

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Síntese pelo método Sol-Gel de catalisadores
nanoestruturados de ZnO dopados com cobre para emprego
de degradação fotocatalítica de ciprofloxacino.**

Vinícius Alexandre de Carvalho

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Síntese pelo método Sol-Gel de catalisadores
nanoestruturados de ZnO dopados com cobre para emprego
de degradação fotocatalítica de ciprofloxacino.**

Vinícius Alexandre de Carvalho

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Mauricio Ferreira da Rosa

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Alexandre de Carvalho, Vinícius

Síntese pelo método Sol-Gel de catalisadores nanoestruturados de ZnO dopados com cobre para emprego de degradação fotocatalítica de ciprofloxacino. / Vinícius Alexandre de Carvalho; orientador(a), Mauricio Ferreira da Rosa, 2018.

43 f.

Dissertação (mestrado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

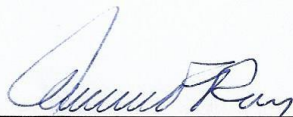
1. Fotodegradação. 2. Óxido de Zinco. 3. Sol-Gel. 4. Dopagem. I. Ferreira da Rosa, Mauricio . II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

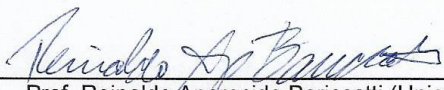
Vinicius Alexandre de Carvalho

“Síntese pelo método Sol-Gel de catalisadores nanoestruturados de ZnO dopados com cobre para emprego de degradação fotocatalítica de ciprofloxacino”.

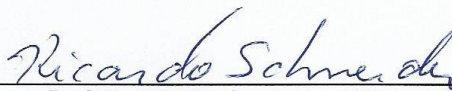
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora composta pelos membros:



Prof. Dr. Mauricio Ferreira da Rosa (Presidente-Orientador)



Prof. Reinaldo Aparecido Bariccatti (Unioeste)



Prof. Dr. Ricardo Schneider (UTFPR)

Aprovada em: 30 de julho de 2018.
Local de defesa: Miniauditório do Gerpel – Unioeste/Campus de Toledo.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	II
LISTA DE FIGURAS	III
SUMÁRIO	IV
ABSTRACT	V
1. INTRODUÇÃO	6
2. OBJETIVOS	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Processos Oxidativos Avançados	6
3.2 Fotocatálise Heterogênea	8
3.2.1 Óxidos metálicos e o princípio da fotocatálise	10
3.2.2 Óxido de Zinco como fotocatalisador	12
3.2.3 Amplificação da eficiência fotocatalítica do ZnO: Dopagem	13
3.2.4 Óxido de Zinco dopado com íon cobre	14
3.2.5 Óxido de zinco na fotodegradação de fármacos	15
3.3 Sol-gel	16
3.3.1 Sol-gel com álcool polivinílico	17
3.3.2 Aplicação do sol-gel na síntese de fotocatalisadores	18
3.4 Fotodegradação de Ciprofloxacino	19
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	21
4.1 Síntese dos fotocatalisadores pelo processo sol-gel	21
4.1.1 Reagentes para síntese dos fotocatalisadores	21
4.1.2 Síntese dos fotocatalisadores	21
4.1 Ensaio de fotodegradação do ciprofloxacino	23
4.1.1 Materiais	23
4.1.2 Fotodegradação do ciprofloxacino	23
4.1 Caracterização dos fotocatalisadores	24
4.1.1 Difractometria de Raio – X (DRX)	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 Avaliação da síntese dos fotocatalisadores frente a degradação de ciprofloxacino	26
5.1 Caracterização dos Fotocatalisadores	30
6. CONCLUSÕES	38
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 3:1: Potencial de Oxidação de algumas espécies oxidantes	7
Tabela 3:2: Lista dos Processos Oxidativos Avançados	8
Tabela 3:3: Lista de poluentes orgânicos que são capazes de sofrer mineralização através da fotocatalise	9
Tabela 3:4: Publicações relacionadas com a obtenção de dióxidos de titânio modificados	12
Tabela 4:1: Planejamento fatorial para a síntese dos fotocatalisadores – Planejamento Inicial	22
Tabela 4:2: Planejamento fatorial para a síntese dos fotocatalisadores – Planejamento Final.....	23
Tabela 5:1: Resumo dos experimentos realizados e seus respectivos valores de porcentagem de redução de absorvância de ciprofloxacino.....	27
Tabela 5:2: Resumo dos experimentos realizados e seus respectivos valores de porcentagem de redução de absorvância de ciprofloxacino.....	28
Tabela 5:2: Resultados do tamanho de cristalito para o óxido de zinco comercial e os catalisadores sintetizados	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 3:1: Esquema de excitação do semicondutor.	10
Figura 3:2: Esquema de representação das estruturas cristalinas do ZnO.....	13
Figura 3:3: Mecanismo de fotocatalise. hv_1 : ZnO puro, hv_2 ZnO dopado com metal, hv_3 : ZnO dopado com não metal.	14
Figura 3:4: Fluxograma descritivo do processo sol-gel.....	17
Figura 3:5: Distribuição das Espécies de Ciprofloxacino ao longo da variação do pH.	20
Figura 4:1: Fluxograma representando as etapas da síntese do fotocatalisador	22
Figura 5:1: Espectro de absorbância do ciprofloxacino. [] = 5 mg.L ⁻¹ em água pH 7.....	26
Figura 5:2: Gráfico de Pareto do Planejamento Experimental	27
Figura 5:2: Gráfico de Pareto com os efeitos dos fatores dopagem e calcinação sobre a capacidade de fotodegradação do catalisadores sintetizados.	29
Figura 5:3: Difratoograma do óxido de zinco comercial	30
Figura 5:4: Difratoograma do catalisador (1)	31
Figura 5:5: Difratoograma do catalisador (3)	31
Figura 5:6: Difratoograma do catalisador (5)	32
Figura 5:7: Difratoogramas dos catalisadores sintetizados e do óxido de zinco comercial	Erro!
Indicador não definido.	

**SÍNTESE PELO MÉTODO SOL-GEL DE CATALISADORES NANOESTRUTURADOS
DE ZnO DOPADOS COM COBRE PARA EMPREGO EM DEGRADAÇÃO
FOTOCATALÍTICA DE CIPROFLOXACINO**

Vinícius Alexandre de Carvalho

RESUMO

O processo de fotocatalise heterogênea é uma das opções de tratamento para poluentes, a qual têm apresentado ótimos resultados. Neste trabalho foram sintetizados óxido de zinco e óxidos de zinco dopados com cobre em diversas proporções e com diferentes temperaturas de calcinação utilizando o método sol-gel e aplicá-los como catalisadores na degradação do antibiótico cloridrato de ciprofloxacino (CIP) em solução aquosa, empregando-se também luz UV. As amostras sintetizadas foram analisadas por DRX e comparadas com uma amostra de óxido de zinco comercial. O tamanho médio dos cristalitos obtidos foi de aproximadamente 13-18 nm, estimado pela equação de Scherrer, sendo inferiores ao óxido de zinco comercial que apresentou um tamanho médio de 35 nm. Foi possível observar que o método sol-gel foi capaz de diminuir o tamanho médio do cristalito de óxido de zinco. Os óxidos de zinco sintetizados foram capazes de diminuir a concentração de ciprofloxacino em torno de 24 a 31%, superior aos valores encontrados para o óxido comercial que foi de 18%, entretanto foi notado que com o aumento da dopagem de cobre ocorreu a diminuição da atividade fotocatalítica. Os resultados obtidos por MEV demonstram que o método sol-gel não foi efetivo na diminuição das partículas, entretanto, foi capaz formar óxidos com área superficial de $19.083 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ superior ao valor de $12.202 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ encontrado para o óxido de zinco comercial. Análises de TGA e FTIR demonstram que ainda pode haver quantidade de PVA nos óxidos sintetizados. Os fotocatalisadores avaliados seguem uma reação de primeira ordem, no qual para o melhor fotocatalisador foi verificado um percentual de redução da absorbância (*%RedAbs*) em 272 nm de 66,49% em 120 min, enquanto que para o óxido de zinco comercial, este *%RedAbs* foi de 33,44% no mesmo intervalo de tempo.

Palavras-chave: Fotodegradação, óxido de zinco, dopagem, cobre, método sol-gel.

SYNTHESIS BY SOL-GEL METHOD OF NANOESTRUTURED CATALYSTS OF ZnO DOPPED WITH COPPER APPLIED IN THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF CIPROFLOXACIN HYDROCHLORIDE.

Vinícius Alexandre de Carvalho

ABSTRACT

The heterogeneous photocatalysis process is one of the treatment options for pollutants, which has presented excellent results. In this work, zinc oxide and Cu doped zinc oxide were synthesized by sol-gel method and applied as a catalyst in the degradation of the antibiotic ciprofloxacin hydrochloride (CIP) in aqueous medium, also using UV. The synthesized and commercial zinc oxide were analyzed by XRD. The mean crystallite size of synthesized zinc oxide was 13-18 nm, estimated by the Scherrer's equation, lower than the commercial zinc oxide that presented an average size of 35 nm. It was possible to observe that the sol-gel method was able to decrease the average size of the zinc oxide crystallite. The synthesized zinc oxides were able to decrease the concentration of ciprofloxacin around 24 to 31%, higher than the values found for the commercial oxide that was of 18%. However, it was noticed that with the increase of copper doping, the photocatalytic activity decreased. The results obtained by SEM showed that the sol-gel method was not effective in the reduction of the particles, however, it was able to form oxides with a surface area of 19,083 m².g⁻¹ higher than the value of 12,202 m².g⁻¹ found for commercial zinc oxide. TGA and FTIR demonstrate that there may still be amount of PVA in the synthesized oxides. The analyzed photocatalysts follow a first order reaction, for the more efficient photocatalyst a percentage of absorbance reduction (%RedAbs) at 272 nm of 66.49% was reported in 120 min, while commercial zinc oxide, this %RedAbs was 33.44% the same time interval.

Key Words: Photodegradation, zinc oxide, doping, copper, sol-gel method

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, muitas pesquisas tem focado no desenvolvimento de técnicas alternativas para a mineralização dos compostos orgânicos que chegam nas estações de tratamento provenientes de efluentes industriais, agrícolas e domésticos.

