação do gap de energia como indicado na Equação (7). Hamberg et al. (1984), em seu estudo, sugere que impurezas ionizadas (ou defeitos carregados) têm uma contribuição significativa no valor de Γ .

Por outro lado, também foi determinado a energia de Urbach usando a Equação (9), que representa a presença de níveis dentro do gap de energia. Na Figura 21c mostra-se o gráfico usado para determinar a energia de Urbach. Pode comparar-se os valores da energia de Urbach com o parâmetro Γ obtidos das análises. Isto é possível, já que ambos têm em comum o fato de que uma maior quantidade de defeitos resulta em um aumento nos seus valores.

A Figura 22b mostra o gráfico da energia de Urbach e de Γ . Como se observa, os valores aumentam a medida que o nível de vácuo é maior, sendo este aumento mais acentuado para a energia de Urbach.

O valor menor da energia de Urbach e do Γ para a amostra tratada termicamente em ar, indica amostra com melhor cristalinidade, com menos defeitos. Portanto, podemos deduzir que a tendência de fechamento do gap de energia como o aumento do nível de vácuo nos tratamentos térmicos está relacionada com o aumento da população de defeitos, em especial vacâncias de Oxigênio, em consistência com a representação mostrada na Figura 16.

Essa tendencia também foi reportada no estudo de Paz-Corrales K (2022), onde um comportamento semelhante é encontrado para filmes finos de ZnO sintetizados em vácuo e em temperaturas entre 500 e 700°C.

4.5. Caracterização magnética – EPR

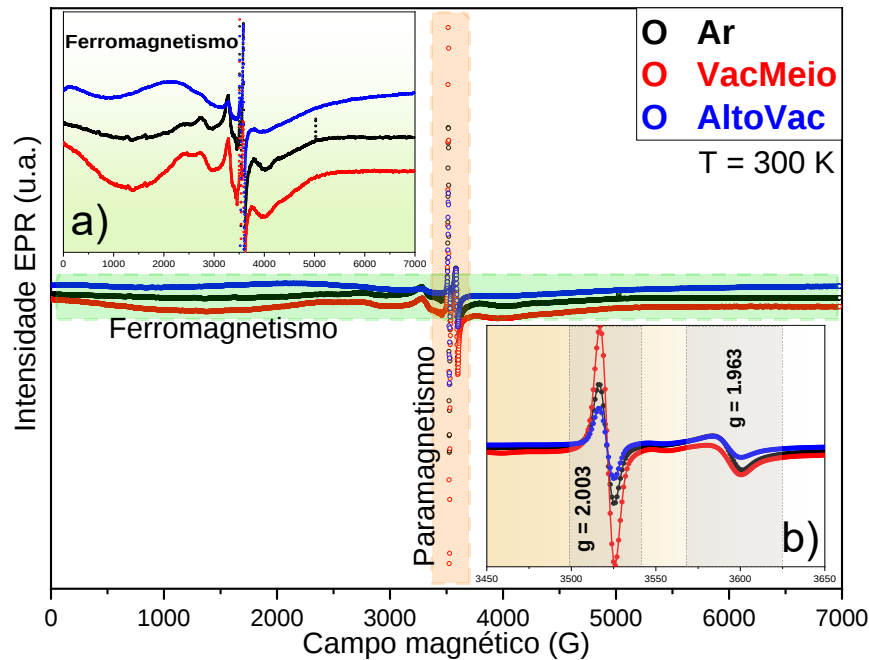


Figura 23. Espectro EPR com a) Ferromagnetismo detectado em largura de varredura ampla e baixa intensidade e b) paramagnetismo detectado em largura de varredura estreita e altas intensidades.

No gráfico principal da Figura 23 se mostra os espectros EPR das três amostras obtidos a temperatura ambiente. Como se observa, podem ser identificados dois sinais diferentes: O primeiro sinal, mostrado na figura inserida superior, é uma banda bem alargada numa região de campo amplo e de baixa intensidade, a qual foi associada com uma ressonância ferromagnética do sistema. Esse sinal é bem mais claro para a amostra tratada em alto vácuo, menos clara para a amostra tratada em vácuo médio e fraca na amostra tratada em pressão ambiente. Este resultado indica que as amostras apresentam ordenamento ferromagnético mesmo à temperatura ambiente, cuja magnitude depende da condição do tratamento térmico realizado em cada amostra. O segundo sinal, mostrado em detalhe na figura inserida inferior, aparece numa região estreita de campo magnético (entre 3450 e 3650 G), as que foram associadas com ressonâncias paramagnéticas, uma de maior amplitude em campo menor e outra de menor amplitude em campo ligeiramente maior. Para obter mais informações, os espectros EPR foram modelados com funções Lorentzianas para cada transição.

Na Tabela 6 apresentam os parâmetros obtidos após o ajuste dos espectros EPR: a amplitude Y , a largura ω , o campo de ressonância X_r e o fator g calculado com a equação (25)

Tabela 6. Lista de parâmetros obtidos do ajuste usando funções Lorentzianas para modelar as ressonâncias observadas nos espectros EPR.

Transição	Parâmetro	Ar (10 ³ mbar)	Vácuo meio (10 ⁻² mbar)	Alto vácuo (10 ⁻⁶ mbar)
Ferromagnética	Y	496,74	644,87	1118,87
	ω	836,21	596	1384
	X_r	2993,58	2993,57	2993,57
Paramagnética V _{Zn} $g = 2.003$	Y	79,34	161,02	68,86
	ω	6,02	7,082	5,84
	X_r	3521	3521,2	3520,6
Paramagnética V _O $g = 1.963$	Y	54,26	41,52	58,44
	ω	15,27	14,59	16,39
	X_r	3592,48	3592,12	3592

Os resultados apresentados na Tabela 6, indicam que o ordenamento ferromagnético é mais intenso na amostra tratada em alto vácuo, provocado por uma maior população de defeitos ferromagnéticos, que diminui progressivamente nas amostras tratadas em vácuo meio e, posteriormente, na amostra em ar.

Sobre as ressonâncias paramagnéticas identificadas nas nossas amostras, foram reportadas similares resultados na literatura por Cerrato et al. (2020), os que associaram o pico com $g \sim 2,003$ a V_{Zn} e o pico com $g \sim 1,963$ a V_O. Por outro lado, Choi et al. (2015); Pramanik et al. (2022); Zeng et al. (2009, 2010) e seus respectivos colaboradores, associaram o pico com $g \sim 2,003$ a V_O e o pico com $g \sim 1,963$ a Zn_i, atribuindo a natureza dessas ressonâncias às condições de síntese, que favorecem a presença desses tipos de defeitos. Os nossos resultados indicam que a maior população de defeitos na ressonância com $g \sim 1,963$ é observada na amostra tratada em ar e a menor população na amostra tratada em vácuo intermediário. Já a maior população de defeitos na transição em $g \sim 2,003$ é encontrada na amostra tratada em vácuo intermediário e a menor população, na amostra tratada em alto vácuo.

4.6. Medidas magnéticas – Magnetometria

Na Figura 24 se mostram as curvas de magnetização M em função do campo magnético H obtidas a 300K. É possível observar claramente a coexistência do diamagnetismo próprio do ZnO e uma resposta ferromagnética não esperada.

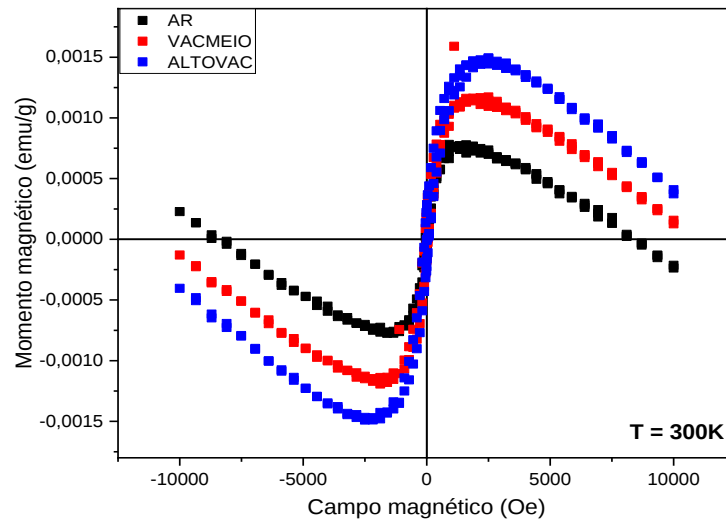


Figura 24. Comportamento magnético das 3 amostras a 300 K.

