Submetido: 15/08/2022 Revisado: 17/08/2022 Aceito: 10/09/2022

NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO E ÓXIDO DE ZINCO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AÇÃO FOTOCATALÍTICA EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

TITANIUM DIOXIDE AND ZINC OXIDE NANOPARTICLES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC ACTION IN INDUSTRIAL EFFLUENTS

Naiara Maria Pavani¹, Daniel Ângelo Macena², Jacqueline Roberta Tamashiro¹, Lucas Henrique Pereira Silva¹, Maryane Pipino Beraldo de Almeida¹, Angela Mitie Otta Kinoshita¹

¹Universidade do Oeste Paulista – UNOESTE, Presidente Prudente, SP, ²Universidade Virtual do Estado de São Paulo – UNIVESP, SP. E-mail: <u>naiarapavani@hotmail.com</u>

RESUMO – O reuso da água de efluentes é um dos principais desafios para alcançar o desenvolvimento sustentável. Corantes da indústria têxtil podem contaminar solos, percolar e atingir cursos hídricos. Os Processos Oxidativos Avançados (POA), como a fotocatálise heterogênea com radiação de luz UV e nanopartículas metálicas, geram espécies reativas de oxigênio e radicais hidroxilas que podem reduzir agentes poluidores de efluentes. Este trabalho sintetizou nanopartículas de óxido de zinco (ZnO-NP) e dióxido de titânio (TiO₂-NP) a fim de fotodegradar o corante azul de metileno e amarelo de tartrazina. Foi realizada a caracterização cristalográfica e morfológica das nanopartículas por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura de alta resolução. As sínteses produziram partículas nanométricas. O corante azul de metileno teve maior degradação por TiO₂-NP (82 a 85%), já o corante amarelo de tartrazina com a ZnO-NP (79,6% de remoção). Conclui-se que as nanopartículas combinadas com POA são uma alternativa eficaz para a degradação fotocatalítica de corantes.

Palavras-chave: Nanotecnologia; Tratamento de Efluentes; Corantes; Processos Oxidativos Avançados.

ABSTRACT – The reuse of effluent water is one of the main challenges to achieve a more sustainable development. Dyes from the textile industry can percolate, contaminate soils and affect water courses. Advanced Oxidative Processes (AOP), such as heterogeneous photocatalysis with UV light radiation and metallic nanoparticles, generate reactive oxygen species and hydroxyl radicals that can reduce effluent pollutants. This work synthesized zinc oxide (ZnO-NP) and titanium dioxide (TiO_2 -NP) nanoparticles in order to photodegrade methylene blue and tartrazine yellow dyes. The crystallographic and morphological characterization of the nanoparticles was performed by Xray diffraction and high resolution scanning electron microscopy. The syntheses produced nanometric particles. The methylene blue dye had greater degradation by TiO₂-NP (82 to 85%), whereas the tartrazine yellow dye with ZnO-NP (79.6% removal). It is concluded that the nanoparticles combined with POA are an effective alternative for the photocatalytic degradation of dyes. Keywords: Nanotechnology; Wastewater treatment; Dyes; Advanced Oxidative Processes.

1. INTRODUÇÃO

A gestão do uso da água é um dos principais desafios para o desenvolvimento sustentável. Os efluentes de atividades agroindustriais e têxteis despejados em corpos d'água interferem no ecossistema, podendo causar alterações biológicas de rios, nos processos de fotossíntese além de danos à fauna e flora aquática (ALI *et al.*, 2018; AMETA *et al.*, 2018).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção - ABIT, no Brasil há 25,5 mil empresas têxteis em atividade, gerando anualmente um faturamento de produto interno bruto de 185,7 bilhões de reais (ABIT -ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO, 2019). Assim, inerente à essas atividades, há também a produção de grande volume de efluentes.