O uso dos processos oxidativos avançados vem ganhando destaque pela sua eficiência em transformar poluentes em substâncias menos tóxicas. Dentre os sistemas possíveis, destaca-se o sistema heterogêneo capaz de reaproveitar o catalisador utilizado.

O principal fotocatalisador utilizado é o dióxido de titânio (TiO_2), entretanto têm-se buscado alternativas na síntese de óxidos metálicos tão eficientes quanto o dióxido de titânio. O óxido de zinco (ZnO) surge como alternativa, devido à ampla aplicação tecnológica como sensores químicos e biológicos e fotocatalisador. Estudos recentes têm mostrado que o ZnO pode servir como uma rede “hospedeira” para íons de metais de transição permitindo a criação de novos materiais magnéticos semicondutores.

Dentre os metais de transição, o cobre é importante pois apresenta propriedades físicas e químicas semelhantes ao zinco, o que facilita a entrada na estrutura cristalina do ZnO e conseqüentemente, a capacidade de alterar as suas propriedades óticas.

Diante dos fatos expostos, faz-se necessário um estudo de como a dopagem do óxido de zinco pode influenciar a sua atividade fotocatalítica de poluentes orgânicos, tais como fármacos, que poderão ser utilizados no tratamento de efluentes industriais.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram sintetizar, caracterizar e verificar a eficiência de óxidos de zinco nanoestruturados, com e sem dopagem com cobre, como fotocatalisadores na degradação do ciprofloxacino.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 *Processos Oxidativos Avançados*

Um dos problemas que afetam as pessoas em todo o mundo é o acesso inadequado a água limpa e saneamento. A escassez de água nas próximas décadas será algo cada vez mais comum, mesmo em regiões que possuem um vasto volume deste líquido. Isso tem demandando uma pesquisa acentuada em métodos de

purificação de água visando a desinfecção e descontaminação sem causar danos ambientais ou que ameace a saúde do ser humano. (1)

Dentre as razões para comprovar esta escassez, está o despejo inapropriado de efluentes industriais e águas residuais no meio ambiente. A destruição desses poluentes tóxicos necessita o uso de tecnologias, que vão desde as convencionais, de separação de fase como processo de adsorção e técnicas de remoção, a métodos que degradam por completo os contaminantes, como a oxidação e redução química. (2)

Nas últimas décadas, uma técnica tem se destacado no tratamento de águas residuais: os processos oxidativos avançados, também conhecidos como AOP, do termo em inglês *Advanced oxidation processes*, que apesar de contemplarem diversos sistemas de reação possuem a mesma característica de produzir radicais OH \cdot (hidroxila). (2)

Conforme demonstrado na Tabela 3:1, o radical hidroxila possui um alto potencial de oxidação.

Tabela 3:1: Potencial de Oxidação de algumas espécies oxidantes

Espécie	Potencial de Oxidação (V)
Flúor (F ₂)	3,03
Radical Hidroxila (OH \cdot)	2,80
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganato de Potássio (KMnO ₄)	1,67
Ácido Hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36

Fonte: (3)

Devido a isso, quando os métodos de AOP são aplicados no tratamento de águas residuais, os radicais produzidos conseguem reagir com os poluentes resultando em substâncias menos tóxicas. Uma vez que os radicais hidroxila possuem um tempo de vida muito curto eles são sempre produzidos *in situ*, através de diferentes métodos incluindo a combinação de irradiação (como ultravioleta ou ultrassom), agentes oxidantes (como ozônio e peróxidos) e catalisadores. (4).

Os POA são classificados em duas classes: os processos homogêneos e heterogêneos. Entre estes, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e semicondutores como TiO₂

(fotocatálise heterogênea). (5). A Tabela 3:2 apresenta os sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

Tabela 3:2: Lista dos Processos Oxidativos Avançados

Sistema Homogêneo		Sistema Heterôgeno	
Com Radiação	Sem Radiação	Com Radiação	Sem Radiação
O ₃ /ultravioleta(UV)	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /O ₂ /UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH·	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	
Feixe de elétrons	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)		
Ultrassom (US)			
H ₂ O ₂ /US			
UV/US			

Fonte: (4).

Dentre as vantagens do uso dos POA, estão que eles podem ser aplicados na degradação de compostos formados em etapas de pré-tratamento como aromáticos, halogenados, que são formados durante o processo de desinfecção. Ademais, os POA são capazes de modificar consideravelmente o substrato, induzindo a sua completa mineralização e ainda, podem fazer uso da energia solar como fonte primária de energia, o que confere um significativo valor ambiental, tornando os POA's um exemplo de tecnologia sustentável. [6 - 8]

Nesse sentido, o sistema heterogêneo por utilizar um catalisador insolúvel em água e, conseqüentemente, mais fácil de separar, possui vantagem em relação a sistema homogêneos que, por exemplo, utilizam catalisadores solúveis, como sais metálicos, que demandam técnicas caras para separação e são um potencial problema ambiental. (5)

3.2 Fotocatálise Heterogênea

Um dos métodos mais promissores na destruição de uma grande variedade de compostos orgânicos, muito utilizado no decorrer das últimas décadas, é a fotocatalise heterogênea. Esse processo, que faz uso de um fotocatalisador, visa catalisar reações químicas oxidando compostos orgânicos transformando-os em moléculas menos poluentes (6).

De forma geral, independentemente da natureza do meio reacional que a fotocatalise heterogênea ocorra, podendo ele ser gasoso ou liquido, o processo pode ser dividido em etapas independentes, conforme é descrito por (7):

- 1) Transferência das espécies da fase do fluido para a superfície do semicondutor;
- 2) Adsorção das espécies à superfície do semicondutor;
- 3) Reação na fase adsorvida sob irradiação;
- 4) Dessorção dos produtos;
- 5) Remoção dos produtos da região de interface.

A fotocatalise heterogêna tem demonstrado ser uma tecnologia de baixo custo e sustentável no tratamento de uma gama de poluentes na água, incluindo compostos orgânicos de diferentes classes. A Tabela 3:3 exemplifica algumas dessas classes de compostos.

Tabela 3:3: Lista de poluentes orgânicos que são capazes de sofrer mineralização através da fotocatalise

Classe do composto	Exemplos
Alcanos	Isobutano, pentano, heptano, ciclohexano, parafinas.
Haloalcanos	Mono-, di-, tri- e tetraclorometano, tribromometano, 1,1,1-trifloroetano.
Alcoois de cadeia alifática	Metanol, etanol, propanol.
Ácidos carboxílicos alifáticos	Ácido fórmico, ácido etanoico, ácido propanoico, ácido oxálico, ácido butírico, ácido málico.
Alcenos	Propileno, ciclohexenos
Haloalcenos	1,2- dicloroetileno, 1,1,2-tricloroetileno
Aromáticos	Benzeno, naftaleno
Haloaromáticos	Clorobenzeno, 1,2-diclorobenzeno
Nitrohaloaromáticos	Dinitroclorobenzeno
Compostos fenólicos	Fenol, hidroquinona, catecol, metilcatecol, nitrofenóis
Halofenóis	2-, 3-, 4-clorofenol, pentaclorofenol, 4-fluorfenol
Amidas	Benzamida
Ácidos carboxílicos aromáticos	Ácido benzoico, ácido 4-aminobenzóico,

	ácido ftálico, ácido salicílico, ácido clorohidroxibenzoico
Surfactantes (Tensoativos)	Dodecilsulfato de sódio, polietilenoflicol, dodecilbenzenossulfonato de sódio, fosfato de tetrabutilamônio
Herbicidas	Atrazina, prometron, bentazon, monuron
Pesticidas	DDT, parathion, lindane,
Corantes	Azul de metileno, rodamina B, alaranjado de metila

Fonte: (7)

3.2.1 Óxidos metálicos e o princípio da fotocatalise

O princípio da fotocatalise heterogênea, cujo mecanismo é proposto na Figura 3:1, envolve a ativação de um semicondutor (CdS, TiO₂, ZnO, WO₃ etc) por luz solar ou artificial. Cada semicondutor possui uma *band gap* característica, que é a região entre a bandas de valência (BV) e banda de condução (BC). Toda vez que ocorre a absorção de energia superior à energia de bandgap, ocorre o deslocamento de um elétron da banda de valência para a banda de condução, concomitantemente gera-se uma lacuna, denominada de h⁺ na banda de valência. (8)

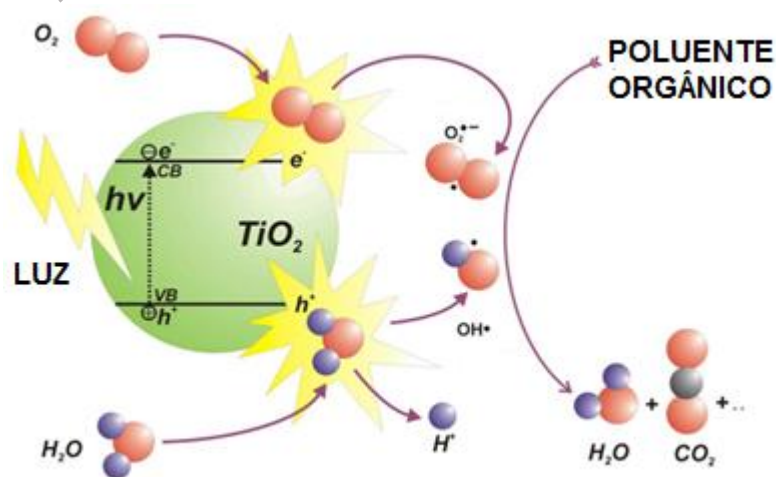
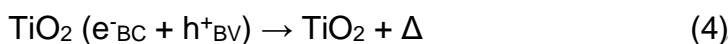
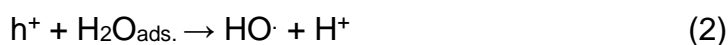
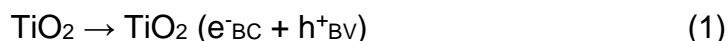


Figura 3:1: Esquema de excitação do semicondutor.