Para poder analisar a contribuição ferromagnética foi necessário subtrair a contribuição diamagnética (Equação (26) do capítulo 3) das amostras.

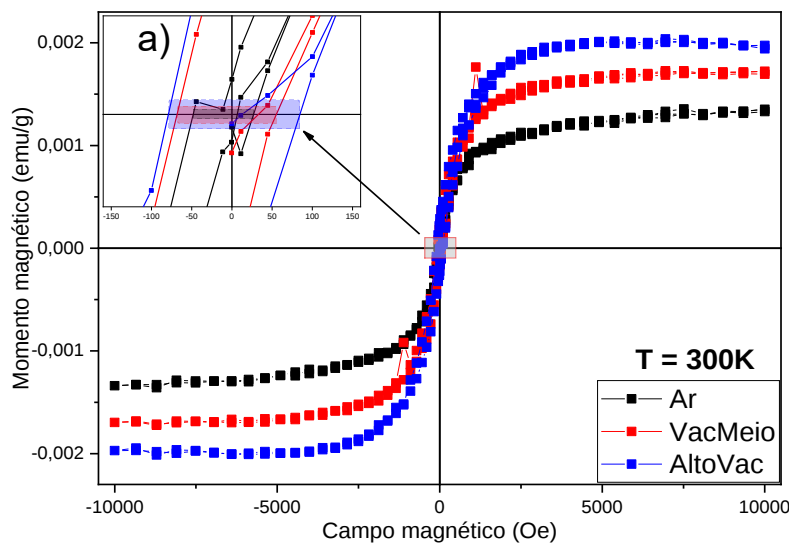


Figura 25. Ferromagnetismo a temperatura ambiente, presente em cada amostra e a) seus campos coercitivos correspondentes.

A Figura 25 mostra as curvas resultantes que indicam ferromagnetismo à temperatura ambiente (RTFM) nas três amostras. Como se observa, a amostra tratada em alto vácuo mostra um RTFM maior e este ferromagnetismo vai ficando mais fraco ao diminuir o nível de vácuo, sendo de sinal menor, a amostra tratada em ar. O campo coercivo maior é determinado para a amostra tratada em alto vácuo, como se ilustra na figura inserida. Valores dos parâmetros magnéticos são listados na Tabela 7.

Tabela 7. Valores de magnetização de saturação e campo coercitivo para cada amostra.

Amostra	σ (emu/g)	H_c (Oe)
Ar (10^3 mbar)	0,00116	37,9
Vácuo meio (10^{-2} mbar)	0,00160	61,4
Alto vácuo (10^{-6} mbar)	0,00195	82,3

Para explicar os resultados proporemos um modelo tipo núcleo/casca, no qual defeitos específicos como vacâncias de Oxigênio com um elétron desemparelhado localizados na região da casca seriam os responsáveis pela resposta ferromagnética.

Usando o tamanho físico determinado pelas imagens MET pode se determinar o diâmetro da partícula assumindo como esferas, e por conseguinte, o seu volume.

Sabendo a densidade de ZnO, foi possível determinar o número médio de partículas presentes nas amostras medidas ($\#p$), podemos estimar o momento magnético da amostra (μ) e por partícula ($\mu/\#p$) usando:

$$\mu_{(\mu_B)} = \frac{\sigma_{(emu/g)}}{\mu_{B(emu)}} \cdot \rho_{(g/cm^3)} \cdot V_{amostra\ pó\ (cm^3)} \quad (28)$$

Os parâmetros calculados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Cálculos parciais do modelo proposto para calcular a magnetização por cada partícula.

Amostra	$V_{amostra\ pó\ (cm^3)}$	$V_{P\ esférica\ (cm^3)}$	$\#p$	$\mu\ (\mu_B)$	$\mu/\#p\ (\mu_B)$
Ar	0,0605	$4,803 \times 10^{-17}$	$1,26 \times 10^{15}$	$4,299 \times 10^{16}$	34,12
VacMeio	0,0619	$2,362 \times 10^{-17}$	$2,62 \times 10^{15}$	$6,066 \times 10^{16}$	23,15
AltoVac	0,0663	$2,058 \times 10^{-17}$	$3,22 \times 10^{15}$	$7,916 \times 10^{16}$	24,58

Vamos assumir que o valor de $\mu/\#p$ esteja relacionado com os defeitos localizados na região da casca da partícula, em consistência com os dados obtidos da análise estrutural.

Inicialmente, podemos assumir uma espessura da casca de $d = 1$ nm que contém os defeitos responsáveis pelo comportamento magnético (Ver Figura 26).

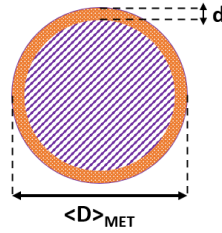


Figura 26. Representação do sistema core-shell, assumindo uma camada externa de diâmetro d , altamente defeituosa e um núcleo altamente cristalino.

O volume dos defeitos magnéticos V_{DM} na superfície pode ser calculada utilizando a equação:

$$V_{DM(nm^3)} = V_{c.u.(cm^3)} x (\mu/\#p) x \frac{10^{21} nm^3}{1 cm^3} \quad (29)$$

Se este V_{DM} está distribuído em uma casca de $d = 1$ nm de espessura, cujo volume pode ser estimado utilizando:

$$V_{shell} = \frac{\pi}{6} [\langle D \rangle_{MET}^3 - (\langle D \rangle_{MET} - d)^3] \quad (30)$$

Tabela 9. Cálculos para determinar a proporção de ocupação da camada defeituosa na camada shell de 1nm de espessura.

Amostra	$\langle D \rangle_{MET}$ (nm)	V_{DM} (nm ³)	V_{shell} (nm ³)	% V_{DM}/V_{shell}
Ar (10 ³ mbar)	45,1	1,624	3,125 x10 ³	0,052
Vácuo meio (10 ⁻² mbar)	35,6	1,101	1,935 x10 ³	0,057
Alto vácuo (10 ⁻⁶ mbar)	34,0	1,171	1,763 x10 ³	0,066

O que indica que o volume ocupado pelos defeitos magnéticos em relação da casca ($\%V_{DM}/V_{shell}$) é <1%, como se mostra na Tabela 9.

Estes resultados nos possibilitaram estimar a fração de deficiência de Oxigênio (x) por formula unitária, ZnO_{1-x} , mostrada na Tabela 10.

Tabela 10. Cálculos do modelo proposto para calcular a fórmula molecular de cada amostra.

Amostra	Fórmula unitária
Ar (10^3 mbar)	$\text{ZnO}_{1-0,00026}$
Vácuo meio (10^{-2} mbar)	$\text{ZnO}_{1-0,00028}$
Alto vácuo (10^{-6} mbar)	$\text{ZnO}_{1-0,00034}$

4.7. Aplicação – Testes de fotocatalise

Foram realizados teste de atividade fotocatalítica das amostras, utilizando as curvas de absorbância UV-Vis. Na Figura 27 apresentam-se as curvas de absorbância da Rodamina B (RodB) para diferentes concentrações, que será usada como calibração. Como se observa, a absorbância no pico de 553,5 nm mostra um comportamento linear na região de concentrações de 1 a 5ppm, em concordância com a lei de Lambert-Beer (Equação (27)). A absorbância das soluções de RodB preparadas para os seguintes testes de fotocatalise, corresponde à concentração de aproximadamente 3 ppm, conforme a curva de calibração.

