



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

CARLOS HENRIQUE DUQUE

Nanopartículas de $Zn_{(1-x)}Ag_xO$ para tratamento de efluentes da
indústria petroquímica

Cabo de Santo Agostinho - PE

2022

CARLOS HENRIQUE DUQUE

Nanopartículas de $Zn_{(1-x)}Ag_xO$ para tratamento de efluentes da indústria
petroquímica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Física.

Área de concentração: Materiais

Linha de pesquisa: Materiais para aplicações ambientais, energéticas e industriais.

Orientadora: Prof^a. Ana Cláudia Vaz de Araújo

Coorientador: Prof. Jorge V. F. L. Cavalcanti

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

D946n Duque, Carlos Henrique
Nanopartículas de Zn(1-x)AgxO para tratamento de efluentes da indústria petroquímica / Carlos Henrique Duque. -
2022.
77 f. : il.

Orientadora: Ana Claudia Vaz de Araujo.
Coorientador: Jorge V. F. L. Cavalcanti.
Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo Agostinho, 2022.

1. síntese hidrotermal. 2. óxido de zinco. 3. prata. 4. ácido tereftálico. 5. degradação. I. Araujo, Ana Claudia Vaz de, orient. II. Cavalcanti, Jorge V. F. L., coorient. III. Título

CDD 621

Carlos Henrique Duque

Nanopartículas de $Zn_{(1-x)}Ag_xO$ para tratamento de efluentes da indústria petroquímica

Dissertação apresentada à Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física.

APROVADA EM: 20/05/2022

Banca examinadora

Profa. Ana Cláudia Vaz de Araújo – UFRPE
Orientadora

Profa. Dra. Otidene Rossiter Sá Rocha- UFPE
Avaliadora Externa

Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia- UFRPE
Avaliador Interno

Dedico este trabalho a minha esposa,
familiares e amigos que contribuíram com
esse projeto. E a todos que tiveram
alguma perda devido ao COVID-19.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me ajudado a chegar nesse ponto e vencer todas as etapas além de estar comigo em todos os momentos.

Agradeço a minha esposa Tamires Rayssa que esteve ao meu lado me apoiando durante toda essa jornada. Aos meus pais que foram responsáveis pela minha base educacional e a todos aqueles que cruzaram o meu caminho e que contribuíram para que eu chegasse a esse ponto.

Agradeço também a todo corpo docente e secretaria do programa de pós-graduação em Engenharia física da UACSA, em especial a professora Ana Cláudia Vaz de Araújo, que num momento difícil me ajudou acreditando em mim e no meu projeto. Também por me orientar para que esse trabalho fosse efetivamente concluído.

Agradeço também ao Professor Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti, que me orientou durante os testes de degradação do PTA com as nanopartículas nas dependências do DEQ-UFPE, dando o suporte e os ensinamentos para que essa etapa fosse feita com o auxílio do Ronald.

Aos meus colegas de mestrado Leonardo Felix e Felipe Andrade que me apoiaram durante o processo de síntese dos fotocatalisadores. Também a todos os meus colegas de mestrado ao qual eu dividi o tempo durante as aulas e estudos, em especial a Valéria Cristina e o Sebastião Pinto.

Enfim, a todos que de alguma maneira me apoiou direta ou indiretamente para que eu chegasse a esse resultado.

À FACEPE, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

Nanopartículas (NPs) de óxidos de zinco são utilizadas como fotocatalisadoras na degradação de poluentes em efluentes industriais devido ao seu *band gap* (3,37 eV). Para melhorar as propriedades fotocatalíticas e ópticas do ZnO adiciona-se um dopante de metal nobre. Neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas NPs de ZnO puro e dopado com Ag (0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0%, 4,0% e 5,0%). Essas NPs foram utilizadas como fotocatalisadores na degradação do ácido tereftálico (PTA). O método de síntese empregado foi o hidrotermal assistido por micro-ondas a 120°C, por 32 min. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises por espectroscopia na região do UV-Vis. Por DRX identificou-se a fase hexagonal da estrutura wurtzita (COD 96-900-4179) para ZnO. Verificou-se que a partir de 2,0% de Ag nas amostras, houve a formação de Ag₂O e Ag⁰ indexadas às cartas COD 96-101-0487 e COD 96-901-2962, respectivamente. A partir de 3,0% de Ag foram identificados picos característicos de Na₂O, (COD 01-077-0208). O tamanho médio do cristalito das NPs sintetizadas aumentou com a dopagem com Ag, de 34 nm para 38 nm (para 3,0% e 5,0% de Ag). Foram observadas deformações nos parâmetros de rede nas amostras dopadas com Ag, sugerindo a incorporação de Ag⁺ na rede de ZnO. Por MEV observou-se que os materiais sintetizados apresentaram morfologia de nanoplacas de comprimentos entre 394 e 309 nm e espessura entre 55 e 31 nm. Para o ZnO dopado com Ag observou-se a redução do *band gap* para 3,29 eV. Os fotocatalisadores foram usados na degradação do PTA sob exposição às radiações UVA (Ultravioleta A), UVC (Ultravioleta C) e solar. Sob radiação solar o sistema se mostrou mais eficiente alcançando valores maiores que 90% de degradação do PTA em 30 min. Sob as radiações UVA e UVC o percentual de degradação ficou em torno de 90%, mas com 60 min de exposição. As amostras com maiores concentrações de Ag (3,0%, 4,0% e 5,0%) apresentaram os melhores percentuais para a degradação do PTA (>77% em 5 min). Nos estudos cinéticos todos os sistemas obedeceram de forma satisfatória aos modelos de Chan e Chu e Pseudo-Primeira Ordem com R²_{médio} em torno de 97 a 98%, para todos os sistemas estudados.

Palavras-chave: síntese hidrotermal; óxido de zinco; prata; ácido tereftálico; degradação.

ABSTRACT

Nanoparticles (NPs) of oxides are used as photocatalysts in the degradation of pollutants in industrial effluents due to their band gap (3.37 eV). To improve the photocatalytic and optical properties of ZnO, a noble metal dopant is added. In this work, pure and Ag-doped ZnO NPs (0.5%, 1.0%, 2.0%, 3.0%, 4.0% and 5.0%) were synthesized and characterized. These NPs were used as photocatalysts in the degradation of terephthalic acid (PTA). The synthesis method used was microwave-assisted hydrothermal at 120°C for 32 min. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and spectroscopy analysis in the UV-Vis region. XRD identified the hexagonal phase of the wurtzite structure (COD 96-900-4179) for ZnO. It was verified that from 2.0% of Ag in the samples, there was the formation of Ag₂O and Ag⁰ indexed to the letters COD 96-101-0487 and COD 96-901-2962, respectively. From 3.0% Ag, characteristic peaks of Na₂O were identified (COD 01-077-0208). The average crystallite size of the synthesized NPs increased with Ag doping, from 34 nm to 38 nm (for 3.0% and 5.0% Ag). Deformations were observed in the lattice parameters in samples doped with Ag, suggesting the incorporation of Ag⁺ in the ZnO lattice. By SEM it was observed that the synthesized materials showed morphology of nanoplates with lengths between 394 and 309 nm and thickness between 55 and 31 nm. For ZnO doped with Ag, a reduction in the band gap to 3.29 eV was observed. Photocatalysts were used in the degradation of PTA under exposure to UVA (Ultraviolet A), UVC (Ultraviolet C) and solar radiation. Under solar radiation, the system was more efficient, reaching values greater than 90% of PTA degradation in 30 min. Under UVA and UVC radiation, the percentage of degradation was around 90%, but with 60 min of exposure. Samples with higher concentrations of Ag (3.0%, 4.0% and 5.0%) showed the best percentages for PTA degradation (>77% in 5 min). In the kinetic studies, all systems satisfactorily obeyed the Chan and Chu and Pseudo-First Order models with R²_{average} around 97 to 98%, for all systems studied.

Keywords: hydrothermal synthesis; zinc oxide; silver; terephthalic acid; degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Ilustração representando as diferenças energéticas entre as bandas de valência e condução em um material classificado como condutor, semicondutor e isolante	20
Figura 2	Representações das estruturas cristalinas mais comuns para o ZnO: (a) sal rocha (b) blenda de zinco e (c) wurtzita. As esferas em cinza representam os zínco e em preto os oxigênios	21
Figura 3	Representação da célula unitária hexagonal do ZnO.....	23
Figura 4	Representação esquemática da transferência eletrônica em um semicondutor	24
Figura 5	Esquema de ativação de um semicondutor dopado com um metal submetido à radiação UV	25
Figura 6	Esquema de um semicondutor dopado com um metal submetido à radiação visível.....	26
Figura 7	Esquema ilustrando o movimento dos dipolos da água na solução com a interação com as micro-ondas	27
Figura 8	Representação comparando a interação do solvente no (a) método hidrotérmico com micro-ondas e o (b) método hidrotérmico convencional .	28
Figura 9	Aparelho de micro-ondas adaptado utilizado nas sínteses das NPs de ZnO e ZnO-Ag.....	32
Figura 10	DRX para as amostras de ZnO puro e ZnO-Ag (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% de Ag)	37
Figura 11	Comparação das posições dos picos 002 e 100 nas amostras de ZnO puro e ZnO-Ag (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% de Ag).....	38
Figura 12	Análises por reflectância difusa das NPs de ZnO pura e ZnO-Ag com 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% de Ag	41
Figura 13	Aplicação do algoritmo de Kubelka-Munk nos resultados das análises por reflectância difusa das NPs de ZnO puras e ZnO-Ag com 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% de Ag.....	42
Figura 14	<i>Band gap</i> em função da variação da concentração de Ag	43

Figura 15	Imagens de MEV de amostras sintetizadas: a) ZnO; b) ZnO 0,5% de Ag; c) ZnO 2% de Ag; d) ZnO 3% de Ag e e) ZnO 5% de Ag.	44
Figura 16	Variação do comprimento médio e da espessura dos cristais de ZnO puro e ZnO-Ag.	46
Figura 17	Curva analítica construída para as soluções do PTA.	47
Figura 18	Eficiência de degradação de PTA com a radiação UVA, UVC e luz solar, sem catalisador.	47
Figura 19	Degradação da solução de PTA pura (20 mg.L^{-1}) sob radiação UVA, UVC e solar com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de ZnO puro.	48
Figura 20	Comparativo da eficiência de degradação de PTA com a radiação UVA, UVC e Solar com ZnO dopado com (a) 0,5%, (b) 1,0%, (c) 2,0%, (d) 3,0%, (e) 4,0% e (f) 5,0% de prata.	50
Figura 21	Análise da degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ dos fotocatalisadores, ZnO puro e dopado com Ag (0,5%; 1,0%; 2,0%; 3,0%; 4,0%; 5,0%), sob as radiações (a) UVA, (b) UVC e (c) solar.	53
Figura 22	Cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com ZnO puro sob radiações: (a) UVA, (b) UVC e (c) radiação solar.	56
Figura 23	Cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com ZnO com 0,5% de Ag sob radiações: (a) UVA, (b) UVC e (c) radiação solar.	57
Figura 24	Cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com ZnO com 1,0% de Ag sob radiações: (a) UVA, (b) UVC e (c) radiação solar.	59
Figura 25	Cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com ZnO com 2,0% de Ag sob radiações: (a) UVA, (b) UVC e (c) radiação solar.	60
Figura 26	Cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com ZnO com 3,0% de Ag sob radiações: (a) UVA, (b) UVC e (c) radiação solar.	61
Figura 27	Cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com ZnO com 4,0% de Ag sob radiações: (a) UVA, (b) UVC e (c) radiação solar.	62
Figura 28	Cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com ZnO com 5,0% de Ag sob radiações: (a) UVA, (b) UVC e (c) radiação solar.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Massas de nitrato de zinco hexahidratado e nitrato de prata utilizadas nas sínteses do ZnO puro e ZnO-Ag	32
Tabela 2	Varição das posições dos picos de difração referente aos planos 002 e 101, para as amostras de ZnO puro e ZnO-Ag	38
Tabela 3	Tamanhos dos cristalitos calculados para as amostras de ZnO puro e ZnO-Ag (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% de Ag) para o pico correspondentes ao índice de Miller 101.....	39
Tabela 4	<i>Band gap</i> para as amostras de ZnO e ZnO-Ag	43
Tabela 5	Comprimentos e espessuras médias obtidos para as nanoplaquetas de ZnO puro e de ZnO-Ag (0,5; 2,0; 3,0 e 5,0%).	45
Tabela 6	Área das amostras com concentrações diferentes para curva analítica.	46
Tabela 7	Percentual de PTA presentes nas soluções analisadas, após os respectivos tempos de exposição às radiações UVA, UVC e solar.	52
Tabela 8	Dados obtidos pelo uso do modelo de cinética de degradação da Pseudo Primeira Ordem para os sistemas exposto à radiação UVA.	64
Tabela 9	Dados obtidos pelo uso do modelo de cinética de degradação de Chan e Chu para os sistemas exposto à radiação UVA.	64
Tabela 10	Dados obtidos pelo uso do modelo de cinética de degradação da Pseudo Primeira Ordem para os sistemas exposto à radiação UVC.	65
Tabela 11	Dados obtidos pelo uso do modelo de cinética de degradação de Chan e Chu para os sistemas exposto à radiação UVC.	65
Tabela 12	Dados obtidos pelo uso do modelo de cinética de degradação da Pseudo Primeira Ordem para os sistemas exposto à radiação solar.	65
Tabela 13	Dados obtidos pelo uso do modelo de cinética de degradação de Chan e Chu para os sistemas exposto à radiação solar.	66

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Propriedades físicas para o ZnO	22
Quadro 2	Comparação entre o tempo de síntese do ZnO pelo método hidrotermal convencional e pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.....	29

SUMÁRIO

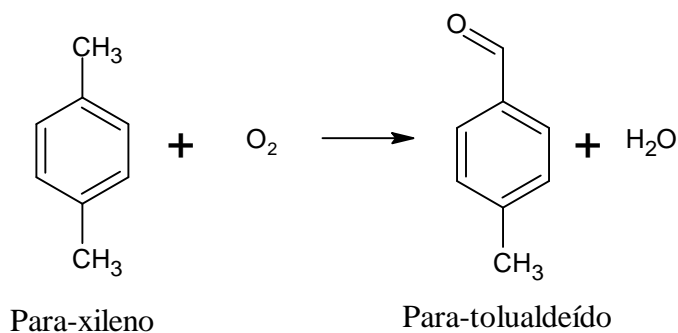
1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Semicondutores	20
2.2	Óxido de zinco	21
2.3	Método hidrotérmico assistido por micro-ondas	27
2.4	Óxido de zinco para fotocatalise	29
2.5	Avaliação Cinética.....	30
3	OBJETIVOS	31
3.1	Geral.....	31
3.2	Específicos.....	31
4	METODOLOGIA.....	32
4.1	Síntese das nanopartículas	32
4.2	Caracterização.....	33
4.2.1	Difração de Raios-X (DRX).....	33
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
4.2.3	Espectroscopia na região UV-Visível	34
4.3	Processos fotocatalíticos.....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Síntese das nanopartículas (Fotocatalisadores).....	36
5.2	Caracterização por difração de Raios X (DRX).....	37
5.3	Caracterização por espectroscopia UV-Vis	41
5.4	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura.....	44
5.5	Atividades fotocatalíticas.....	46
5.6	Cinética.....	56
6	CONCLUSÃO.....	67

7	PERSPECTIVAS.....	68
	REFERÊNCIAS	69

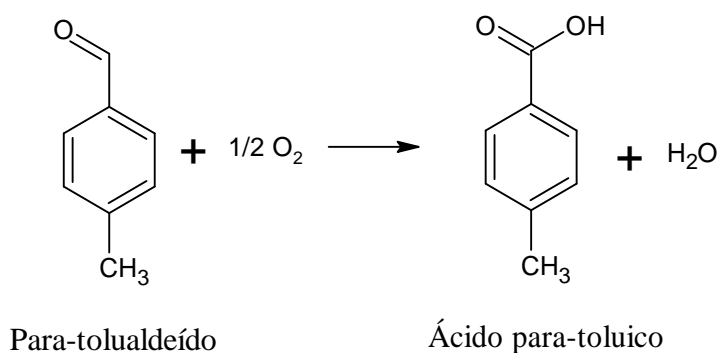
1 INTRODUÇÃO

O ácido tereftálico (PTA) é um composto importante na cadeia industrial, podendo ser usado no processo de fabricação de filmes plásticos, tintas, ração animal e na resina PET (tereftalato de polietileno). A partir dessa resina é possível produzir fibras de poliéster, material para a produção de garrafas dentre outros produtos (THIRUVENKATACHARI *et al.*, 2007).

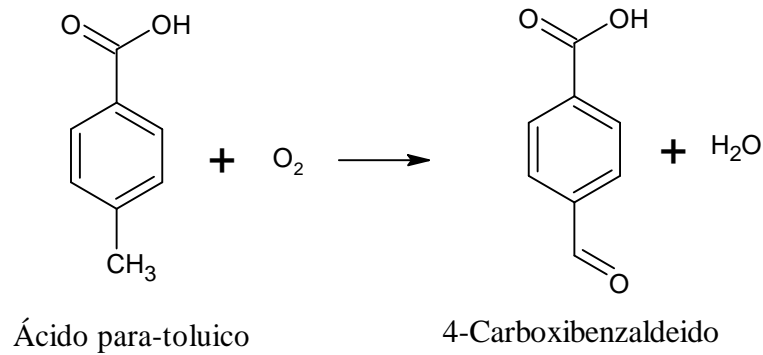
Para obter o ácido tereftálico, usa-se como matéria prima o para-xilelo (p-xileno), que, através de um processo de oxidação é obtido o ácido tereftálico com impurezas, como o 4-carboxibenzaldeído (4-CBA), formando um subproduto chamado de ácido tereftálico cru (CTA). Mecanismos esquemáticos das principais reações para a obtenção do CTA, são mostrados nas Reações 1, 2, 3 e 4 (SHAFAEI *et al.*, 2010; TOMÁS *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2018).



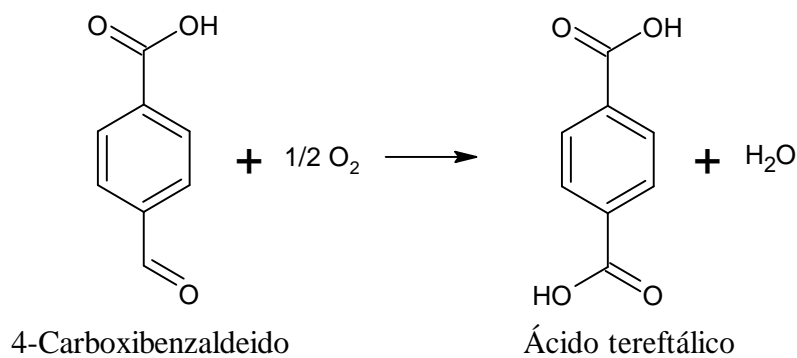
(Reação 1)



(Reação 2)

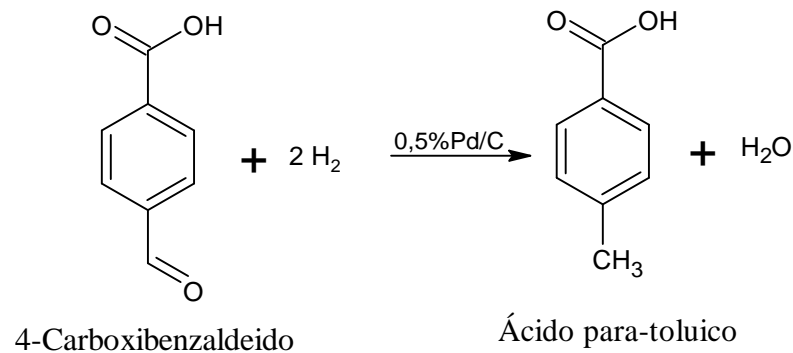


(Reação 3)



(Reação 4)

As impurezas podem ser removidas através de um processo de hidrogenação (SHAFAEI *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2018). Neste processo o 4-CBA retorna a forma de para-toluico que é mais fácil de ser removido por centrifugação. Com a centrifugação o para-toluico é separado do ácido tereftálico e o produto é obtido purificado, Reação 5 (TOMÁS *et al.*, 2013).



(Reação 5)

Durante a produção do PTA são gerados efluentes líquidos bastante tóxicos, sendo necessários tratamentos desses efluentes antes do descarte no ambiente. Esse processo pode gerar de 3 a 4 m³ de efluentes a cada tonelada de PTA produzida, com aproximadamente de 4 a 10 kg de DQO.m⁻³ (SHAFAEI *et al.*, 2010). O tratamento biológico aeróbico é o mais

utilizado sendo necessária uma grande área para tratamento de uma volumosa carga orgânica, que pode inviabilizar o projeto de tratamento. Em muitos casos se faz necessária a união de processos biológicos anaeróbios para viabilizar o tratamento de forma efetiva (LIN *et al.*, 2016). Os processos anaeróbios possuem boa eficiência ao degradar acetatos e benzoatos, substâncias existentes no efluente com PTA, mas possui um alto custo para implantação, além de dificuldades operacionais (POPHALI *et al.*, 2007).

Outros sistemas para o tratamento de efluentes contaminados por PTA, têm sido estudados, como processos envolvendo adsorção dos poluentes por materiais sólidos com altas áreas superficiais (CREPALDI *et al.*, 2002), processos de floculação e coagulação (WEN *et al.*, 2006; WU *et al.*, 2011), processos envolvendo eletrocoagulação (ANAND *et al.*, 2014; GARG *et al.*, 2016) e processos envolvendo oxidação avançada (POA) (THIRUVENKATACHARI *et al.*, 2007; SHAFAEI *et al.*, 2010).

Dentre os processos citados acima destacamos a oxidação avançada, pois é uma tecnologia limpa, que não seleciona os compostos a serem degradados (SILVA, 2018). Esse tratamento é realizado através da produção de radicais hidropéroxil ($\text{HO}_2\cdot$), superóxidos ($\cdot\text{O}_2^-$) e hidroxílicos ($\cdot\text{OH}$) que degradam a matéria convertendo principalmente em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e íons inorgânicos (SILVA, 2018). Os principais tipos de POA podem ser classificados como sistemas homogêneos (onde não existe a presença de catalisadores sólidos) e heterogêneos (com catalisadores sólidos). Como catalisadores para processos homogêneos, podem-se destacar o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o ozônio (O_3), e o sistema Fenton que usa íons de ferro (Fe^{2+}) junto com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (NAVARRO *et al.*, 2017). Já os sistemas heterogêneos usam nanomateriais sólidos como catalisadores, muitas vezes esses materiais são semicondutores e têm sua eficiência aumentada com a utilização de radiação ultravioleta (UV) e solar durante a oxidação (SHAFAEI *et al.*, 2010).

Thiruvengkatachari *et al.*, (2007) usaram sistemas homogêneos para degradar o PTA, e em 60 min, houve uma redução da concentração de PTA na solução a níveis menores que 20%. O fato também foi observado por Pillai *et al.*, (2009). Já Shafaei *et al.*, (2010) usaram sistemas heterogêneos com fotocatalisadores para degradar o PTA, observando que em 60 min houve uma redução de 80% da concentração de PTA na solução. Indicando assim que os sistemas heterogêneos apresentaram eficiência satisfatória para a degradação do composto.

Dentre os mais variados fotocatalisadores utilizados em POA podemos destacar o ZnO (óxido de zinco) que possui energia de *band gap* de aproximadamente 3,37 eV. Essa energia

possibilita o uso de energia de excitação em torno de 60 meV em temperatura ambiente (LIU *et al.*, 2019), proporcionando excitação satisfatória na região do ultravioleta (MELO; SILVA, 2011). Outro fotocatalisador muito utilizado que podemos destacar é o TiO_2 (dióxido de titânio). Alguns estudos usam o ZnO como substituto do TiO_2 , devido ao valor agregado do titânio ser maior que o valor do zinco (DANESHVAR *et al.*, 2003; SHINDE *et al.*, 2011). Shafaei *et al.*, (2012) verificaram no seu estudo que tanto o TiO_2 quanto o ZnO são fotocatalisadores eficientes para degradar o ácido tereftálico sob radiação UV. Observaram que o ZnO foi mais eficiente na degradação em pH 9,0 e o TiO_2 em pH 6,0, sugerindo que o ZnO é mais eficiente quando o meio está alcalino. Para melhorar as propriedades fotocatalíticas do ZnO , usa-se um metal em sua composição que aumenta a capacidade da fotodegradação (JIA *et al.*, 2012). Alguns metais nobres podem ser incorporados ao ZnO , como exemplo, o ouro, a platina, o paládio e a prata. A prata tem sido bastante estudada pela comunidade científica pois possui baixo custo dentre os metais nobres, boa estabilidade química e alta eficiência na absorção de radiação. Além das características citadas, Liu *et al.*, (2019) dizem que quando se agrega um metal nobre ao sistema, é obtido um ganho na absorção de luz, algo que foi observado também por Ansari *et al.*, (2013).