Adaptado de (9)

A lacuna formada (h⁺) possui potencial capaz de gerar os radicais HO[•] a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (eq 1-3), os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do

semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna o qual resulta na liberação de calor (eq.4):



Os radicais $\text{HO}\cdot$ formados são capazes de reagir com os contaminantes na superfície do semicondutor. Uma importante reação, que ocorre com o deslocamento eletrônico da banda de valência para a banda de condução, é a redução do oxigênio adsorvido em radicais oxigênio, conforme demonstrado (eq 5-6), resultando em um acúmulo de radicais que também participarão na degradação dos poluentes. (5).

Para que um material seja considerado um bom fotocatalisador é necessário que este tenha certas características específicas, tais como, seja estável, com morfologia adequada, com uma grande área superficial e reutilizável. Óxidos metálicos são substâncias que possuem essas propriedades e dentre os mais utilizados estão os óxidos de cério, cromo, estanho, titânio, vanádio e zinco. A fotocatalise heterogênea empregando esses óxidos metálicos provou a eficiência na degradação de uma ampla gama de poluentes distintos em compostos biodegradáveis e eventualmente degradando-os a moléculas inofensivas como dióxido de carbono e água. (10)

Dentre os óxidos metálicos mais utilizados, está o TiO_2 . Uma das primeiras pesquisas realizadas sobre o óxidos como fotocatalisador foi na década de 1980, na tentativa de degradar tricloroetileno em água através de fotocatalise heterogênea utilizando o TiO_2 . (11)

No âmbito dos semicondutores, o TiO_2 é o mais amplamente estudado devido principalmente à sua não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH. Dessa forma, existem muitas pesquisas nas últimas décadas direcionadas para a modificação do dióxido de titânio como forma de aumentar a eficiência do processo de fotocatalização. Algumas delas são listadas na Tabela 3:4. (12)

Tabela 3:4: Publicações relacionadas com a obtenção de dióxidos de titânio modificados

Metal	Referência
Lítio (Li)	(13); (14)
Alumínio (Al)	(15)
Silício (Si)	(16);
Vanádio (V)	(17)
Cromo (Cr)	(18); (19); (20)
Ferro (Fe)	(21)
Tungstênio (W)	(22)
Cobre (Cu)	(23)
Paládio (Pd)	(23)
Platina (Pt)	

De acordo com Daneshvar e colaboradores (2004), o óxido de zinco (ZnO) surge como uma alternativa adequada ao TiO_2 , uma vez que apresenta um mecanismo de fotodegradação semelhante. (24)

Por absorver em uma maior fração do espectro ultravioleta, o ZnO possui uma grande vantagem em relação ao TiO_2 . (25). Além disso, o óxido de zinco já foi relatado, algumas vezes, como sendo mais eficiente que o TiO_2 na fotodegradação de uma série de compostos orgânicos como pesticidas, etc. (23;29 – 31).

3.2.2 Óxido de Zinco como fotocatalisador

O ZnO pode existir nas formas cristalinas wurtzita, pedra-sal e zinco-blenda (Figura 3:2), entretanto, à temperatura ambiente, a wurtzita é a mais estável termodinamicamente. Estados eletrônicos da forma wurtzita foram calculados com aproximação teóricas e depois determinados experimentalmente. O *bandgap* obtido desses cálculos foi reportado como 3,37 eV, o TiO_2 , por outro lado, possui *bandgap* de 3,2 eV. (32 - 33).

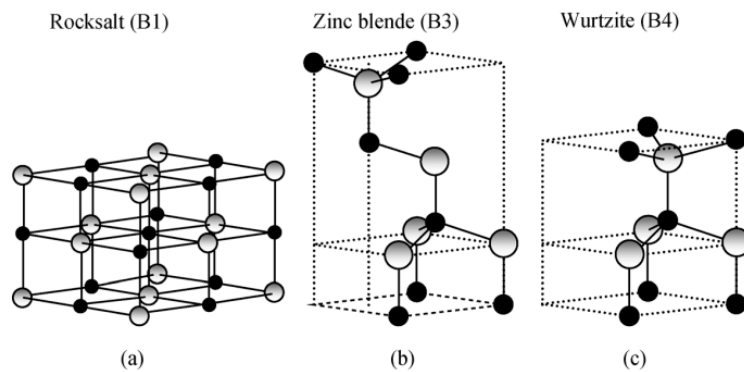


Figura 3:2: Esquema de representação das estruturas cristalinas do ZnO.
Fonte: (26)

Em razão ao alto valor de *bandgap*, o ZnO necessita da luz ultravioleta (UV) como fonte para iniciar a fotocatalização. Isso se torna o maior limitante do uso do ZnO como fotocatalisador, pois o espectro solar possui apenas uma pequena fração de luz UV, em torno de 4%. (34 – 35).

3.2.3 Amplificação da eficiência fotocatalítica do ZnO: Dopagem

A otimização do ZnO na luz UV, sendo capaz de absorver maior quantidade de luz solar, demanda uma diminuição do *bandgap*. Esse estreitamento pode ser realizado através da dopagem do ZnO, o qual pode impactar no intervalo entre as bandas de valência e condução de três maneiras: elevando o nível de energia da banda de valência, diminuindo o nível de energia da banda de condução ou introduzindo uma nova banda de valência no *bandgap*. (23)

A dopagem pode ser realizada com metais de transição (Cu, Co, Ni, V, Fe) ou com não metais (C, B, N, S) ou até mesmo com outros semicondutores (CdS) e pode ser explicada como o aparecimento de outros níveis de energia, diminuindo o *bandgap*, devido a dispersão das partículas do dopante na matriz do ZnO, conforme é mostrado na Figura 3:3. (27)

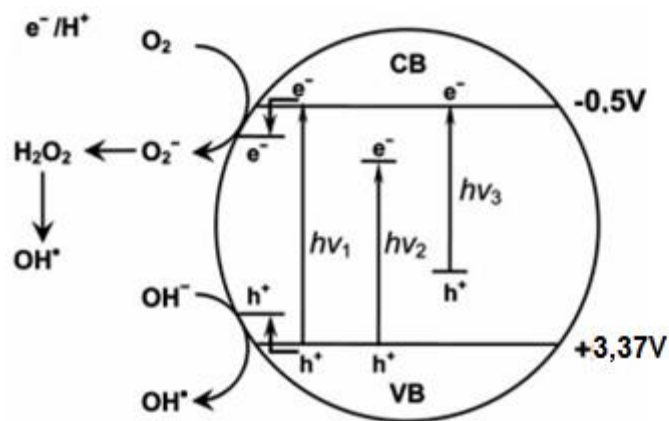


Figura 3:3: Mecanismo de fotocatalise. $h\nu_1$: ZnO puro, $h\nu_2$ ZnO dopado com metal, $h\nu_3$: ZnO dopado com não metal.
Adaptado de (27)

3.2.4 Óxido de Zinco dopado com íon cobre

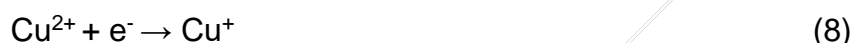
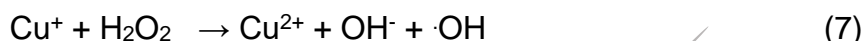
Dentre os metais de transição mais utilizados na dopagem do ZnO está a prata, entretanto, devido ao seu elevado custo, o cobre é uma alternativa econômica, que ainda apresenta a vantagem de conseguir penetrar nos sítios do ZnO, visto que o íon Cu^{2+} possui tamanho similar ao tamanho do átomo de zinco. Uma vez presente na estrutura cristalina do ZnO, o íon Cu^{2+} é capaz de modificar os espectros de absorção e emissão do óxido para a região da luz visível. (28)

É possível encontrar diversos trabalhos relatando a síntese de óxidos de zinco dopados com cobre para emprego em degradação fotocatalítica. Fu e colaboradores (2011), foram os pioneiros a trabalhar com nanopartículas de óxido de zinco dopadas com cobre sintetizadas pelo método sol-gel. O fotocatalisador foi preparado com acetato de zinco, etanol anidro, dietanolamina e sulfato de cobre e sua atividade fotocatalítica foi avaliada frente ao corante alaranjado de metila sob luz UV. Os resultados de DRX mostraram que a dopagem com cobre inibiu o crescimento dos cristais de ZnO. A condição ótima de dopagem foi de 0,5 % (m/v), que apresentou taxa de fotodegradação de 88% durante 4h, superior aos 65% encontrados para puro. A cinética de degradação fotocatalítica do alaranjado de metila seguiu uma reação de primeira ordem. (29)

Jongnavakit e colaboradores (2012) sintetizaram filmes de ZnO utilizando vidro como substrato através do método de revestimento por imersão em sol-gel. O estudo mostrou que a espessura do filme reduzia com o aumento da concentração de cobre. A atividade fotocatalítica do filme foi investigada pela degradação de azul de metileno sob

tubos de luz negra fluorescente, que foi mais eficiente com os filmes preparados com uma concentração de 0,5 % (m/v) de íons cobre. (30)

Na caracterização do óxido formado foi possível verificar que os estados de oxidação do íon cobre no ZnO dopado eram Cu^+ e Cu^{2+} . Eles determinaram que Cu^+ aumenta a formação de radicais hidroxila que pode melhorar a degradação fotocatalítica conforme o seguinte mecanismo:



Mittal e colaboradores realizaram a síntese de óxidos de zinco puros e dopados com cobre utilizando tioglicerol pelo método de co-precipitação. A atividade fotocatalítica dos óxidos formados foi realizado com o corante violeta de metila. O fotocatalisador dopado com uma concentração de 3,0%(m/v) de cobre foi o que apresentou maior poder fotocatalítico, degradando 78,7% do corante após 3,5h. (28)

3.2.5 Óxido de zinco na fotodegradação de fármacos

Dentre os compostos encontrados em águas residuais, temos a presença de fármacos proveniente das indústrias e do descarte inadequado, que é visto como uma questão ambiental emergente pois tem impacto na vida humana e na vida aquática. Devido a isso, existem pesquisas recentes que abordam especificamente a degradação de fármacos utilizando nanopartículas de ZnO como catalisador.

