SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DO DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DE SEMICONDUTORES NANOESTRUTURADOS À BASE DE ZnO CODOPADO COM Ca^{2+} E Fe^{3+}

Agnes Louize dos Santos (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Vitória Gasques Feltrin ((PIBIC/CNPq/FA/UEM), Daniela Martins Fernandes de Oliveira (Orientador). E-mail: dmfoliveira2@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

Área e Subárea do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra / Química

Palavras-chave: fotocatálise heterogênea; óxidos codopados; remediação ambiental.

RESUMO

O desenvolvimento de métodos eficientes e sustentáveis para o tratamento de efluentes contendo poluentes recalcitrantes, como os corantes sintéticos, é um notório desafio científico e tecnológico. Nesse cenário, a fotocatálise heterogênea baseada em semicondutores surge como uma estratégia promissora para a mineralização desses contaminantes. À vista disso, no presente estudo nanoestruturas de ZnO puro e codopado com 1,0 mol% de Ca^{2+} e teores variados de Fe^{3+} (1,0; 1,5 e 2,0 mol%) foram sintetizadas via método sol-gel modificado, caracterizadas por DRX, FTIR, FT-Raman, PAS, FL e MEV, e testadas na degradação do corante Azul de Metileno (AM). Os resultados identificaram a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO em todos os materiais e evidenciaram alterações nas propriedades óptico-estruturais decorrentes da codopagem, incluindo redução no diâmetro de cristalito (de 22 a 12 nm) e no bandgap (de 3,08 a 2,97 eV), e aumento na densidade de defeitos estruturais. Os ensaios fotocatalíticos revelaram que o ZnO não dopado exibiu o melhor desempenho para a degradação do AM, degradando 94% do corante após 240 minutos de irradiação UV-visível, enquanto os semicondutores codopados ZnO-Ca 1,0%/Fe 1,0%, ZnO-Ca 1,0%/Fe 1,5% e ZnO-Ca 1,0%/Fe 2,0% degradaram 35%, 11% e 13%, respectivamente. O ZnO também exibiu o maior potencial de reutilização, mantendo uma eficiência superior a 80% após três ciclos fotocatalíticos consecutivos. Constatou-se que a codopagem do ZnO com Ca^{2+} e Fe^{3+} nas composições investigadas não aprimorou seu desempenho fotocatalítico, sendo necessários estudos complementares para otimizar a proporção dos dopantes e obter sinergia entre defeitos estruturais e eficiência fotocatalítica.

INTRODUÇÃO

A crescente geração de efluentes industriais, especialmente pelo setor têxtil, representa um grave problema ambiental devido à presença de corantes e outros