As cores sempre chamaram atenção da humanidade, estando presentes em muitas áreas, tais como, construção civil (pinturas e azulejos), cosméticos (maquiagens), papéis (revistas), indústrias têxteis, entre outros segmentos. Os corantes quando presentes em corpos d'água impactam o meio ambiente, pois alteram a turbidez das águas, limitando a passagem de luz solar e causando a redução da atividade fotossintética natural. Pois, provoca alterações no ambiente aquático, além de gerar toxicidade potencial, aguda e crônica nestes meios (FERREIRA *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2013).

Utilizar a fotocatálise heterogênea com a combinação de nanopartículas e fontes de luz pode ser uma alternativa eficaz para tratamentos de poluentes hídricos que exijam complexidade no tratamento. O tratamento convencional desses efluentes pode ser realizado em duas ou mais etapas para se obter maior eficiência, sendo conhecidos por processos combinados. Е métodos aprimorados de tratamento de águas impróprias consumo humano, para principalmente de forma econômica е sustentável, são desejados na obtenção de efluentes de qualidade (GIRALDI et al., 2016; HECK et al., 2019).

Frente a esta realidade, pesquisas têm sido realizadas em busca de tecnologias alternativas para tratamento de efluentes, destacando-se os processos oxidativos avançados (POAs). Estes baseiam-se na geração de espécies reativas, como os radicais hidroxilas (OH⁻), que são capazes de induzir a degradação de substrato orgânico de diversas naturezas. Os POAs incluem sistemas de fotocatálise, como uma combinação de um semicondutor (dióxido de titânio, TiO₂; óxido de zinco, ZnO, entre outros) ativados com a radiação de luz solar e/ou ultravioleta (UV) (CHOWDHURY; GOMAA; RAY, 2013; GIRALDI *et al.*, 2016).

A nanopartícula de dióxido de titânio (TiO₂-NP) é um dos materiais mais explorados para realização de POAs. As TiO₂-NPs apresentam elevada reatividade fotoquímica, estabilidade em sistemas aquosos, baixa toxicidade ambiental e baixo custo (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009; LIU *et al.*, 2019; NOSSOL *et al.*, 2016). Além das TiO₂-NP, a nanopartícula de óxido de zinco (ZnO-NP) tem sido também explorada para esta finalidade (PORTO *et al.*, 2018).

O TiO₂ é encontrado em três fases cristalinas: o rutilo, anatáse e bruquita. As fases rutilo e anatáse possuem sistema cristalográfico tetragonal e a fase bruquita, sistema cristalográfico ortorrômbico, sendo a fase anatáse mais eficiente para POAs (PORTO *et al.*, 2018; RIBEIRO *et al.*, 2012).

Desta forma, o presente trabalho objetivou a síntese de nanopartículas de dióxido de titânio e óxido de zinco, para avaliar a eficácia na degradação fotocatalítica dos corantes azul de metileno e amarelo de tartrazina, comumente utilizados na indústria têxtil.

2. METODOLOGIA

Os experimentos de síntese e fotocatálise foram realizados no laboratório de Química da Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE), campus II de Presidente Prudente. Os ensaios de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados em laboratórios especializados na UNESP -Araraquara.

2.1 Síntese da TiO₂-NP pelo método de Pechini

Os reagentes utilizados para síntese TiO_2 -NP foram o ácido cítrico anidro ($C_6H_8O_7$), isopropóxido de titânio (IV) ($C_{12}H_{28}O_4Ti$), etilenoglicol (HOCH₂CH₂OH) e água ultrapura.

Inicialmente, o ácido cítrico foi dissolvido na água ultrapura sob constante agitação a temperatura de ±70°C. Em seguida, o citrato de titânio foi formulado, com a razão molar de 3:1 entre o ácido cítrico e o isopropóxido de titânio, sendo este acrescentado lentamente, por gotejamento. Esta solução foi mantida sob agitação na mesma temperatura de ±70°C durante 4 horas, resultando em um líquido homogêneo. Em seguida, foi adicionado, também por gotejamento, o etilenoglicol até obter a razão mássica de 40/60%, em relação ao ácido cítrico. Essa solução foi mantida sob agitação durante 2 horas, até a formação de uma resina branca viscosa (PECHINI, 1967).