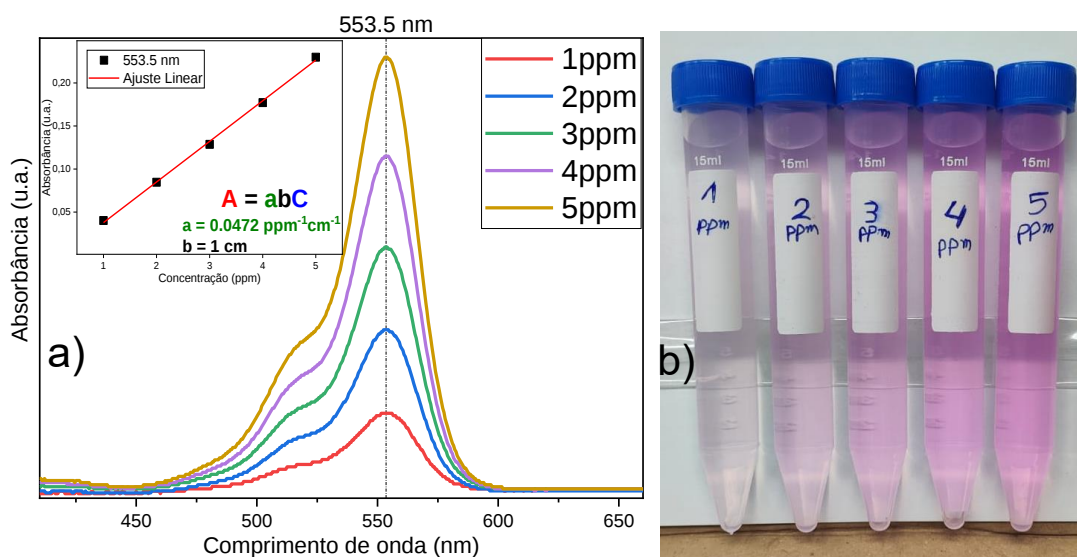


Figura 27. a) Curva de calibração da Rodamina B e b) Soluções de Rodamina B utilizadas para a curva de calibração.

É necessário avaliar o efeito da lâmpada UV-Vis sobre a solução, a fim de determinar o impacto da radiação recebida na ausência das NPs. A porcentagem de fotodegradação (%Fotodeg) foi calculada usando a equação (Nandi & Das, 2019):

$$\%Fotodeg = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\% \quad (31)$$

Onde C é a concentração de cada alíquota em diferentes tempos e C_0 é a concentração inicial.

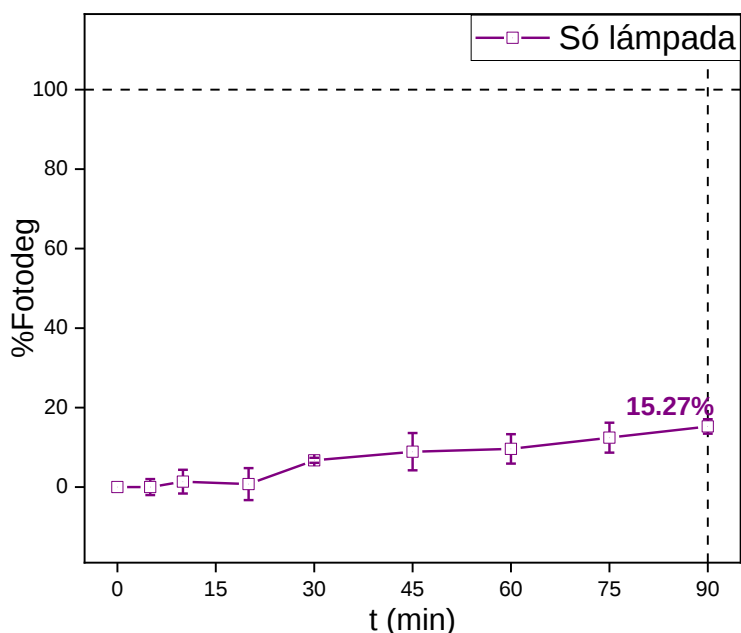


Figura 28. Gráfico da fotodegradação obtida somente com a lâmpada UV, sem NPs, mas com os mesmos parâmetros de trabalho.

Na Figura 28 mostra-se a porcentagem de fotodegradação provocada somente com iluminação com a lâmpada UV. É possível observar que a solução apresenta uma fotodegradação de até 15,3% em 90 min.

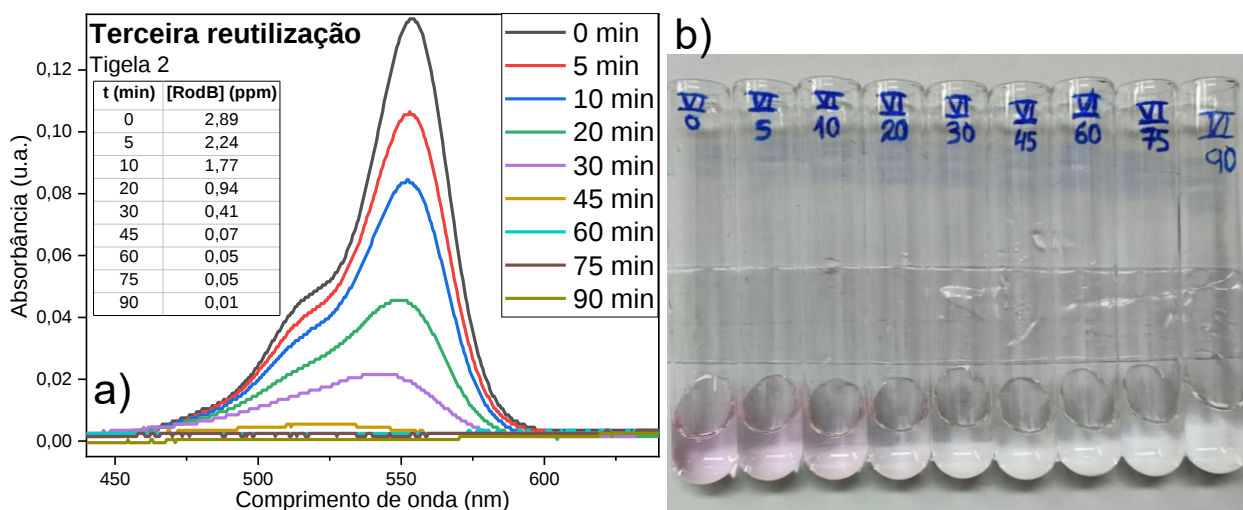


Figura 29. a) Espectro de absorção da terceira reutilização da amostra em alto vácuo. A tabela de concentração de Rodamina B e b) Foto das alíquotas medidas no espectrómetro UV-Vis.

Na Figura 29a se ilustra como os espectros de absorção da solução de RodB foram degradados com as NPs de ZnO na terceira reutilização da amostra tratada em alto vácuo. Os dados da tabela da Figura 29a foram calculadas usando a Equação (31). Como se observa, há uma diminuição na intensidade do pico em função do tempo. As imagens permitem um melhor entendimento da perda de concentração e da cor da solução de RodB.