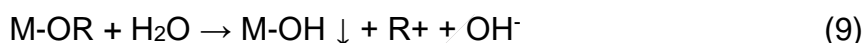
Bruyan e colaboradores estudaram a síntese de ZnO pelo método de precipitação utilizando a técnica de aquecimento hidrotermal. A atividade fotocatalítica do óxido obtido foi investigada frente ao metronidazol sob irradiação ultrassônica, onde foi considerada simples e eficiente pois conseguiu eliminar todo o metronidazol em cerca de 27 minutos de exposição, e ainda, com a vantagem de facilmente ser capaz de recuperar e reciclar o catalisador. (31)

Pourmoslemi e colaboradores sintetizaram nanopartículas de ZnO utilizando o método de combustão de gel assistida por micro-ondas e avaliaram a fotodegradação de doxiciclina utilizando luz UV-C e luz solar. O estudo obteve sucesso na aplicação do óxido em ambas fontes de luz. A doxiciclina foi quase totalmente degradada e teve 68% de mineralização após 5h sob luz UV-C, por outro lado, a completa degradação da doxiciclina sob luz solar precisou de 24h e obteve uma porcentagem de mineralização de 66%. (32).

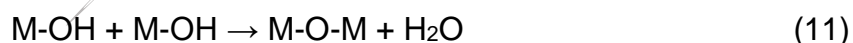
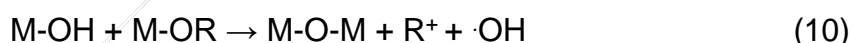
3.3 Sol-gel

O processo sol-gel contempla diversos métodos de síntese, onde todos se caracterizam por uma reação em meio homogêneo (sol) que desestabilize o meio de forma controlada, formando nanopartículas (gel). Mesmo sendo uma definição ampla, o processo sol-gel é mais associado ao processo hidrolítico, onde ocorre a reação de um precursor anidro em meio aquoso.

A hidrólise ocorre conforme descrito na reação 9, uma reação que envolve a ligação do íon hidroxila ao metal proveniente do precursor orgânico/haleto. (33)



Onde M representa Si, Ti, Zn e outros metais e R é um ligante orgânico. Um metal parcialmente hidrolisado pode reagir com outras moléculas parcialmente hidrolisadas numa reação de policondensação:



As reações 10 e 11 descrevem a formação de um polímero inorgânico, ou uma rede tridimensional formada por oxianions metálicos. O processo sol-gel permite boa homogeneidade e em geral leva à obtenção de fases metaestáveis, incluindo amorfas que são as mais comuns. Quando a fase amorfa ocorre, é necessário uma etapa de cristalização dos óxidos formados, termicamente por calcinação ou por tratamento hidrotermal. (33)

Dentre os fatores que afetam o processos sol-gel estão: o tipo de precursor metálico, pH da solução, relação água/precursor, temperatura, natureza do solvente e estabilizantes. Variando-se estes parâmetros, as partículas podem ser sintetizadas com tamanho controlado, morfologia e estado de aglomeração. Na Figura 3:4 apresenta um fluxograma descritivo da rota de síntese sol-gel com as principais etapas do processo. (33)

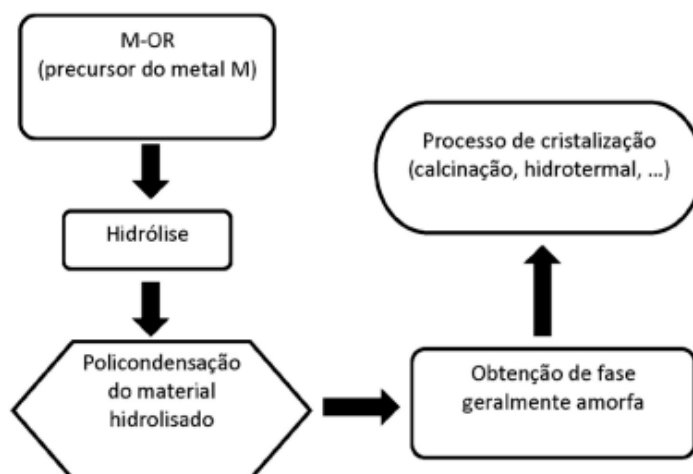


Figura 3:4: Fluxograma descritivo do processo sol-gel

Fonte: (33)

O método sol-gel vem sendo utilizado na síntese de óxidos metálicos para diferentes propósitos. Dentre as aplicações, destacam-se o uso em catálise e sensores e fotocatalisadores dopados empregados na degradação de compostos orgânicos. (43 – 47).

Um estudo realizado por Zalezka, que compara as diversas técnicas de dopagem, tais como pulverização iônica, plasma, implantação de íons, vapor químico, deposição (CVD) e sol-gel concluiu que o processo sol-gel é um dos métodos versáteis para a preparação de materiais em escala nano. Esta técnica não requer instrumentos complicados e fornece meios simples e fáceis para a preparação nanopartículas. (27)

Além disso, o processo sol-gel oferece vantagens para a etapa de dopagem, por utilizar temperaturas baixas permite o uso de substâncias voláteis e evita a formação de fases indesejáveis e é possível ter resultados satisfatórios utilizando os dopantes a nível de traço, sendo mais fácil a incorporação na estrutura do óxido. (34)

3.3.1 Sol-gel com álcool polivinílico

Uma rota simples, de baixo custo e versátil para a preparação de óxidos dopados utilizando sol-gel a baixa temperatura é o processo que envolve a desidratadação térmica seguida da pirólise de uma solução contendo nitratos metálicos e acetato de poli(vinila) (PVA), resultando nos óxidos de interesse. O PVA auxilia na distribuição homogênea dos íons metálicos na estrutura polimérica e inibindo sua segregação ou precipitação. (35)

Além disso, estudos feitos por Meshkani e Rezaei mostraram que a adição de PVA contribuiu para o aumento da área superficial do óxido obtido, além de prevenir a aglomeração das nanopartículas. (36)

Em 2015, Ciciliati e seus colaboradores apresentaram um estudo de dopagem de nanopartículas de ZnO com Fe^{3+} utilizando o método sol-gel com PVA. A avaliação estrutural foi feita por difração de Raio-X, mostrando que a dopagem manteve a estrutura wurtzita, entretanto, observou-se uma segregação de fase nas amostras quando a concentração de Fe^{3+} foi superior a 2 mol%. O espectro de UV-vis de reflectância difusa mostrou que o ZnO dopado com Fe possuía uma diminuição do *bandgap* e um aumento área superficial quando comparado ao ZnO puro. (37)

3.3.2 Aplicação do sol-gel na síntese de fotocatalisadores

No estudo realizado por Ba-Abbad e colaboradores, nanopartículas de ZnO foram modificados com a incorporação de íons cobalto (Co^{2+}) para degradação do corante vermelho congo, onde foi observado que todas as partículas se mostraram esféricas e não alterando a estrutura wurtzita, típico do ZnO puro. Na síntese foi utilizado nitrato de cobalto, acetato de zinco, ácido oxálico e etanol. Além disso, o *bandgap* foi alterado para regiões de maior comprimento de onda, havendo portanto, um decréscimo no valor. A maior eficiência na degradação do corante foi de 96% utilizando concentração de íons Co^{2+} 0,50 %(m/v) por 60 min utilizando irradiação solar. (38)

Recentemente, Cassilas e colaboradores sintetizaram compósitos de Al_2O_3 - Nd_2O_3 -ZnO pelo método sol-gel e sua atividade foi estudada na fotodegradação do fenol. Foi alterado a concentração de ZnO entre 0,8 a 2,0 %(m/v) e o compósito com 1,2 %(m/v) foi o que apresentou melhor eficácia na fotodegradação do fenol em meio aquoso, convertendo cerca de 90% do fenol e mineralizando 75% do carbono orgânico total dissolvido após 3h sob luz UV. (39)

Mahdavi e Talesh, realizaram a síntese de ZnO dopado com Al^{3+} utilizando o método sol-gel, onde o efeito da concentração do íon foi investigado nas propriedades fotocatalíticas, estruturais e morfológicas. A performance fotocatalítica foi avaliada na degradação de alaranjado de metila sob radiação UV. Os experimentos que mostraram os melhores resultados foram alcançados com uma concentração de 5% de Al^{3+} , onde se verificou uma diminuição do *bandgap* com o aumento da porcentagem de Al^{3+} e uma degradação do corante de 65% após 180 minutos. (40)

3.4 Fotodegradação de Ciprofloxacino

Como demonstrado, existem muitos estudos nos últimos anos com o objetivo de degradar compostos orgânicos tóxicos em águas residuárias através do uso de fotocatalisadores, como, por exemplo, o ZnO.

Dentre esses compostos orgânicos, os produtos farmacêuticos são considerados um problema ambiental emergente devido a sua capacidade de se manter estáveis no ecossistema aquáticos mesmo em baixas concentrações. Além disso, os sistemas de tratamento convencionais não são capazes de degradar os resíduos dos fármacos, que podem ser encontrados em águas superficiais e até mesmo em sedimentos. (41).