O procedimento foi realizado uma vez para cada tratamento térmico distinto. A pirólise desta resina foi realizada em forno elétrico do tipo mufla com tempo de retenção de 3 horas (em 400°C, 450°C e 500°C), formando um material sólido de coloração escura.

A etapa final da síntese de TiO₂-NP foi a calcinação, nas mesmas temperaturas que foram aplicadas na etapa anterior (pirólise), na qual sua função é eliminar matéria orgânica restando apenas um pó branco, que é a TiO₂-NP. Antes das análises e de seu uso, o pó foi pulverizado em gral de ágata por 30 minutos. As diferentes temperaturas aplicadas durante a produção do material tiveram como objetivo alterar a forma cristalina da nanopartícula.

2.2. Síntese de ZnO-NP pelo método de coprecipitação

Para síntese de ZnO-NP, foram utilizados o hidróxido de sódio (NaOH) de pureza 97,5% e sulfato de zinco heptahidratado (ZnSO₄.7H₂O) com 92,3% de pureza e água ultrapura.

O método consiste em realizar a diluição dos solutos em soluções distintas, havendo posteriormente a precipitação simples ou coprecipitação do sulfato de zinco heptahidratado (ZnSO₄.7H₂O) por hidróxido de sódio (NaOH) na proporção de 1:4 M. Foram usados 0,8205 g de NaOH (0,2 mol) e 1,5577 g de ZnSO₄.7H₂O (0,05 mol) dissolvidos em 100 mL de água ultrapura.

A solução de sulfato de zinco heptahidratado (ZnSO₄.7H₂O) foi adicionado à solução de hidróxido de sódio (NaOH) e mantido sob agitação constante por 15 minutos. O produto branco obtido foi lavado com água ultrapura em papel filtro quantitativo, da marca Unifil, faixa azul, filtrado em pressão negativa (SHARMA *et al.*, 2010).

Na primeira síntese, denominada ZnO_(água), a amostra foi seca em estufa a 100ºC por uma hora e a seguir foi macerado em gral de ágata.

Na segunda síntese, denominada ZnO_(álcool), o mesmo processo foi adotado para a precipitação e a solução foi mantida em repouso

por 24 horas para a formação de óxido de zinco hidratado (ZnO.nH₂O), sendo posteriormente lavado com uma mistura de água e etanol, 50 mL e 200 mL, respectivamente, até atingir o pH 11,3. Em seguida o precipitado foi filtrado à vácuo e levado à estufa a 200°C por 30 minutos. Finalmente foi macerado em gral de ágata (REDDY *et al.*, 2012).

2.3. Caracterização morfológica

Para analisar a morfologia das nanopartículas sintetizadas, foram realizadas imagens de MEV. Nesta análise pode-se observar a morfologia superficial das partículas e as dimensões das nanopartículas. O Microscópio utilizado foi da marca JEOL, modelo JSM- 7500F.

2.4. Caracterização cristalográfica

O estudo das fases cristalinas dos materiais e o tamanho dos cristalitos foram estudados por DRX. Foi usado o equipamento fabricado pela Shimadzu, modelo XRD 6000 e medido o intervalo de 10 a 80°. Após a obtenção do difratograma, foi aplicada a equação 1 de Scherrer, para calcular o tamanho dos cristalitos (FONSECA; FONSECA, 2013):

Equação 1: Equação de Scherrer.

$$r = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \cos (\theta)}$$

Onde K é o fator de forma, λ o comprimento da onda da radiação incidente, β é a largura à meia altura do pico em radianos e θ é o ângulo de Bragg.

2.5. Fotocatálise heterogênea

τ

Para avaliação da capacidade de degradação dos efluentes foram usadas soluções de azul de metileno (2 μ g/mL) e amarelo de Tartrazina (20 mg/mL). Foram usados também 25 mg de cada tipo de nanopartícula (TiO₂_400, TiO₂_450, TiO₂_500, ZnO_(água), ZnO_(álcool)).