Existem vários estudos que analisam o uso ZnO dopado com prata (Ag) para a fotodegradação dos mais variados compostos orgânicos. Usando como fonte de ativação fotocatalítica a radiação UV, Jia *et al.*, (2012), observaram que o ZnO dopado com prata obteve uma eficiência maior do que o ZnO puro, na fotodegradação do corante alaranjado de metila. Foi verificado que em 120 min de exposição ao UV, 40% do corante foi degradado quando usado o ZnO puro como fotocatalisador. Quando foi usado 3% de Ag como dopante no ZnO , o percentual de degradação aumentou para cerca de 70% no mesmo tempo de exposição. Comportamento semelhante foi observado por Wang *et al.*, (2012), na degradação do corante Rodamina B (RhB). Em 140 min de exposição à radiação UV, aproximadamente 30% de corante foi degradado utilizando-se ZnO puro como fotocatalisador. Quando usado o ZnO dopado com 1% e 3% Ag, a degradação do corante alcançou cerca de 100% sob as mesmas condições. Ansari *et al.*, (2013) verificaram que o ZnO dopado com prata foi mais eficiente que o ZnO puro nas degradações dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno, e para o 4-nitrofenol, sendo necessárias 5, 4 e 6 h para a completa degradação, respectivamente. Enquanto com o uso de ZnO puro e com os mesmos tempos, houve a degradação menor que 20% da concentração inicial em todos os compostos.

Para se obter o ZnO existem vários métodos sintéticos eficientes, como a deposição de vapor, precipitação em solução aquosa, síntese hidrotérmica, processos sol-gel, precipitação por microemulsões e processos mecanoquímicos. Cada método se relaciona com a morfologia, o tipo de estrutura espacial e tamanho de partículas, que se espera obter (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014). A escolha do método é importante, pois alguns deles podem gerar situações indesejadas como o surgimento de defeitos de rede (ZHANG; MU, 2007). O método hidrotérmico possui bom controle de parâmetros de reação, altos rendimentos e economia de energia, sendo indicado como um método que possa diminuir situações indesejadas citadas (SUN *et al.*, 2012). Dentre os métodos hidrotermais conhecidos pode-se destacar o hidrotermal e o hidrotermal assistido por micro-ondas. O método hidrotermal assistido por micro-ondas se destaca devido ao aquecimento rápido e seletivo, além de apresentar altas taxas de reação, alto rendimento e baixo gasto energético (KARUNAKARAN *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2012).

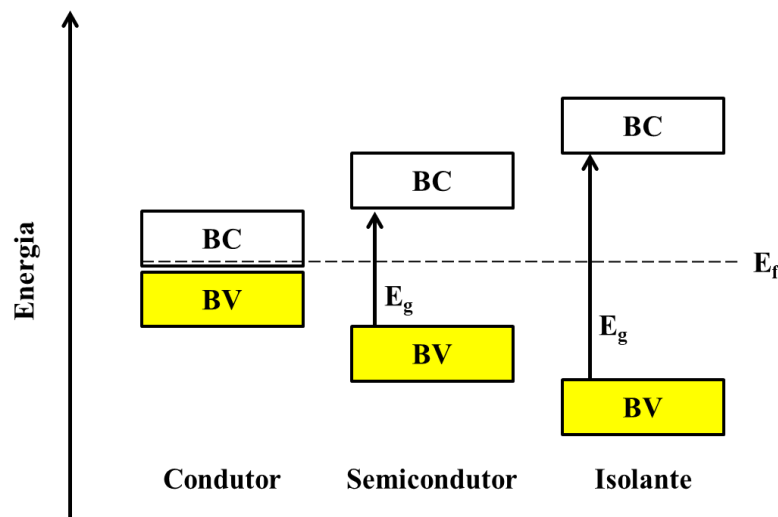
Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar nanopartículas (NPs) de ZnO puro e ZnO dopado com Ag, e verificar a eficiência fotocatalítica dessas NPs, na degradação do ácido tereftálico (PTA). O PTA utilizado neste trabalho foi obtido do resíduo gerado por uma indústria petroquímica localizada no município de Ipojuca, no estado de Pernambuco. O método para síntese das amostras de ZnO puro e ZnO dopado com Ag (0,5%, 1%, 2%, 3%, 4% e 5%), foi o hidrotermal assistido por micro-ondas. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia UV-vis e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os catalisadores foram colocados em contato com soluções contendo PTA que foram submetidos à exposição das radiações UVA, UVC e solar para a fotodegradação, por 2 h. Para acompanhar e quantificar a eficiência da fotodegradação, foi usada a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE ou do inglês *High Performance Liquid Chromatography-HPLC*).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Semicondutores

Os materiais podem ser classificados de acordo com a sua condutividade elétrica como condutores, semicondutores e isolantes. Os materiais possuem uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), e a distância entre essas bandas caracteriza a sua condutividade que são chamados de *band gap* (E_g) (MURPHY *et al.*, 2002), Figura 1. O *band gap* (E_g) de um material corresponde a diferença de energia entre a BV e BC. Para promover um elétron da BV para a BC e ocasionar a condução elétrica no material, é necessária uma energia maior que o *band gap*. O material condutor é caracterizado por possuir um *band gap* menor que 0,1 eV. Os semicondutores são caracterizados por possuir um *band gap* entre 0,5 eV e 3,5 eV. Já os isolantes possuem um *band gap* maior que 4,0 eV (MURPHY *et al.*, 2002).

Figura 1 Ilustração representando as diferenças energéticas entra as bandas de valência e condução um material classificado como condutor, semicondutor e isolante



Fonte: Adaptado de Murphy *et al.* (2002).

Além da energia de *band gap* também existe a energia de Fermi (E_f) ou nível de Fermi, que é o nível eletrônico de mais alta energia ocupado a 0 K. O nível de Fermi está localizado em diferentes posições dependendo se o material é um condutor, semicondutor ou um isolante (BARROS, 2018). Nos condutores, o nível de Fermi está localizado dentro da banda de condução, nos semicondutores e nos isolantes está localizado no *band gap* (BARROS, 2018).

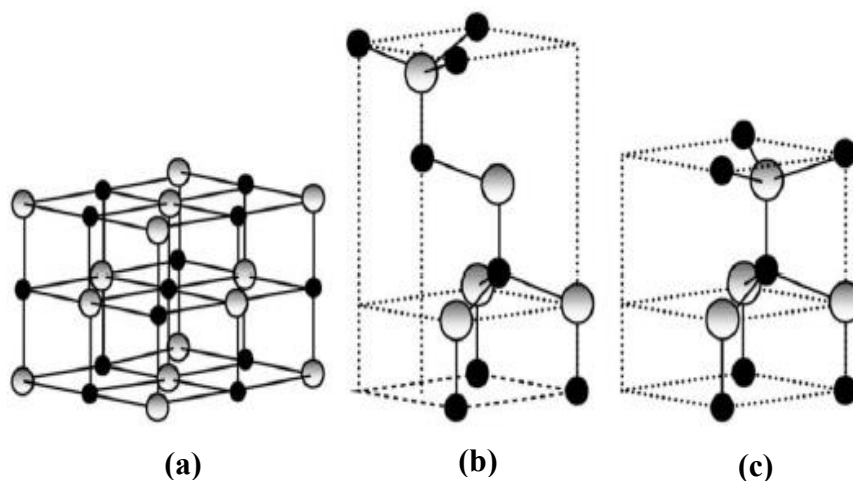
Fontes de energias eficientes na promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução em um semicondutor são as radiações UV e solar. Dentre os semicondutores nos quais ocorre a promoção de elétrons da BV para a BC, pode-se destacar o

óxido de zinco (ZnO). A energia de um fóton oriunda de radiações UV e solar consegue superar o *band gap* e a transferência de elétrons ocorre de forma satisfatória, fazendo com que vários estudos na área utilizem o ZnO como fotocatalisador.

2.2 Óxido de zinco

O óxido de zinco é classificado como um semicondutor pertencente ao grupo II – IV, e pode cristalizar na forma de zinco cúbico (sal rocha e blenda cúbica) ou hexagonal wurtzita, Figura 2.

Figura 2 Representações das estruturas cristalinas mais comuns para o ZnO: (a) sal rocha (b) blenda de zinco e (c) wurtzita. As esferas em cinza representam os zínco e em preto os oxigênios



Fonte: MORKOÇ *et al.*, (2005).

Nessas estruturas cada ânion de O²⁻ está ligado a quatro cátions de Zn²⁺. Dentre as possíveis formas estruturais que o óxido de zinco pode ser obtido, a mais estável termodinamicamente e que é obtida em temperatura ambiente é a do tipo wurtzita, Figura 2(c) (OZGUR *et al.*, 2005).

O ZnO apresenta algumas propriedades físicas relevantes que estão descritas no Quadro 1.

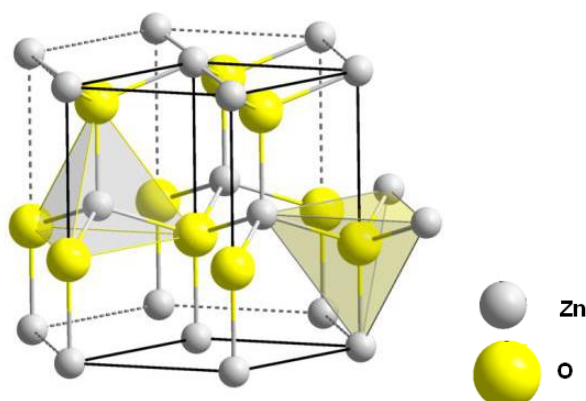
Quadro 1 Propriedades físicas para o ZnO

Fórmula molecular	ZnO
Massa Molecular	81,39 g/mol
Densidade em temperatura ambiente	5,606 g/cm ³
Solubilidade em água (25°C)	1,6 mg/L
Ponto de fusão	1975°C
Ponto de ebulição	2360°C
Fase estável	wurtzita
Estrutura	Hexagonal, onde $a = b \neq c$
Simetria de grupo espacial	C4 6v (P63mc)
Parâmetros de rede a 300 K	
a=b	3,2495 Å
c	5,2069 Å
Condutividade térmica	0,6; 1-1,2 W.cm ⁻¹ .K ⁻¹
Calor específico	0,125 cal.mg ⁻¹ .°C ⁻¹
Band gap (temperatura ambiente)	3,370 eV
Ionicidade	62%

Fonte: Adaptado de Wojnarowicz *et al.*, (2020).

O óxido de zinco é obtido como um pó branco, com alto coeficiente de acoplamento eletroquímico, alta faixa de absorção de radiação UV, boa foto-estabilidade e baixa toxicidade (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA *et al.*, 2014). Possui na sua célula unitária um átomo de zinco no centro de um tetraedro distorcido, coordenado a quatro átomos de oxigênio, Figura 3.

Figura 3 Representação da célula unitária hexagonal do ZnO



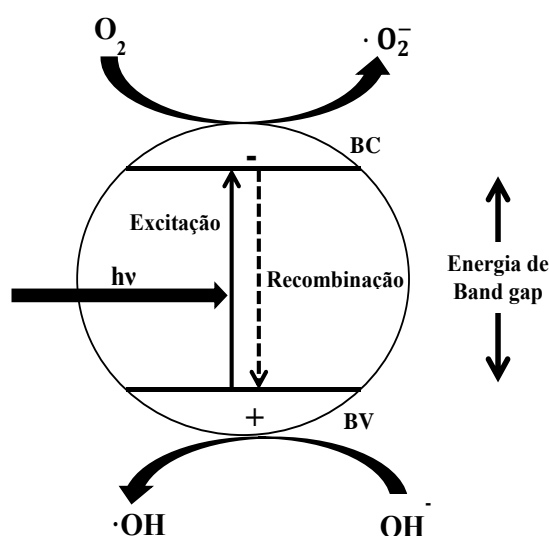
Fonte: Khaksar *et al.*, (2015).

Na célula unitária, os átomos de zinco e de oxigênio não ocupam mais que 40% da célula, assim só metade dos sítios tetraédricos são ocupados pelos cátions. Os espaços livres existentes dão origem a uma estrutura aberta, pouco compacta, com todas as posições octaédricas e metade das posições tetraédricas, vazias (MARINHO, 2017). Sendo assim, é fácil a incorporação de impurezas ou dopantes nesses interstícios da célula (SHRIVER *et al.*, 2008).

O ZnO é classificado como um semicondutor não estequiométrico, que possui um metal em excesso ou a falta de oxigênio em sua estrutura cristalina. Esse metal em excesso funciona como um átomo intersticial incorporado à estrutura do ZnO, formando vacâncias de oxigênio (MARINHO, 2017). Quando o metal em excesso ioniza, há a doação de elétrons para banda de condução, transformando o material em um semicondutor intrínseco (JANOTTI *et al.*, 2007; DROUILLY *et al.*, 2012). O ZnO na fase wurtzita é caracterizado por um *band gap* de 3,37 eV e alta energia de excitação (60 meV), podendo ser usado como fotocatalisador (WOJNAROWICZ *et al.*, 2020).

A estrutura eletrônica do ZnO possui uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia no modo estável (WANG *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2018). Quando excitado com a energia de um fóton ($h\nu$) correspondente ou excedente a diferença de energia do *band gap*, o elétron salta da banda de valência para a banda de condução, propiciando a condução elétrica, Figura 4.

Figura 4 Representação esquemática da transferência eletrônica em um semicondutor

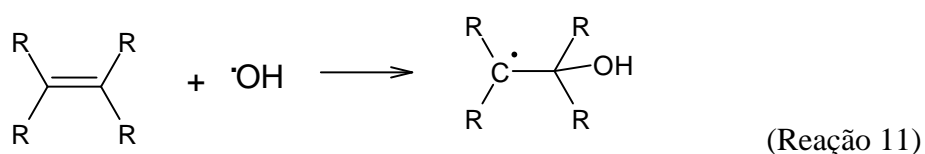


Fonte: Nogueira *et al.*, (1998).

A excitação de um elétron da banda de valência para banda de condução, gera uma vacância na banda de valência (WANG *et al.*, 2004; PADOVAN *et al.*, 2010). Os elétrons que estão na BC reagem com moléculas de O₂ dissolvidas no meio formando o ânion superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) (LIU *et al.*, 2019). As vacâncias geradas na BV reagem com a água, formando radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), sendo esses radicais fortes agentes oxidantes, os quais induzem a degradação da matéria orgânica, Reações 6, 7, 8, 9 e 10 (LIU *et al.*, 2019).

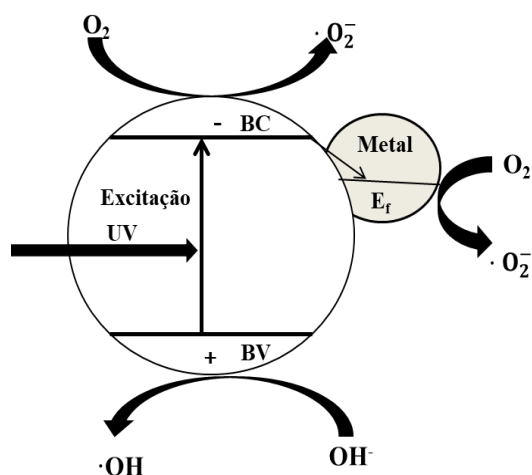


Os radicais livres formados são altamente reativos, os radicais hidroxilas geram a quebra de ligações π , ao serem incorporados aos compostos, Reação 11 (CAVALCANTI *et al.*, 2021; FIOREZE *et al.*, 2013).



Após a geração dos radicais livres, pode haver o retorno do elétron que migrou da banda de valência para a banda de condução, processo chamado de recombinação. Esse processo é indesejado pois pode reduzir a eficiência do semicondutor (VIGNESH *et al.*, 2014; KANDULA *et al.*, 2015). Para diminuir esse efeito, utiliza-se um metal dopante que faça com que os elétrons fluam da banda de condução do ZnO, para este metal, já que seu nível de Fermi apresenta menor energia do que a banda de condução (LIU *et al.*, 2019). Esse efeito ocorre quando o semicondutor dopado com o metal é submetido à radiação UV (LIU *et al.*, 2019; MESSIH *et al.*, 2019). Os elétrons capturados pelo metal também podem reagir com O_2 dissolvido para formar ânions de radicais superóxidos, Figura 5 (MESSIH *et al.*, 2019).

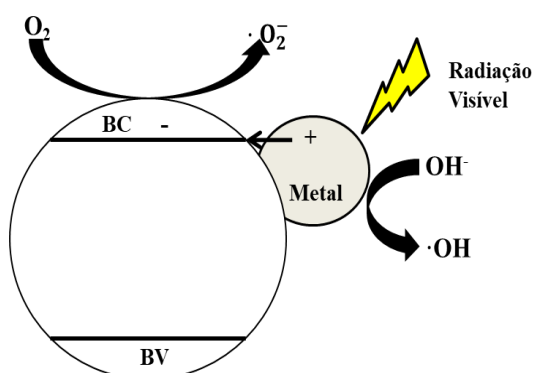
Figura 5 Esquema de ativação de um semicondutor dopado com um metal submetido à radiação UV



Fonte: Messih *et al.*, (2019).

Submetendo o ZnO dopado à radiação na região do visível, há a transferência de elétrons do metal para a banda de condução do ZnO, devido a ressonância plasmônica de superfície dessa radiação no metal, Figura 6 (LIU *et al.*, 2019). Esse efeito ocorre quando o dopante está agregado na parede do fotocatalisador.

Figura 6 Esquema de um semiconductor dopado com um metal submetido à radiação visível



Fonte: Messih *et al.*, (2019).

Não há transferência de elétrons da banda de valência do ZnO para a banda de condução devido a energia da radiação visível ser de baixa, não sendo possível superar a energia de *band gap* do ZnO.

Metais nobres como o ouro, a platina, o paládio e a prata podem ser usados como dopantes nos sistemas ZnO. A prata tem sido bastante utilizada, uma vez que possui baixo custo e boa eficiência dentre os metais citados. Liu *et al.*, (2019) reportaram que quando é agregado um metal nobre a um semiconductor, há um ganho na absorção de radiações na região ultravioleta e no visível, melhorando as propriedades fotocatalíticas do material. Fato também observado por Ansari *et al.*, (2013), que acarretou maiores eficiências nos processos de fotodegradação. Li *et al.*, (2011), observam que ao incorporar prata na estrutura do ZnO houve uma redução da energia de *band gap*. Esta redução energética foi gerada pela criação de níveis aceitadores de elétrons dentro do *gap* do semiconductor. Isso melhorou a fotodegradação, uma vez que foram disponibilizados níveis com menores energia com a dopagem.

A faixa da luz visível é caracterizada por radiação de menor energia. Messih *et al.*, (2019), compararam a eficiência de fotodegradação do azul de metileno usando ZnO dopado com Ag, sob radiações solar e UV. Verificaram que houve uma maior degradação do composto quando usada a radiação solar. Durante o período de 120 min sob radiação UV, a degradação do azul de metileno ficou em torno de 45% e sob radiação solar o percentual de degradação alcançou cerca de 100%.

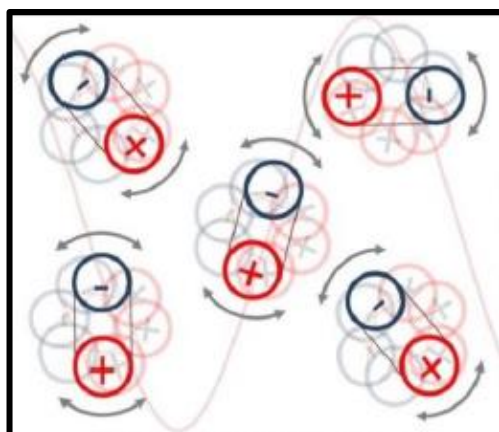
A prata quando usada na dopagem do ZnO, pode realizar a substituição de um íon de Zn^{2+} dependendo da concentração e da metodologia sintética utilizadas. Amornpitoksuk *et al.*, (2011), realizaram a síntese do ZnO dopado com prata pelo método de precipitação em

temperaturas relativamente baixas em fornos convencionais. Observaram que para apenas 0,5 mol% de prata, ocorreu a de Ag na rede do ZnO, substituindo íons de Zn^{2+} por Ag^+ . Quando a concentração foi elevada para 1,0 mol%, os átomos de Ag se agregaram, formando aglomerados nos limites dos grãos do ZnO. Evidenciando a importância da escolha adequada do método e das condições de síntese do ZnO puro e dopado com Ag.

2.3 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas

Para realizar sínteses em temperaturas relativamente mais baixas, o processo hidrotérmico apresenta vantagens, como: alta eficiência, alto rendimento e bom controle dos parâmetros de síntese (MILAO *et al.*, 2012). Dentre os métodos hidrotérmicos, o assistido por micro-ondas se destaca por utilizar curtos tempos e a altas taxas de aquecimento, que geram rendimentos mais altos, quando comparado ao método hidrotérmico convencional (BERNARDI *et al.*, 2014). Na síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas em meio aquoso, o aquecimento da solução por micro-ondas, se dá pela interação dessas ondas com os dipolos permanentes da água (BARBOZA *et al.*, 2001). Esses dipolos tendem a se posicionar de acordo com o campo eletromagnético que impõe o movimento rotacional das moléculas de água, Figura 7 (WOJNAROWICZ *et al.*, 2020).

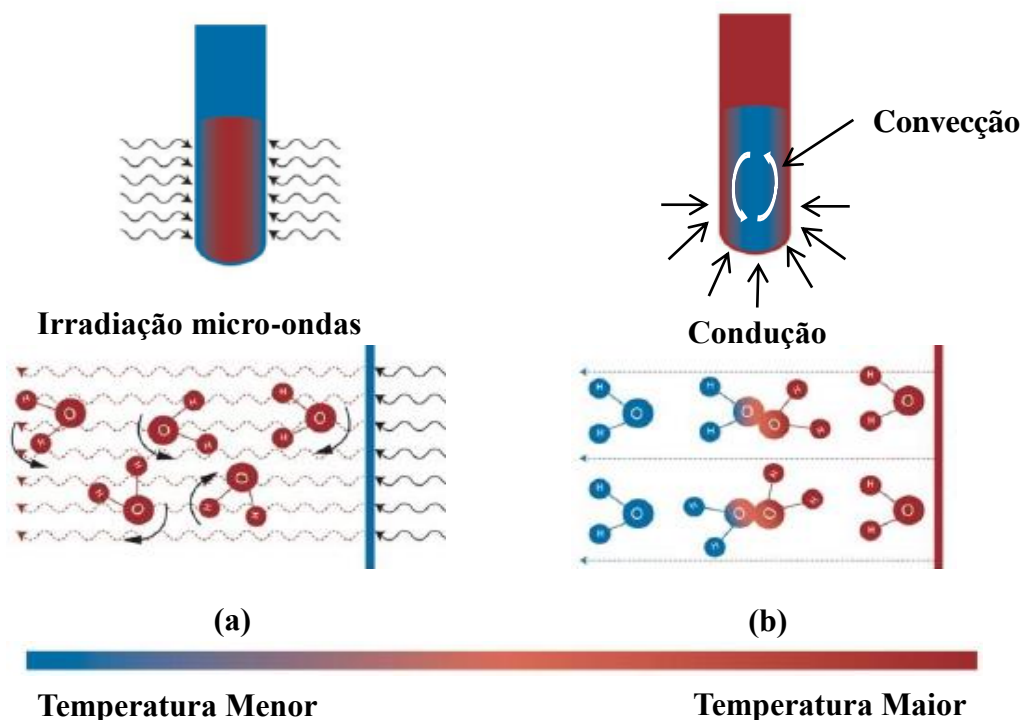
Figura 7 Esquema ilustrando o movimento dos dipolos da água na solução com a interação com as micro-ondas



Fonte: Wojnarowicz *et al.*, (2020).