Uma importante classe de antibióticos, utilizada tanto para fins veterinários quanto em humanos, é a classe das fluoroquinolonas. Sua importância se deve ao seu amplo espectro de atuação e sua eficiência no combate de bactérias gram-positivas e gram negativas. Isso faz das fluoroquinolonas um antibiótico de primeira escolha no tratamento de infecções bacterianas. (42)

O ciprofloxacino, Figura 3:5 , é um insumo farmacêutico ativo da classe das fluoroquinolonas e a sua liberação no meio ambiente representa uma grande preocupação para a saúde pública, devido a capacidade que essa classe de moléculas tem em desenvolver organismos resistentes. (43)

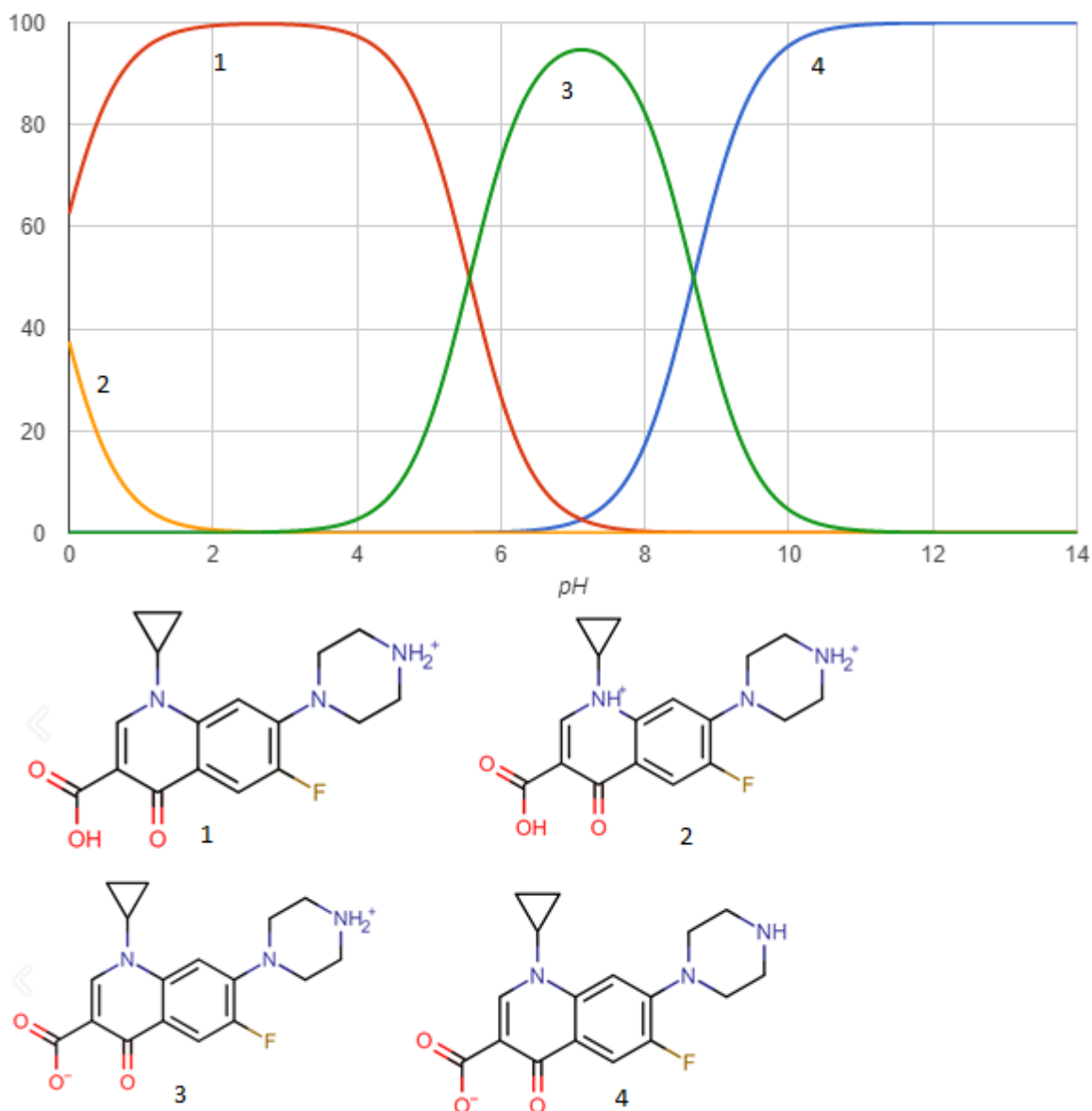


Figura 3:5: Distribuição das Espécies de Ciprofloxacino ao longo da variação do pH.
 Fonte: chemicalize.com.

É possível encontrar estudos focados na fotodegradação de ciprofloxacino em águas residuárias. Gad-Allah e colaboradores e Bobu e colaboradores, conseguiram bons resultados através do uso de processos oxidativos avançados, utilizando fotocatalise heterogênea com dióxido de titânio e foto-fenton, respectivamente. [58 - 59].

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 *Síntese dos fotocatalisadores pelo processo sol-gel*

4.1.1 Reagentes para síntese dos fotocatalisadores

Os reagentes utilizados para a síntese do ZnO nanoparticulado foram o acetato de poli (vinila), adquirido junto a Neon, o nitrato de zinco PA ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da Dinâmica e o nitrato de cobre PA ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) da Synth.

4.1.2 Síntese dos fotocatalisadores

Os fotocatalisadores foram preparados pelo método sol-gel a partir de uma solução aquosa de PVA (10% m/v) e outra solução contendo nitrato de zinco e acetato de cobre, preparadas de forma independentes.

O preparo do fotocatalisador foi baseado no método sol-gel apresentado por Ciciliati e colaboradores (37), onde a mistura inicial contendo PVA 10% m/v foi mantida sob agitação por 1h sem aquecimento, após isso foram adicionadas as soluções de nitrato de zinco com a presença ou não de nitrato de cobre, de acordo com a porcentagem de dopagem desejada, e mantido sob agitação por mais 1h sem aquecimento.

A solução final foi colocada diretamente na chapa de aquecimento previamente aquecida e mantido sob agitação mecânica até a formação do gel. O gel formado foi submetido ao processo de calcinação de acordo com a temperatura para cada experimento por um período de 3h,

Os experimentos foram conduzidos por um planejamento fatorial 2^2 com ponto central e realizados de forma aleatória e o esquema do preparo é descrito na Figura 4.1.

Durante o processo da avaliação da fotodegradação do ciprofloxacino em função do processo de dopagem do catalisador foram conduzidos dois experimentos distintos que estão dispostos nas Tabelas 4.1 e 4.2.

No experimento descrito na Tabela 4.1 foi utilizado uma solução de nitrato de zinco numa concentração de 10 g L^{-1} , enquanto que na Tabela 4.2 foi utilizado uma solução de nitrato de zinco saturada.

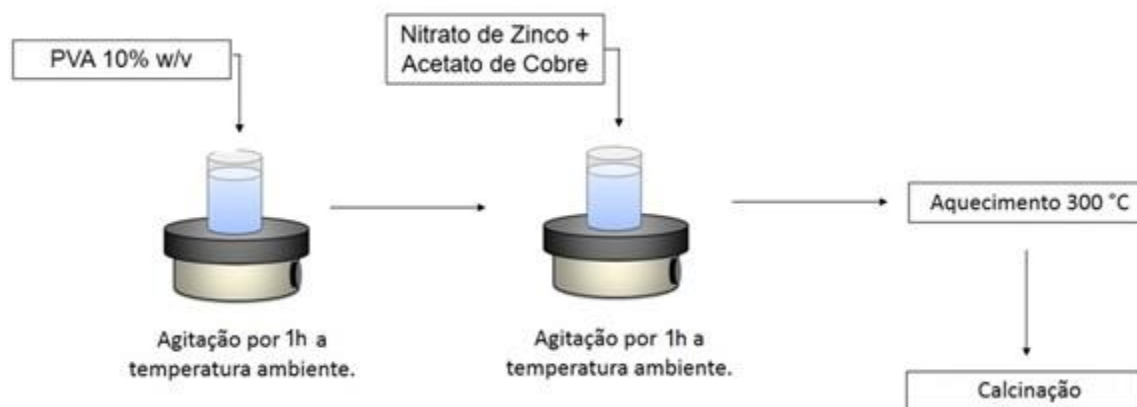


Figura 4:1: Fluxograma representando as etapas da síntese do fotocatalisador
 Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4:1: Planejamento fatorial para a síntese dos fotocatalisadores – Planejamento Inicial

Váriavel	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Concentração Cu (mol%)	0	0,5	1,0
Temperatura de Calcinação, T (° C)	300	350	400
Experimento	Váriaveis		
	C		T
1	-		-
2	+		+
3	-		+
4	+		-
5	0		0
6	0		0
7	0		0

Tabela 4:2: Planejamento fatorial para a síntese dos fotocatalisadores – Planejamento Final

Váriavel	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Concentração Cu (mol%)	0	0,5	1,0
Temperatura de Calcinação, T (° C)	400	500	600

Experimento	Váriaveis	
	C	T
1	-	-
2	+	+
3	-	+
4	+	-
5	0	0
6	0	0
7	0	0

4.1 Ensaio de fotodegradação do ciprofloxacino

4.1.1 Materiais

O fármaco cloridrato de ciprofloxacino foi obtido da Aarti Drugs Limited, cujo teor é de 100%.

4.1.2 Fotodegradação do ciprofloxacino

A eficiência fotocatalítica dos óxidos sintetizados foi realizada frente a capacidade de degradar ciprofloxacino em soluções aquosas.

O experimento foi baseado no trabalho de El-Kemary e colaboradores (74) onde o estudo foi realizado com 200 mL de solução aquosa de ciprofloxacino na concentração de 5 mg.L⁻¹ em pH 7 e adicionando uma quantidade de 4 mg de fotocatalisador atingindo a concentração de 20 mg.L⁻¹.

A mistura foi mantida ao abrigo da luz sob agitação constante, durante 30 minutos, até atingir o equilíbrio de adsorção. Uma alíquota de 3,0 mL foi coletada e filtrada com PVDF 0,2 µm antes da irradiação. Neste tempo zero, foi realizado a leitura de absorbância em 272 nm.

Em seguida, a amostra foi submetida à irradiação UV, em fotorreator, equipado com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W de potência, instalada a uma distância de 11 cm da amostra e um agitador magnético para auxiliar na homogeneização da solução teste. A lâmpada utilizada emite luz em todo o espectro ultravioleta-visível. Após 60 minutos de irradiação retirou-se nova alíquota de 3,0 mL, filtrou-se e novamente realizou-se a leitura da absorbância em 272 nm.

O experimento foi realizado com todos os catalisadores sintetizados, para o óxido de zinco comercial e mais o experimento controle, sem a presença de catalisadores. A

quantificação da porcentagem de degradação do cirpofloxacino se deu pela diferença de absorção entre o tempo inicial e final. Para a leitura de absorbância utilizou-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800.

Para a avaliação estatística dos dados obtidos por utilizado o software *Statistica trial version*.

4.2 Caracterização dos fotocatalisadores

As características dos fotocatalisadores sintetizados foram avaliadas através de difração de raios-X (DRX), por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi avaliado a área superficial (BET), além da análise térmica gravimétrica (TGA) e da espectroscopia por infravermelho (FT-IR)

4.2.1 Difratometria de Raio – X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Análises Diferenciais da empresa farmacêutica Prati-Donaduzzi. O difratômetro utilizado foi um RigakuMiniFlex 300/600, equipado com filamento de cobre (Cu), de 40 kV de potencial e 15 mA de corrente, com ângulo de varredura de 2.0000 - 50.0000 deg e incremento de 2.5000 deg/min.