Inicialmente foram registrados os espectros de absorção UV-vis dos corantes estudados para determinação do comprimento de onda de máxima absorção. Foi usado o espectrofotômetro, Celm, modelo E-225D, série 659.

Posteriormente, para cada tipo de solução foi adicionado um tipo de nanopartícula, que foi dispersa em banho ultrassônico por 3 minutos. A seguir, a mistura foi levada ao reator fotocatalítico e mantida sob agitação constante a 300 rpm, por 30 minutos. O agitador magnético utilizado foi o modelo Q261M, da marca Quimis. O reator fotocatalítico consiste de uma caixa vedada à incidência da luz externa, e contém, em seu interior uma fonte de radiação ultravioleta, ventilação mecânica e termômetro para controle da temperatura. A fonte de radiação usada foi a luz UV-C da marca Osram, modelo Puritec germicida, com potência de 18 W. A amostra foi exposta em uma distância de 20 cm da luz, de modo que as amostras ficaram expostas homogeneamente. A temperatura do reator fotocatalítico se manteve constante, 24ºC durante os experimentos.

Após o período de tratamento (30 minutos), a solução foi centrifugada, marca Quimis, modelo Q222TM, por 5 minutos em 1800 rpm, e 15 mL do sobrenadante separado para a medida da absorbância.

O monitoramento da fotocatálise foi realizado pela comparação dos valores de absorbância da solução antes e após o tratamento. Para controle, o mesmo procedimento foi realizado com os corantes sem a adição de nanopartículas, apenas com a incidência da radiação (UV-C). Todos os experimentos foram realizados em triplicatas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização morfológica

As Figuras 1a e 1b mostram imagens das TiO_2 -NP sintetizadas pelo método de Pechini, calcinadas a 500°C, em diferentes ampliações e as Figuras 2a e 2b correspondem às imagens das ZnO-NP (ZnO_(água) e ZnO_(álcool)) sintetizadas pelo método de co-precipitação simples.

Figura 1. MEV-FEG de TiO₂-NP: (a) 100,000x e (b) 150,000x.







Fonte: (Os autores).

Figura 2. MEV-FEG de ZnO-NP: (a) 100,000x e (b) 150,000x.



(b)



Fonte: (Os autores).

As TiO_2 -NP apresentaram forma esférica/oval, as sintetizadas a 400°C e 450°C possuem dimensões próximas a 5,8 a 29,4 nm, e

as sintetizadas a 500°C de 10 a 45 nm. A literatura relata resultados similares ans encontrados neste trabalho. Nossol et al., (2016) produziram nanopartículas com diâmetro aproximado de 10 nm. Já as que foram sintetizadas por Ribeiro et al., (2012) pelo método Pechini, de tiveram diâmetro aproximado de 16 - 20 nm.

As ZnO-NP_(água) apresentaram forma de placas compostas por esferas, de tamanhos de 20 a 30 nm, e a ZnO-NP_(álcool) apresentaram tamanhos de 20 a 55 nm, dimensões próximas ao relatado por outros autores. As nanopartículas ZnO sintetizadas por Tu e Tuan (2018) apresentaram morfologias esféricas uniformes com diâmetro médio 30-40 nm. A síntese realizada por Adeleke *et al.*, (2018), com ZnO-NP, apresentou morfologia hexagonal com diâmetro médio 25-30 nm.

4.2. Caracterização cristalográfica

A Figura 3 mostra os difratogramas das amostras de TiO₂-NP calcinadas nas diferentes temperaturas: 400°C, 450°C e 500°C. É possível observar a formação de uma nova fase cristalina a partir da temperatura de 450°C, pelo aparecimento do pico 27,5° (20) indicado pela seta na Figura 3. Quando usada a temperatura de 400°C, a forma anatase é a predominante, quando comparamos com a base de dados RUFF (ID: R070582). Nas temperaturas de 450°C e 500°C observamos que a amostra é composta por duas fases cristalinas, anatase (ID: R070582) e rutilo (ID: R050031), sendo que a amostra de 500°C tem proporções maiores da fase rutilo.