compostos químicos recalcitrantes, cujo descarte inadequado pode comprometer a qualidade dos corpos hídricos (Masun *et al.*, 2025). Entre os contaminantes utilizados como modelo em estudos de degradação, destaca-se o corante Azul de Metileno (AM), cuja remoção pode ser realizada por processos oxidativos avançados (POAs). Nesse contexto, a fotocatálise heterogênea destaca-se como alternativa sustentável e economicamente viável para a mineralização de poluentes orgânicos em meio aquoso, utilizando semicondutores ativados por radiação na região do ultravioleta e/ou visível. Dentre inúmeros semicondutoes, o óxido de zinco (ZnO) se destaca como fotocatalisador por sua elevada estabilidade química e fotoquímica, baixo custo e alta mobilidade eletrônica, que reduz a taxa de recombinação elétron-lacuna (e^-/h^+) e melhora sua eficiência fotocatalítica. Apesar dessas inúmeras vantagens, o amplo *bandgap* do ZnO (~3,37 eV) limita sua ativação à radiação ultravioleta e restringe sua aplicação sob luz solar. Uma das estratégias para modular as propriedades eletrônicas do ZnO e aprimorar seu desempenho fotocatalítico na região visível é a dopagem, e mais recentemente, a codopagem, que consiste na incorporação simultânea de íons metálicos (ou espécies não metálicas) em sua rede cristalina (Navidpour *et al.*, 2026). Diante disso, este estudo teve como objetivo sintetizar ZnO codopado com Ca^{2+} e Fe^{3+}, mantendo o teor de Ca^{2+} em 1,0 mol% e variando o teor de Fe^{3+} em 1,0; 1,5 e 2,0 mol%, bem como, avaliar em caráter inédito sua eficiência fotocatalítica na degradação do corante Azul de Metileno.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os semicondutores foram sintetizados pelo método sol-gel modificado, a partir da mistura de uma solução aquosa de gelatina (10% m/v) com uma solução saturada dos precursores metálicos ($ZnO(NO_3)_2.6H_2O$; $Ca(NO_3)_2.4H_2O$**;** e $Fe(NO_3)_3.9H_2O$), nas proporções adequadas. A mistura foi mantida sob agitação por 2 h e aquecida até a combustão inicial da matéria orgânica. O pó precursor obtido foi calcinado a 500 °C por 4 horas, originando os semicondutores puros e dopados (ZnO; ZnO-Ca 1,0%/Fe 1,0%; ZnO-Ca 1,0%/Fe 1,5%; ZnO-Ca 1,0%/Fe 2,0%). Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia FT-Raman, espectroscopia de absorção fotoacústica (PAS) na região do UV-Vis, espectroscopia de fotoluminescência (FL), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}). Nos ensaios fotocatalíticos, a otimização da massa de fotocatalisador foi avaliada utilizando 100, 150 e 200 mg dos semicondutores em 200 mL de solução de AM a 4,5 mg L^{-1}. As suspensões foram mantidas no escuro por 1 h, e submetidas à irradiação de uma lâmpada de Hg de 125 W por 2 h. A otimização do pH foi realizada utilizando a massa ótima de fotocatalisador e ajustando o pH inicial do meio em 4,0, 7,0, e 9,0. A investigação do desempenho fotocatalítico dos semicondutores para a degradação do corante AM sob condições otimizadas foi monitorada por espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-visível no comprimento de onda de máxima absorção do corante AM (λ = 665

nm). O potencial de recuperação e reuso dos fotocatalisadores também foi investigado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de DRX confirmaram a formação da fase hexagonal wurtzita em todos os materiais, indicando a efetiva inserção dos íons dopantes na rede do ZnO. Nos materiais codopados, observou-se discreto alargamento nos picos de difração, associados à introdução de defeitos estruturais. Isso refletiu em uma redução no diâmetro de cristalito, de 22 nm para o ZnO a 12 nm para o ZnO-Ca 1,0%/Fe 2,0%. Os espectros de FTIR indicaram alterações nas bandas de hidroxila (O-H) e Zn–O nos materiais codopados, sugerindo modificações locais associadas à incorporação dos dopantes. Os espectros de FT-Raman evidenciaram os modos característicos da estrutura wurtzita e alterações associadas ao nível de desordem estrutural em decorrência da codopagem. A análise por PAS revelou redução no *bandgap* dos semicondutores, de 3,08 eV (ZnO) para 2,97 eV (ZnO-Ca 1,0%/Fe 2,0%). Os materiais codopados exibiram emissões de FL menos intensas que o ZnO, além de emissões associadas à defeitos estruturais, indicando modificações nos níveis eletrônicos e nos processos de recombinação de cargas. As imagens de MEV mostraram morfologia irregular e particulada com diferentes níveis de compactação. Os valores de pH_{pcz} foram 8,1; 8,6; 8,7 e 8,8 para ZnO, ZnO-Ca 1,0%/Fe 1,0%, ZnO-Ca 1,0%/Fe 1,5% e ZnO-Ca 1,0%/Fe 2,0%, respectivamente. Os ensaios fotocatalíticos nas condições otimizadas (100 mg de fotocatalisador e pH 9,0) demonstraram que o ZnO puro foi o fotocatalisador mais eficiente para a degradação do AM, degradando 94% do corante após 240 minutos de irradiação UV-vis, enquanto ZnO-Ca 1,0%/Fe 1,0%, ZnO-Ca 1,0%/Fe 1,5% e ZnO-Ca 1,0%/Fe 2,0% degradaram somente 35%, 11% e 13%, respectivamente **(Figura 1(a))**. Os ensaios de reciclabilidade **(Figura 1 (b))** demonstraram que o ZnO exibiu maior potencial de reuso, mantendo 84% de degradação do AM no terceiro ciclo de fotodegradação, enquanto o ZnO-Ca 1,0%/Fe 1,0% exibiu perda significativa de eficiência entre o segundo (28%) e o terceiro ciclo (2%). Os resultados demonstraram que o desempenho fotocatalítico não depende exclusivamente do *bandgap*, mas também das características estruturais e eletrônicas dos semicondutores (Baillard *et al.*, 2025).