Os polos positivos dos dipolos do solvente interagem com a região negativa das ondas eletromagnéticas. Já os polos negativos dos dipolos dos solventes, interagem com a região positiva das ondas eletromagnéticas, gerando uma rotação com a passagem da onda pelo solvente. O fato de as micro-ondas interagirem diretamente com os dipolos permanentes do solvente, faz com que a troca de calor seja mais uniforme quando comparado com o método hidrotérmico convencional, Figura 8 (WOJNAROWICZ *et al.*, 2020).

Figura 8 Representação comparando a interação do solvente no (a) método hidrotérmico com micro-ondas e o (b) método hidrotérmico convencional



Fonte: Wojnarowicz *et al.*, (2020).

No método hidrotérmico assistido por micro-ondas (Figura 8(a)) o aquecimento é uniforme já que há a rotação de todas as moléculas de água da solução ao mesmo tempo com a passagem das ondas pela solução. No método hidrotérmico convencional a fonte de calor (representada por setas de cor preta) é direcionada às paredes do recipiente que contém a solução e, por condução, a energia térmica é passada entre as moléculas, podendo criar regiões com diferentes temperaturas, Figura 8(b).

No método hidrotérmico convencional uma vez que se tem troca de calor realizada por condução, é necessário que o recipiente onde está a solução seja um bom condutor térmico, já que a fonte de calor está sendo incidida diretamente no recipiente. Esses recipientes são compostos principalmente de metal (WOJNAROWICZ *et al.*, 2020). Já no método hidrotérmico assistido por micro-ondas, os recipientes utilizados para a síntese são feitos de politetrafluoretileno (PTFE - Teflon®). A passagem da radiação é facilitada pelo PTFE além deste possuir baixa condutividade térmica ($0,25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), que faz com que só haja o aquecimento da solução que está dentro do recipiente, assim evita-se que essa solução perca calor para o meio externo (WOJNAROWICZ *et al.*, 2020). Podem-se observar algumas outras vantagens do método hidrotérmico por micro-ondas. Uma dessas vantagens é o contato direto da fonte de calor com o material aquecido, minimizando o efeito parede (a parede do vaso não

é aquecida diretamente). Outra vantagem é o controle eletrônico instantâneo onde pode controlar o fornecimento do calor. O aquecimento rápido mantendo um baixo gradiente térmico e a pureza dos produtos gerados também são vantagens desse método (WOJNAROWICZ *et al.*, 2020).

Durante a síntese dos materiais é possível existir um superaquecimento localizado que pode aumentar a cristalização, realizando a formação de partículas com distribuição homogênea, reduzindo assim os tempos de processamento ou síntese (SAKOHARA *et al.*, 1998). Essa diferença de tempo entre os dois métodos foi reportada por vários autores, Quadro 2.

Quadro 2 Comparação entre o tempo de síntese do ZnO pelo método hidrotermal convencional e pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas

Método hidrotermal convencional		Método hidrotermal assistido por micro-ondas	
Autores	Tempo	Autores	Tempo
CHEN <i>et al.</i> , 1999	10 h	PULIT-PROCIAK <i>et al.</i> , 2016	3-7 min
DEM'YANETS <i>et al.</i> , 2006	10 h	SHAPOREV <i>et al.</i> , 2007	15 min
ISMAIL <i>et al.</i> , 2005	5-10 h	HUANG <i>et al.</i> , 2008	20 min

Fonte: Autor (2022).

Ao analisar o Quadro 2, verifica-se que o tempo para síntese do ZnO com o método por micro-ondas é bem menor (minutos) que os tempos necessários para síntese sob o método convencional (horas).

2.4 Óxido de zinco para fotocatalise

Por ser um semicondutor, o ZnO e os ZnO-Ag (ZnO dopados com prata), são muito utilizados como fotocatalisadores heterogêneos, nos processos de oxidação avançada. Esses fotocatalisadores são ativados sob radiação ultravioleta (UV), luz solar ou diodo emissor de luz (LED) (Cavalcanti *et al.*, 2021). Na forma de nanopartículas, faz-se necessário que o ZnO e o ZnO-Ag, estejam dispersos no meio em que exista um composto orgânico a ser degradado (MOURÃO *et al.*, 2009). Essa dispersão é facilitada devido às nanopartículas de ZnO e ZnO-Ag serem insolúveis em meio aquoso e não realizarem reações que as decomponham (WOJNAROWICZ *et al.*, 2020).

Quando o ZnO e o ZnO-Ag são submetidos às ondas eletromagnéticas e geram os hidróxidos, ocasiona uma reação com o composto orgânico a ser degradado, que é acelerada no processo de oxidação o que caracteriza o processo de fotocatalise.

2.5 Avaliação Cinética

A partir dos processos de oxidação dos compostos orgânicos com o uso de fotocatalisadores heterogêneos, sob irradiação (UV e solar), é possível obter dados sobre o comportamento cinético dos processos de degradação. Com esses dados podem-se realizar modelagens matemáticas dos sistemas em função da concentração do composto a ser degradado e do oxidante (SARKAR *et al.*, 2015). Shafaei (2009), conseguiram verificar que a degradação de PTA com fotocatalisadores, segue um modelo de cinética de Pseudo-Primeira Ordem (PPO), Equação 1.

$$-r_A = - [(dC)/(dt)] = kC \quad (\text{Equação 1})$$

em que: $-r_A$ é a taxa de reação fotocatalítica, C é a concentração de substrato, t é o tempo e k é a constante cinética de primeira ordem (min^{-1}). Realizando a integração, considerando que em $t = 0$, $C = C_0$ (concentração inicial), obtém-se a Equação 2.

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (\text{Equação 2})$$

Outro modelo utilizado, mais abrangente, também de primeira ordem, é o modelo de Chan e Chu (2003), Equação 3:

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad (\text{Equação 3})$$

em que: C_0 é a concentração inicial, C é a concentração em função do tempo de reação t (min), $1/\rho$ é a constante de velocidade (min^{-1}) e $1/\sigma$ sendo a capacidade oxidativa do sistema (adimensional) (LUCENA *et al.*, 2020).

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Sintetizar nanopartículas de ZnO puro e ZnO dopado com diferentes concentrações de prata através do método de síntese hidrotérmico assistido por micro-ondas.

3.2 Específicos

- Caracterizar os materiais sintetizados por DRX, MEV e medidas de reflectância;
- Analisar as propriedades ópticas do material sintetizado;
- Verificar a efetividade das nanopartículas produzidas para a degradação por fotocatalise do ácido tereftálico (PTA) sob exposição as radiações UVA, UVC e solar.
- Determinar quais sistemas foram os mais eficientes para a degradação do PTA.

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese das nanopartículas

Para sintetizar o ZnO e ZnO-Ag pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, foi utilizado o aparelho de micro-ondas caseiro adaptado para esse fim (com potência máxima de 1000 W), Figura 9.

Figura 9 Aparelho de micro-ondas adaptado utilizado nas sínteses das NPs de ZnO e ZnO-Ag



Fonte: Autor (2021).

Inicialmente foram pesadas as massas de nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e de nitrato de prata (AgNO_3), soluções de cada componente com concentrações de $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ foram preparadas. Para serem obtidas as concentrações desejadas de Ag, ao ser adicionada a massa de AgNO_3 é feita a equivalência estequiométrica da massa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 Massas de nitrato de zinco hexahidratado e nitrato de prata utilizadas nas sínteses do ZnO puro e ZnO-Ag

Amostras	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	AgNO_3 (g)
ZnO	14,8745	0,0000
$\text{Zn}_{0,995}\text{Ag}_{0,005}\text{O}$	14,8002	0,0425
$\text{Zn}_{0,99}\text{Ag}_{0,01}\text{O}$	14,7258	0,0849
$\text{Zn}_{0,98}\text{Ag}_{0,02}\text{O}$	14,5771	0,1699
$\text{Zn}_{0,97}\text{Ag}_{0,03}\text{O}$	14,4283	0,2548
$\text{Zn}_{0,96}\text{Ag}_{0,04}\text{O}$	14,2796	0,3397
$\text{Zn}_{0,95}\text{Ag}_{0,05}\text{O}$	14,1308	0,4247

Fonte: Autor (2022).

Após essa etapa foi preparada uma solução de 50 mL com os dois reagentes juntos. Esta solução foi transferida para um recipiente de Teflon® e mantida sob agitação magnética. Preparou-se uma solução de 50 mL hidróxido de sódio (NaOH) a $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ que foi adicionada rapidamente à solução de zinco e com a prata contida no recipiente de Teflon®. O recipiente foi colocado em um reator hermeticamente fechado. A amostra foi colocada no micro-ondas e foi efetuada uma rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 120°C em 1 min e essa temperatura foi mantida por 32 min. Ao final do tempo determinado o material obtido foi lavado com água destilada sob centrifugação até que a solução obtivesse pH neutro. O material foi colocado para secar em estufa por 24 h a 80°C e depois de seco foi armazenado em recipientes apropriados.

4.2 Caracterização

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por difração de Raios-X (DRX) usando um difratômetro D8 ADVANCE da Bruker com radiação Cu α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A varredura foi efetuada na faixa de 2θ de 20 a 80° com passos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 1,0 s por passo em temperatura ambiente. Como as amostras estavam na forma de pó, elas foram colocadas no porta amostras, prensadas e assim foram obtidos os difratogramas. As análises foram realizadas nas dependências da UFRPE-UACSA.

Os resultados obtidos foram comparados com fichas COD (*Crystallography Open Database*) e os tamanhos dos cristalitos foram estimados através da equação de Scherrer, Equação 4 (CULLITY, 1978).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Equação 4})$$

em que: D é o tamanho médio do cristalito (nm), K é uma constante que depende da forma da partícula que no caso foi usado 0,94, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$), β é a largura a meia altura do pico de maior intensidade do difratograma (rad) e θ é o ângulo correspondente ao pico mais intenso (2θ graus).

Usando a lei de Bragg (Equação 5), com ordem da reflexão 1, foram obtidas as distâncias entre os planos de difração (d_{hkl}) para a determinação dos parâmetros de rede (CALLISTER JR, 2013).

$$\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (\text{Equação 5})$$

Para o cálculo dos parâmetros de rede em estruturas hexagonais, foi usada a Equação 6 (CULLITY, 1978).

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{Equação 6})$$

em que: d_{hkl} corresponde a distância entre os planos de difração (Å), h, k e l são as coordenadas cartesianas dos planos cristalinos, a e c correspondem aos parâmetros de rede da célula unitária (Å).

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a obtenção das imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usado o microscópio eletrônico VEGA3 da *TESCAN*, que possui uma fonte de filamento de tungstênio. As amostras foram preparadas pulverizando os pós sobre uma fita dupla face de carbono colada no porta amostra (*stub*). As análises foram realizadas nas dependências da UFRPE-UACSA.

4.2.3 Espectroscopia na região UV-Visível

Para as análises por espectroscopia na região do UV-Vis utilizou-se um espectrômetro da SHIMADZU, UV-2600/UV-2700 na região de 200 – 800 nm, com feixe duplo, lâmpada de tungstênio e/ou deutério, alternando automaticamente entre as regiões do visível e ultravioleta próximo. Os espectros obtidos foram tratados através da função de Kubelka-Munk, Equação 7 (MARY *et al.*, 2014; GOPINATHAN *et al.*, 2015; PANDEY *et al.*, 2015).

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Equação 7})$$

em que: R é a reflectância difusa. Essa função transforma os dados de reflectância difusa em absorção, sendo outra forma de analisar os dados obtidos através do UV-Vis. As análises foram realizadas nas dependências da UFRPE-UACSA.

4.3 Processos fotocatalíticos

Para realizar os processos de fotocatalise do ácido tereftálico (PTA), foi preparada uma solução padrão de PTA, onde foi dissolvido 20 mg de PTA em 1 L de água destilada, para uma concentração de 20 mg.L⁻¹. O PTA foi dissolvido sob agitação e aquecimento a 40°C. Após total dissolução do reagente, deixou-se resfriar até temperatura ambiente e transferiu-se para um balão volumétrico. Os testes de fotodegradação do PTA com as NPs de ZnO puro e ZnO-Ag sob radiação UV e solar, foram feitos em um reator com lâmpadas de 8

W, UVA (315-400 nm) e UVC (100-280 nm). Os fotocatalisadores foram colocados junto com a solução de PTA em uma concentração de catalisador de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$, num recipiente de vidro de borossilicato de área superficial $94,98 \text{ cm}^2$, com agitação magnética. A solução foi mantida por 30 min em ambiente escuro sob agitação. Após isso as amostras foram expostas às radiações UVA ou UVC, tudo sob agitação magnética. Foram retiradas alíquotas de 1,0 mL das amostras durante o processo de fotodegradação nos tempos de 3, 5, 15, 30, 60, 90 e 120 min, para as análises em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). Este procedimento foi repetido com todos os fotocatalisadores e todas as análises foram executadas em triplicata.

O cromatógrafo utilizado foi o HPLC *Hewlett Packard* HP 1050 com lâmpada de diodo UV/Vis. A separação analítica foi realizada em coluna C18 (250 mm, $5 \mu\text{m}$) da marca *Phenomenex*. A fase móvel usada foi metanol-água na proporção 70:30% (v/v). As medições foram feitas no comprimento de onda de 240 nm, vazão de $0,8 \text{ mL.min}^{-1}$.

Também foram realizadas fotodegradações sob radiação solar, em que as soluções com os fotocatalisadores foram homogeneizadas por 30 min em ambiente escuro. Após a homogeneização as amostras foram submetidas à radiação solar. Alíquotas de 1,0 mL foram retiradas para análise em HPLC nos mesmos tempos utilizados nos experimentos anteriores. Todos os experimentos de fotocatalises sob radiação solar foram iniciadas no horário das 13 h e concluindo às 15 h do mês de outubro de 2021, no ponto de coordenadas $8^{\circ}02'48,9''$ sul e $34^{\circ}57'03,6''$ oeste.

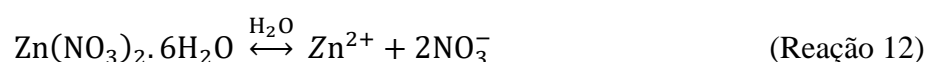
As curvas analíticas foram construídas utilizando uma solução saturada padrão de PTA com concentração de $66,0 \text{ mg.L}^{-1}$ em metanol (70%). A partir dessa solução foram preparadas três soluções em sete diferentes concentrações (0,66; 1,32; 2,64; 3,96; 5,28; 7,92 e $10,56 \text{ mg.L}^{-1}$), para identificar como se comporta o HPLC usado nas devidas concentrações, e até que ponto o PTA poderá ser identificado pelo equipamento. Foram observados coeficientes de correlação superior a 99%, e limites de detecção e quantificação inferiores a $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

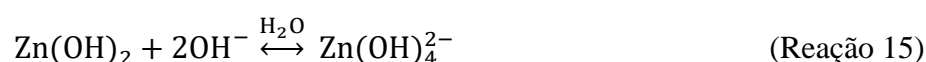
5.1 Síntese das nanopartículas (Fotocatalisadores)

Nanopartículas de ZnO puras e dopadas com prata ZnO-Ag obtidas pela síntese hidrotermal assistida por micro-ondas se apresentaram na forma de pós finamente divididos nas cores brancas e acinzentadas, respectivamente. A dopagem com Ag foi feita nas seguintes proporções em massa (g) ($x = 5,0 \times 10^{-3}$; $1,0 \times 10^{-2}$; $2,0 \times 10^{-2}$; $3,0 \times 10^{-2}$; $4,0 \times 10^{-2}$ e $5,0 \times 10^{-2}$ g).

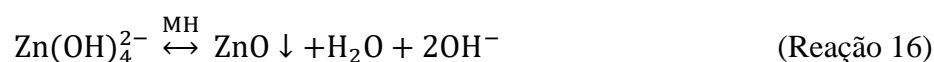
No processo sintético quando o NaOH é adicionado à solução contendo o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ocorre a formação de íons OH^- que se combinam com íons Zn^{2+} , precipitando o hidróxido de zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) de cor branca, Reações 12, 13 e 14 (WOJNAROWICZ *et al.*, 2020).



Em pHs elevados o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ é instável, e a diminuição da concentração de Zn^{2+} em solução possibilita que os íons de OH^- reajam com o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ formando o $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, Reação 15 (WOJNAROWICZ *et al.*, 2020).



No processo hidrotermal por micro-ondas (MH), ocorre a aceleração da hidrólise da molécula de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, que propicia a precipitação do ZnO, Reação 16 (WOJNAROWICZ *et al.*, 2020; HUANG *et al.*, 2008).

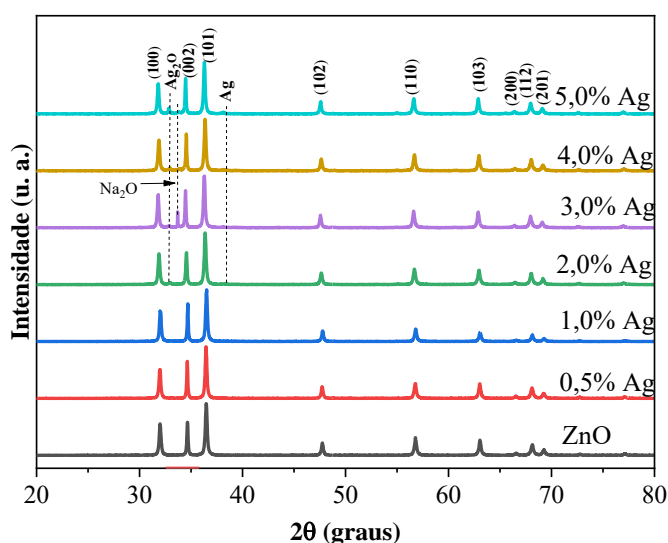


Nas amostras que foram adicionados o AgNO_3 , verificou-se que com o aumento da quantidade de Ag, as amostras adquiriram a coloração acinzentada, o que pode indicar a presença da prata nos compostos sintetizados.

5.2 Caracterização por difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos para as NPs de ZnO puras e ZnO-Ag são mostrados na Figura 10. Para as NPs de ZnO puras foi identificada a fase hexagonal da estrutura wurtzita do ZnO confirmada através da comparação com a ficha COD 96-900-4179, os índices de Miller correspondentes aos picos difratados estão destacados. A fase do ZnO identificada pertence ao grupo espacial P 63 m c, com parâmetros de rede de $a=b=3,249 \text{ \AA}$ e $c=5,204 \text{ \AA}$.

Figura 10 DRX para as amostras de ZnO puro e ZnO-Ag (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% de Ag)



Fonte: Autor (2021).

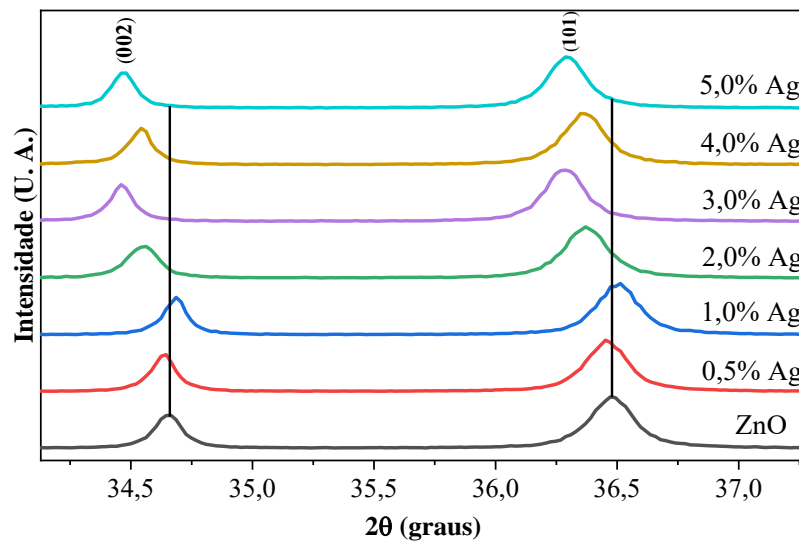
Para as amostras com 0,5 e 1,0% de Ag (Figura 10), não foram verificados picos referentes à prata e/ou subprodutos nos difratogramas, que pode indicar a segregação de partículas de Ag nos limites de grãos de ZnO (KARUNAKARAN *et al.*, 2011). Esse fenômeno foi observado por Karunakaran *et al.*, (2011), que realizou uma síntese de ZnO dopado com 0,7% de Ag, e nos seus resultados de DRX também não foram identificados picos que caracterizavam a presença de prata. Outra possibilidade para a não detecção desses picos referentes ao Ag, pode ser atribuída a uma baixa quantidade ou a uma alta dispersão das NPs no composto sintetizado (JIA *et al.*, 2012).

A partir de 2,0% de Ag nas amostras, é possível a visualização de picos adicionais em torno de $32,8^\circ$ e $38,2^\circ$, indexados à Ag_2O (COD 96-101-0487, fase cúbica, grupo espacial P n -3 m e parâmetro de rede igual a $4,718 \text{ \AA}$) e Ag^0 (COD 96-901-2962, fase cúbica, grupo espacial F m -3 m e parâmetro de rede $4,077 \text{ \AA}$), respectivamente, correspondentes aos planos cristalinos (111) em ambas as espécies (WANG *et al.*, 2012; SUN, *et al.*, 2012). A partir de

3,0% de Ag, foi observado um pico em torno de $33,7^\circ$, atribuído à fase ortorrômbica Na_2O , grupo espacial Pnm e parâmetros de rede correspondentes a $a=4,332 \text{ \AA}$, $b=5,540 \text{ \AA}$ e $c=3,364 \text{ \AA}$ indexado a ficha COD 01-077-0208.

Foi feita uma análise detalhada das posições dos picos de difração correspondentes aos índices de Miller 002 e 101, que para a amostra de ZnO pura, estão localizados em torno de $34,6^\circ$ e $36,4^\circ$, respectivamente, Figura 11.

Figura 11 Comparação das posições dos picos 002 e 100 nas amostras de ZnO puro e ZnO-Ag (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% de Ag)



Fonte: Autor (2021).

De maneira geral é possível observar que houve mudanças nas posições dos picos referentes aos índices de Miller 002 e 101, com o aumento da quantidade de Ag nas amostras, Figura 11. As variações dessas posições são destacadas na Tabela 2.

Tabela 2 Variação das posições dos picos de difração referente aos planos 002 e 101, para as amostras de ZnO puro e ZnO-Ag

	2θ (graus)						
Índices de Miller	ZnO puro	ZnO-Ag 0,5%	ZnO-Ag 1,0%	ZnO-Ag 2,0%	ZnO-Ag 3,0%	ZnO-Ag 4,0%	ZnO-Ag 5,0%
101	36,4729	36,4524	36,5140	36,3702	36,2881	36,3497	36,2881
002	34,6654	34,6449	34,6860	34,5627	34,4600	34,5422	34,4806

Fonte: Autor (2022).

O deslocamento das posições dos picos de difração para valores menores de 2θ pode indicar que uma solução sólida entre o ZnO e o Ag foi formada. Wang *et al.* (2012),

observaram o mesmo comportamento nas amostras de ZnO dopadas com 0,5; 1,0 e 3,0% de Ag. Essa mudança na posição desses ângulos também pode ser resultado de tensões residuais presentes no material. Os planos cristalográficos 002 e 101 podem sofrer macrotensões causando esforços compressivos ou distensivos uniformes na rede cristalina. Para as amostras com adição de 1,0% de Ag na composição o deslocamento desses picos para valores de 2θ menores, não foi observado, que pode estar associado ao efeito compressivo na rede cristalina. Já para as outras amostras o esforço distensivo foi observado (Tabela 2), (CULLITY *et al.*; 1978).

Os tamanhos de cristalitos (D) e parâmetros de rede para as amostras sintetizadas, foram calculados utilizando as Equações 4 e 6. O pico de difração mais intenso referente ao índice de Miller 101, foi o utilizado nos cálculos de D , e os valores obtidos se encontram na Tabela 3.