A Figura 4 mostra o difratograma das nanopartículas de óxido de zinco. As duas formas sintetizadas apresentam a mesma estrutura cristalográfica, compatível com a forma esférica em formato de placas (ZHAO *et al.*, 2018).





Figura 4. Difratograma de ZnO-NP_(água) e ZnO-NP_(álcool)



Fonte: (Os autores).

Foram utilizados os valores de k= 0.94, λ 1.54984 Å e β é a largura à meia altura medida no pico principal dos difratogramas.

Tabela	1.	Tamanho	do	cristalito	das
nanopartículas estudadas					

Identificação	Tamanho cristalino (nm)		
ZnO _(água)	29,20		
ZnO _(álcool)	25,01		
TiO ₂ 400	12,40		
TiO ₂ 450	15,48		
TiO ₂ 500	19,80		

Fonte: (Os autores).

De acordo com a literatura, as TiO_2 -NP quando encontrada em forma anatase,

demonstram propriedades catalíticas com maior eficácia (RIBEIRO et al., 2012). Com isso, é importante saber se a sintetização pelo método de Pechini produziu material nesta forma, e se a escolha da temperatura foi a mais adeguada. A literatura relata também, que a ZnO-NP na sua atividade pura, forma apresenta alta fotocatalítica (GIRALDI et al., 2016). Desta forma, as nanopartículas sintetizadas pelo método de co-precipitação simples, são promissoras para eficiência no processo fotocatalítico para degradação dos efluentes.

4.3. Fotocatálise

A partir da máxima absorção obtida no espectro dos corantes, pode-se observar que o comprimento de onda do azul de metileno é de l=662 nm, do amarelo de tartrazina l=428 nm.

As Figuras 5 e 6 mostram fotografias das soluções azul de metileno e amarelo de tartrazina antes e após o tratamento por fotocatálise heterogênea.

Figura 5. Solução de azul de metileno antes e após o tratamento fotocatalítico com TiO₂-NP 450°C.



Fonte: (Os autores).

Figura 6. Solução de amarelo tartrazina antes e após o tratamento fotocatalítico com ZnO-NP_(álcool).



Fonte: (Os autores).

As Figuras 7 e 8 mostram os valores de absorbância antes e após os tratamentos, para cada tipo de corante e nanopartícula utilizados.

Figura 7. Medida da absorbância da solução de azul de metileno antes e após 30 minutos de tratamento com as respectivas nanopartículas.



Fonte: (Os autores).

Figura 8. Medida da absorbância da solução de amarelo de tartrazina antes e após 30 minutos de tratamento com as respectivas nanopartículas.



Fonte: (Os autores).

Os resultados corroboram com os dados da literatura, que relatam a possível degradação da cadeia do azul de metileno pelo radical OH⁻ (SMAZNA *et al.*, 2019).

Não houve degradação significativa do corante sem adição de nanopartículas no período de 30 minutos, pois o percentual de redução da absorbância foi 0,25%. Estudo realizado por Azeez *et al.* (2018), apontou resultado similar, mostrando que sem inclusão de nanopartículas, não houve mudanças na concentração do azul de metileno. Isso indica que a fotocatálise direta é insignificante sem a presença de NP.

Adicionalmente, o estudo realizado por Azeez *et al.* (2018), com azul de metileno, mostram resultados de diferentes NPs de TiO₂ produzidas pelo método de sol-gel e a influência da carga superficial na taxa de degradação e a eficiência de adsorção do corante. A eficiência obtida foi de 97% de degradação após 120 minutos de tratamento. Pesquisa realizada por Nossol *et al.* (2016), estudando degradação fotocatalítica de corante utilizando-se nanocompósito TiO₂/óxido de grafeno, apontou que a eficiência obtida foi de 80% após tratamento usando 1mg/mL de nanopartícula, por 8 minutos. Resultados das investigações realizadas neste trabalho indicam degradação acima de 80%, mas com tratamento por 30 minutos em uma concentração de 0,25mg/mL.