O diâmetro médio do cristalito (d) foi determinado pela equação de Scherrer (46). O pico escolhido para o cálculo foi o referente ao plano (101) (mais intenso do ZnO).

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram colocadas num porta-amostra (stub) sobre uma fita de carbono dupla face (ou diretamente sobre o stub), sendo posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (*sputtering*).

As análises foram realizadas em equipamento da marca TESCAN, modelo VEGA3. As micrografias foram obtidas em diversos aumentos em módulo SE (*secondary electron*) com detector de elétrons secundários (ou BSE - detector de elétrons retroespalhados).

4.2.3 Área Superficial (BET)

A amostra foi previamente seca em estufa por 24 horas a 110°C. As amostras foram submetidas a um pré tratamento a 150°C por 3h sob vácuo para retirar toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. Em seguida, foram

caracterizadas através de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ utilizando o equipamento Nova 2000e da Quantachrome.

4.2.4 TGA

As análises foram realizadas em parceria com o Laboratório de Análises Diferenciais de empresa Farmacêutica Prati-Donaduzzi, com o auxílio de um calorímetro TGG da marca Mettler Toledo, Star system, com taxas de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min⁻¹ na faixa de temperatura 30 a 400 °C sob fluxo de 50 mL.min⁻¹ de N₂.

4.2.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

As amostras dos óxidos obtidos foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), em um Espectrofotômetro Perkin-Elmer Frontier utilizando a técnica de ATR realizando a leitura na região de 4000 a 650 cm⁻¹.

4.3 Cinética de fotodegradação

A partir dos dados dos ensaios de fotodegradação e da caracterização, o fotocatalisador que apresentou o melhor desempenho fotocatalítico teve sua cinética de fotodegradação avaliada juntamente com a do ZnO comercial.

A cinética foi verificada por meio da determinação espectrofotométrica da absorbância do ciprofloxacino no comprimento de onda de 272 nm em função do tempo durante o experimento de fotodegradação, até que a absorbância se tornasse constante.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação da síntese dos fotocatalisadores frente a degradação de ciprofloxacino

Os experimentos seguiram conforme planejamento experimental proposto. Para avaliar a eficiência do processo de fotodegradação foi avaliado a porcentagem de redução da absorbância do ciprofloxacino em 272 nm (% Red. Abs). O espectro de absorbância do ciprofloxacino é disposto na Figura 5.1.

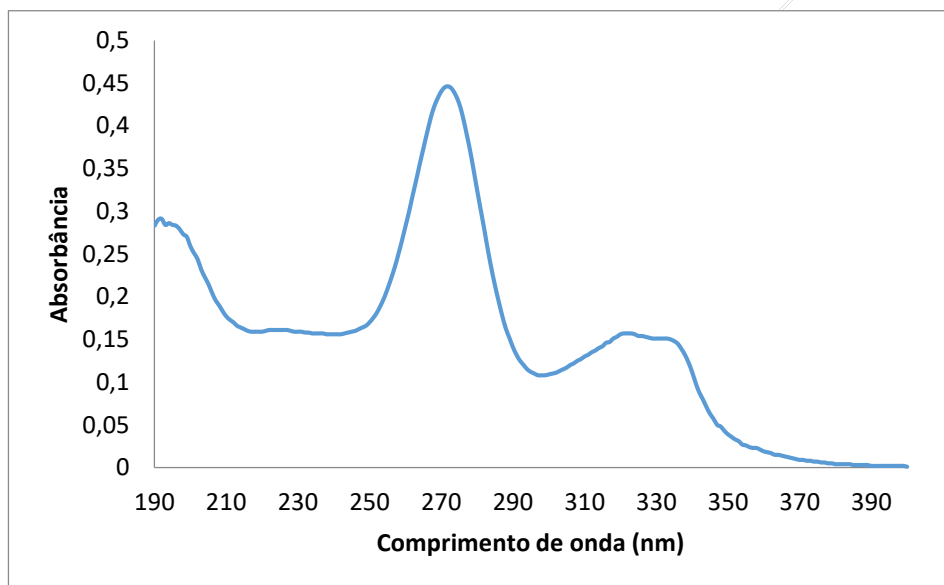


Figura 5.1: Espectro de absorbância do ciprofloxacino. [CIP] = 5 mg.L⁻¹ em água pH 7.

Inicialmente foi avaliado a estabilidade do fármaco frente a irradiação UV, em pH 7,0, sem a presença de catalisador, denominada de amostra controle. O resultado encontrado foi 2% da redução de absorbância, valor este que pode ser atribuído ao erro da medição do equipamento.

Desta forma, pode-se considerar o ciprofloxacino estável nestas condições, indicando que qualquer variação maior do que a encontrado na amostra controle é devido a presença do fotocatalisador no meio reacional.

Após isso, todos os catalisadores sintetizados no planejamento descrito na Tabela 4.1 foram utilizados no estudo de fotodegradação e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 5.1.

Tabela 5:1: Resumo dos experimentos realizados e seus respectivos valores de porcentagem de redução de absorvância de ciprofloxacino

Experimento	Váriaveis		Resultados
	Concentração Cu, C (mol%)	Temperatura de Calcinação, T (° C)	% RedAbs.
1	0 (-1)	300 (-1)	8
2	1,0 (+1)	400 (+1)	22
3	0 (-1)	400 (+1)	23
4	1,0 (+1)	300 (-1)	12
5	0,5 (0)	350 (0)	13
6	0,5 (0)	350 (0)	16
7	0,5 (0)	350 (0)	13

Ao avaliarmos os experimentos 2 e 3, percebe-se que não houve diferença significativa na adição do cobre ao catalisador, o mesmo é visto nos experimentos 1 e 4.

Avaliando o planejamento fatorial, é possível obter o gráfico de pareto demonstrado na Figura 5.2. O teste p utilizado para construção dos gráficos de Pareto, expressa a probabilidade de um dado fator apresentar efeito significativo em um resultado experimental a um determinado nível de confiança. Ao nível de confiança selecionado (95%), a obtenção de $p \leq 0,05$ implica que os efeitos dos fatores estudados apresentam influência significativa nos resultados.

Sendo assim, é possível verificar que apenas a varivável temperatura foi significativa no aumento da fotoatividade do catalisador.

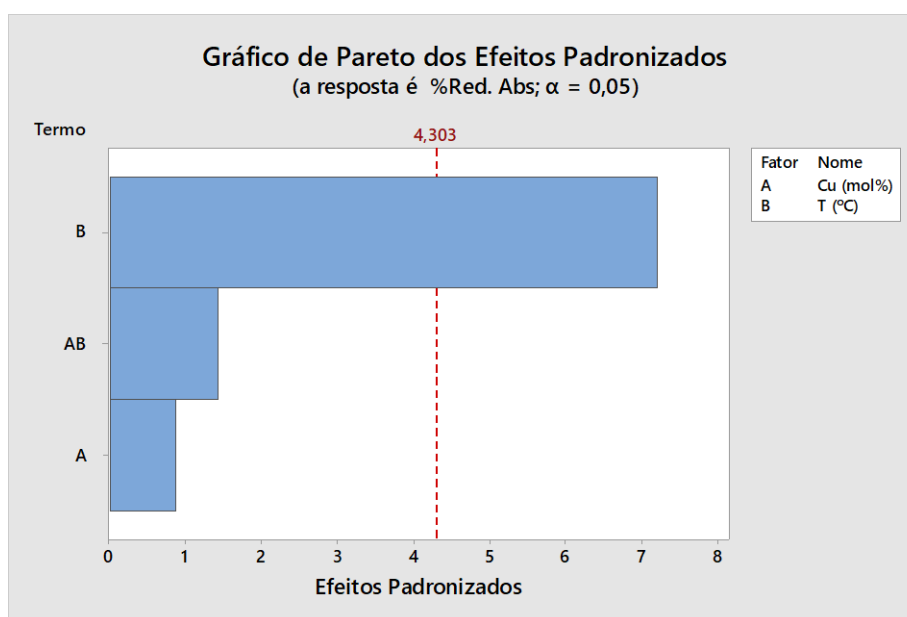


Figura 5:2: Gráfico de Pareto do Planejamento Experimental

Diante disso foi proposto um experimento com uma maior quantidade de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) para favorecer uma maior formação de ZnO. Concomitantemente foi alterado a temperatura de calcinação para valores superiores. O novo experimento foi descrito na Tabela 4.2, onde visava a total degradação do PVA, favorecendo a formação de ZnO.

A capacidade de fotodegradação do ciprofloxacino nos novos óxidos de zinco sintetizados foi comparada com a do óxido de zinco comercial. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 5.2.

Tabela 5:2: Resumo dos experimentos realizados e seus respectivos valores de porcentagem de redução de absorvância de ciprofloxacino

Experimento	Váriaveis		Resultados
	Concentração Cu, C (mol%)	Temperatura de Calcinação, T (° C)	% RedAbs.
0	Sem presença de catalisador		2
-	Óxido de Zinco Comercial		18
1	0 (-1)	400 (-1)	31
2	1,0 (+1)	600 (+1)	27
3	0 (-1)	600 (+1)	31
4	1,0 (+1)	400 (-1)	22
5	0,5 (0)	500 (0)	25
6	0,5 (0)	500 (0)	24
7	0,5 (0)	500 (0)	25

O ponto em destaque dos resultados dispostos na Tabela 5.2 foi que o método sol-gel foi capaz de aumentar a fotodegradação do ciprofloxacino quando comparada ao óxido de zinco comercial para todos os óxidos sintetizados.