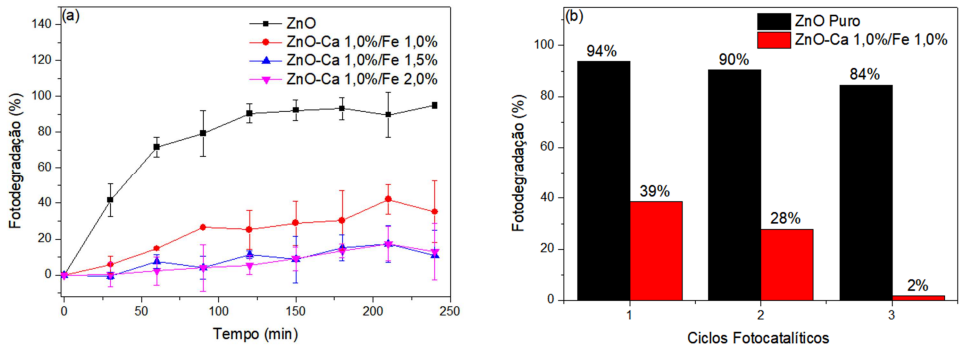


Figura 1 –**(a)** Porcentagem de fotodegradação do corante AM em função do tempo de irradiação UV-vis utilizando os fotocatalisadores nas condições experimentais otimizadas (100 mg de fotocatalisador e pH 9,0). **(b)** Avaliação do potencial de reciclabilidade dos fotocatalisadores ZnO e ZnO-Ca 1,0%/Fe 1,0% ao longo de três ciclos consecutivos de fotodegradação do corante AM.

CONCLUSÕES

Nanoestruturas de ZnO puro e codopado com Ca^{2+} e Fe^{3+} foram sintetizadas com sucesso pelo método sol-gel modificado, resultando em materiais com fase cristalina wurtzita típica do ZnO e modificações estruturais, ópticas e eletrônicas induzidas pela codopagem. Contudo, embora a incorporação dos dopantes tenha reduzido o *bandgap* e modificado os estados de defeitos nos semicondutores, essas alterações não resultaram no aumento da atividade fotocatalítica sob as condições avaliadas. O ZnO puro apresentou o melhor desempenho, degradando 94% do corante AM após 240 minutos de irradiação, enquanto os materiais ZnO-Ca 1,0%/Fe 1,0%, ZnO-Ca 1,0%/Fe 1,5% e ZnO-Ca 1,0%/Fe 2,0% degradaram apenas 35%, 11% e 13%, respectivamente. Além disso, o ZnO apresentou elevado potencial de reciclabilidade ao longo dos três ciclos de reutilização, mantendo eficiência superior a 80%. Constatou-se que a codopagem nas proporções estudadas não favoreceu o desempenho fotocatalítico do ZnO, sendo necessários estudos complementares para otimizar a proporção dos dopantes e as condições experimentais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação Araucária, COMCAP/UEM, DQI/UEM e ao Grupo de Polímeros Biomassa e Nanomateriais (GPBN).

REFERÊNCIAS

BAILLARD, A. *et al*. Elucidating the role of dopants in the photocatalysis of ZnO nanowires for enhanced water remediation: a comprehensive analysis using Al, Ga, Cl, Cu, Sb, Al-Ga, and Al-Cl. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** v. 13, n. 2, art. 115865, 2025. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343725005603?via%3Dihub. Acesso em: 26 ago. 2026.

MASUM, M. M. H. *et al.* Assessment of textile industry effluents and their impact on local water bodies in an urban setting of Bangladesh. **Discover Environment**, v. 3, n. 1, art. 59, 2025. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s44274-025-00245-3?utm_source=researchgate.net&utm_medium=article. Acesso em: 26 ago. 2026.

NAVIDPOUR, A. H. *et al*. Zinc oxide photocatalysis for pollutant degradation: a review of elemental doping, morphology, and microstructure, integrated with machine

learning-based performance modelling. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 9, n. 2, art. 34, 2026. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s42114-026-01674-1. Acesso em: 26 ago. 2026.