Assi *et al.*, (2017) sintetizaram ZnO-NP por sol-gel e estudaram a degradação fotocatalítica de corante amarelo de tartrazina. Sem a ZnO-NP, a degradação foi de 10%, enquanto que com a presença de ZnO-NP e irradiação UV-C resultou em degradação quase completa do amarelo de tartrazina, atingindo 95%, em 120 minutos de tratamento. Esses resultados são similares aos obtidos neste trabalho com ZnO_(álcool) (79%) com tratamento realizado por 30 minutos.

Os autores Souza *et al.*, (2021) estudaram a fotodegradação do amarelo de tartrazina por TiO_2 -NP pelo método sol-gel e atingiram 80% de degradação após o tratamento de 120 minutos.

A Tabela 2 resume o percentual de degradação obtido após cada tratamento para cada amostra e respectivas nanopartículas.

Tabela	2.	Percentual	de	redução	de	cor	obtido
pelos tr	ata	imentos cor	n di	ferentes i	nan	opar	tículas

Identificação	Azul Metilen o	Amarelo Tartrazina
TiO ₂ 400	83%	-3%
TiO ₂ 450	85,4%	23%
TiO ₂ 500	82,1%	34%
$ZnO_{(\acute{a}gua)}$	43,9%	28%
ZnO _(álcool)	23,2%	79,6%

Fonte: (Os autores).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Todas as nanopartículas apresentaram-se eficazes na degradação dos compostos propostos. A TiO_2 -NP calcinada a 450°C apresentou maior índice de degradação do azul de metileno, enquanto que a ZnO-NP lavado em álcool, produziu maior degradação do corante amarelo de tartrazina.

A junção das nanopartículas de TiO₂-NP e ZnO-NP podem apresentar melhores resultados fotocatalíticos. Contudo, estudos futuros precisam ser realizados para a averiguação dos resultados que serão obtidos.

REFERÊNCIAS

ABIT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Quem Somos - Muito mais força para o setor e para o Brasil**. [*S. l.*], 2019. Disponível em: https://www.abit.org.br/cont/quemsomos. Acesso em: 12 ago. 2022.

ADELEKE, J. T. *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO/NiFe2O4 nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 455, p. 195–200, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.184

ALI, J. *et al.* Synthesis and characterization of phytochemical fabricated zinc oxide nanoparticles with enhanced antibacterial and catalytic applications. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, [s. l.], v. 183, p. 349–356, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.05.006

AMETA, R. *et al.* Photocatalysis. *In*: AMETA, S. C.; AMETA, R. Advanced oxidation processes for waste water treatment. [*S. l.*]: Elsevier, 2018. p. 135–175. Disponível em: <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-</u> <u>6.00006-1</u>

ASSI, N. *et al.* Synthesis of ZnO-nanoparticles by microwave assisted sol-gel method and its role in photocatalytic degradation of food dye Tartrazine (Acid Yellow 23). **International Journal of Nano Dimension**, v. 8, n. 3, p. 241–249, 2017.

AZEEZ, F. *et al.* The effect of surface charge on photocatalytic degradation of methylene blue dye using chargeable titania nanoparticles. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 7104, 2018. Disponível em: <u>https://doi.org/10.1038/s41598-018-25673-5</u>

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, Henrique de. Estudo da fotocatálise heterogênea sobre Ti/TiO2 na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, n. 9, 2009. Disponível em: <u>https://doi.org/10.1590/S0100-</u> 40422009000900035