Na Figura 5:2 é apresentado os Gráfico de Pareto com os efeitos da concentração de cobre e temperatura de calcinação na porcentagem de redução da absorvância de ciprofloxacino

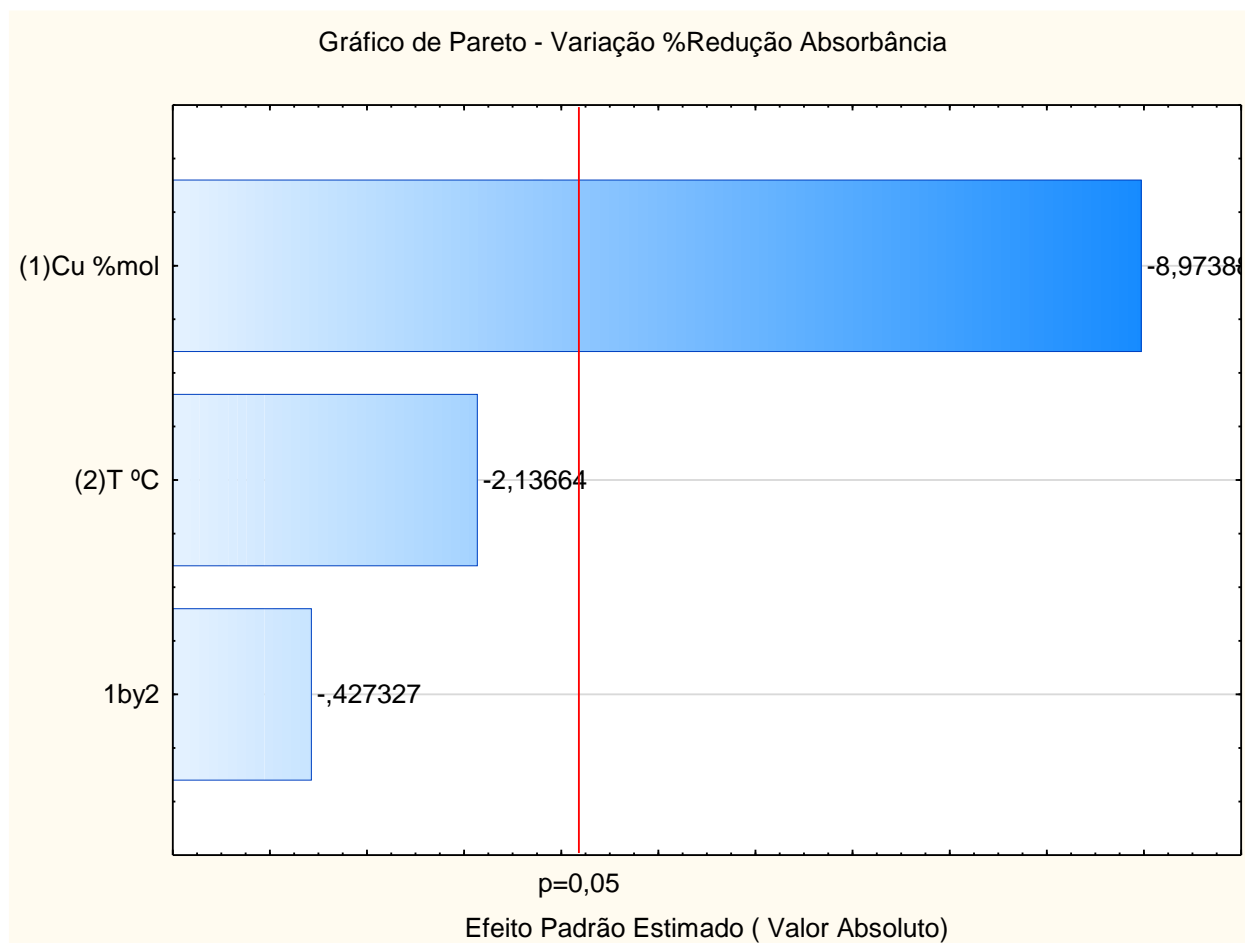


Figura 5:3: Gráfico de Pareto com os efeitos dos fatores dopagem e calcinação sobre a capacidade de fotodegradação dos catalisadores sintetizados.

Avaliando os resultados dos efeitos da concentração de dopagem de cobre e temperatura de calcinação dos catalisadores na variável porcentagem da redução da absorbância verificou-se que concentração de dopagem de cobre influenciou negativamente na capacidade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados, ou seja, quanto maior a quantidade de cobre no catalisador menor será o seu poder de fotodegradação. Por outro lado, o fator temperatura de calcinação não influenciou significativamente na variável em estudo.

Os resultados sugerem que ocorreu uma diminuição da atividade fotocatalítica do ZnO com a dopagem de cobre. O mesmo resultado já foi reportado nos trabalhos de Milenova e colaboradores que ao utilizar o método de co-precipitação para a dopagem de cobre em óxido de zinco, observou que com o aumento da porcentagem de cobre ocorria a diminuição da atividade fotocatalítica óxidos sintetizados na degradação do corante alaranjado de metila. Apesar da dopagem não ter interferido na estrutura wurtzita dos óxidos formados, o óxido de zinco puro foi o que apresentou melhores resultados de fotodegradação. (47)

Resultados semelhantes foram obtidos no estudo realizado por Lima e colaboradores, no qual a dopagem de cobalto em óxido de zinco através do método sol-gel resultou na diminuição do valor da energia de band gap – 2,98 eV para ZnO e 1,95 eV para ZnO dopado com 10%mol de cobalto. Entretanto, a dopagem de cobalto resultou na inativação da atividade fotocatalítica do ZnO dopado quando comparado ao ZnO puro. (48)

5.2 Caracterização dos Fotocatalisadores

Uma vez que os resultados para a fotodegradação do ciprofloxacino não se mostraram mais eficientes com a dopagem de cobre, apenas alguns catalisadores foram caracterizados. Os catalisadores selecionados foram os dos experimentos 1, 3 e 5 conforme apresentado na Tabela 5:2, que daqui em diante serão denominados como FC1, FC2 e FC3, respectivamente, e ainda o óxido de zinco comercial.

5.1.1 Caracterização – Difratomia de Raios - X

.O tamanho médio de partícula foi estimado pela equação de Scherrer, como mostrado na seção 4.1.2. Os difratogramas de raios-X dessas amostras estão apresentados nas Figuras 5.4 a 5.7.