Tabela 3 Tamanhos dos cristalitos calculados para as amostras de ZnO puro e ZnO-Ag (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% de Ag) para o pico correspondentes ao índice de Miller 101

<i>Amostras</i>	<i>a=b (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>D (nm)</i>
ZnO puro	3,2272(2)	5,1230(3)	34
ZnO-Ag 0,5%	3,2293(3)	5,1758(2)	36
ZnO-Ag 1,0%	3,2247(2)	5,1680(1)	36
ZnO-Ag 2,0%	3,2378(1)	5,1882(1)	34
ZnO-Ag 3,0%	3,2464(3)	5,2010(3)	38
ZnO-Ag 4,0%	3,2387(2)	5,1897(1)	35
ZnO-Ag 5,0%	3,2457(1)	5,1998(2)	38

Fonte: Autor (2021).

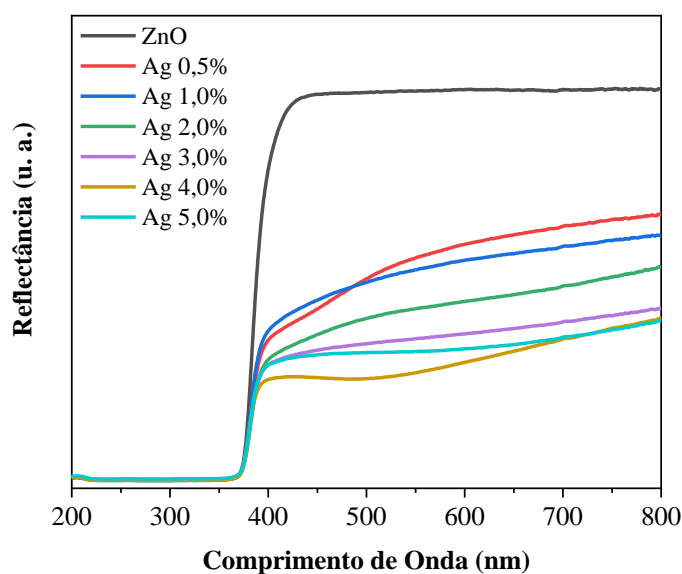
Pode-se observar uma tendência ao aumento dos tamanhos de cristalitos para as amostras, partindo de aproximadamente 34 nm para o ZnO puro e chegando a cerca de 38 nm para as amostras dopadas com prata. Com a incorporação de Ag na formulação observou-se uma tendência ao aumento do cristalito para 36 nm nas amostras com 0,5 e 1,0% de Ag, respectivamente. Para a amostra com 2,0 e 4,0 % de Ag o tamanho do cristalito apresenta uma leve diminuição (34 e 35 nm, respectivamente), voltando a apresentar tendência ao crescimento com o aumento do percentual de Ag, 3,0 e 5,0% - 38 nm.

Os parâmetros de rede ($a=b$ e c) das células unitárias para cada amostra também foram calculados através da Equação 6. Observa-se para a amostra de ZnO pura, valores de $a=b=3,2272 \text{ \AA}$ e $c=5,123 \text{ \AA}$, com a adição de 0,5 e 1,0% de Ag não se observam modificações significativas nos valores correspondentes aos parâmetros de rede: 0,5% de Ag $a=b=3,229 \text{ \AA}$ e $c=5,176 \text{ \AA}$; 1,0% de Ag $a=b=3,225 \text{ \AA}$ e $c=5,168 \text{ \AA}$. Para as amostras com maiores percentuais de prata distorções nos valores de parâmetros de rede são observadas, sempre com a tendência de aumento, Tabela 3. Podendo indicar a incorporação de Ag^+ na rede de ZnO causando uma expansão da mesma, esta observação foi associada à diferença de tamanhos entre os raios dos íons Ag^+ ($1,22 \text{ \AA}$) e Zn^{2+} ($0,72 \text{ \AA}$), (WANG *et al.*, 2012; AMORNPITOKSUK *et al.*, 2012). A síntese do ZnO pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas utilizada neste trabalho, mostrou ser promissora na substituição do íon de Zn^{2+} pelos Ag^+ , fato que não foi observado por Jaramillo-Páez *et al.*, (2018), que usando o método de precipitação observou a presença da Ag na forma livre em todas as amostras.

5.3 Caracterização por espectroscopia UV-Vis

Através das análises por espectroscopia UV-Vis foram obtidos os espectros de reflectâncias difusas das amostras de ZnO pura e ZnO-Ag com 0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0%, 4,0% e 5,0%, de Ag, Figura 12.

Figura 12 Análises por reflectância difusa das NPs de ZnO pura e ZnO-Ag com 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% de Ag



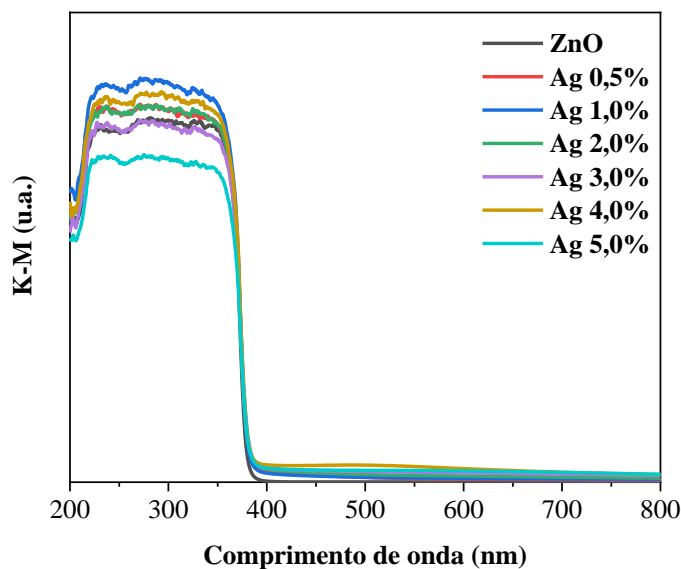
Fonte: Autor (2021).

É possível observar em todas as amostras que ocorreram reflectâncias dos materiais a partir de 360 nm, e absorção na faixa de 200 nm até 400 nm aproximadamente, Figura 12. Ou seja, todas as amostras absorvem radiação na região do ultravioleta. Mesmo com a dopagem com prata nas amostras, não foram observadas alterações nos comprimentos de onda de absorção.

Uma menor reflectância das amostras dopadas com Ag em relação a amostra de ZnO puro na faixa do visível (~400 a 700 nm) é verificada. Esta observação pode estar associada a ressonância plasmônica da Ag nas amostras (LIU *et al.*, 2019). A amostra com 4,0% de Ag apresentou a menor reflectância na faixa do comprimento de onda mais próximo do violeta (~400nm), indicando uma leve absorção de radiação nesta região.

Através do tratamento dos dados experimentais pela equação de Kubelka-Munk (Equação 7), obtiveram-se os resultados expostos na Figura 13 (KARUNAKARAN *et al.*, 2011). Com a aplicação desta função os dados de reflectância difusa são transformados em valores de absorção.

Figura 13 Aplicação do algoritmo de Kubelka-Munk nos resultados das análises por reflectância difusa das NPs de ZnO puras e ZnO-Ag com 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% de Ag



Fonte: Autor (2021).

Para as amostras com 1,0 e 4,0% de Ag observaram-se as maiores absorções na região do ultravioleta, em seguida as amostras com 2,0 e 0,5% de Ag apresentaram absorções muito próximas, em geral todas absorvem mais na região do UV. Maiores absorções de radiação na região do UV podem indicar que existem íons de Ag^+ estão inseridos na rede cristalina do ZnO. A amostra com menor absorção na região do UV foi a dopada com 5,0% de Ag, podendo indicar que altas concentrações de prata nos sistemas podem gerar segregação e dificultar o processo de absorção de radiação pelos fotocatalisadores. Messih *et al.*, (2019), ao realizarem a síntese de ZnO com 1,0% de Ag, identificaram Ag metálica depositada na superfície do cristal, e observaram uma menor absorção na região do ultravioleta.

Através das análises de reflectância difusa também foi possível obter a energia de *band gap* das amostras sintetizadas, Tabela 4.

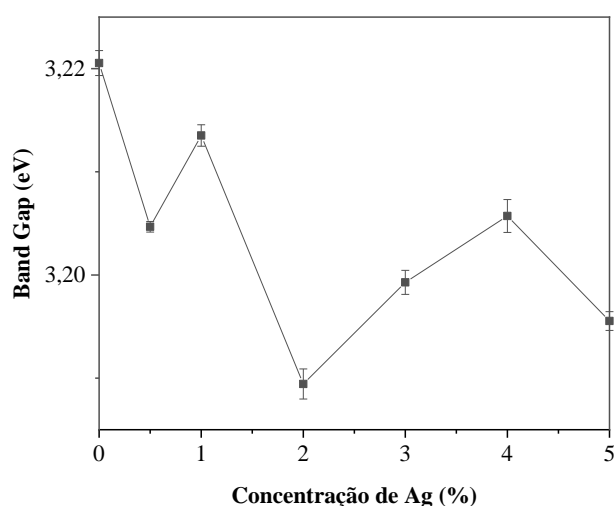
Tabela 4 *Band gap* para as amostras de ZnO e ZnO-Ag

AMOSTRA	<i>Band gap</i> (eV)
ZnO Puro	3,2205 ± 0,0012
ZnO-Ag 0,5%	3,2047 ± 0,0005
ZnO-Ag 1,0%	3,2135 ± 0,0010
ZnO-Ag 2,0%	3,1894 ± 0,0015
ZnO-Ag 3,0%	3,1993 ± 0,0012
ZnO-Ag 4,0%	3,2057 ± 0,0016
ZnO-Ag 5,0%	3,1955 ± 0,0009

Fonte: Autor (2021).

De forma geral, podemos verificar não houve grandes variações na energia entre a BV e BC das amostras dopadas com Ag, Tabela 4. Em contrapartida, é observada uma redução nos valores de *band gap* direto e indireto para as amostras dopadas quando comparadas com a ZnO pura, Figura 14. Kumari e Kar (2019), também observaram que os valores de *band gap*, para as amostras de ZnO puro e dopadas com prata, não variaram de forma significativa, indicando que a dopagem não influenciou no *band gap* dos materiais.

Figura 14 *Band gap* em função da variação da concentração de Ag



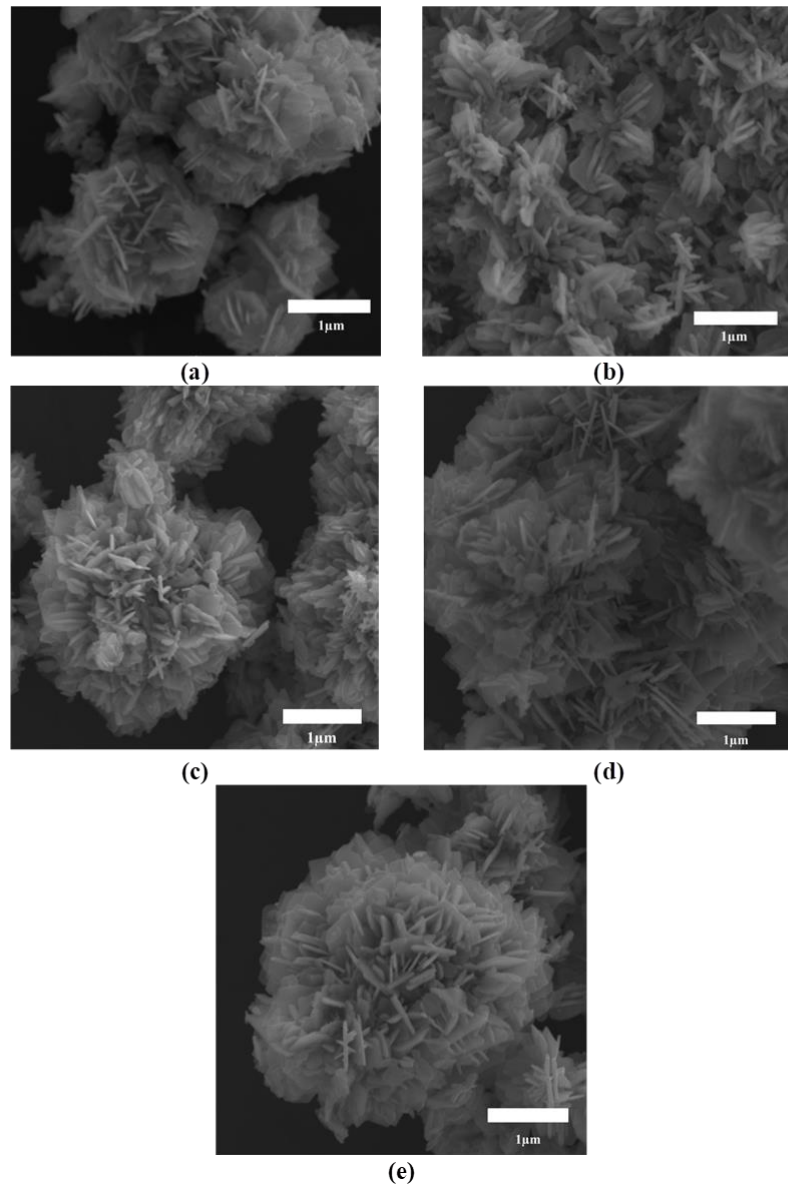
Fonte: Autor (2021).

A redução do valor do *band gap*, mostra que pode ter ocorrido a substituição de íons de Zn^{2+} por íons de Ag^+ . Este fato gera um subnível no qual o íon excitado da banda de valência migra para esse subnível, e depois para a banda de condução (SOUZA *et al.*, 2017).

5.4 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 15 estão apresentadas as micrografias obtidas para as amostras de ZnO puro e ZnO-Ag (0,5; 2,0; 3,0 e 5,0%). Em todas as amostras foram observadas a formação de nanoplacas aglomeradas formando microesferas.

Figura 15 Imagens de MEV de amostras sintetizadas: a) ZnO; b) ZnO 0,5% de Ag; c) ZnO 2% de Ag; d) ZnO 3% de Ag e e) ZnO 5% de Ag.



Fonte: Autor (2021).

Os comprimentos e espessuras médios das nanoplacas foram medidos, observando-se uma faixa de comprimento entre 394 e 309 nm, e espessuras entre 55 e 31 nm, Tabela 5.

Tabela 5 Comprimentos e espessuras médias obtidos para as nanoplacas de ZnO puro e de ZnO-Ag (0,5; 2,0; 3,0 e 5,0%).

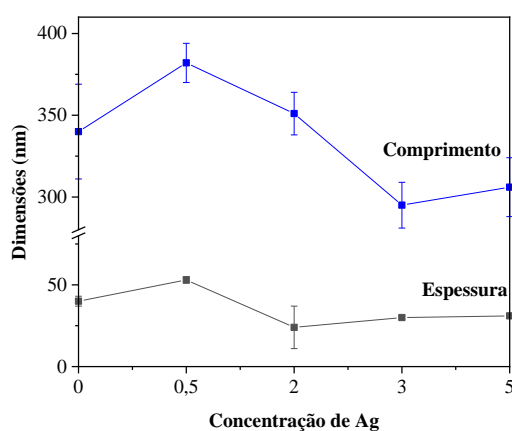
Amostras	Comprimento (nm)	Espessura (nm)
ZnO puro	340 ± 29	40 ± 3
Zn _{0,995} Ag _{0,005} O	382 ± 12	53 ± 2
Zn _{0,98} Ag _{0,02} O	351 ± 13	24 ± 13
Zn _{0,97} Ag _{0,03} O	295 ± 14	30 ± 1
Zn _{0,95} Ag _{0,05} O	306 ± 18	31 ± 1

Fonte: Autor (2021).

Morfologias semelhantes foram observadas por Milao *et al.*, (2012) ao usar o método da síntese hidrotermal assistido por micro-ondas, durante a síntese de ZnO puro e dopado com Co (Cobalto) e com V (Vanádio). Segundo Umar *et al.*, (2011) o crescimento das nanoplacas, se dá devido ao crescimento ao longo do eixo cartesiano c em duas direções incluindo o plano (0001). A formação de aglomerados de nanoplacas formando microesferas foi observado por Dias *et al.*, (2019). Eles sintetizaram ZnO dopado com 0,1% de prata pelo método de coprecipitação, a partir do nitrato de zinco hexahidratado e do nitrato de prata, obtendo as microesferas com nanoplacas de 10 nm de diâmetro. Mou *et al.*, (2018), também observaram morfologia semelhante ao sintetizarem ZnO dopado com Ag a partir de acetato e o nitrato de zinco pela técnica de síntese hidrotermal convencional, obtendo microesferas com nanofolhas de espessura de 20 nm. Segundo Umar *et al.*, (2011), esses aglomerados de nanoplacas ocorrem devido à alta energia superficial existente nas nanoplacas, acoplando assim as nanoplacas da vizinhança, reduzindo essa energia. Os aglomerados geram a redução na área superficial podendo afetar na eficiência do fotocatalisador (SIN *et al.*, 2015).

Através desses valores foi observado um crescimento da espessura do cristal ao ser elevada a concentração da prata até 0,5%. Em 2,0% de prata houve uma redução do comprimento do cristal continuando a tendência de redução. Também foi observada uma redução na espessura do cristal na mesma concentração, tendo um crescimento na tendência da espessura, mostrando assim que houve uma interferência do dopante nas dimensões dos cristais. Esse fenômeno também pode ser visto na Figura 16.

Figura 16 Variação do comprimento médio e da espessura dos cristais de ZnO puro e ZnO-Ag.



Fonte: Autor (2021).

Esse aumento das dimensões da amostra com concentração de 0,5% de prata pode estar associado a substituição do íon de Zn^{2+} pela Ag^+ e também pela ausência da formação de subprodutos como Ag_2O e deposição de Ag que reduz o crescimento como visto nas amostras com maior concentração, condizente com o que foi observado através da análise do tamanho do cristalito (MAHARDIKA *et al.*, 2019).

5.5 Atividades fotocatalíticas

Inicialmente, foi realizada a construção da curva analítica, correlacionando a concentração do ácido tereftálico e a área cromatográfica. Os resultados estão indicados na Tabela 6 e a curva está compilada na Figura 17.

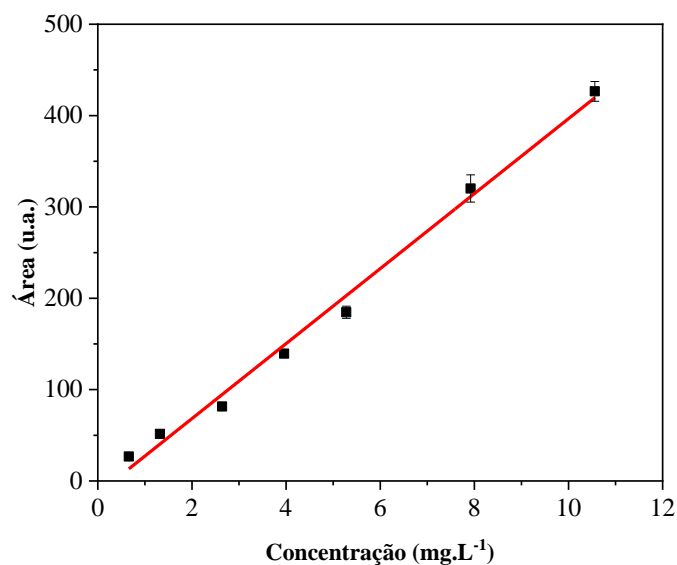
A curva apresentou equação $y = 41,042x - 13,819$, sendo y a área cromatográfica e x a concentração ($mg.L^{-1}$); $R^2 = 0,992$; $LD = 0,466 mg.L^{-1}$; $LQ = 0,154 mg.L^{-1}$.

Tabela 6 Área das amostras com concentrações diferentes para curva analítica.

Concentração das amostras ($mg.L^{-1}$)	Área da Amostra 1 (u.a.)	Área da Amostra 2 (u.a.)	Área da Amostra 3 (u.a.)	Área Média (u.a.)	Desvio Padrão
0,66	25,850	27,455	27,050	26,785	0,835
1,32	53,160	47,292	54,225	51,559	3,734
2,64	85,765	77,580	81,180	81,508	4,102
3,96	135,520	141,585	140,960	139,355	3,336
5,28	191,790	183,660	178,650	184,700	6,631
7,92	335,382	305,455	319,670	320,169	14,970
10,56	438,870	419,050	421,580	426,500	10,787

Fonte: Autor (2021).

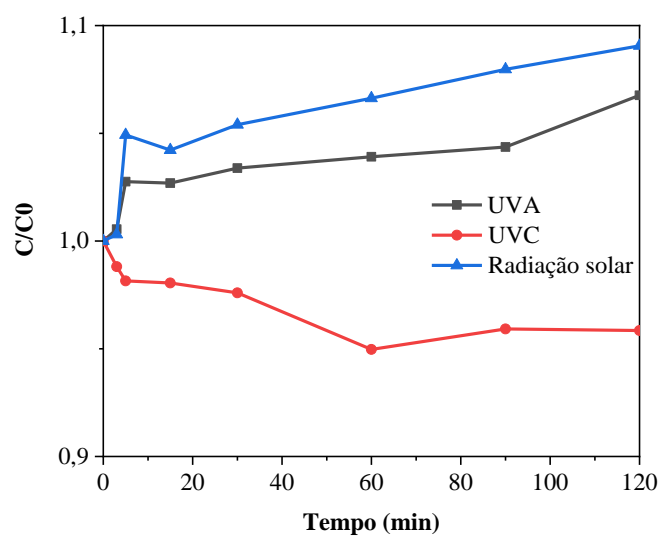
Figura 17 Curva analítica construída para as soluções do PTA.



Fonte: Autor (2021).

Após a obtenção da curva analítica, usando-se uma solução de 20 mg.L⁻¹ de PTA, submeteu-se o sistema à interação com radiação UVA, UVC e luz solar, sem adição de catalisador, e calculou-se a relação de concentração final e inicial (C/C_0) de PTA *versus* o tempo (min) de interação, Figura 18.

Figura 18 Eficiência de degradação de PTA com a radiação UVA, UVC e luz solar, sem catalisador.

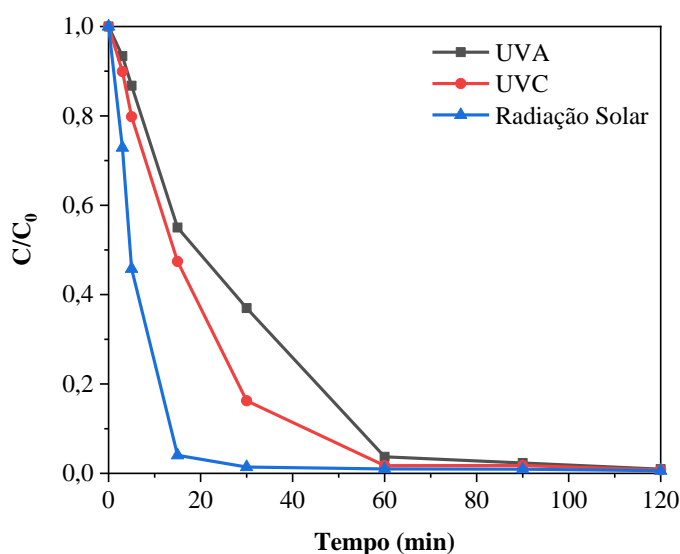


Fonte: Autor (2021).

Foi observado que quando a solução do PTA foi submetida às radiações UVA, UVC e solar por até 120 min, sem catalisador, a degradação foi insignificante. Quando a amostra de PTA foi submetida à radiação UVA, após 120 min, houve o aumento da concentração de PTA na solução em 6,76%. Quando submetida à radiação UVC por 120 min, houve a redução da concentração em comparação com o início da fotodegradação em 4,15%. Já, quando submetida à radiação solar, houve um aumento da concentração de PTA na solução em 9,06% em comparação com a concentração inicial. Os aumentos observados podem estar relacionados aos limites de detecção do equipamento, ou podem indicar que não houve degradação de PTA ou foi insignificante no período que as amostras foram expostas às referidas radiações. Yener *et al.* (2015), que submeteram uma solução de PTA (20 mg.L^{-1}) sem catalisadores, à radiação gerada por lâmpadas de halogênios (120W cada), por 48 h observaram uma degradação de 5% com relação a concentração inicial. Vaiano *et al.* (2017), também observaram uma pequena degradação quando submeteram uma solução de PTA (50 mg.L^{-1}) à radiação UV por 23 h, sem catalisadores.

Às soluções de PTA (20 mg.L^{-1}) foram adicionados $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de ZnO puro e foram expostas às radiações UVA, UVC e solar por 120 min. As concentrações de PTA sofreram redução em torno de 99,1%, 99,2% e 99,4% para cada radiação, respectivamente, Figura 19.