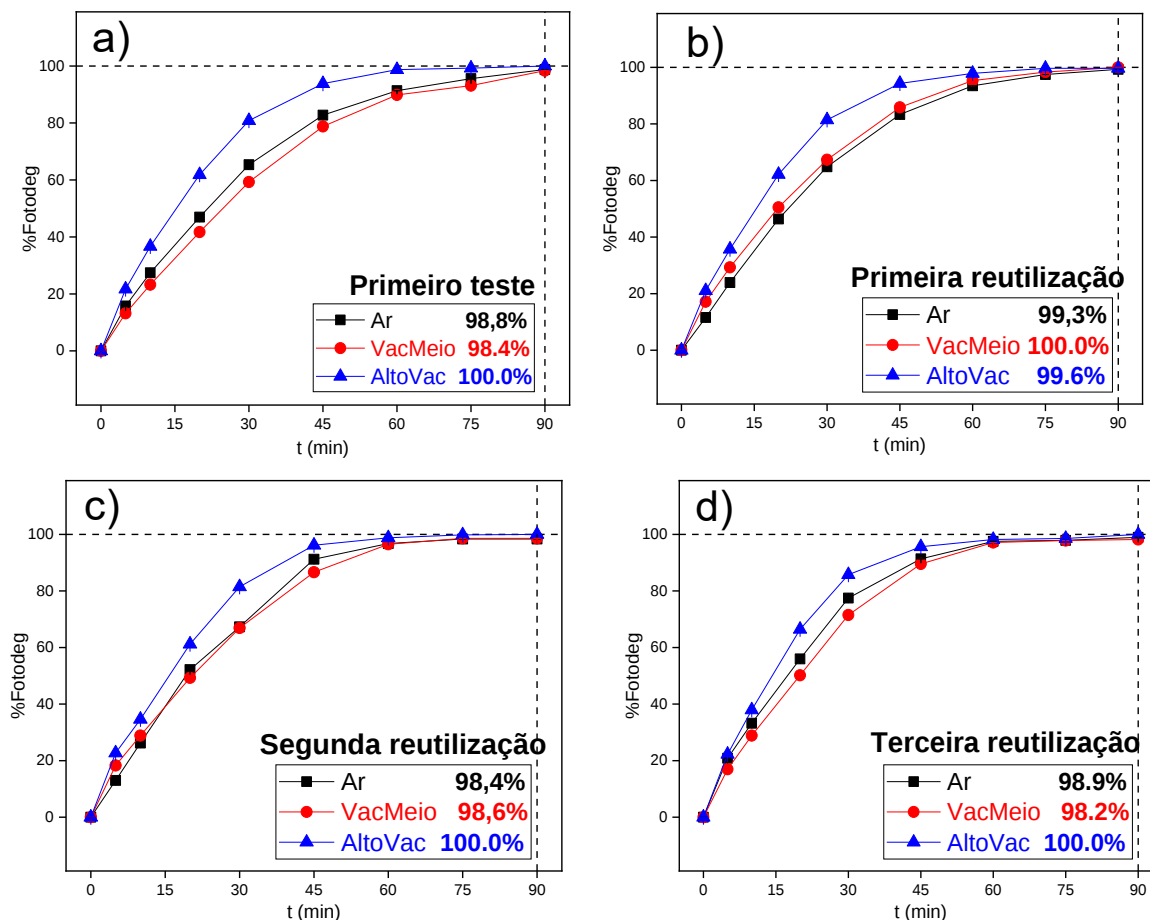


Figura 30. Porcentagem de fotodegradação da Rodamina B em função do tempo do a) primeiro teste, b) primeira reutilização, c) segunda reutilização e d) terceira reutilização.

Na Figura 30 se mostram a porcentagem de fotodegradação em função do tempo das amostras e nas diferentes reutilizações. No primeiro teste, a amostra tratada termicamente em alto vácuo apresenta uma melhor porcentagem de fotodegradação para qualquer intervalo de tempo, atingindo 98% para 45min. Já as amostras tratadas em ar e em vácuo intermediário

apresentam uma eficiência similar. Todas as amostras conseguem alcançar uma fotodegradação superior ao 98% em 90 min. Nas reutilizações das NPs, a tendência é similar à primeira utilização, mas as amostras atingem quase o mesmo percentual de fotodegradação em um tempo menor que no primeiro teste, o que indica que as amostras tiveram um melhor desempenho após o primeiro uso. Isso poderia ser explicado da seguinte forma: após o primeiro teste de fotocatalise, é possível que novos defeitos tenham sido gerados após o primeiro teste, já que as amostras ficaram armazenadas por algumas semanas após da síntese. Além disso, após o teste, as NPs foram secas em estufa a 70°C por 12 horas para serem recuperadas e reutilizadas ao dia seguinte. Esses fatores podem ter influenciado na melhora da fotodegradação.

Segundo Cerrato et al. (2020), a maior geração de radicais $\bullet\text{OH}$ ocorre nos primeiros 5 min com luz UV e 30 minutos com luz visível. Nossos resultados mostram que nos primeiros 5 min observou-se uma fotodegradação média de $\approx 18\%$. Os testes de adsorção em escuridão do Anexo 1 indicam que a diminuição da concentração nos primeiros 5 minutos ($\approx 5.3\%$) também pode ser associada com uma adsorção do corante na superfície das nanopartículas.

Para o estudo da cinética, foi utilizado o modelo de Langmuir–Hinshelwood, que corresponde a uma reação de pseudo primeira ordem (F. Aragón, 2021):

$$\ln(C_o/C) = K \cdot t \quad (32)$$

Onde K é a taxa de fotodegradação constante (min^{-1}) e t é o tempo (min).

Na Figura 31 se ilustra um dos ajustes dos dados experimentais para a amostra tratada em alto vácuo. Na Figura 31 e na Tabela 11 se mostra os valores de K obtidos para cada amostra. Como se observa no gráfico permite verificar que, após o primeiro uso, o desempenho foi aprimorado. Também podemos afirmar que a amostra tratada em atmosfera de alto vácuo apresentou o melhor desempenho, enquanto as amostras tratadas em ar e em vácuo meio apresentam desempenho semelhante.

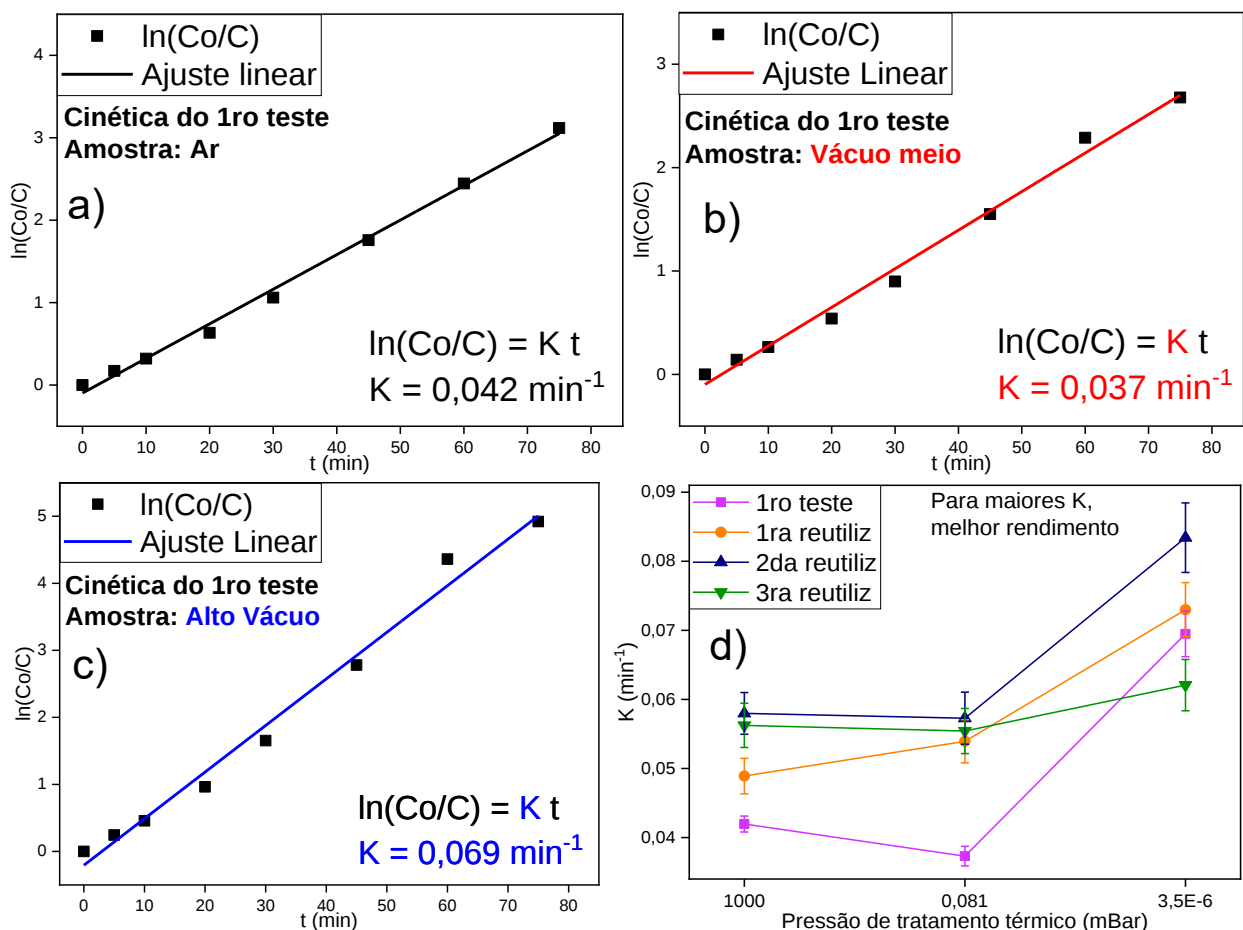


Figura 31. Ajuste linear da cinética de pseudo-primeira ordem para a amostra tratada em a) Ar, b) Vácuo meio e c) Alto vácuo na 3ra reutilização. d) Tendência dos valores da taxa de fotodegradação K para o primeiro teste e suas reutilizações, para cada amostra.