CHOWDHURY, P.; GOMAA, H.; RAY, A. K. Dye-Sensitized Photocatalyst: A Breakthrough in Green Energy and Environmental Detoxification. *In*: [*S. l.: s. n.*], 2013. p. 231–266. Disponível em: https://doi.org/10.1021/bk-2013-1124.ch013

FERREIRA, W. M. *et al.* Corantes: Uma Abordagem com Enfoque Ciência, Tecnologia e Sociedade (CTS) Usando Processos Oxidativos Avançados. **Química Nova na Escola**, p. 249–257, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.21577/0104-8899.20160118

FONSECA, G S. FONSECA, G. S. Série e Transformada de Fourier na Análise Cristalográfica por Difração de Raio-X. *In*: . CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO. 7., 2013. **Anais** [...]. Peneo: Associação Brasileira de Engenharia e Ciência Mecânica, 2013. p. 1–10.

GIRALDI, T. R. *et al.* Utilização de partículas de ZnO:Mn para a degradação do azul de metileno por processo de fotocatálise. **Cerâmica**, v. 62, n. 364, p. 345–350, 2016. Disponível em: <u>https://doi.org/10.1590/0366-</u> 69132016623642000

HECK, K. N. *et al.* Catalytic Converters for Water Treatment. **Accounts of Chemical Research**, [*s. l*.], v. 52, n. 4, p. 906–915, 2019. Disponível em: <u>https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00642</u>

LI, Y. *et al.* Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 1, p. 501–507, 2013. Disponível em: <u>https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.094</u>

LIU, J. *et al.* Optimizing Hydrophobicity and Photocatalytic Activity of PDMS-Coated Titanium Dioxide. **ACS Applied Materials & Interfaces**, *[s. l.*], v. 11, n. 30, p. 27422–27425, 2019. Disponível em: <u>https://doi.org/10.1021/acsami.9b07490</u>

NOSSOL, A. B. S. *et al.* PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF DYE OVER GRAPHENE-TIO 2 NANOCOMPOSITE. **Química Nova**, 2016. Disponível em: <u>https://doi.org/10.5935/0100-</u> <u>4042.20160081</u>

PECHINI, M P. Method of Pre Parng Lead and Alkaline Earth Titanates and Nobates and Coat. **US Patent Oficce**, p. 1–7, 1967.

PORTO, R. C. T. *et al.* Nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas pelo método poliol:

caracterização e avaliação da atividade antibacteriana. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. suppl 1, 2018. Disponível em: <u>https://doi.org/10.1590/s1517-</u> 707620170005.0248

REDDY, L. H. *et al.* Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 5818–5878, 2012. Disponível em: <u>https://doi.org/10.1021/cr300068p</u> RIBEIRO, P. C. *et al.* Fotocatálise do corante

vermelho de metila com TiO2 obtido pelo método Pechini. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 17, n. 2, p. 988–996, 2012. Disponível em: <u>https://doi.org/10.1590/S1517-</u> 70762012000200005

SHARMA, D. *et al.* Synthesis of ZnO nanoparticles and study of their antibacterial and antifungal properties. **Thin Solid Films**, v. 519, n. 3, p. 1224– 1229, 2010. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.08.073

SMAZNA, D. *et al.* Mutual interplay of ZnO microand nanowires and methylene blue during cyclic photocatalysis process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 2, p. 103016, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103016

SOUZA, I. P. A. F. et al. Optimization of thermal conditions of sol-gel method for synthesis of TiO2 using RSM and its influence on photodegradation yellow dye. Journal of tartrazine of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n. 2, 104753, 2021. Disponível p. em: https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104753

TU, V A.; TUAN, V. A. A facile and fast solution chemistry synthesis of porous ZnO nanoparticles for high efficiency photodegradation of tartrazine. **Vietnam Journal of Chemistry**, v. 56, n. 2, p. 214–219, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1002/vjch.201800016

ZHAO, S-N *et al.* Metal Organic Frameworks Based Materials for Heterogeneous Photocatalysis. **Molecules**, v. 23, n. 11, p. 2947, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.3390/molecules23112947