Figura 19 Degradação da solução de PTA pura (20 mg.L^{-1}) sob radiação UVA, UVC e solar com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de ZnO puro.



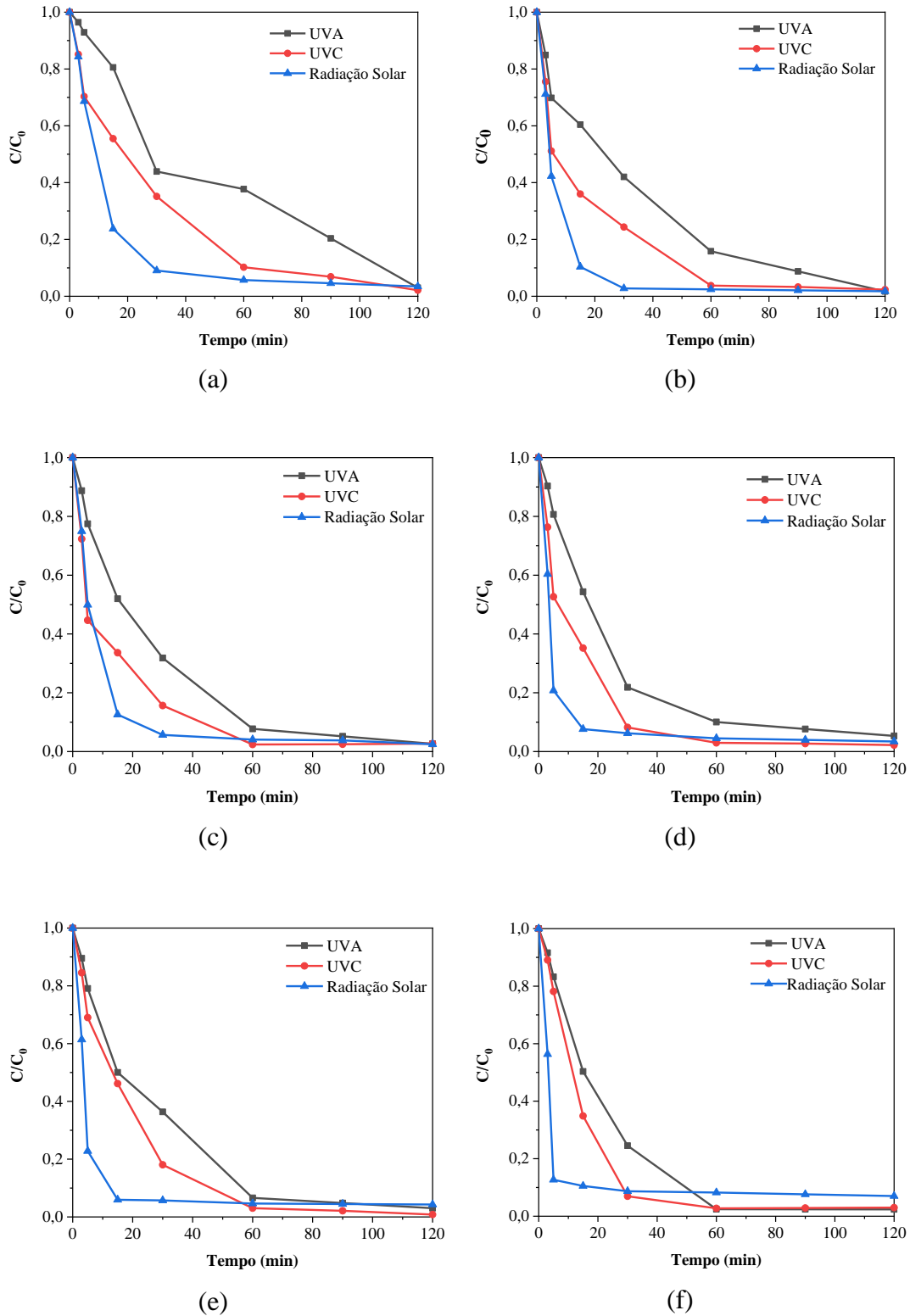
Fonte: Autor (2021).

Pode-se observar que a degradação usando a radiação UVA demonstrou ser menos eficiente que a degradação na radiação UVC. Nos dados obtidos por espectroscopia Uv-vis, Figura 13, explicam essas observações uma vez que há uma absorvância menor dos fotocatalisadores na faixa UVA (315-400 nm) em comparação com a UVC (100-280 nm). A Figura 19 mostra que houve degradação do PTA com valores acima de 90% da concentração inicial em 60 min sob as radiações UVA e UVC, enquanto para a radiação solar valores acima de 90% de degradação é atingido em apenas 15 min de exposição. É sabido que a radiação solar é composta também por radiação UVA, UVC e Visível, que pode aumentar a eficiência da degradação do PTA no sistema (PROZONESP, 2020).

O processo de degradação de PTA por intermédio de fotocatalisadores também foi observado por Shafaei *et al.* (2010) que realizaram o teste com 8 lâmpadas UV de 8 W, e solução de PTA (20 mg.L^{-1}) com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ de ZnO puro, obtendo a completa degradação do composto em 60 min.

As eficiências de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) sob radiações UVA, UVC e solar, utilizando os fotocatalisadores dopados com prata (ZnO com 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 5,0% de Ag), foram estudadas. A cada amostra de PTA foram adicionados 100 mg dos fotocatalisadores em 100 mL de solução. Estas amostras foram submetidas às radiações sob agitação magnética. Foram coletadas 7 alíquotas no período de 120 min de fotodegradação (3, 5, 15, 30, 60, 90, 120 min) que foram analisadas no HPLC e os dados de C/C_0 versus tempo foram obtidos, Figura 20 (a), (b), (c), (d), (e) e (f).

Figura 20 Comparativo da eficiência de degradação de PTA com a radiação UVA, UVC e Solar com ZnO dopado com (a) 0,5%, (b) 1,0%, (c) 2,0%, (d) 3,0%, (e) 4,0% e (f) 5,0% de prata.



Fonte: Autor (2021).

Assim como verificado nas análises feitas com ZnO puro, a degradação do composto orgânico foi menos eficiente usando o ZnO dopado com prata (0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0%, 4,0% e 5,0%) com a radiação UVA quando comparados com a utilização da radiação UVC e radiação solar.

Na Figura 20 (a), é apresentado o comportamento do sistema ZnO dopado com 0,5% de Ag quando submetido às radiações UVA, UVC e solar, foi observado a degradação foi maior que 90% (97%) da concentração inicial (20 mg.L^{-1}) do PTA após 120 min. Quando repetido o mesmo procedimento, mas com o uso da radiação UVC, foi verificada a degradação de aproximadamente 90% (89,8%) em 60 min. Já quando realizado o mesmo procedimento com o uso da radiação solar, a eficiência ficou acima de 90% (90,9%) em apenas 30 min.

Houve a degradação acima 90% (91,2%) da concentração inicial (20 mg.L^{-1}) do PTA após 90 min com o uso do ZnO dopado com 1,0% de Ag na radiação UVA, Figura 20 (b). Ao realizar o mesmo procedimento com o uso da radiação UVC, foi verificada a degradação acima de 90% (96,2%) em 60 min. Com o uso da radiação solar, a degradação atingiu aproximadamente 90% (89,6%) em 15 min.

Ao utilizar o ZnO dopado com 2,0% de Ag, Figura 20 (c), com radiação UVA, a degradação foi acima de 90% (92,3%) da concentração inicial (20 mg.L^{-1}) do PTA após 60 min. Na radiação UVC, foi verificada a degradação acima de 90% (97,6%) em 60 min e com a radiação solar, a degradação atingiu acima de 90% (94,3%) em 30 min.

Também foi observado que com o uso do ZnO dopado com 3,0% de Ag houve a degradação de 90% da concentração inicial (20 mg.L^{-1}) do PTA após 60 min, Figura 20 (d), quando submetido a radiação UVA. Ao utilizar a radiação UVC, também foi verificada a degradação acima de 90% (91,8%) em 30 min. Diferente do tempo obtido com a radiação solar que atingiu acima de 90% (92,4%) em 15 min.

Utilizando o ZnO dopado com 4,0% de Ag foi obtida uma degradação acima de 90% (93,4%) da concentração inicial (20 mg.L^{-1}) do PTA após 60 min, Figura 20 (e). Já com a radiação UVC, houve uma degradação acima de 90% (97%) em 60 min diferente do ocorrido com a radiação solar que a degradação atingiu acima de 90% (94,1%) em 30 min.

Degradação acima de 90% (97,5%) da concentração inicial (20 mg.L^{-1}) do PTA após 60 min também foi observado após o uso do ZnO dopado com 5,0% de Ag submetido a radiação UVA, Figura 20 (f). Também foi verificada a degradação acima de 90% (93,1%) ao usar a radiação UVC, mas em 30 min mesmo tempo observado no uso da radiação solar.

Na Tabela 7 são apresentados os valores dos percentuais de PTA presentes em cada amostra após os tempos de exposição às radiações UVA, UVC e solar.

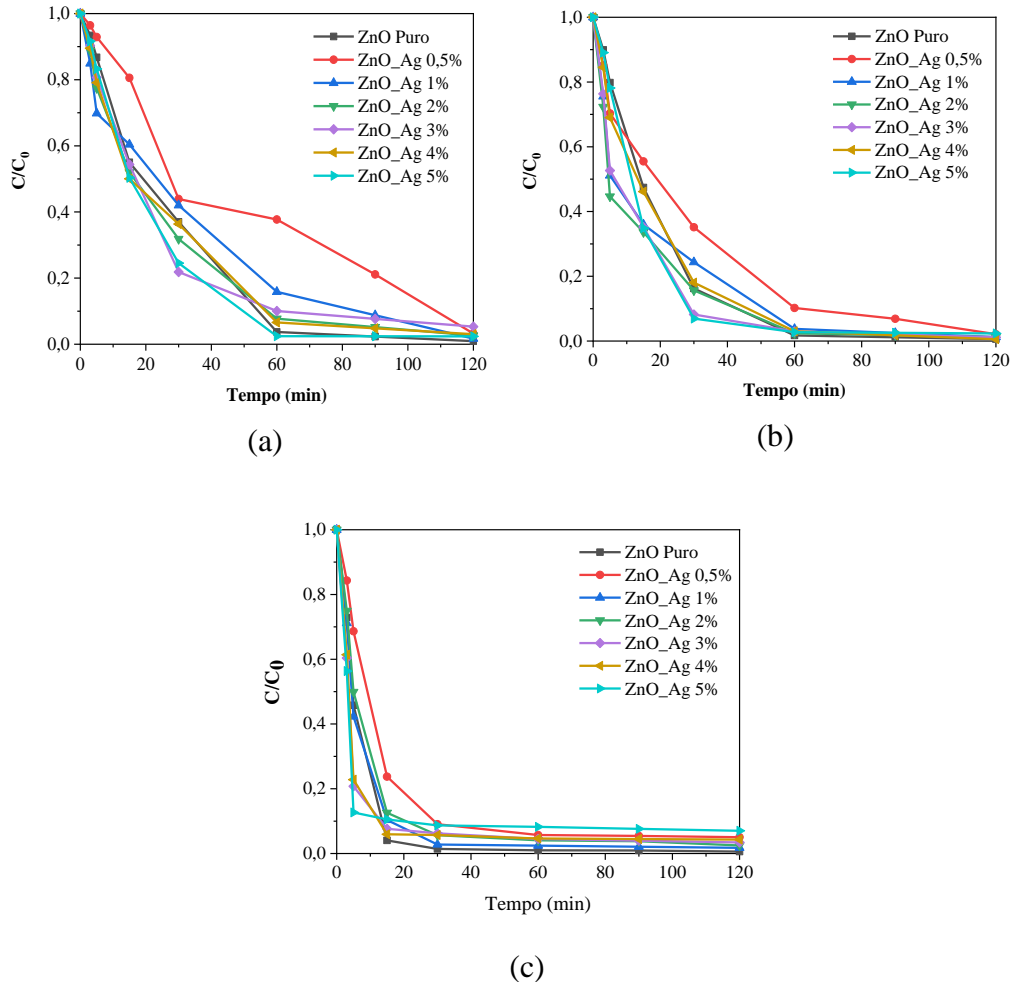
Tabela 7 Percentual de PTA presentes nas soluções analisadas, após os respectivos tempos de exposição às radiações UVA, UVC e solar.

Tempo	Rad.	ZnO Puro	ZnO-Ag 0,5%	ZnO-Ag 1,0%	ZnO-Ag 2,0%	ZnO-Ag 3,0%	ZnO-Ag 4,0%	ZnO-Ag 5,0%
3 min	UVA	93,4%	96,4%	84,9%	88,7%	90,3%	89,5%	91,6%
	UVC	89,9%	85,2%	75,6%	72,3%	76,3%	84,5%	89,1%
	Solar	72,9%	84,3%	71,2%	75,0%	60,4%	61,4%	56,3%
5 min	UVA	86,8%	92,9%	69,8%	77,5%	80,7%	79,1%	83,3%
	UVC	79,8%	70,3%	51,1%	44,7%	52,7%	69,0%	78,1%
	Solar	45,8%	68,6%	42,3%	49,9%	20,8%	22,8%	12,7%
15 min	UVA	55,0%	80,6%	60,4%	52,0%	54,3%	50,0%	50,3%
	UVC	47,4%	55,5%	36,0%	33,6%	35,2%	46,1%	34,9%
	Solar	4,0%	23,7%	10,3%	12,6%	7,6%	5,9%	10,5%
30 min	UVA	37,0%	43,9%	42,0%	31,8%	21,8%	36,4%	24,5%
	UVC	16,3%	35,1%	24,4%	15,7%	8,2%	18,0%	6,9%
	Solar	1,4%	9,0%	2,8%	5,7%	6,2%	5,7%	8,7%
60 min	UVA	3,7%	37,7%	15,9%	7,7%	10,0%	6,6%	2,4%
	UVC	1,7%	10,2%	3,8%	2,4%	3,0%	3,0%	2,8%
	Solar	1,0%	5,7%	2,4%	4,1%	4,5%	4,7%	8,2%
90 min	UVA	2,3%	20,4%	8,8%	5,2%	7,7%	4,8%	2,4%
	UVC	1,8%	6,9%	3,3%	2,5%	2,7%	2,1%	2,9%
	Solar	0,9%	4,6%	2,1%	3,8%	4,0%	4,5%	7,6%
120 min	UVA	0,9%	3,0%	1,7%	2,6%	5,3%	3,0%	2,4%
	UVC	0,8%	2,1%	2,4%	2,7%	2,2%	0,8%	3,0%
	Solar	0,6%	3,5%	1,8%	2,5%	3,4%	4,3%	7,0%

Fonte: Autor (2021).

Para cada radiação estudada foram analisados os desempenhos dos fotocatalisadores ZnO puro e dopados com prata na degradação do ácido tereftálico (10 mg.L^{-1}), Figura 21 (a), (b) e (c).

Figura 21 Análise da degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ dos fotocatalisadores, ZnO puro e dopado com Ag (0,5%; 1,0%; 2,0%; 3,0%; 4,0%; 5,0%), sob as radiações (a) UVA, (b) UVC e (c) solar.



Fonte: Autor (2021).

De forma geral para todos os sistemas estudados, é observada a degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) sob exposição ao UVA, UVC e radiação solar.

Para os sistemas sob radiação UVA, mostrados na Figura 21 (a), observam-se que a maioria dos fotocatalisadores, com exceção do ZnO-0,5% de Ag, apresentaram uma degradação acima de 80% da concentração inicial de PTA, após 60 min de exposição. Enquanto para o mesmo tempo, a amostra de ZnO-0,5% de Ag apresentou uma degradação de 62,3% da concentração inicial.

Para as amostras submetidas à radiação UVC (Figura 21 (b)) observam-se maiores eficiências de degradação para a maioria dos fotocatalisadores, quando comparados aos sistemas sob UVA. Em 60 min de exposição, há uma degradação de maior que 96% de PTA

para os fotocatalisadores com exceção mais uma vez do catalisador com 0,5% de Ag, onde percentual foi menor que 90% (89,8%).

Para o sistema sob radiação solar (Figura 21 (c)) a degradação do PTA aparenta ser mais eficiente do que nas outras radiações estudadas. Em apenas 30 min de exposição à radiação solar, houve uma degradação do PTA acima de 90% com todos os fotocatalisadores. Sob UVC em 30 min os percentuais degradados foram maiores que 80% para as amostras que usaram ZnO puro e ZnO dopado com 2,0%, 3,0%, 4,0% e 5,0% de Ag. Para as amostras que se utilizou o ZnO com 1,0% de Ag, o resultado da degradação foi de 75,6%. Para as amostras com ZnO dopado com 0,5% de Ag a degradação do PTA foi de aproximadamente 65%. Sob radiação UVA, e em 30 min, houve a degradação maior que 63% para as amostras com ZnO puro e ZnO dopado com 2,0%, 3,0%, 4,0% e 5,0% de Ag. Para as amostras com ZnO dopado com 0,5% e 1,0% de Ag a degradação do PTA foi de aproximadamente 56% e 58%, respectivamente.

Esses resultados comparativos corroboram os resultados obtidos através dos espectros na região do UV-Vis (Figura 12), onde foi demonstrada uma absorção na região do visível (comprimento de onda maior que 360 nm), pelas amostras de ZnO dopadas com Ag. O fato da radiação solar ser composta por radiação UV e Visível, pode ter levado a um melhor rendimento desses fotocatalisadores quando comparada à eficiência utilizando somente às radiações UVA e UVC. Essa intensificação do processo de fotodegradação com a radiação solar pode ter ocorrido devido à limitação do processo de recombinação gerado pela presença da prata e diminuição do *band gap* de energia (Messih *et al.*, 2019).

Alguns autores também observaram que ao usar o ZnO dopado com 0,5% de Ag obtiveram uma menor eficiência do que quando usado fotocatalisadores com outras concentrações de Ag. Wang *et al.* (2004), observaram que ao degradar 30 mg.L⁻¹ de azul de metileno, submetido à radiação UV com ZnO dopado com 0,5% de Ag, em 60 min, obtiveram uma degradação de aproximadamente 70%, enquanto que quando usado os outros fotocatalisadores dopados com Ag (0,25%, 1% e 2%) obtiveram uma degradação superior a 80%. Sun *et al.* (2012), também degradaram o azul de metileno (20 mg.L⁻¹), com radiação UV. Foi degradado com ZnO dopado com 0,5% de Ag, obtendo uma degradação de aproximadamente 60%, enquanto quando usado outros fotocatalisadores de ZnO dopado com Ag (1%; 1,5% e 2%) obtiveram uma degradação maior que 70%. Esses resultados foram condizentes com os resultados obtidos nesse trabalho.

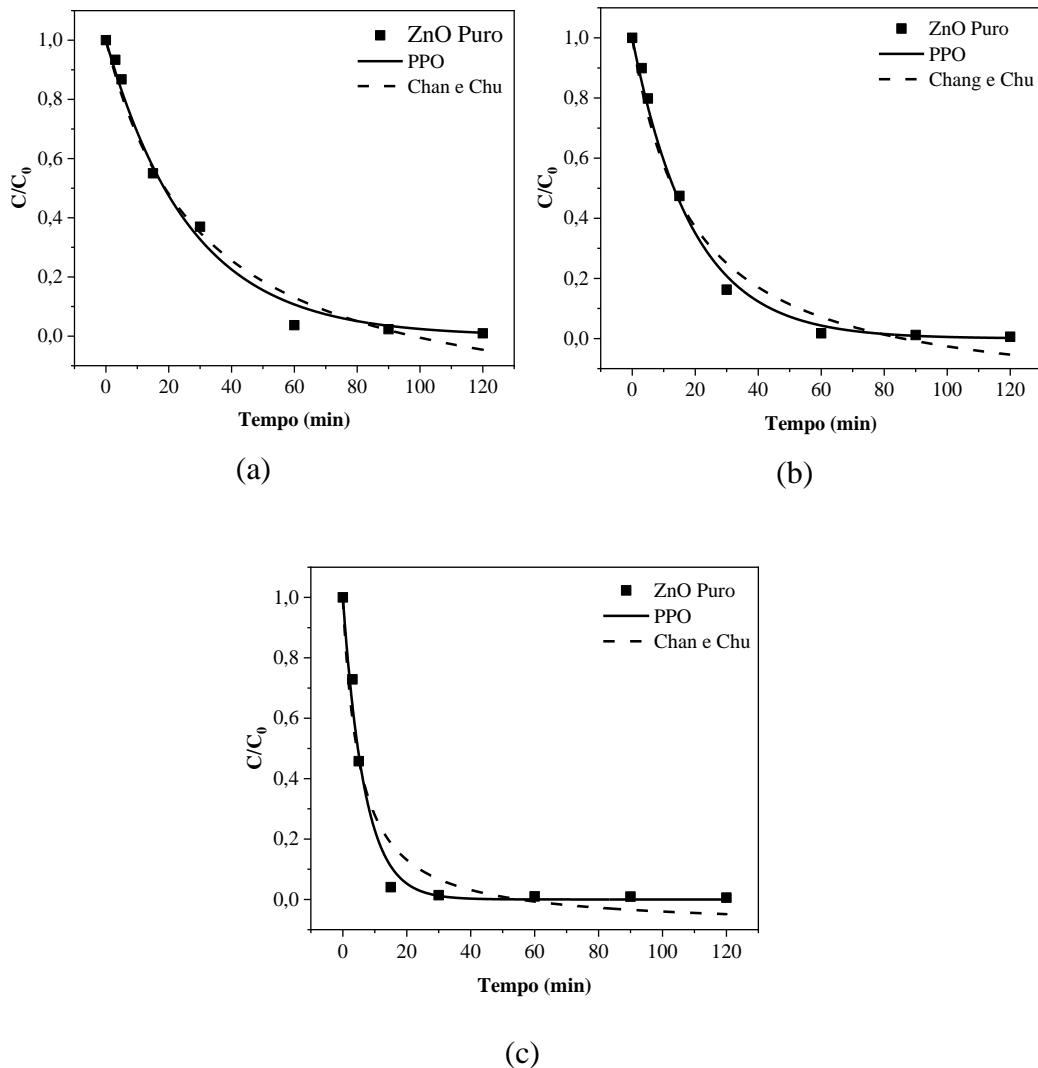
Os mesmos autores também realizaram a fotodegradação dos compostos com ZnO puro e foi obtido resultados diferentes dos resultados dessa pesquisa. Wang *et al.* (2004), obtiveram o mesmo resultado de degradação usando o ZnO puro e o ZnO dopado com 0,5% de Ag que foi de aproximadamente 70%, em 60 min. Já Sun *et al.* (2012), obtiveram resultados de degradação menor usando o ZnO puro em comparação com o ZnO dopado com 0,5% de Ag. Houve a degradação de aproximadamente 45% do composto orgânico usando o ZnO puro, resultado menor que o obtido quando degradado com o ZnO dopado com 0,5% de Ag (aproximadamente 60%).

5.6 Cinética

A cinética da degradação do PTA sob as condições estudadas foi analisada, a fim de adequar o mecanismo à modelagem dos processos. Os modelos cinéticos utilizados foram os de Pseudo Primeira Ordem (PPO) e o método de Chan e Chu para a solução de PTA puro (20 mg.L^{-1}) com $1,0 \text{ g/L}$ de ZnO puro e ZnO-Ag (0,5%; 1%; 2%; 3%; 4%; 5%), sob radiação UVA, UVC e solar por 120 min.

Na Figura 22 são observados os gráficos obtidos para a cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com ZnO puro sob radiações UVA, UVC e solar.

Figura 22 Cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com ZnO puro sob radiações: (a) UVA, (b) UVC e (c) radiação solar.