Com os dados obtidos no primeiro teste e as reutilizações, calcularemos o valor de K para cada um deles. A Tabela 11 apresenta os valores da taxa de fotodegradação K , calculados para o primeiro teste e suas reutilizações.

Tabela 11. Valores da taxa de fotodegradação calculados, de acordo com a cinética de pseudo-primeira ordem.

AMOSTRA	Taxa de fotodegradação (min $^{-1}$)			
	1ro teste	1ra reutilização	2da reutilização	3ra reutilização
Ar (10 3 mbar)	0,042	0,049	0,058	0,056
VacMeio (10 $^{-2}$ mbar)	0,037	0,054	0,057	0,055
AltoVac (10 $^{-6}$ mbar)	0,069	0,073	0,083	0,062

Após obtermos as taxas de fotodegradação K , podemos comparar nossos resultados do primeiro teste com outros estudos. Nandi & Das (2019) apresentam uma comparação de trabalhos que utilizam nanopartículas de ZnO, sem dopagem, com diferentes rotas de síntese e testados com RodB. A Tabela 12 apresenta esses resultados, comparados com os resultados do nosso estudo.

Tabela 12. Comparação das taxas de fotodegradação de nosso estudo com outros trabalhos de ZnO não dopado.

Referência	Dosagem NPs (g/L)	Fonte de irradiação	Concentração de RhB (ppm)	% Fotodeg	Tempo de exposição (min)	Rota de síntese	K (min ⁻¹)
Ar	1	UV	3	98,8	90	Sol gel	0,042
VacMeio	1	UV	3	98,4	90	Sol gel	0,037
AltoVac	1	UV	3	100	90	Sol gel	0,069
(Nandi & Das, 2019)	0,83	UV	10	96	70	Co-precipitação	0,042
(Rahman et al., 2013)	-	UV	10	95	70	Fase da solução	0,034
(Wang et al., 2008)	1	Sonocatálise	10	50	60	-	0,007
(Akir et al., 2016)	0,5	Vis	2,4	85	120	Co-precipitação	0,022
(Thankachan et al., 2017)	1	UV	8	92	60	Hidrotermal	0,042

Bhapkar & Bhame (2024) reportaram o estudo de fotodegradação para ZnO dopado, testado com diferentes corantes orgânicos da indústria têxtil. Na Tabela 13 se mostra alguns desses resultados, sintetizados por sol gel e testados só com RodB, em comparação com o nosso estudo.

Através dos dados das Tabela 12 e Tabela 13, podemos afirmar que as taxas de fotodegradação que obtivemos neste trabalho são compatíveis e melhores que as reportadas para ZnO não dopado e dopado com um alcalino-terroso ou terra rara. No geral, os resultados obtidos com nossas amostras são comparáveis que as reportadas com outras rotas de síntese. Já a amostra tratada em vácuo mostra um desempenho superior que os reportados na literatura para a fotodegradação de Rodamina B.

Tabela 13. Comparação das taxas de fotodegradação de nosso estudo com outros trabalhos de ZnO dopado.

Catalizador	Dosagem de NPs (g/L)	Fonte de irradiação	Concentração de RhB (ppm)	% Fotodeg	Tempo de exposição (min)	K (min ⁻¹)
Ar	1	UV	3	98,8	90	0,042
VacMeio	1	UV	3	98,4	90	0,037
AltoVac	1	UV	3	100	90	0,069
0.1%Ba-ZnO	0,35	Vis	4,11	98,4	68	0,036
Ba-ZnO	1	Vis	5	43	300	-
Eu-Na-ZnO	0,05	Luz solar	3	93	120	0,021
ZnO	0,05	Luz solar	3	40	120	0,004
Ce-ZnO	1	UV	4,79	97,72	90	0,363
La-ZnO	1	UV	4,79	64	90	0,007
Pr-ZnO	1	UV	4,79	96,81	90	0,020
Nd-ZnO	1	UV	4,79	76,57	90	0,009
ZnO	1	UV	4,79	82,70	90	0,014
ZnO/CuO	0,1	Luz solar	10	98	180	0,011

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusões

Foram sintetizadas nanopartículas de ZnO as quais foram tratadas termicamente em ar (10^3 mbar), vácuo intermediário ($8,1 \times 10^{-2}$ mbar) e alto vácuo ($3,5 \times 10^{-6}$ mbar). A caracterização estrutural realizadas por difração de raios X revelou a formação da fase wurtzita nas três amostras estudadas com valores de parâmetros de rede, volume da célula unitária e razão c/a sem alterações significativas. A avaliação do tamanho do cristalito $\langle D_{DRX} \rangle$ indicou um tamanho médio maior para a amostra tratada em ar e menor para a amostra tratada em vácuo intermediário e alto vácuo.

Estes resultados foram corroborados por imagens de microscopia eletrônica de transmissão, que mostram formas quase-esféricas. O tamanho médio do cristalito $\langle D_{DRX} \rangle$ obtido para a amostra tratada em ar é consistente como o valor do tamanho físico $\langle D_{MET} \rangle$, dentro da faixa de incertezas. Já o tamanho do cristalito para a amostra tratada em vácuo intermediário é consideravelmente menor do que o tamanho físico. Uma diferença menos drástica foi determinada para a amostra tratada em alto vácuo. Estes resultados indicaram a formação de uma camada defeituosa do ponto de vista cristalino com espessura maior na amostra tratada em vácuo intermediário.

Por outro lado, as medidas de espectroscopia Raman mostraram modos Raman correspondentes à estrutura wurtzita de ZnO. Esse resultado está em consistência com os resultados obtidos da análise de DRX. A diferença mais notória entre os espectros das amostras está na diminuição progressiva da intensidade dos modos à medida que o nível de vácuo aumenta. Além disso, os modos E_2^{high} e $A_1(\text{LO})$ apresentam um deslocamento para maiores frequências com o nível de vácuo. Os modos que fornecem informações sobre a cristalinidade E_2^{high} e $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$ indicam que as amostras tratadas termicamente em vácuo apresentam menor

cristalinidade em comparação à amostra tratada em ar. As características observadas no modo $E_1(\text{LO})$ indicam que, nas amostras tratadas em vácuo, uma maior proporção de defeitos intrínsecos se difunde. Em contraste, na amostra tratada em ar, essa migração de defeitos não é significativa.

O modo E_2^{high} também fornece informações sobre as deformações na rede cristalina. De acordo com a análise de DRX, as amostras tratadas em vácuo apresentam menor microdeformação $\langle \varepsilon \rangle$ em comparação com a amostra tratada em ar. À luz dos resultados, uma maior difusão de defeitos intrínsecos explicaria o relaxamento da rede cristalina, pois os vizinhos próximos das vacâncias se reorganizariam nas posições estruturais adequadas, o que resultaria na diminuição da intensidade do modo $E_1(\text{LO})$ e no valor da microdeformação $\langle \varepsilon \rangle$ para as amostras tratadas em vácuo.

As características determinadas do modo $A_1(\text{LO})$ forneceram informações sobre a densidade de portadores de carga. As amostras tratadas em vácuo apresentam um maior número de elétrons livres em comparação à amostra tratada em ar. Considerando que as vacâncias de Oxigênio são de natureza doadora.