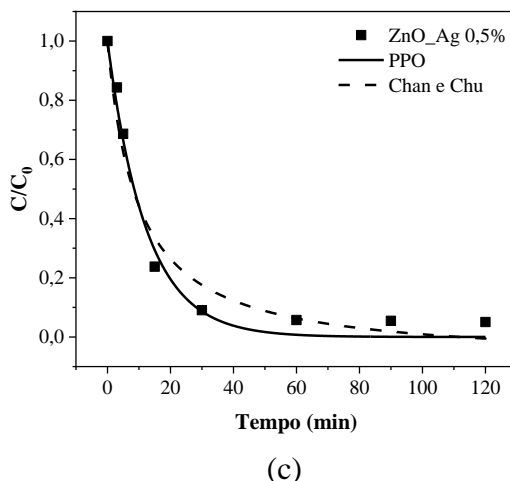
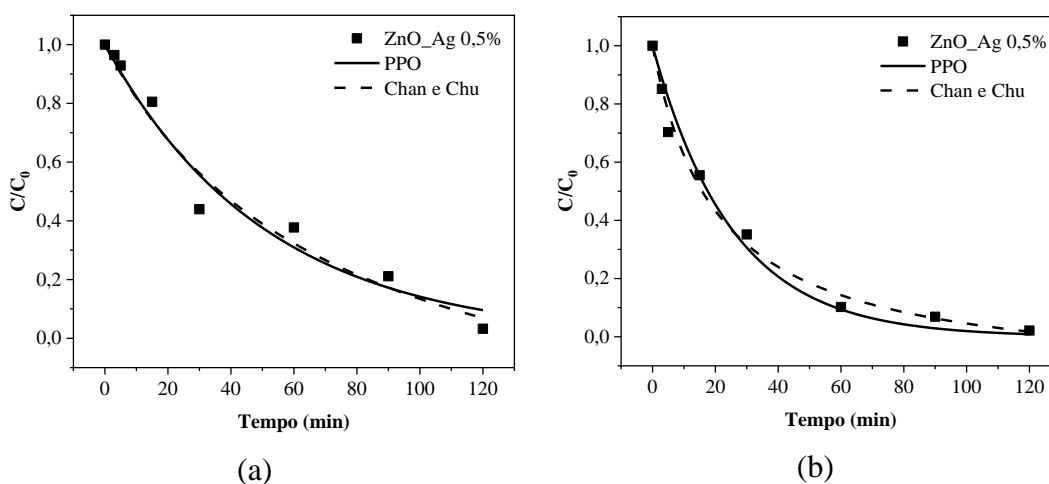


Fonte: Autor (2021).

Usando os modelos cinéticos de PPO e Chan e Chu, Figura 22, pode-se observar que para os dois modelos os sistemas apresentaram comportamentos parecidos em todas as radiações. Quando usada a radiação UVA, foi observada uma degradação mais lenta comparando-se com o uso da radiação UVC e solar. A radiação solar foi a que apresentou maior velocidade de reação, mostrando-se pelo modelo PPO que a completa degradação do PTA ocorreu em 15 min. Pelo modelo Chan e Chu, é verificado que há uma diminuição na velocidade de reação após 15 min, chegando a degradar entre 80% e 90% do PTA na solução. No modelo PPO a estabilização da degradação ocorreu após os 15 min e no modelo de Chan e Chu ocorreu após 30 min.

Na Figura 23 são observados os gráficos obtidos para a cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com o uso de ZnO dopado com 0,5% de Ag sob radiações UVA, UVC e solar.

Figura 23 Cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com ZnO com 0,5% de Ag sob radiações: (a) UVA, (b) UVC e (c) radiação solar.

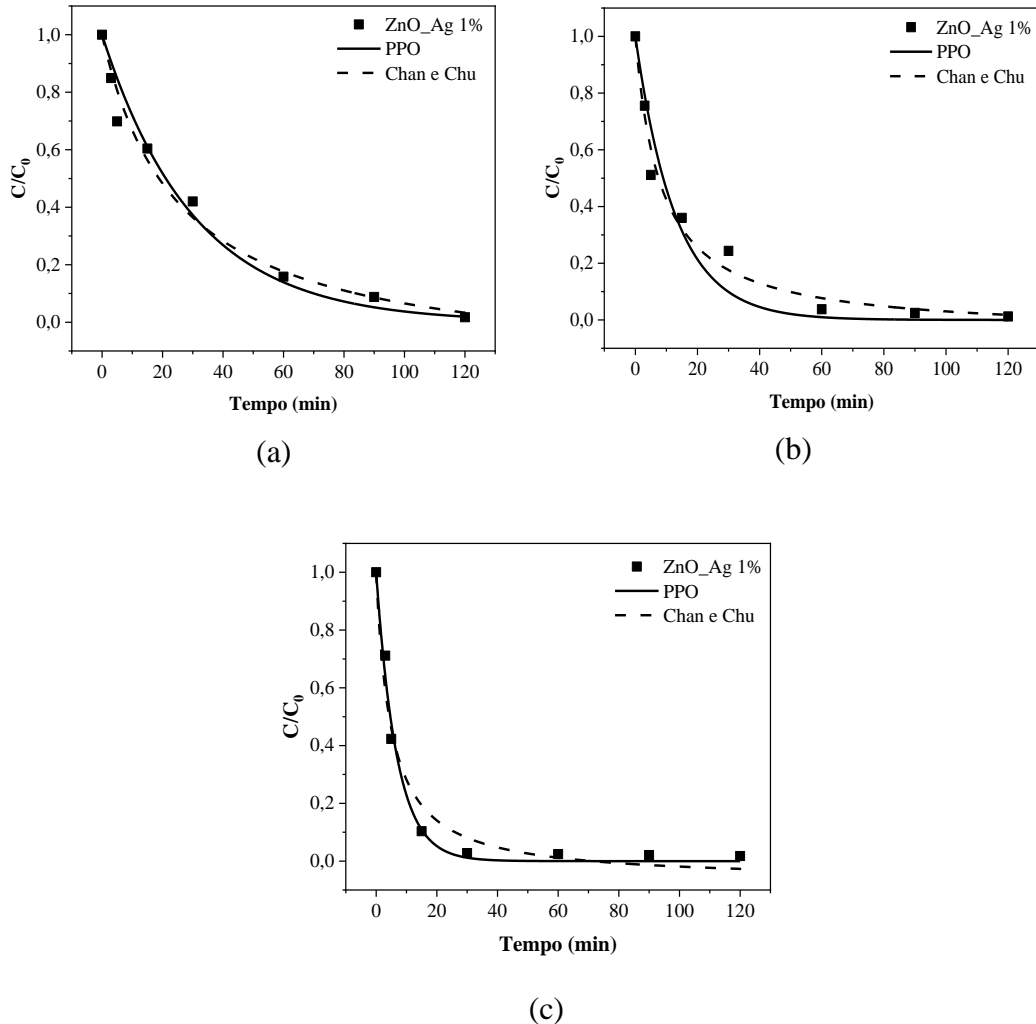


Fonte: Autor (2021).

Para as amostras com ZnO-0,5% de Ag, Figura 23, observa-se que dois modelos apresentaram características de degradação similares para as radiações UVA e UVC. Na radiação solar quando usado o modelo cinético PPO observou-se uma velocidade de degradação maior que quando usado o Chan e Chu. Com a exposição à radiação UVA, foi observada uma degradação mais lenta que com as UVC e solar. A degradação do PTA sob UVA chegou a valores acima de 90%, em 120 min, para os dois modelos, enquanto com o uso da radiação UVC chegou a valores próximos a 90% em 60 min. Na radiação solar foi mostrado pelo modelo PPO que houve degradação acima de 90% em 30 min de exposição. Pelo modelo Chan e Chu é verificado que há uma diminuição na velocidade de reação após 15 min, degradando até 70% do PTA na solução.

Na Figura 24 são observados os gráficos obtidos para a cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com o uso de ZnO dopado com 1,0% de Ag sob radiações UVA, UVC e solar.

Figura 24 Cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com ZnO com 1,0% de Ag sob radiações: (a) UVA, (b) UVC e (c) radiação solar.

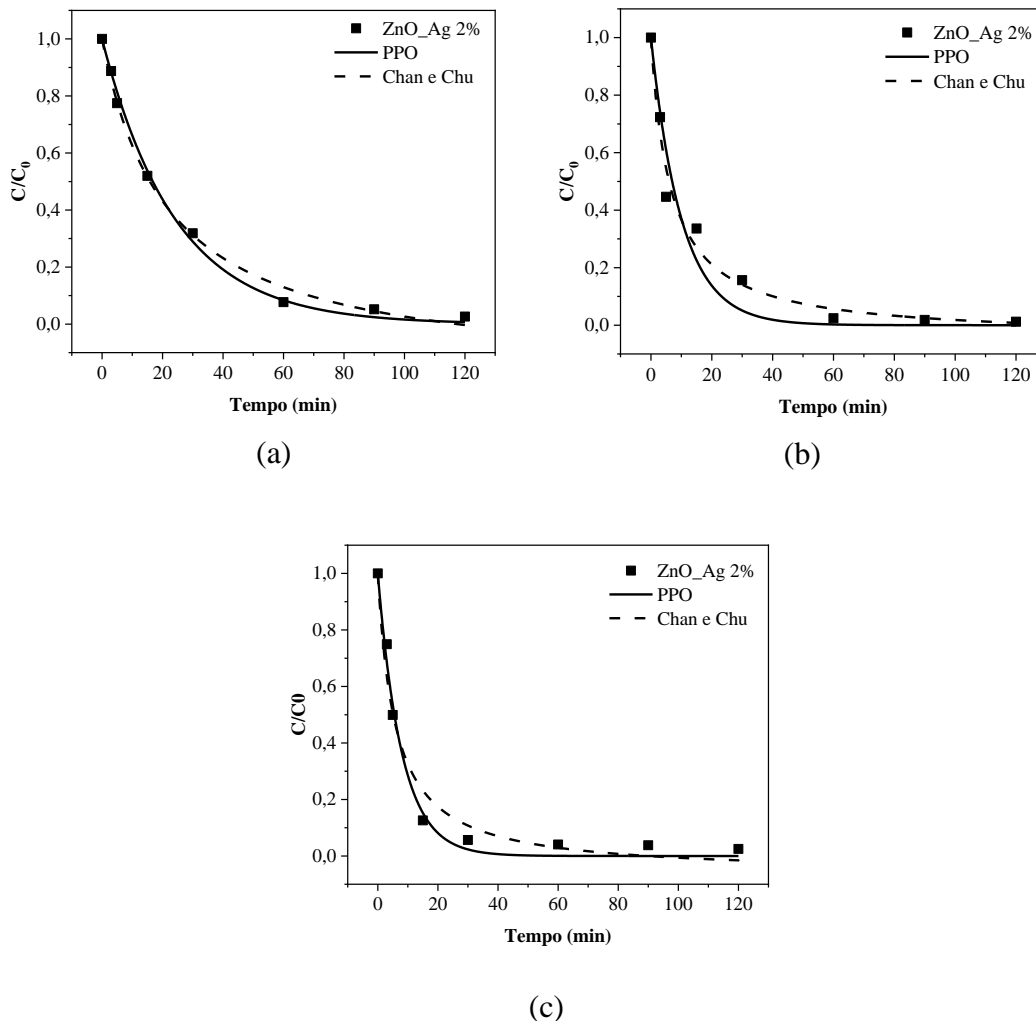


Fonte: Autor (2021).

Quando o sistema é exposto à radiação solar e UVC a modelagem com o PPO mostra velocidade de degradação maior que com o modelo de Chan e Chu (Figura 24). Quando usada a radiação UVA, observa-se uma degradação mais lenta quando comparado com as radiações UVC e solar. A degradação do PTA sob UVA apresentou valores acima de 90%, em 90 min de exposição, quando usado os dois modelos. Sob radiação UVC o percentual de degradação do PTA atingiu valores acima de 90% em 60 min nos dois modelos. Sob radiação solar foi mostrado pelo modelo PPO houve degradação próxima a 90% em 15 min, enquanto pelo Chan e Chu, a degradação ficou em cerca de 80%.

Na Figura 25 são observados os gráficos obtidos para as cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com o uso de ZnO dopado com 2% de Ag sob radiações UVA, UVC e solar.

Figura 25 Cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com ZnO com 2,0% de Ag sob radiações: (a) UVA, (b) UVC e (c) radiação solar.



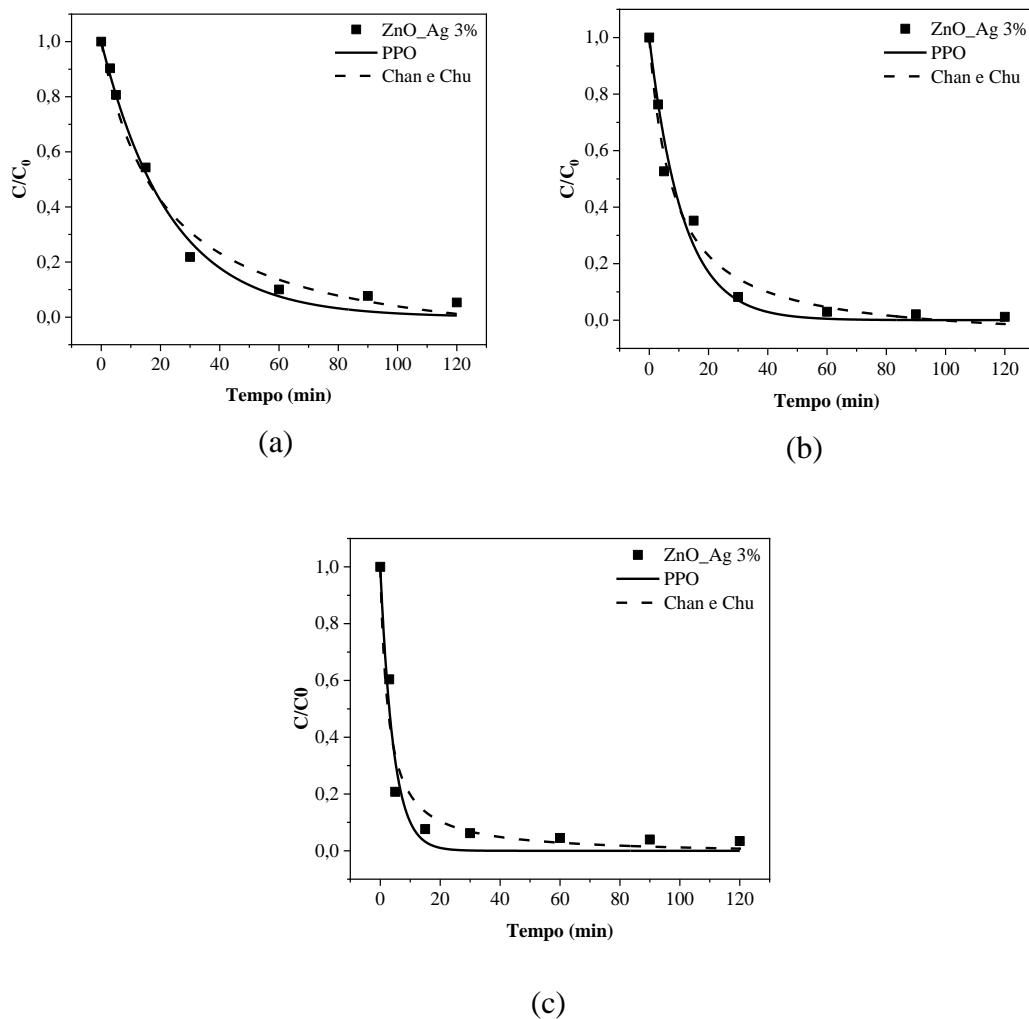
Fonte: Autor (2021).

Comportamentos semelhantes são observados neste sistema (Figura 25), os modelos cinéticos de PPO e Chan e Chu apresentaram resultados para a degradação do PTA similares sob UVA com uma degradação mais lenta que sob UVC e solar. Sob radiações solar e UVC o modelo cinético PPO mostrou velocidade de degradação maior que com o Chan e Chu. Sob UVA cerca de 90% do PTA foi degradado em 60 min, pelos modelos PPO de Chan e Chu. Sob UVC a degradação do PTA chegou a valores acima de 90% em 30 min de exposição, pelo modelo PPO, e pelo Chan e Chu ficou em torno de 85%. Para a exposição à radiação

solar observou-se pelo modelo PPO, degradação do PTA em torno de 87% em 15 min, e pelo Chan e Chu 82% de degradação.

Na Figura 26 são observados os gráficos obtidos para a cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com o uso de ZnO dopado com 3,0% de Ag sob radiações UVA, UVC e solar.

Figura 26 Cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com ZnO com 3,0% de Ag sob radiações: (a) UVA, (b) UVC e (c) radiação solar.



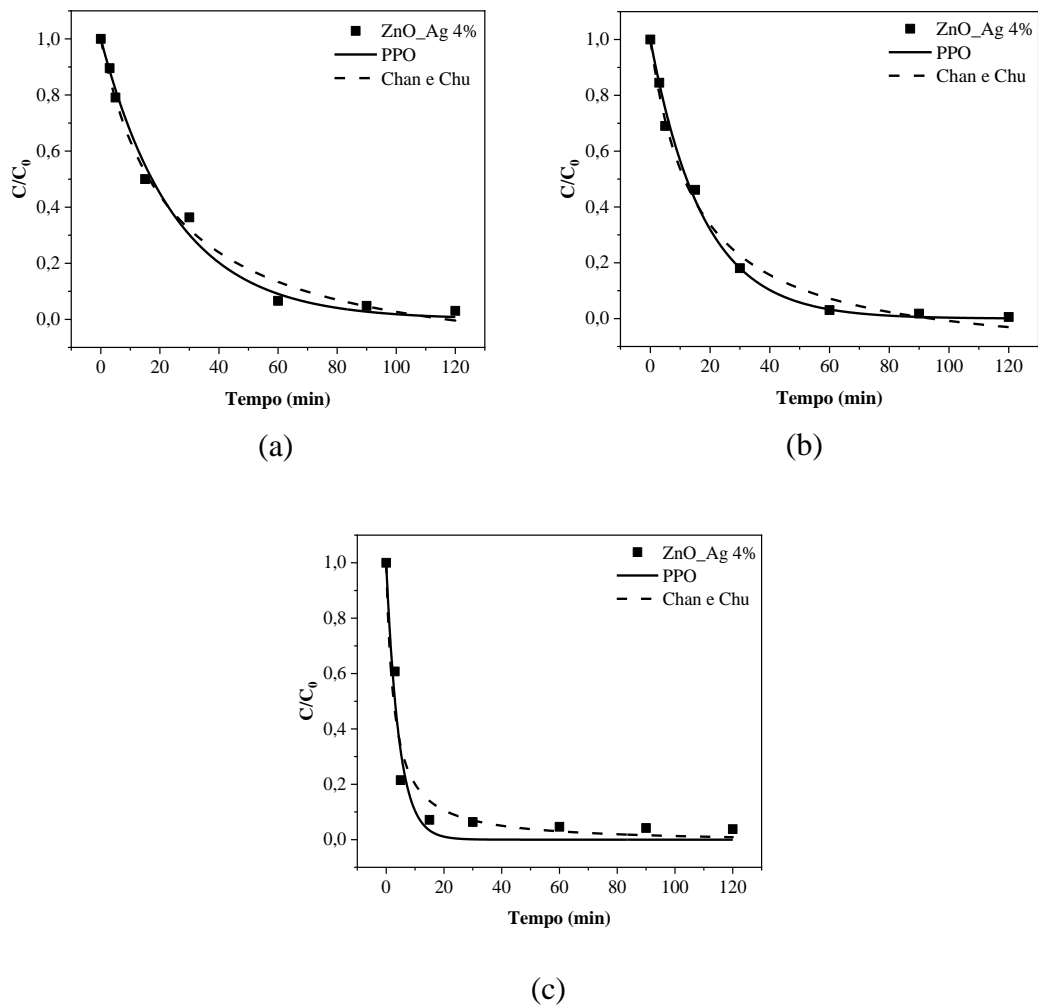
Fonte: Autor (2021).

Na Figura 26 são apresentados os gráficos obtidos quando aplicados os modelos cinéticos de PPO e Chan e Chu para a degradação do PTA sob radiação UVA, e é observada uma degradação mais lenta em comparação à exposição do sistema às radiações UVC e solar. Para os sistemas expostos à radiação solar e UVC quando modelados pelo PPO observa-se uma velocidade de degradação maior que quando usado o modelo de Chan e Chu. A

degradação do PTA sob radiação UVA chegou a valores acima de 90% em 60 min pelo modelo PPO e próximo a 87% pelo modelo de Chan e Chu. Sob radiação UVC a degradação do PTA chegou a valores acima de 90% em 30 min pelo PPO, já quando aplicado o modelo Chan e Chu, a degradação do PTA não ultrapassou 85%. Sob radiação solar observou-se que pelo modelo PPO houve degradação maior que 90% em 15 min e por Chan e Chu a degradação ficou em torno de 87%.

Na Figura 27 são observados os gráficos obtidos para a cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com o uso de ZnO dopado com 4,0% de Ag sob radiações UVA, UVC e solar.

Figura 27 Cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com ZnO com 4,0% de Ag sob radiações: (a) UVA, (b) UVC e (c) radiação solar.



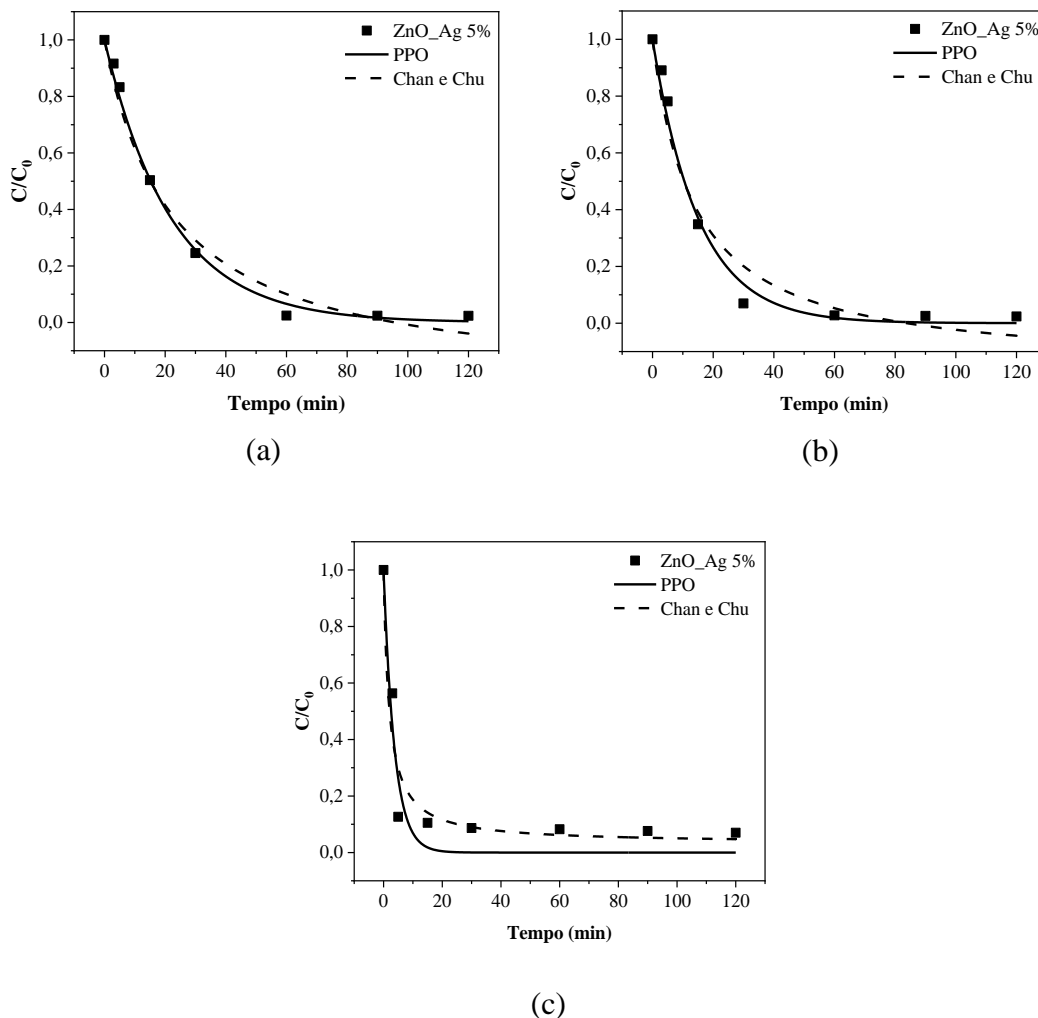
Fonte: Autor (2021).