Os valores do gap de energia determinado dos espectros UV-Vis são menores do esperado para ZnO bulk e este valor decresce ao aumentar o nível de vácuo. Este fechamento do gap foi associado com o aumento da população de vacâncias de Oxigênio, defeitos doadores localizados próximos à banda de condução. Uma maior densidade de vacâncias de Oxigênio resulta em um estreitamento mais pronunciado do gap, o que concorda com a conclusão anterior e reforça a ideia de que as vacâncias de Oxigênio induzidas na superfície durante o tratamento. O aumento de energia de Urbach e do parâmetro Γ quando se aumenta o nível de vácuo do tratamento térmico corroboram a conclusão anterior, pois esses parâmetros são influenciados diretamente pela presença de defeitos.

Através de medidas de ressonância paramagnética eletrônica foi determinada a presença de ordenamento ferromagnético nas amostras, cuja intensidade é maior na amostra tratada em alto vácuo. Além disso, foram determinadas ressonâncias paramagnéticas associadas a defeitos como vacâncias de Oxigênio e vacâncias de Zinco.

Os resultados obtidos da análise dos espectros de EPR foram corroborados pelos resultados de medidas magnéticas. As curvas de magnetização em função do campo magnético mostraram ferromagnetismo a temperatura ambiente o qual está associado com defeitos formados devido ao tratamento térmico em ambiente de vácuo. A partir dos resultados da magnetização de saturação, tamanho das partículas e o modelo core/shell foi determinada a fração de Oxigênio removido com o tratamento térmico.

Os testes de fotodegradação de rodamina B indicaram que as amostras fotodegradam quase 98% em 60 min, sendo a amostra tratada em alto vácuo a mais eficiente. As três amostras apresentaram desempenho fotocatalítico superior após o primeiro uso, nas reutilizações. O estudo da cinética permitiu comparar nossos resultados com a literatura existente, demonstrando que a amostra tratada em alto vácuo mostra uma eficiência maior na fotodegradação de RodB que o ZnO sintetizado por outras rotas e até que ZnO dopado.

Manter o sistema com a maior agitação possível, sem comprometer sua estabilidade, foi positivo durante os testes de fotocatalise, pois favoreceu o contato das moléculas de Rodamina B com as NPs e também uma maior dissolução de Oxigênio na interfase da solução-ar. Vale lembrar que a presença de Oxigênio dissolvido é fundamental para iniciar as reações de geração de radicais oxidantes a partir dos elétrons fotogerados.

5.2. Trabalhos futuros:

Como trabalhos futuros sugerimos

- Realizar uma análise que permita a identificação direta dos defeitos, como a análise de fotoluminescência, para comparar com os resultados obtidos neste estudo.
- Uma medida elétrica poderia esclarecer e definir o que ocorreu com a amostra tratada em vácuo intermediário, onde seria possível observar os valores de resistência ou condutividade de cada amostra.
- Realizar testes de sonocatálise e testes de fotocátalise com luz visível em nossas amostras e comparar suas taxas de fotodegradação com as taxas de fotodegradação obtidas com luz UV, neste estudo.
- Realizar um estudo aprofundado da cinética das reações envolvidas na fotodegradação.
- Controlar o parâmetro temperatura por meio das bolhas de ar, as quais, ao regularem a temperatura, aumentariam a proporção de Oxigênio dissolvido, essencial para as reações de produção de radicais oxidantes pela rota do elétron.

6. REFERÊNCIAS

- Abid, N., Khan, A. M., Shujait, S., Chaudhary, K., Ikram, M., Imran, M., Haider, J., Khan, M., Khan, Q., & Maqbool, M. (2022). Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 300, 102597. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>
- Ahmad, I., Zou, Y., Yan, J., Liu, Y., Shukrullah, S., Naz, M. Y., Hussain, H., Khan, W. Q., & Khalid, N. R. (2023). Semiconductor photocatalysts: A critical review highlighting the various strategies to boost the photocatalytic performances for diverse applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 311, 102830. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102830>
- Akir, S., Barras, A., Coffinier, Y., Bououdina, M., Boukherroub, R., & Omrani, A. D. (2016). Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B. *Ceramics International*, 42(8), 10259–10265. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.03.153>
- Al-Tohamy, R., Ali, S. S., Li, F., Okasha, K. M., Mahmoud, Y. A.-G., Elsamahy, T., Jiao, H., Fu, Y., & Sun, J. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 231, 113160. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>
- Andia-Huaracha, S. C., Zapana-Cayo, L. M., Aragón, F. F. H., Aquino, J. C. R., Coaquira, J. A. H., Gonzales-Lorenzo, C. D., Ayala-Arenas, J. S., Solis, J. L., Morais, P. C., & Pacheco-Salazar, D. G. (2022). Tuning the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles by the annihilation of intrinsic defects provoked by the thermal annealing. *Journal of Nanoparticle Research*, 24(3), 50. <https://doi.org/10.1007/s11051-022-05421-7>
- Aparicio B. D. (2024). *Efeitos do tratamento térmico sobre as propriedades estruturais, morfológicas, vibracionais, ópticas e elétricas de filmes de CuO*. Universidade de Brasília.

- Aragón, F. (2021). *Enhancement of the Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles and the Relationship With Thermal Annealing Temperature*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-943311/v1>
- Aragón, F. F. H., Villegas-Lelovsky, L., Parizaka, J. G., Zela, E. G., Bendezu, R., Gallegos, R. O., Coaquira, J. A. H., Pacheco-Salazar, D. G., da Silva, S. W., Garnier, J., & Moraes, P. C. (2024). Engineering Er-doped ZnO nanocrystals for As-removal: Targeting water remediation. *Journal of Alloys and Compounds*, 977, 173251. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.173251>
- Aragón, F. F. H., Villegas-Lelovsky, L., Parizaka, J. G., Zela, E. G., Bendezu, R., Gallegos, R. O., Pacheco-Salazar, D. G., da Silva, S. W., Cohen, R., Nagamine, L. C. C. M., Coaquira, J. A. H., & Moraes, P. C. (2023). Evidence of progressive Fe²⁺ to Fe³⁺ oxidation in Fe²⁺-doped ZnO nanoparticles. *Materials Advances*, 4(5), 1389–1402. <https://doi.org/10.1039/D3MA00053B>
- Aragón, F. H., de Souza, P. E. N., Coaquira, J. A. H., Hidalgo, P., & Gouvêa, D. (2012). Spin-glass-like behavior of uncompensated surface spins in NiO nanoparticulated powder. *Physica B: Condensed Matter*, 407(13), 2601–2605. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.04.003>
- Ashrafi, A., & Jagadish, C. (2007). Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *Journal of Applied Physics*, 102(7), 071101. <https://doi.org/10.1063/1.2787957>
- Bhapkar, A. R., & Bham, S. (2024). A review on ZnO and its modifications for photocatalytic degradation of prominent textile effluents: Synthesis, mechanisms, and future directions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(3), 112553. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112553>
- Castro T. (2013). *Estudo das propriedades estruturais do nanocompósito (CoFe₂O₄)_x+(ZnO)_{1-x}*. Universidade de Brasília.
- Castro T. (2017). *Estudo das propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de nanopartículas de MxZn_{1-x}O (M = Co, Eu e Ho)*. Universidade de Brasília.
- Cerrato, E., Paganini, M. C., & Giamello, E. (2020). Photoactivity under visible light of defective ZnO investigated by EPR spectroscopy and photoluminescence. *Journal of Photochemistry*

and *Photobiology A: Chemistry*, 397, 112531.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112531>

Chakrabarty, A., & Patterson, C. H. (2011). Defect-trapped electrons and ferromagnetic exchange in ZnO. *Physical Review B*, 84(5), 54441. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.054441>

Cheng, A.-J., Tzeng, Y., Xu, H., Alur, S., Wang, Y., Park, M., Wu, T., Shannon, C., Kim, D.-J., & Wang, D. (2009). Raman analysis of longitudinal optical phonon-plasmon coupled modes of aligned ZnO nanorods. *Journal of Applied Physics*, 105(7), 073104. <https://doi.org/10.1063/1.3093877>