Na Figura 27 pode-se observar que os modelos cinéticos de PPO e Chan e Chu apresentaram resultados de degradação mais lentos sob as radiações UVA e UVC quando

comparados com a exposição à radiação solar. Para a radiação solar, o modelo PPO diagnosticou uma velocidade de degradação maior que no Chan e Chu. Para a degradação do PTA sob UVA observou-se valores acima de 90% em 60 min de exposição, pelo modelo PPO e ~87% pelo Chan e Chu. Sob UVC a degradação do PTA chegou a valores acima de 93% em 60 min pelos dois modelos. Quando os sistemas foram submetidos à radiação solar observou-se percentuais de degradação do PTA maiores que 90% e 86% em 15 min de exposição pelos modelos PPO e Chan e Chu, respectivamente.

Na Figura 28 são observados os gráficos obtidos para a cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com o uso de ZnO dopado com 5,0% de Ag sob radiações UVA, UVC e solar.

Figura 28 Cinética de degradação do PTA puro (20 mg.L^{-1}) com ZnO com 5,0% de Ag sob radiações: (a) UVA, (b) UVC e (c) radiação solar.



Fonte: Autor (2021).

Os gráficos gerados (Figura 28) mostram que os modelos cinéticos de PPO e Chan e Chu apresentaram resultados de degradação similares quando nas radiação UVA e UVC, uma degradação mais lenta quando comparado à exposição à radiação solar. Na radiação solar para o modelo cinético PPO observou-se uma velocidade de degradação maior que no Chan e Chu. A degradação do PTA nas radiações UVA e UVC chegou a valores acima de 90% e 94% em 60 min para os modelos PPO e Chan e Chu, respectivamente. Na radiação solar foi mostrado pelo modelo PPO que houve degradação maior que 97% em 15 min, enquanto no modelo de Chan e Chu a degradação foi maior que 86% no mesmo tempo.

Além de obter os gráficos relacionados à cinética de degradação do PTA, ao usar os modelos da Pseudo Primeira Ordem e do método de Chan e Chu também foi possível construir as Tabelas 8, 9, 10, 11,12 e 13.

Tabela 8 Dados obtidos pelo uso do modelo de cinética de degradação da Pseudo Primeira Ordem para os sistemas exposto à radiação UVA.

Radiação	UVA				
	Material	Pseudo 1ª Ordem			
		$K_1(\text{min}^{-1})$	Erro	R^2	SQ_r
	ZnO puro	0,03724	0,00244	0,99188	0,00147
	ZnO-Ag 0,5%	0,01954	0,00188	0,9714	0,00405
	ZnO-Ag 1,0%	0,03287	0,00358	0,96859	0,00424
	ZnO-Ag 2,0%	0,04132	0,00168	0,99651	0,00055
	ZnO-Ag 3,0%	0,04304	0,00286	0,99088	0,00145
	ZnO-Ag 4,0%	0,03995	0,00242	0,99222	0,00123
	ZnO-Ag 5,0%	0,04533	0,00221	0,99568	0,00077

Fonte: Autor (2021).

Tabela 9 Dados obtidos pelo uso do modelo de cinética de degradação de Chan e Chu para os sistemas exposto à radiação UVA.

Radiação	UVA						
	Material	Chan e Chu					
		σ	Erro	ρ (min)	Erro	R^2	SQ_r
	ZnO puro	0,76197	0,05446	23,2894	3,32676	0,98594	0,00298
	ZnO-Ag 0,5%	0,67039	0,12007	48,451	9,53681	0,97381	0,00433
	ZnO-Ag 1,0%	0,85435	0,05866	21,5865	3,3107	0,98129	0,00295
	ZnO-Ag 2,0%	0,84431	0,02654	18,2892	1,3971	0,99569	0,00079
	ZnO-Ag 3,0%	0,86639	0,05055	17,4577	2,57017	0,98466	0,00285
	ZnO-Ag 4,0%	0,83683	0,03829	19,0787	2,06401	0,99144	0,00158
	ZnO-Ag 5,0%	0,81272	0,0507	17,9397	2,69191	0,98438	0,00327

Fonte: Autor (2021).

Tabela 10 Dados obtidos pelo uso do modelo de cinética de degradação da Pseudo Primeira Ordem para os sistemas exposto à radiação UVC.

Radiação	UVC			
	Pseudo 1ª Ordem			
Material	$K_1(\text{min}^{-1})$	Erro	R^2	SQ_r
ZnO puro	0,05234	0,00271	0,99539	0,00084
ZnO-Ag 0,5%	0,03941	0,00355	0,98086	0,00273
ZnO-Ag 1,0%	0,07718	0,01265	0,94209	0,00777
ZnO-Ag 2,0%	0,09913	0,01609	0,94571	0,00728
ZnO-Ag 3,0%	0,08856	0,00941	0,97822	0,00318
ZnO-Ag 4,0%	0,05696	0,00282	0,99532	0,00076
ZnO-Ag 5,0%	0,06599	0,00563	0,98809	0,00218

Fonte: Autor (2021).

Tabela 11 Dados obtidos pelo uso do modelo de cinética de degradação de Chan e Chu para os sistemas exposto à radiação UVC.

Radiação	UVC					
	Chan e Chu					
Material	σ	Erro	ρ (min)	Erro	R^2	SQ_r
ZnO puro	0,82087	0,04956	15,3958	2,43159	0,98248	0,00373
ZnO-Ag 0,5%	0,86882	0,03872	17,8782	1,98865	0,99034	0,00161
ZnO-Ag 1,0%	0,95284	0,03858	7,83204	1,16602	0,98139	0,00291
ZnO-Ag 2,0%	0,95622	0,03654	6,23098	0,94559	0,98050	0,00305
ZnO-Ag 3,0%	0,92429	0,03355	7,44458	1,00041	0,98516	0,00253
ZnO-Ag 4,0%	0,86255	0,03020	12,9247	1,31638	0,99209	0,00149
ZnO-Ag 5,0%	0,85958	0,06341	11,7742	2,62806	0,96539	0,00738

Fonte: Autor (2021).

Tabela 12 Dados obtidos pelo uso do modelo de cinética de degradação da Pseudo Primeira Ordem para os sistemas exposto à radiação solar.

Radiação	Solar			
	Pseudo 1ª Ordem			
Material	K_1 (min^{-1})	Erro	R^2	SQ_r
ZnO puro	0,14711	0,01222	0,98831	0,00184
ZnO-Ag 0,5%	0,08160	0,00712	0,98635	0,00218
ZnO-Ag 1,0%	0,14770	0,01051	0,99074	0,00135
ZnO-Ag 2,0%	0,1254	0,00945	0,98962	0,00153
ZnO-Ag 3,0%	0,22908	0,03049	0,96303	0,00469
ZnO-Ag 4,0%	0,22625	0,02990	0,96349	0,00462
ZnO-Ag 5,0%	0,26725	0,05042	0,92092	0,00918

Fonte: Autor (2021).

Tabela 13 Dados obtidos pelo uso do modelo de cinética de degradação de Chan e Chu para os sistemas exposto à radiação solar.

Radiação	Solar					
	Material	Chan e Chu				
σ		Erro	ρ (min)	Erro	R^2	SQ_r
ZnO puro	0,91423	0,04957	4,73475	1,09774	0,95787	0,00773
ZnO-Ag 0,5%	0,92174	0,05484	8,74644	1,81946	0,96791	0,00597
ZnO-Ag 1,0%	0,93583	0,04083	4,56681	0,86883	0,97097	0,00494
ZnO-Ag 2,0%	0,93948	0,04339	5,43967	1,03634	0,97102	0,00498
ZnO-Ag 3,0%	0,98588	0,04782	2,60926	0,69208	0,95216	0,00707
ZnO-Ag 4,0%	0,98689	0,04809	2,64098	0,70042	0,95195	0,00710
ZnO-Ag 5,0%	1,03336	0,05808	1,96864	0,70672	0,93024	0,00945

Fonte: Autor (2021).

Foi observado em todos os sistemas estudados que o coeficiente de correlação (R^2) esteve acima de 90%, demonstrando que para a degradação do PTA as cinéticas de foram bem modeladas pelos dois modelos aplicados aos dados experimentais, PPO e Chan Chu. Pelos valores obtidos para ρ (constante da cinética da reação do modelo de Chan e Chu) em minutos e para K_1 (constante da cinética do PPO) em minutos, percebe-se que em todos os sistemas que foi usado ZnO-0,5% Ag como fotocatalisador, apresentaram os piores percentuais de degradação devido a possuir os maiores valores de ρ quando comparado com os outros fotocatalisadores como visto nas Tabela 9, Tabela 11 e Tabela 13, representando um maior tempo para o início da fotodegradação.

Também foi constatado pelos métodos cinéticos que com a radiação solar foram obtidos os melhores percentuais de degradação para o PTA e os menores tempos para o início da degradação nos dois modelos (ρ e K_1) quando comparado com as outras radiações. Indicando que os fotocatalisadores tiveram um melhor desempenho sob radiação solar quando comparado com as radiações UVA e UVC. O desempenho dos fotocatalisadores com o uso da radiação solar podem ser melhor devido aos catalisadores apresentarem absorção na região do visível e esta faixa de radiação faz parte da radiação solar. Corroborando a afirmação anterior observou-se também que as amostras que tiveram o menor tempo de degradação foram as degradadas com os fotocatalisadores que absorveram mais na região do visível.

6 CONCLUSÃO

- As nanopartículas de ZnO puras, foram sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por microondas. Essas NPs foram caracterizadas por DRX que confirmou a formação da estrutura hexagonal tipo wurtzita, através da comparação com a ficha COD 96-900-4179. O tamanho médio de cristalito foi calculado encontrando o valor de 34 nm. Pela microscopia eletrônica de varredura foi observada a morfologia de nanoplacas com 340 nm de comprimento e 40 nm de espessura. Pela espectroscopia na região do UV-Vis observou-se reflectância a partir de 360 nm e *band gap* direto em 3,30 eV e o *band gap* indireto em 3,22 eV.
- As nanopartículas de ZnO dopadas com Ag, também foram sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Essas NPs foram caracterizadas por DRX que confirmou a formação da estrutura hexagonal tipo wurtzita, através da comparação com a ficha COD 96-900-4179. O tamanho médio de cristalito foi calculado encontrando o valor de 36 nm para as partículas dopadas com Ag a 0,5% e 1,0%, 34 nm para as partículas dopadas com Ag a 2,0%, 35 nm para as partículas dopadas com Ag a 4%, 38 nm para as partículas dopadas com Ag a 3% e 5%. Pela microscopia eletrônica de varredura foi observada a morfologia de nanoplacas com valores entre 382 nm e 295 nm de comprimento e 53 nm e 24 nm de espessura. Pela espectroscopia na região do UV-Vis observou-se reflectância a partir de 360 nm e *band gap* direto em 3,29 eV e o *band gap* indireto entre 3,18 e 3,21 eV.
- A eficiência do ZnO puro como fotocatalisador na degradação do PTA (20 mg.L^{-1}), foi estudada expondo a mistura ZnO-PTA às radiações UVA, UVC e solar. Foi verificado que com a radiação solar houve a degradação mais efetiva, chegando a degradar mais de 90% do PTA na solução inicial em 15 min.
- As eficiências dos fotocatalisadores de ZnO dopados com prata (0,5%, 1,0%, 2,0%, 3,0%, 4,0% e 5,0%) na degradação do PTA em solução (20 mg.L^{-1}), sob as radiações UVA, UVC e solar, também foram analisadas. Foi verificado que com a radiação solar houve a degradação mais efetiva, chegando a degradar mais de 90% do PTA na solução inicial em 15 min nas amostras com ZnO dopado com 1,0%, 3,0%, 4,0% e 5,0% de Ag. As amostras com ZnO dopado com 0,5% de Ag degradou 76% do PTA também em 15 min, e para o ZnO-2,0% de Ag atingiu aproximadamente 87%, para 15 min de exposição. Para ZnO dopados com Ag a 3,0%, 4,0% e 5,0% observaram-se

79%, 77% e 87% de degradação do PTA, respectivamente, em apenas 5 min de exposição à radiação solar.

- Aos sistemas estudados foram aplicados modelos cinéticos o de Pseudo Primeira Ordem e o de Chan e Chu. Foi constatado que em todos os casos o método de PPO foi o mais adequado para a modelagem do mecanismo de degradação do PTA com o uso dos fotocatalisadores, mas os dois métodos apresentaram coeficientes de correlação (R^2) acima de 90%, indicando que os dois modelos cinéticos modelam de forma satisfatória os sistemas estudados.
- Os sistemas mais eficientes para a degradação do PTA foram os dos ZnO dopados com 3,0%, 4,0% e 5,0% de Ag com o uso da radiação solar, pois foram os catalisadores que apresentaram os melhores resultados no menor tempo 5 min (maior que 77% de degradação do PTA). A dopagem do ZnO com prata foi satisfatória uma vez que a eficiência do fotocatalisador foi aumentada.

7 PERSPECTIVAS

- Caracterizar os fotocatalisadores por Espectroscopia na Região do Infravermelho e por Termogravimetria;
- Realizar estudos de degradação do efluente real da indústria com a utilização dos fotocatalisadores sintetizados.
- Realizar estudo de recuperação e reuso do fotocatalisador usado no processo de degradação.

REFERÊNCIAS

- AMORNPITOKSUK, P. SUWANBOON S., SANGKANU S., SUKHOM A., MUENSIT N., BALTRUSAITIS J. Synthesis, characterization, photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped ZnO powders modified with a diblock copolymer. **Powder technology**, [s.l.], v. 219, p. 158–164, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.12.032>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0032591011007066?token=F82D3DC66F7FEEC12E60FD02CD6D03FB1329BCC82AC476F5A136C9BBCD392B3301DE326B8D7C525F777D15B9CD200E0F&originRegion=us-east-1&originCreation=20220712020030>. Acesso em: 02 set. 2020.
- ANAND M.V., SRIVASTAVA V.C., SINGH S., BHATNAGAR R., MALL I.D. Electrochemical treatment of alkali decrement wastewater containing terephthalic acid using iron electrodes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s.l.], v. 45, n. 3, p. 908–913, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.08.010>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1876107013002162?token=0BBBB8B88CC326ECB122F18020AE597A0A1793B5B66861174AB031945A28AC5E96DDA21AD285B35B63B9E3A30CD9F38E&originRegion=us-east-1&originCreation=20220712015502>. Acesso em: 18 ago. 2020.
- ANSARI, Sajid Ali; KHAN, Mohammad Mansoob; ANSARI, Mohd Omaish; LEE, Jintae; CHO, Moo Hwan. Biogenic Synthesis, Photocatalytic, and Photoelectrochemical Performance of Ag–ZnO Nanocomposite. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 117, n. 51, p. 27023-27030, 17 dez. 2013. American Chemical Society (ACS). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp410063p>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp410063p>. Acesso em: 18 jan. 2022.
- BARBOZA, A. C. R. N.; CRUZ, C. V. M. S.; GRAZIANI, M. B.; LORENZETTI, M. C. F.; SABADINI, E. Aquecimento em forno de microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais. **Química Nova**, [s.l.], v. 24, n., p. 901-904, 2001. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170815>. Disponível em: http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/Vol24No6_901_29.pdf. Acesso em: 02 fev. 2022.
- BARROS, Heitor Wilker Silva. **Crescimento de subóxidos de Ti por Grid-assisted Magnetron Sputtering Reativo**: modificações das propriedades elétricas e ópticas através da inserção de oxigênio. 2018. 74 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Física, Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2018. Disponível em: https://www.udesc.br/arquivos/cct/id_cpmenu/877/Disserta_o_Completa_Heitor_15386867222145_877.pdf. Acesso em: 15 fev. 2022.
- BERNARDI, Maria; ARAÚJO, Vinícius; RIBEIRO, Caue; AVANSI, Waldir; LONGO, Elson; ALBUQUERQUE, Nilson; MENEGHETTI, Simoni; ALMEIDA, Rusiene; FAJARDO, Humberto. Microwave hydrothermal synthesis, characterisation, and catalytic performance of Zn_{1-x}Mn_xO in cellulose conversion. **Chemical Papers**, [s.l.], v. 68, n. 9, p. 1213-1218, 1 jan. 2014. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.2478/s11696-013-0468-8>. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/bitstream/handle/BDPI/51349/Microwave%20hydrothermal%20synthesis.%20characterisation.pdf;jsessionid=87F57A19CDB2C461D032FA283BAAC99C?sequence=1>. Acesso em: 15 de jul. 2020.
- CALLISTER JR, W.D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais**: uma introdução. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- CAVALCANTI, Jorge Vinicius Fernandes Lima; FRAGA, Tiago José Marques; LIMA, Valmir Félix de; SILVA, Daniella Fartes dos Santos e; LEITE, Mirella de Andrade Loureiro; NASCIMENTO, Clístenes Williams Araújo do; SCHULER, Alexandre Ricardo Pereira; MOTTA SOBRINHO, Maurício Alves da. Advanced Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils Contaminated with Diesel Oil at Pilot-Scale. **Chemical Engineering & Technology**, [s.l.], v. 44, n. 3, p. 503-512, 25 jan. 2021. Wiley. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.202000244>. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/348387400_Advanced_oxidation_of_Polycyclic_Aromatic_Hydrocarbons_in_soils_contaminated_with_diesel_oil_in_a_pilot_scale_reactor_from_factorial_design_to_toxicity_assessment. Acesso em: 05 mar. 2022.
- CHAN, K.H.; CHU, W.. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, [s.l.], v. 51, n. 4, p. 305-311, abr. 2003. Elsevier BV. DOI:

[http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535\(02\)00812-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535(02)00812-3). Disponível em:
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0045653502008123?token=7D5BCFD512A52DEDCCBF16E94A0BC49B2095B893B4DA2B353731BB420E75CFD0961741DDD704ADD19F55002091A3C1C6&originRegion=us-east-1&originCreation=20220712030940>. Acesso em: 04 out. 2021.

CHEN, D.; CIAO, X.; CHENG, G. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with diferente morphologies. *Solid State Commun.* [s.l.], v. 113, p. 363–366, set. 1999. Elsevier BV. Disponível em:
https://www.researchgate.net/profile/Xiuling-Jiao/publication/229193741_Hydrothermal_synthesis_of_zinc_oxide_powders_with_different_morphologies/links/5b91c9ae4585153a53001a79/Hydrothermal-synthesis-of-zinc-oxide-powders-with-different-morphologies.pdf. Acesso: 24 fev. 2022.

CREPALDI, Eduardo L.; TRONTO, Jairo; CARDOSO, Lucelena P.; VALIM, João B.. Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [s.l.], v. 211, n. 2-3, p. 103-114, dez. 2002. Elsevier BV. DOI:
[http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757\(02\)00233-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0927-7757(02)00233-9). Disponível em:
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0927775702002339?token=498F4F11A69A1DEDBFB1428C64D8F39668062C6544EEA20311BC8E0FB5AAF77EF7F4D1F3E4AA6379E692A2EE99436E75&originRegion=us-east-1&originCreation=20220712031750>. Acesso em: 08 dez. 2021.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray diffraction**. 2. Ed. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, 1978. 569 p.

DANESHVAR, N; SALARI, D; KHATAEE, A.R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry*, [s.l.], v. 162, n. 2-3, p. 317-322, mar. 2004. Elsevier BV. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030\(03\)00378-2](http://dx.doi.org/10.1016/s1010-6030(03)00378-2). Disponível em:
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1010603003003782?token=E99EA4E16B2A1639AC689B5F191A49F17ADF28A24ED435EFA9450A908315EF8A4A54CBFB87E1D07F3890D3E076063C84&originRegion=us-east-1&originCreation=20220712032142>. Acesso em: 21 de jul. 2020.

DIAS, Hércules Bezerra; BERNARDI, Maria Inês Basso; MARANGONI, Valéria Spolon; BERNARDI, Adilson César de Abreu; RASTELLI, Alessandra Nara de Souza; HERNANDES, Antônio Carlos. Synthesis, characterization and application of Ag doped ZnO nanoparticles in a composite resin. *Materials Science And Engineering: C*, [s.l.], v. 96, p. 391-401, mar. 2019. Elsevier BV. DOI:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2018.10.063>. Disponível em:
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0928493117346039?token=B601A6BE592B008B33647EC17B0472C9EE67995D5A578479F8097377AA385B22D1EDDD1A3B7A3A998A895F78F12A5FCA&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713082554>. Acesso em: 12 nov. 2021.

DEM'YANETS, L. N.; LI, L. E.; UVAROVA, T. G.. Zinc oxide: hydrothermal growth of nano- and bulk crystals and their luminescent properties. *Journal Of Materials Science*, [s.l.], v. 41, n. 5, p. 1439-1444, mar. 2006. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-7457-z>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-006-7457-z>. Acesso em: 13 jul. 2021.

DROUILLY, Charlotte; KRAFFT, Jean-Marc; AVERSENG, Frédéric; CASALE, Sandra; BAZER-BACHI, Delphine; CHIZALLET, Céline; LECOCQ, Vincent; VEZIN, Hervé; LAURON-PERNOT, Hélène; COSTENTIN, Guylène. ZnO Oxygen Vacancies Formation and Filling Followed by in Situ Photoluminescence and in Situ EPR. *The Journal Of Physical Chemistry C*, [s.l.], v. 116, n. 40, p. 21297-21307, out. 2012. American Chemical Society (ACS). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jp307693y>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp307693y>. Acesso em: 15 maio 2021.

FIOREZE, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: fundamentos e aplicação ambiental. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, [s.l.], v. 18, n. 1, p. 79-91, 7 abr. 2014. Universidad Federal de Santa Maria. DOI: <http://dx.doi.org/10.5902/2236117010662>. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/reget/article/view/10662/pdf>. Acesso em: 16 jul. 2021.

GARG, K. K.; PRASAD, B. Development of Box Behnken design for treatment of terephthalic acid wastewater by electrocoagulation process: Optimization of process and analysis of sludge. **Journal of environmental chemical engineering**, [s.l.], v. 4, n. 1, p. 178–190, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.012>. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2213343715300579?token=5AFF228D8919E83E68EDBEB81365B7F6546765F17FF764DA022A67EEC6131861BBB2D3AC8B1045A107F12B2750DDA0DD&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713084625>. Acesso em: 29 mar. 2021.

GOPINATHAN, E.; VIRUTHAGIRI, G.; SHANMUGAM, N.; PRIYA, S. Sathiya. Optical, surface analysis and antibacterial activity of ZnO–CuO doped cerium oxide nanoparticles. **Optik**, [s.l.], v. 126, n. 24, p. 5830–5835, dez. 2015. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.09.014>. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0030402615010700?token=776FB49EE3E9473B8DC4FEA7C06C0AC5F11A53B39A2CA6B77C15ED0A19BB868863459F06DE043D6BF99E1172F452F746&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713085040>. Acesso em: 23 jun. 2021.

HUANG, Jianfeng; XIA, Changkui; CAO, Liyun; ZENG, Xierong. Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology. **Materials Science And Engineering: B**, [s.l.], v. 150, n. 3, p. 187–193, maio 2008. Elsevier BV. DOI:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2008.05.014>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0921510708002006?token=2169110B368175676520AEA1A963608A8F84B9B6EB85E72DB9895CB016BAD5F3BF85E283C6AB480C800F8DC9F12651&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713085616>. Acesso em: 12 abr. 2021.

ISMAIL, A.A.; EL-MIDANY, A.; ABDEL-AAL, E.A.; EL-SHALL, H.. Application of statistical design to optimize the preparation of ZnO nanoparticles via hydrothermal technique. **Materials Letters**, [s.l.], v. 59, n. 14–15, p. 1924–1928, jun. 2005. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.02.027>. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0167577X05001588?token=70FB9180330AE865FDF0B42022DD4C2E388C8DB1B533134B5A3AA1ED4CC3B1014CCA57B9DAB79499DF57DBB076549F30&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713085947>. Acesso em: 04 set. 2020.

JANOTTI, Anderson; WALLE, Chris G. van de. Native point defects in ZnO. **Physical Review B**, [s.l.], v. 76, n. 16, p. 1–22, 4 out. 2007. American Physical Society (APS). DOI:

<http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.76.165202>. Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/pdf/10.1103/PhysRevB.76.165202>. Acesso em: 06 out. 2020.

JARAMILLO-PÁEZ, C.; NAVÍO, J.A.; HIDALGO, M.C.. Silver-modified ZnO highly UV-photoactive. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 356, p. 112–122, abr. 2018. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.12.044>. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1010603017313862?token=E8D7153E8A7FAAFBAD5C0EC5827D6374C9C985F412D7F0E545C245C2DA2A6988705E3E6F87CF6AFA064261EEFE23AEFE&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713090639>. Acesso em: 04 set. 2020.

JIA, Zhi-Gang; PENG, Kuan-Kuan; LI, Yan-Hua; ZHU, Rong-Sun. Preparation and photocatalytic performance of porous ZnO microrods loaded with Ag. **Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China**, [s.l.], v. 22, n. 4, p. 873–878, abr. 2012. Elsevier BV. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326\(11\)61259-4](http://dx.doi.org/10.1016/s1003-6326(11)61259-4). Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1003632611612594?token=BDB0D262B3DF1DB8BAE5C33D9C46E5C8E436D99CB8E1B899CF09133A81AB8707CBDD41F331D064C9984DC32099786040&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713090850>. Acesso em: 18 jan. 2021.

KANDULA, Syam; JEEVANANDAM, Pethaiyan. Sun-light-driven photocatalytic activity by ZnO/Ag heteronanostructures synthesized via a facile thermal decomposition approach. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 5, n. 93, p. 76150–76159, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra14179f>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/getauthorversionpdf/C5RA14179F>. Acesso em: 06 out. 2020.

KARUNAKARAN, C.; RAJESWARI, V.; GOMATHISANKAR, P.. Optical, electrical, photocatalytic, and bactericidal properties of microwave synthesized nanocrystalline Ag–ZnO and ZnO. **Solid State Sciences**, [s.l.], v. 13, n. 5, p. 923–928, maio 2011. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.02.016>. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1293255811000689?token=33BDAE2FA877DED4C9E1C9A6559D2>

[832A632A4D5CD8AED01239FFAE1A9A7A8B7DC10821BC1F79D858D2244AF485B4&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713091438](https://doi.org/10.1080/17458080.2014.998300). Acesso em: 13 jul. 2020.

KHAKSAR, Mostafa; AMINI, Mojtaba; BOGHAELI, Davar M.. Efficient and green oxidative degradation of methylene blue using Mn-doped ZnO nanoparticles ($Zn_{1-x}Mn_xO$). **Journal Of Experimental Nanoscience**, [s.l.], v. 10, n. 16, p. 1256-1268, 6 jan. 2015. Informa UK Limited. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/17458080.2014.998300>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/17458080.2014.998300?needAccess=true>. Acesso em: 06 out. 2020.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, Agnieszka; JESIONOWSKI, Teofil. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: a review. **Materials**, [s.l.], v. 7, n. 4, p. 2833-2881, 9 abr. 2014. MDPI AG. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/ma7042833>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/7/4/2833>. Acesso em: 10 jul. 2020.

KUMARI, Lakshmi; KAR, Asit Kumar. Morphology evolution and luminescence enhancement in hydrothermally synthesized Ag doped ZnO nanorods. **Materials Research Express**, [s.l.], v. 6, n. 9, p. 1-11, 31 jul. 2019. IOP Publishing. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab346f>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/ab346f>. Acesso em: 04 abr. 2021.

LI, Yanlu; ZHAO, Xian; FAN, Weiliu. Structural, Electronic, and Optical Properties of Ag-Doped ZnO Nanowires: first principles study. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [s.l.], v. 115, n. 9, p. 3552-3557, 14 fev. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp1098816>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp1098816>. Acesso em: 06 out. 2020.

LI, Xingyun; TIE, Kai; LI, Zhi; GUO, Yujie; LIU, Zaojin; LIU, Xuehua; LIU, Xiaowei; FENG, Hongbin; ZHAO, Xiu Song. Nitrogen-doped hierarchically porous carbon derived from cherry stone as a catalyst support for purification of terephthalic acid. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 447, p. 57-62, jul. 2018. Elsevier BV. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.195>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S016943321830881X?token=EDC5FD1A4046D34A445BC2ACCDE4861FA09768722ABA2695579E81B4261246487AD51D75D257CDB2F9C77347ECC800AD&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713112940>. Acesso em: 18 jan.2022.

LIN, Xuan Hao; LEE, Si Ni; ZHANG, Wenlin; LI, Sam Fong Yau. Photocatalytic degradation of terephthalic acid on sulfated titania particles and identification of fluorescent intermediates. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 303, p. 64-75, fev. 2016. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.025>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0304389415301540?token=3BAA1F19C4ADAFE03EB12DE9ABFEA1212E4B740CE5B6CC5A8491FC6ED24F4C1F2D2B4CE72C802D5840F0345519789089&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713113610>. Acesso em: 18 jan. 2022.

LIU, Qiong; LIU, Ertao; LI, Ju; QIU, Yuan; CHEN, Rong. Rapid ultrasonic-microwave assisted synthesis of spindle-like Ag/ZnO nanostructures and their enhanced visible-light photocatalytic and antibacterial activities. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 339, p. 391-402, jan. 2020. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.017>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0920586118309878?token=FB6CD06C42E371A2748089179642BD4D229EC2F341B76635015650AC0444855B1BB2244399A2ED1453EE6FDE16CB2698&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713114746>. Acesso em: 04 out. 2021.

LIU, Huifang; ZHONG, Linlin; GOVINDARAJU, Saravanan; YUN, Kyusik. ZnO rod decorated with Ag nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, [s.l.], v. 129, p. 46-53, jun. 2019. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.12.040>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0022369718329536?token=B002AACFD1A6DAFF2D67C0EA5788E9B086B6A2653D64F23DB27A12A13D07D4CD99D1DE62B6AEB93681EFEB3AA013F67&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713115134>. Acesso em: 05 fev. 2021.

LUCENA, Alex Leandro Andrade de; NAPOLEÃO, Daniella Carla; SILVA, Hélder Vinícius Carneiro da; SANTANA, Rayany Magali da Rocha; RIBEIRO, Beatriz Galdino; DUARTE, Marta Maria Menezes Bezerra. Degradation of the pharmaceuticals lamivudine and zidovudine using advanced oxidation processes. **Ciência e**

Natura, [s.l.], v. 42, n. 9, p. 1-31, 3 set. 2020. Universidade Federal de Santa Maria. DOI: <http://dx.doi.org/10.5902/2179460x40071>. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/cienciaenatura/article/view/e10/pdf>. Acesso em: 06 out. 2021.

MAHARDIKA, Tio; PUTRI, Nur Ajrina; PUTRI, Anita Eka; FAUZIA, Vivi; ROZA, Liszulfah; SUGIHARTONO, Iwan; HERBANI, Yuliati. Rapid and low temperature synthesis of Ag nanoparticles on the ZnO nanorods for photocatalytic activity improvement. **Results In Physics**, [s.l.], v. 13, p. 102209, jun. 2019. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102209>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2211379719300051?token=1C6EA8BE8B5472AC18D5CAB031895983B18C9A9232B0A1EF87420B46B7C2ECD5670DB21EA27CF65F69F&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713120003>. Acesso em: 28 dez. 2020.

MARINHO, Juliane Zacour. **Influência dos íons Ce⁴⁺, Sm³⁺ e Gd³⁺ nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas do óxido de zinco**. 2017. 136 f. Tese (Doutorado em Química) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/18956/1/InfluenciaIonsCeSmGd.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2021.

MARY, J. Arul; VIJAYA, J. Judith; BOUOUDINA, M.; KENNEDY, L. John. Simple microwave assisted solution combustion synthesis of cerium and nickel doped ZnO nanostructures: effects on structural, morphological, optical, and magnetic properties. **Superlattices And Microstructures**, [s.l.], v. 76, p. 174-185, dez. 2014. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2014.09.038>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S074960361400367X?token=F206AC71C8AD31C053F291E4340664D9805CF6D8417A61A144DB3309581759E98AA71AB781ED74A17C22B6629048BFCD&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713121419>. Acesso em: 08 dez. 2021.

MELO, Marcos de Oliveira; SILVA, Luciana Almeida. Photocatalytic production of hydrogen: an innovative use for biomass derivatives. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], p. 1399-1406, ago. 2011. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-50532011000800002>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/jbchs/a/jwdmrbDvxGwz3CjQB45dkWf/?format=pdf&lang=en>. Acesso em: 05 fev. 2021.

MESSIH, M.F. Abdel; AHMED, M.A.; SOLTAN, Ayman; ANIS, Samy Sobhy. Synthesis and characterization of novel Ag/ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue under UV and solar irradiation. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, [s.l.], v. 135, p. 109086, dez. 2019. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109086>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0022369719302100?token=F91B9B900E9DB20B09BDF3A1AB14C397F4ACA68FA367150AB8D4AE2E43B2950E7BC25DA47C10C7B020E16B04C0067D02&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713131158>. Acesso em: 02 set. 2020.

MILAO, T.M.; MENDONÇA, V.; ARAÚJO, V.D.; AVANSI, W.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; BERNARDI, M.I. Microwave Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Performance of ZnO and M: zno nanostructures (m = v, fe, co). **Science Of Advanced Materials**, [s.l.], v. 4, n. 1, p. 54-60, 1 jan. 2012. American Scientific Publishers. DOI: <http://dx.doi.org/10.1166/sam.2012.1251>. Disponível em: <https://www.ingentaconnect.com/content/asp/sam/2012/00000004/00000001/art00007;jsessionid=30pbpbj8uib1h.x-ic-live-03>. Acesso em: 02 set 2020.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. General properties of ZnO. In *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, 1st ed.; Morkoç, H., Özgür, U., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2009; pp. 1–76.

MOU, Hongyu; SONG, Caixia; ZHOU, Yanhong; ZHANG, Bo; WANG, Debao. Design and synthesis of porous Ag/ZnO nanosheets assemblies as super photocatalysts for enhanced visible-light degradation of 4-nitrophenol and hydrogen evolution. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 221, p. 565-573, fev. 2018. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.09.061>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0926337317309001?token=9C89E2E851EEB833777062CF26702513071AE157A726CC743E796C0E846F8E0EB299E627EF0942659F712B5CD13A5A24&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713132053>. Acesso em: 13 jul. 2021.

MOURÃO, Henrique A. J. L.; MENDONÇA, Vagner R. de; MALAGUTTI, Andréa R.; RIBEIRO, Caue. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009. FapUNIFESP (SciELO). DOI:

<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000800032>. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/qn/a/Vjg3Q78LzKWGtHn5RndKHS/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 06 out. 2020.

MURPHY, Catherine J.; COFFER, Jeffery L.. Quantum Dots: a primer. **Applied Spectroscopy**, [s.l.], v. 56, n. 1, p. 16-27, jan. 2002. SAGE Publications. DOI: <http://dx.doi.org/10.1366/0003702021954214>. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.1366/0003702021954214>. Acesso em: 04 out. 2021.

NAVARRO, Patricia; GABALDÓN, José Antonio; GÓMEZ-LÓPEZ, Vicente M.. Degradation of an azo dye by a fast and innovative pulsed light/H₂O₂ advanced oxidation process. **Dyes And Pigments**, [s.l.], v. 136, p. 887-892, jan. 2017. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.09.053>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0143720816307999?token=ACBA837250D1E0C9714943F66790E0CF36EA0EA9E42086C45CF7A97B74D2D4F68D623A0E1343D874B63E96F9FAFAE823&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713150107>. Acesso em: 06 out. 2020.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F.. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, [s.l.], v. 21, n. 1, p. 69-72, fev. 1998. FapUNIFESP (SciELO). DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40421998000100011>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/s76bvqpyZMZX38CWzWFF9DR/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 05 fev. 2021.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Ya. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.-J.; MORKOÇ, H.. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal Of Applied Physics**, [s.l.], v. 98, n. 4, p. 041301, 15 ago. 2005. AIP Publishing. DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1992666>. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/234922421_A_Comprehensive_Review_of_ZnO_Materials_and_Devices. Acesso em: 13 jul. 2021.

PADOVAN, Rodrigo Nogueira. **Desempenho do acoplamento de um reator de lodo ativado à fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV) no decoloramento de um efluente industrial**. 2010. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Instituto de Química Analítica de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-18062010-092600/publico/RodrigoNogueiraPadovanR.PDF>. Acesso em: 05 fev. 2021.

PANDEY, Padmini; KURCHANIA, Rajnish; HAQUE, Fozia Z.. Structural, diffused reflectance and photoluminescence study of cerium doped ZnO nanoparticles synthesized through simple sol-gel method. **Optik**, [s.l.], v. 126, n. 21, p. 3310-3315, nov. 2015. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.06.026>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0030402615004982?token=D091A81E974B15FE6C2B4166FAD9BF3B4802653CFF24EA5638F1B536B9564B923D99920111315D67E9CFB65D7BB495DB&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713154402>. Acesso em: 18 jan. 2021.

PILLAI, K. Chandrasekara; KWON, Tae Ouk; MOON, Il Shik. Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe²⁺, H₂O₂ and UV light: direct versus indirect ozonation reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 91, n. 1-2, p. 319-328, set. 2009. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.05.040>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0926337309002264?token=66786F6ABAED07419FF8D2657037739D906BD140459FA56028D4E8B0A68538DDDE26ADF8F25F13666DD28F6F9E21F0DD&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713154845>. Acesso em: 30 abr. 2021.

POPHALI, G.R.; KHAN, R.; DHODAPKAR, R.s.; NANDY, T.; DEVOTTA, S.. Anaerobic-aerobic treatment of purified terephthalic acid (PTA) effluent; a techno-economic alternative to two-stage aerobic process. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 85, n. 4, p. 1024-1033, dez. 2007. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.11.016>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0301479706003720?token=64AEF69A6A5D129CB26C890CA1D2552F9D263A1F4E3A2B66C31DAD76C672B20E3662CC8C5EB79729ACDE6F9CF29B802A&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713155321>. Acesso em: 05 fev. 2020.

PULIT-PROCIAK, Jolanta; BANACH, Marcin. Effect of process parameters on the physicochemical properties of nano- and micrometric zinc oxide. **Acta Chimica Slovenica**, [s.l.], p. 317-322, 15 jun. 2016. Slovenian Chemical Society. DOI: <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2016.2245>. Disponível em: <https://journals.matheo.si/index.php/ACSi/article/view/2245/947>. Acesso em: 19 maio 2021.

PROZONESP. Informações de radiação. CETESB, 2020. Disponível em:

<https://cetesb.sp.gov.br/prozonesp/materiais-de-apoio/informacoes-de-radiacao/>. Acesso em: 31 mar. 2022.

SAKOHARA, Shuji; ISHIDA, Masahiro; ANDERSON, Marc A.. Visible Luminescence and Surface Properties of Nanosized ZnO Colloids Prepared by Hydrolyzing Zinc Acetate. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 102, n. 50, p. 10169-10175, 13 nov. 1998. American Chemical Society (ACS). DOI: <http://doi.org/10.1021/jp982594m>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp982594m>. Acesso em: 20 abr. 2021.

SARKAR, Santanu; BHATTACHARJEE, Chiranjib; CURCIO, Stefano. Studies on adsorption, reaction mechanisms and kinetics for photocatalytic degradation of CHD, a pharmaceutical waste. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [s.l.], v. 121, p. 154-163, nov. 2015. Elsevier BV. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.04.036>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0147651315001931?token=A9842A64B2F9129F13AEA3049362AFB5E97FBC384263F7918850AD522B2D24B46052E5472D11A1167B9794C3DCD689B2&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713161811>. Acesso em: 28 fev. 2020.

SHAFAEI, Ashraf; NIKAZAR, Manouchehr; ARAMI, Mokhtar. Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalysts: comparative study. **Desalination**, [s.l.], v. 252, n. 1-3, p. 8-16, mar. 2010. Elsevier BV. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.008>. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0011916409012831?token=BA712D5F5959B3173B05928F9BDD40099022766505C7E71D200728AD6B37C7DF67993EEF818C2C18B2A6F87DDB0F8F72&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713162330>. Acesso em: 18 jun. 2021.

SHAPOREV, A. S.; IVANOV, V. K.; BARANCHIKOV, A. E.; TRET'YAKOV, Yu. D.. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of ZnO. **Inorganic Materials**, [s.l.], v. 43, n. 1, p. 35-39, jan. 2007. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s0020168507010098>.

SHINDE, S.s.; SHINDE, P.s.; BHOSALE, C.H.; RAJPURE, K.y.. Zinc oxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of organic species under solar radiation. **Journal Of Photochemistry And Photobiology B: Biology**, [s.l.], v. 104, n. 3, p. 425-433, set. 2011. Elsevier BV. DOI:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2011.04.010>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1134/S0020168507010098>. Acesso em: 05 fev. 2021.

SIN, Jin-Chung; LAM, Sze-Mun; LEE, Keat-Teong; MOHAMED, Abdul Rahman. Preparation of cerium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres with enhanced photocatalytic performance for phenol degradation under visible light. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 409, p. 1-10, dez. 2015. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2015.08.004>. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1381116915300522?token=4E2ECE0CFDCDDEE1C4A73A691A776C5E27C22EBE7B2FFF082802F70006A67F4D674FED3083BAE9121A9253403F9D1681&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713171451>. Acesso em: 06 out 2021.

SILVA, Isaque Alves Freitas da. **Degradação do Ácido Tereftálico Via Processos Fotoquímicos**. 2017. 73 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, CTG, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017. Disponível em:

<https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/34454/1/DISSERTA%20c3%87%20Isaque%20Alves%20Freitas%20da%20Silva.pdf>. Acesso em: 18 jan. 2020.

SOUZA, R. P. A.; MOTTA, F. V.; NASCIMENTO, J. H. O.; BOMIO, M. R. D.; BORGES, F. M. M.; CORREA, M. A.; LONGO, E.; LI, M. S.; BOHN, F.; PASKOCIMAS, C. A.. Effect of Ag clusters doping on the photoluminescence, photocatalysis and magnetic properties of ZnO nanorods prepared by facile microwave-assisted hydrothermal synthesis. **Journal Of Materials Science: Materials in Electronics**, [s.l.], v. 28, n. 15, p. 11059-11069, 13 abr. 2017. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10854-017-6890-x>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-017-6890-x>. Acesso em: 04 out. 2021

SUN, Fazhe; QIAO, Xueliang; TAN, Fatang; WANG, Wei; QIU, Xiaolin. One-step microwave synthesis of Ag/ZnO nanocomposites with enhanced photocatalytic performance. **Journal Of Materials Science**, [s.l.], v. 47, n. 20, p. 7262-7268, 29 jun. 2012. Springer Science and Business Media LLC. DOI:

<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-012-6676-8>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-012-6676-8>. Acesso em: 13 jul. 2021.

THIRUVENKATACHARI, Ramesh; KWON, Tae Ouk; JUN, Jung Chul; BALAJI, Subramanian; MATHESWARAN, Manickam; MOON, Il Shik. Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA). **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 142, n. 1-2, p. 308-314, abr. 2007. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.08.023>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0304389406009411?token=55A12DBB4A2C35BE3288CA7C9B62910E69C3991A0C8E9EA7D756F8D22044B970743ADA8C1D31C4F3B233A8ECE37D3426&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713173140>. Acesso em: 28 dez. 2020.

TOMÁS, Rogério A. F.; BORDADO, João C. M.; GOMES, João F. P.. P-Xylene Oxidation to Terephthalic Acid: a literature review oriented toward process optimization and development. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 113, n. 10, p. 7421-7469, 14 jun. 2013. American Chemical Society (ACS). DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cr300298j>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr300298j>. Acesso em: 18 jan. 2022.

UMAR, Ahmad; CHAUHAN, M.s.; CHAUHAN, S.; KUMAR, R.; KUMAR, G.; AL-SAYARI, S.A.; HWANG, S.W.; AL-HAJRY, A.. Large-scale synthesis of ZnO balls made of fluffy thin nanosheets by simple solution process: structural, optical and photocatalytic properties. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 363, n. 2, p. 521-528, nov. 2011. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.058>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0021979711009234?token=194CF3E8E909A66DEE0C73B2C34BD37CCCE9CE2557F47EBABE62C134883D6F5FC489459C98F722D8E1FBCC5E214CD3E1&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713175445>. Acesso em: 06 mar. 2021.

VAIANO, Vincenzo; SARNO, Giuseppe; SACCO, Olga; SANNINO, Diana. Degradation of terephthalic acid in a photocatalytic system able to work also at high pressure. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 312, p. 10-19, mar. 2017. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.115>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1385894716316771?token=FD56B69B7E6167A6D8F1C1CEDA2B87B3B75056A5BA859DDBCAEC8F2C9E0152143F09E73C174840F04D04A84243DD3EED&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713180319>. Acesso em: 06 mar. 2021.

VIGNESH, K.; RAJARAJAN, M.; SUGANTHI, A.. Visible light assisted photocatalytic performance of Ni and Th co-doped ZnO nanoparticles for the degradation of methylene blue dye. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 20, n. 5, p. 3826-3833, set. 2014. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.086>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1226086X13007181?token=C300808A16F682902AAE6F97E47B14F24FFF1F47470E00068FC42AE922C2FF1CBC12DF176BD532472EAF987317E23880&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713180809>. Acesso em: 13 jul. 2021.

WOJNAROWICZ, Jacek; CHUDoba, Tadeusz; LOJKOWSKI, Witold. A Review of Microwave Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials: reactants, process parameters and morphologies. **Nanomaterials**, [s.l.], v. 10, n. 6, p. 1086, 31 maio 2020. MDPI AG. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/nano10061086>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/6/1086>. Acesso em: 13 ago. 2020.

WANG, Libo; HU, Qianku; LI, Zhengyang; GUO, Jinyu; LI, Yanwei. Microwave-assisted synthesis and photocatalytic performance of Ag-doped hierarchical ZnO architectures. **Materials Letters**, [s.l.], v. 79, p. 277-280, jul. 2012. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.04.062>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0167577X12005526?token=326068863C83BCA4045B56C1D9303A77446707AE23F3CDA8B3A2889504620BFE3B2CF6B0514B7EB2848E23275E9A37D6&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713181621>. Acesso em: 30 abr. 2021.

WANG, Ronghua; XIN, John Haozhong; YANG, Yang; LIU, Hongfang; XU, Liming; HU, Junhui. The characteristics and photocatalytic activities of silver doped ZnO nanocrystallites. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 227, n. 1-4, p. 312-317, abr. 2004. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.12.012>. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0169433203013515?token=156E8B74B0988B8CDAF40F060DDF0C0F6C1C7F44BDDE77AEA48F4AF71BE752BB3EBC95B688C6B015CB3C77BB586FB57F&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713182534>. Acesso em: 26 nov. 2021.

WEN, Yue-Zhong; TONG, Shao-Ping; ZHENG, Ke-Feng; WANG, Liao-Liao; LV, Jin-Ze; LIN, Jun. Removal of terephthalic acid in alkalized wastewater by ferric chloride. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 138, n. 1, p. 169-172, 2 nov. 2006. Elsevier BV. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.070>. Disponível em:

<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0304389406005395?token=C48761257A26964464AD70002184DB08EFF4B160472128E9DDD4E2C4DAACA7EDA1380583AA19373EE67EEA22DDAA1902&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713183100>. Acesso em: 13 jul. 2021.

WU, S.-C.; CHENG, Z.-M.; WANG, S.-D.; SHAN, X.-L.. Recovery of Terephthalic Acid from Alkali Reduction Wastewater by Cooling Crystallization. **Chemical Engineering & Technology**, [s.l.], v. 34, n. 10, p. 1614-1618, 2011. Wiley. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201100096>. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ceat.201100096>. Acesso em: 30 abr. 2021.

YENER, H. Banu; HELVACđ, Şerife Ş.. Visible light photocatalytic activity of rutile TiO₂ fiber clusters in the degradation of terephthalic acid. **Applied Physics A**, [s.l.], v. 120, n. 3, p. 967-976, 3 jun. 2015. Springer Science and Business Media LLC. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-015-9263-4> Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-015-9263-4>. Acesso em: 18 jan. 2021.

ZHANG, Yunyan; MU, Jin. One-pot synthesis, photoluminescence, and photocatalysis of Ag/ZnO composites. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 309, n. 2, p. 478-484, maio 2007. Elsevier BV. DOI:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.011>. Disponível em:
<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0021979707000355?token=C7656A301998A6B570DA41E8F0EBB48572FB1EE2CCBFBAF57F5563D0602FDA2039ADABEA07635073230C7459AC2911FA&originRegion=us-east-1&originCreation=20220713184153>. Acesso em: 06 out. 2020.