Choi, S., Phillips, M. R., Aharonovich, I., Pornsuwan, S., Cowie, B. C. C., & Ton-That, C. (2015). Photophysics of Point Defects in ZnO Nanoparticles. *Advanced Optical Materials*, 3(6), 821–827. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adom.201400592>

Cuscó, R., Alarcón-Lladó, E., Ibáñez, J., Artús, L., Jiménez, J., Wang, B., & Callahan, M. J. (2007). Temperature dependence of Raman scattering in ZnO . *Physical Review B*, 75(16), 165202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.165202>

Dimesso, L. (2018). Pechini Processes: An Alternate Approach of the Sol-Gel Method, Preparation, Properties, and Applications. In *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications* (pp. 1067–1087). https://doi.org/10.1007/978-3-319-32101-1_123

Dolgonos, A., Mason, T. O., & Poeppelmeier, K. R. (2016). Direct optical band gap measurement in polycrystalline semiconductors: A critical look at the Tauc method. *Journal of Solid State Chemistry*, 240, 43–48. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.05.010>

Galdámez-Martínez, A., Santana Rodríguez, G., Güell, F., Martínez-Alanis, P., & Dutt, A. (2020). Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review. *Nanomaterials*, 10, 857. <https://doi.org/10.3390/nano10050857>

Guo, T., Zhang, Y., Luo, Y., Nan, C. W., & Lin, Y.-H. (2013). Magnetical behaviors observed in nanostructured ZnO with different morphologies. *Materials Letters*, 108, 273–275. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.07.012>

- Hamberg, I., Granqvist, C. G., Berggren, K.-F., Sernelius, B. E., & Engström, L. (1984). Band-gap widening in heavily Sn-doped In₂O₃. *Physical Review B*, 30(6), 3240–3249. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.3240>
- Janotti, A., & Van de Walle, C. (2007). Native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 76, 165202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165202>
- Kisan, B., & Das, R. K. (2024). Defect-Induced Ferromagnetism in ZnO Nanoparticles. In A. Rovisco & A. Pimentel (Eds.), *Zinc Oxide Nanoparticles - Fundamentals and Applications*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1006296>
- Kishore, S., Malik, S., Shah, M. P., Bora, J., Chaudhary, V., Kumar, L., Sayyed, R. Z., & Ranjan, A. (2024). A comprehensive review on removal of pollutants from wastewater through microbial nanobiotechnology -based solutions. *Biotechnology and Genetic Engineering Reviews*, 40(4), 3087–3112. <https://doi.org/10.1080/02648725.2022.2106014>
- Moezzi, A., McDonagh, A. M., & Cortie, M. B. (2012). Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 185–186, 1–22. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.076>
- Montero M. (2018). *Estudo dos mecanismos de formação de estruturas de ZnO com diferente morfologia e a sua influência na eficiência da atividade fotocatalítica sobre moléculas orgânicas*. Universidade de Brasília.
- Nandi, P., & Das, D. (2019). Photocatalytic degradation of Rhodamine-B dye by stable ZnO nanostructures with different calcination temperature induced defects. *Applied Surface Science*, 465, 546–556. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.193>
- Paz-Corrales K. (2022). *Efeitos de tratamento térmico em ambiente de vácuo sobre as propriedades estruturais, ópticas e elétricas de filmes de ZnO depositados por pulverização catódica DC*. Universidade de Brasília.
- Paz-Corrales, K. J., Vilca-Huayhua, C. A., Aragón, F. F. H., Villegas-Lelovsky, L., Coaquira, J. A. H., da Silva, S. W., Marques, G. E., Teodoro, M. D., & Pacheco-Salazar, D. G. (2022). Tuning intrinsic defects in ZnO films by controlling the vacuum annealing temperature: an experimental and theoretical approach. *Physica Scripta*, 97(7), 075811. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac758b>

- Peng, Y., Wang, Y., Chen, Q.-G., Zhu, Q., & Xu, A. W. (2014). Stable yellow ZnO mesocrystals with efficient visible-light photocatalytic activity. *CrystEngComm*, 16(34), 7906–7913. <https://doi.org/10.1039/C4CE00695J>
- Pramanik, S., Mukherjee, S., Dey, S., Mukherjee, S., Das, S., Ghosh, T., Ghosh, P., Nath, R., & Kuiri, P. K. (2022). Cooperative effects of zinc interstitials and oxygen vacancies on violet-blue photoluminescence of ZnO nanoparticles: UV radiation induced enhanced latent fingerprint detection. *Journal of Luminescence*, 251, 119156. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119156>
- Punia, K., Lal, G., Barbar, S. K., Dolia, S. N., Alvi, P. A., Dalela, S., & Kumar, S. (2021). Oxygen vacancies mediated cooperative magnetism in ZnO nanocrystals: A d0 ferromagnetic case study. *Vacuum*, 184, 109921. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109921>
- Raha, S., & Ahmaruzzaman, Md. (2022). ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives. *Nanoscale Advances*, 4(8), 1868–1925. <https://doi.org/10.1039/D1NA00880C>
- Rahman, Q. I., Ahmad, M., Misra, S. K., & Lohani, M. (2013). Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles. *Materials Letters*, 91, 170–174. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.09.044>
- Raymond Hagen, W. (2009). *Biomolecular EPR Spectroscopy* (Taylor & Francis).
- Ren, H., & Xiang, G. (2021). Morphology-Dependent Room-Temperature Ferromagnetism in Undoped ZnO Nanostructures. *Nanomaterials*, 11. <https://doi.org/10.3390/nano11123199>
- Shaba, E. Y., Jacob, J. O., Tijani, J. O., & Suleiman, M. A. T. (2021). A critical review of synthesis parameters affecting the properties of zinc oxide nanoparticle and its application in wastewater treatment. *Applied Water Science*, 11(2), 48. <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01370-z>
- Singh, S., Kumar, V., Tyagi, S., Saxena, N., Khan, Z. H., & Kumar, P. (2022). Room temperature ferromagnetism in metal oxides for spintronics: a comprehensive review. *Optical and Quantum Electronics*, 55(2), 123. <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04325-z>

- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2005). *Fundamentos de Química Analítica* (Thomson, Ed.; 8a Edição).
- Srikant, V., & Clarke, D. (1998). On the Optical Band Gap of Zinc Oxide. *Journal of Applied Physics*, 83, 5447–5451. <https://doi.org/10.1063/1.367375>
- Sun, Y., Zhang, W., Li, Q., Liu, H., & Wang, X. (2023). Preparations and applications of zinc oxide based photocatalytic materials. *Advanced Sensor and Energy Materials*, 2(3), 100069. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.asems.2023.100069>
- Sun, Y., Zong, Y., Feng, J., Li, X., Yan, F., Lan, Y., Zhang, L., Ren, Z., & Zheng, X. (2018). Oxygen vacancies driven size-dependent d0 room temperature ferromagnetism in well-dispersed dopant-free ZnO nanoparticles and density functional theory calculation. *Journal of Alloys and Compounds*, 739, 1080–1088. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.344>
- Thankachan, R. M., Joy, N., Abraham, J., Kalarikkal, N., Thomas, S., & Oluwafemi, O. S. (2017). Enhanced photocatalytic performance of ZnO nanostructures produced via a quick microwave assisted route for the degradation of rhodamine in aqueous solution. *Materials Research Bulletin*, 85, 131–139. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.09.009>
- Toby, B., & Dreele, R. (2013). GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, 46, 544–549. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>
- UN Gen Assem. (2015). *Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development*.
- Vilca-Huayhua, C. A., Paz-Corrales, K. J., Aragón, F. F. H., Mathpal, M. C., Villegas-Lelovsky, L., Coaquira, J. A. H., & Pacheco-Salazar, D. G. (2020). Growth and vacuum post-annealing effect on the structural, electrical and optical properties of Sn-doped In₂O₃ thin films. *Thin Solid Films*, 709, 138207. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138207>
- Wagner, M. (2010). *Fundamental properties of excitons and phonons in ZnO: A spectroscopic study of the dynamics, polarity, and effects of external fields*. <https://doi.org/10.14279/depositonce-2666>

- Wang, J., Jiang, Z., Zhang, Z., Xie, Y., Wang, X., Xing, Z., Xu, R., & Zhang, X. (2008). Sonocatalytic degradation of acid red B and rhodamine B catalyzed by nano-sized ZnO powder under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(5), 768–774. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.02.002>
- Yang, Y., Zhang, Y., Fernandez-Alberti, S., & Long, R. (2024). Resolving the Puzzle of Charge Carrier Lifetime in ZnO by Revisiting the Role of Oxygen Vacancy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 15(1), 1–8. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.3c03195>
- Zeng, H., Duan, G., Li, Y., Yang, S., Xu, X., & Cai, W. (2010). Blue Luminescence of ZnO Nanoparticles Based on Non-Equilibrium Processes: Defect Origins and Emission Controls. *Advanced Functional Materials*, 20(4), 561–572. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.200901884>
- Zeng, H., Yang, S., Xu, X., & Cai, W. (2009). Dramatic excitation dependence of strong and stable blue luminescence of ZnO hollow nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 95(19), 191904. <https://doi.org/10.1063/1.3263712>

ANEXO 1

Testes de adsorção em escuridão

A diminuição da concentração durante os primeiros minutos dos testes de fotocatalise estaria relacionada com uma adsorção significativa do corante Rodamina B na superfície das nanopartículas de ZnO. Para observar este comportamento, foram realizados testes preliminares de adsorção com os mesmos parâmetros de trabalho que os testes de aplicação, só com a diferença de não ligar a lâmpada UV. A Figura 32 ilustra o comportamento da concentração interagindo com a superfície das nanopartículas tratadas em alto vácuo, em escuridão.

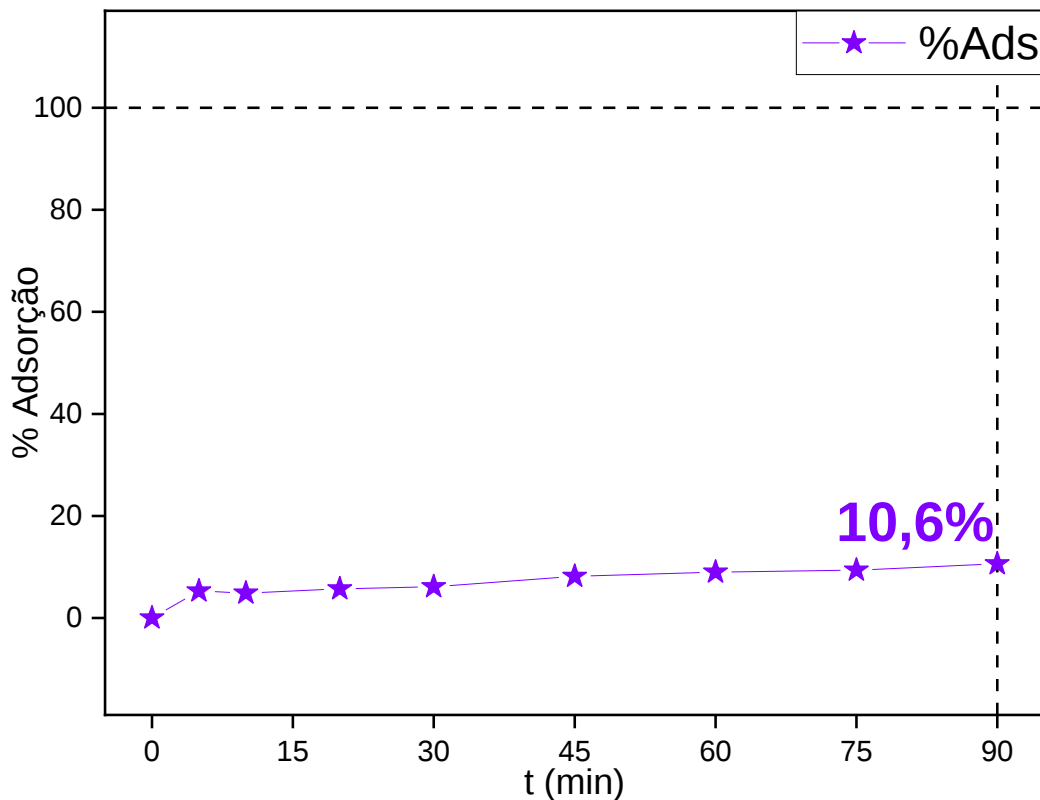


Figura 32. Testes de adsorção em escuridão com a amostra tratada em alto vácuo.

Pode-se observar que nos primeiros 5 minutos teve uma adsorção de 5.3% da concentração inicial e para maiores tempos teve uma adsorção gradual, atingindo os 10.6% em 90 minutos.

ANEXO 2

Influência da temperatura na estabilidade da Rodamina B

Durante os testes de fotocatalise, teve um aumento mínimo de temperatura de 27 °C para 31 °C. Para conhecer a estabilidade do corante em diferentes temperaturas, foram realizados testes preliminares onde foi preparado uma solução de Rodamina B com concentração $\approx 3\text{ppm}$ e foi aquecida em agitação permanente, sem nanopartículas e sem luz UV. Os resultados do teste são mostrados na Figura 33.

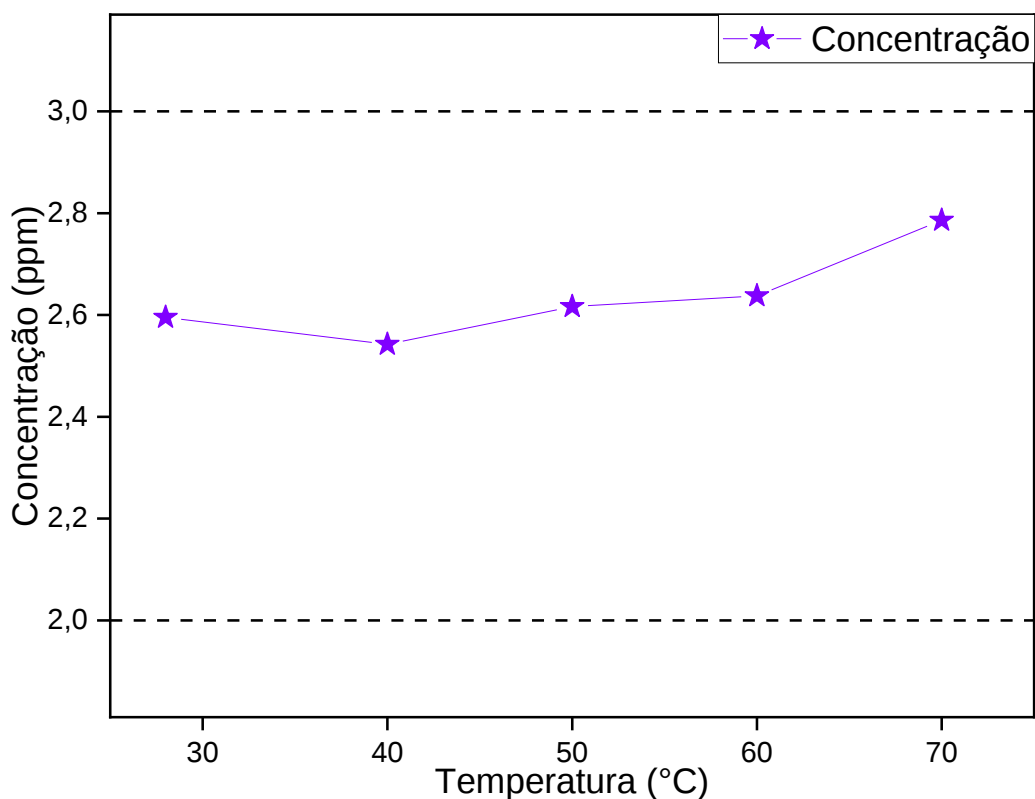


Figura 33. Teste de estabilidade da solução de Rodamina B a diferentes temperaturas.

Podemos ver que o corante é estável para temperaturas até 60°C. A concentração não teve uma diminuição drástica que faria pensar em uma quebra das ligações por causa do aquecimento. Para temperaturas maiores de 60 °C, houve um aquecimento mais lento e começou a aparecer vapor de água, gerando um aumento leve da concentração do corante no último ponto da Figura 33.