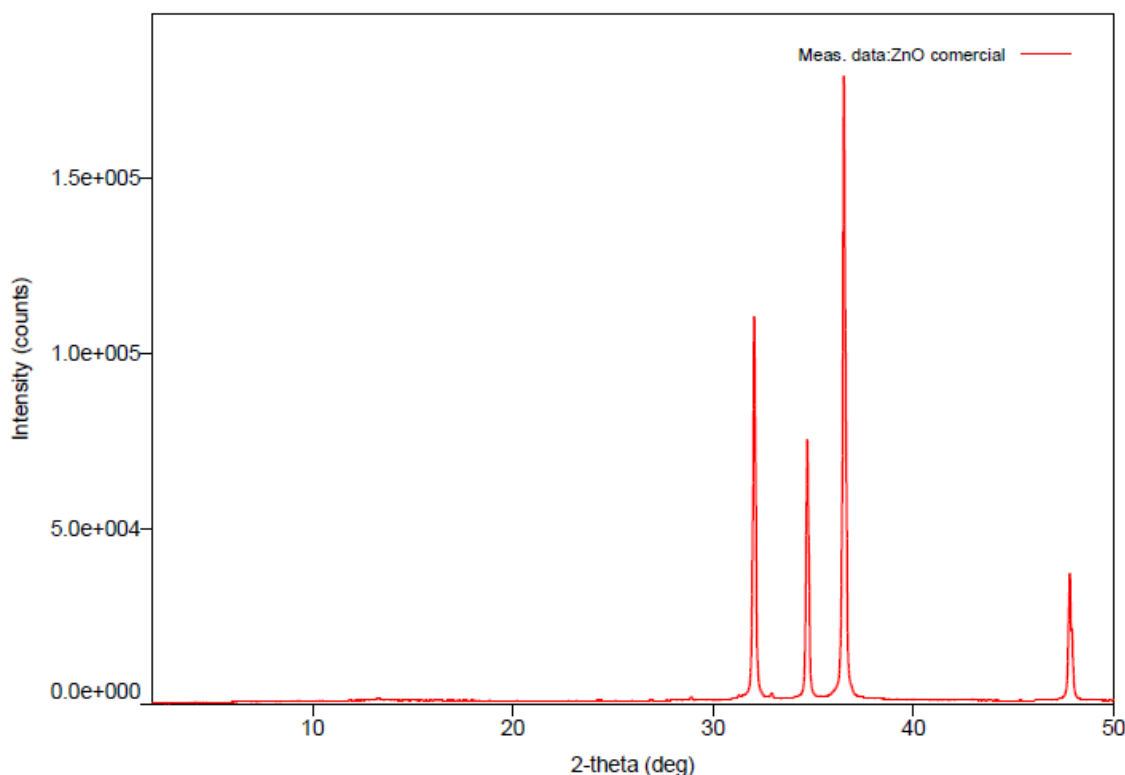


Figura 5:4: Difrátograma do ZnO comercial

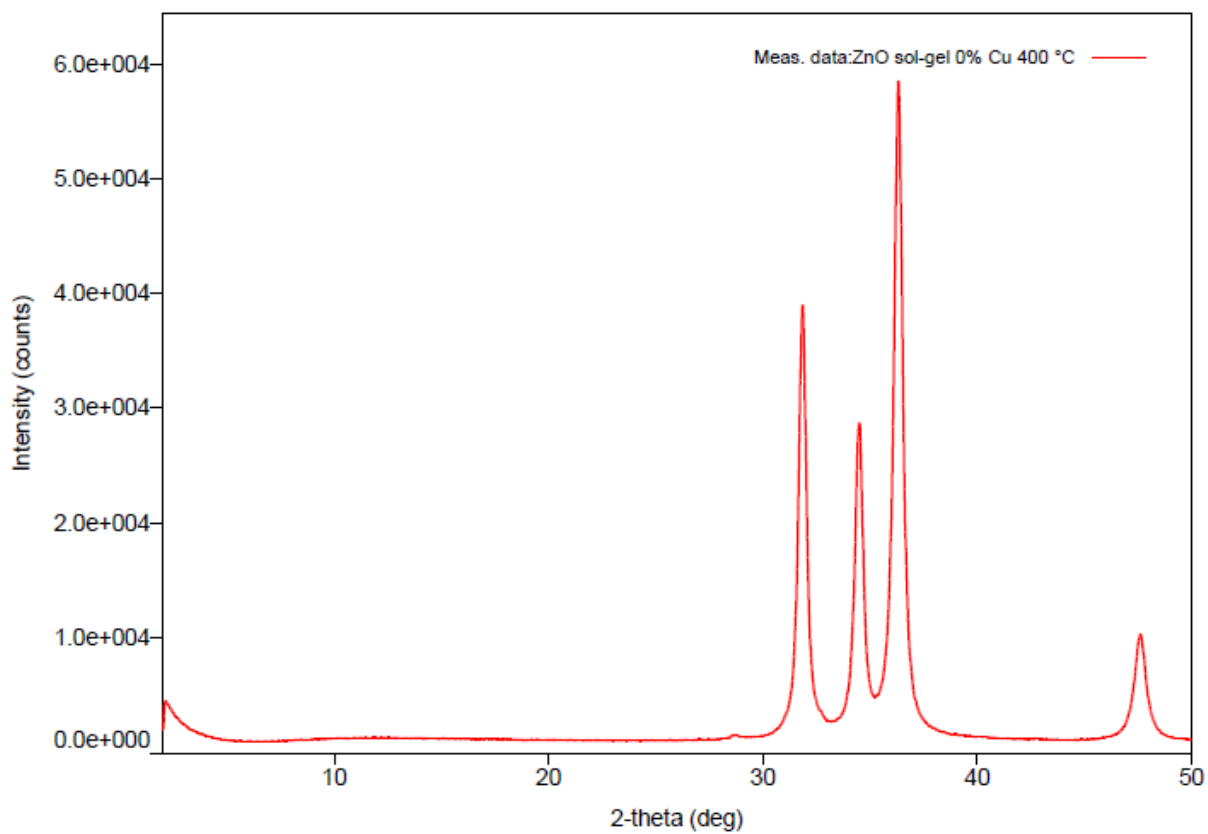


Figura 5:5: Difratoograma de FC1.

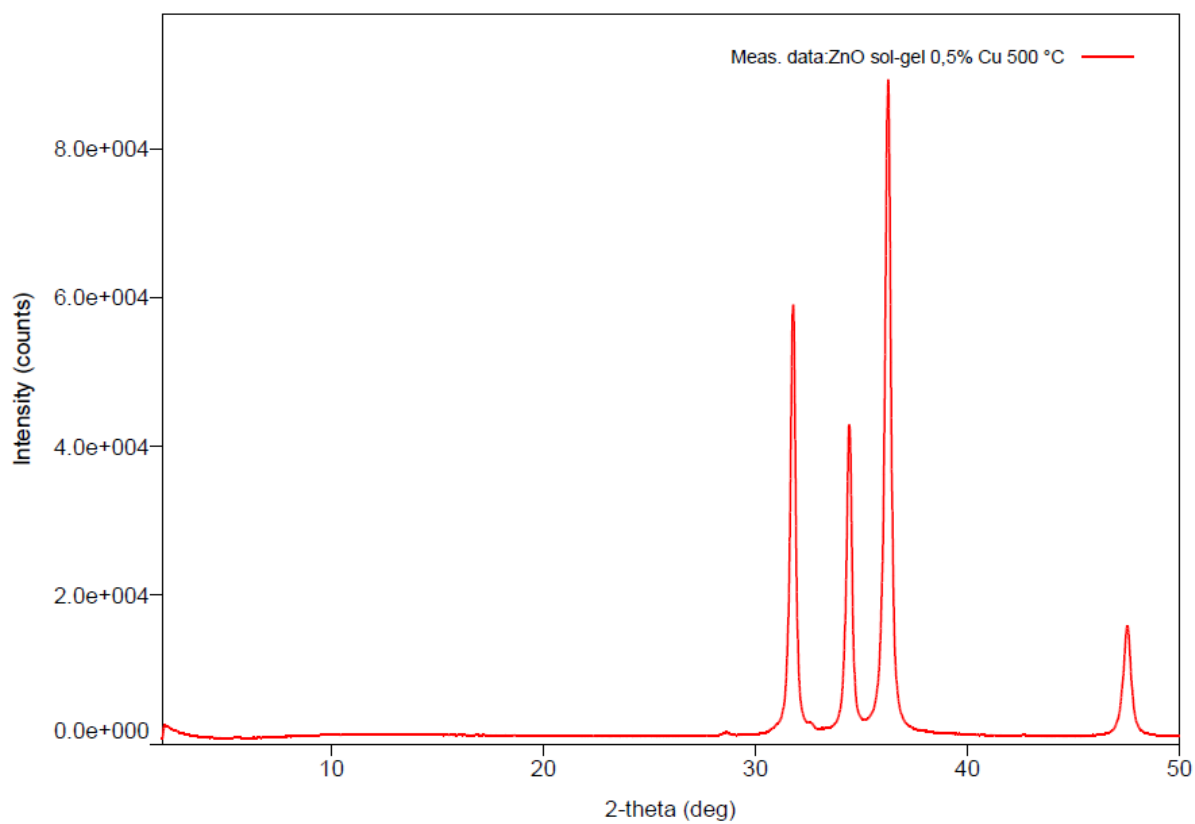


Figura 5:6: Difratoograma de FC5

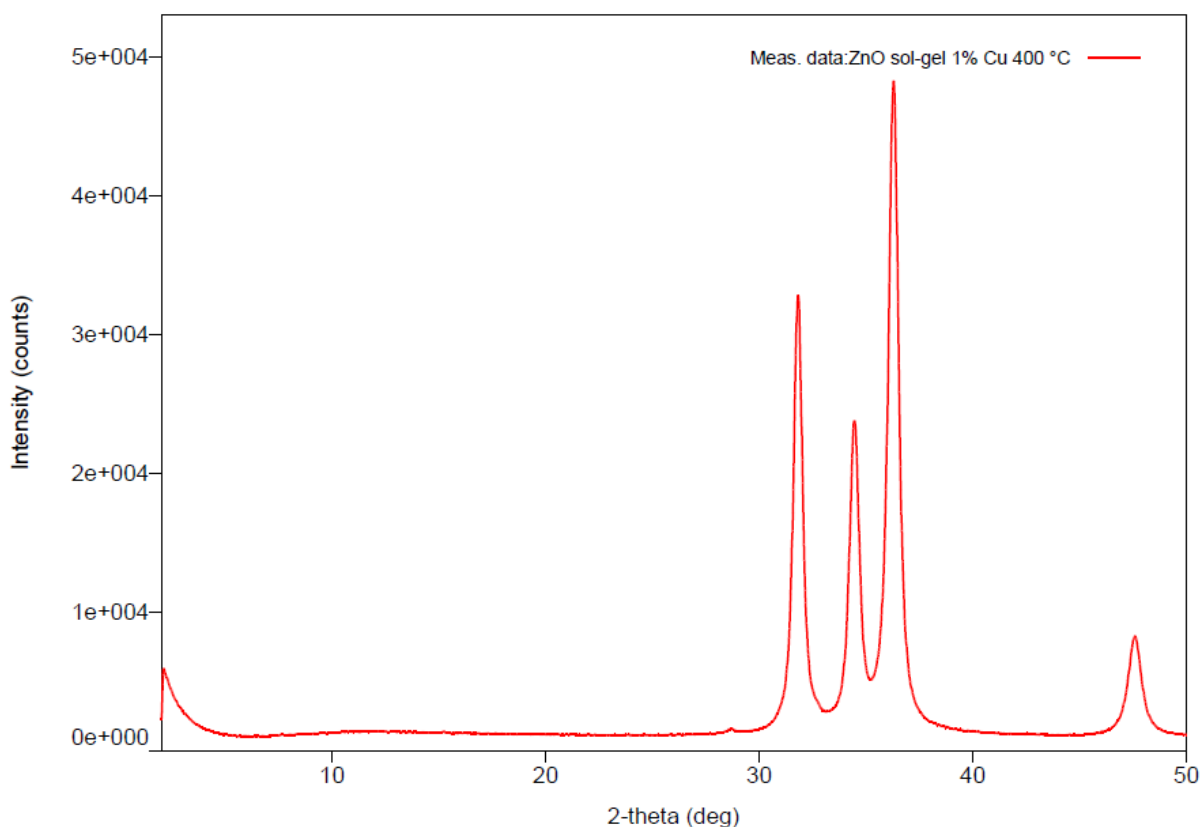


Figura 5:7: Difratoograma de FC4.

O difratogramas apresentam respectivamente os picos dos planos (100), (002), (101) e (102) do óxido de zinco na estrutura cristalina wurtzita, semelhante ao que é apresentado no banco de dados JCPDS (36-1451).

Além disso, não é encontrado nos difratogramas nenhum pico referente ao óxido de cobre. Dentre as razões para tal fato, temos que a porcentagem de dopagem de cobre é baixa e a outra é que o raio do íon Cu é semelhante ao dos íons Zn , facilitando a incorporação dos íons Cu na estrutura cristalina de ZnO. (28 - 29). A Tabela 5.2 mostra os resultados encontrados.

Tabela 5:3: Resultados do tamanho de cristalito para o óxido de zinco comercial e os catalisadores sintetizados

Amostra	d_{101} (nm)
ZnO Comercial	34,97
FC1 (0%Cu 400°C)	16,64
FC5 (0,5%Cu 500°C)	17,47
FC4 (1,0%Cu 400°C)	13,98

Diante dos resultados da Tabela 5.2, percebe-se que houve uma diminuição do tamanho do cristal dos catalisadores em relação ao ZnO comercial. Resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de Meshkani e colaboradores, onde a utilização de PVA na síntese de óxidos de manganês levou uma diminuição do tamanho do cristalito de 33,87 nm para 13,66 nm. (36)

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A partir das análises de MEV dispostas nas figura 5:8, é verificado que há diferenças entre o tamanho das partículas dos materiais. O óxido de zinco comercial apresenta uma estrutura nanoparticulada, enquanto que os catalisadores sintetizados apresentam uma estrutura mais coesa, com maior tamanho de partícula, e porosa. Essa porosidade deve ter facilitado a maior fotodegradação do ciprofloxacino.

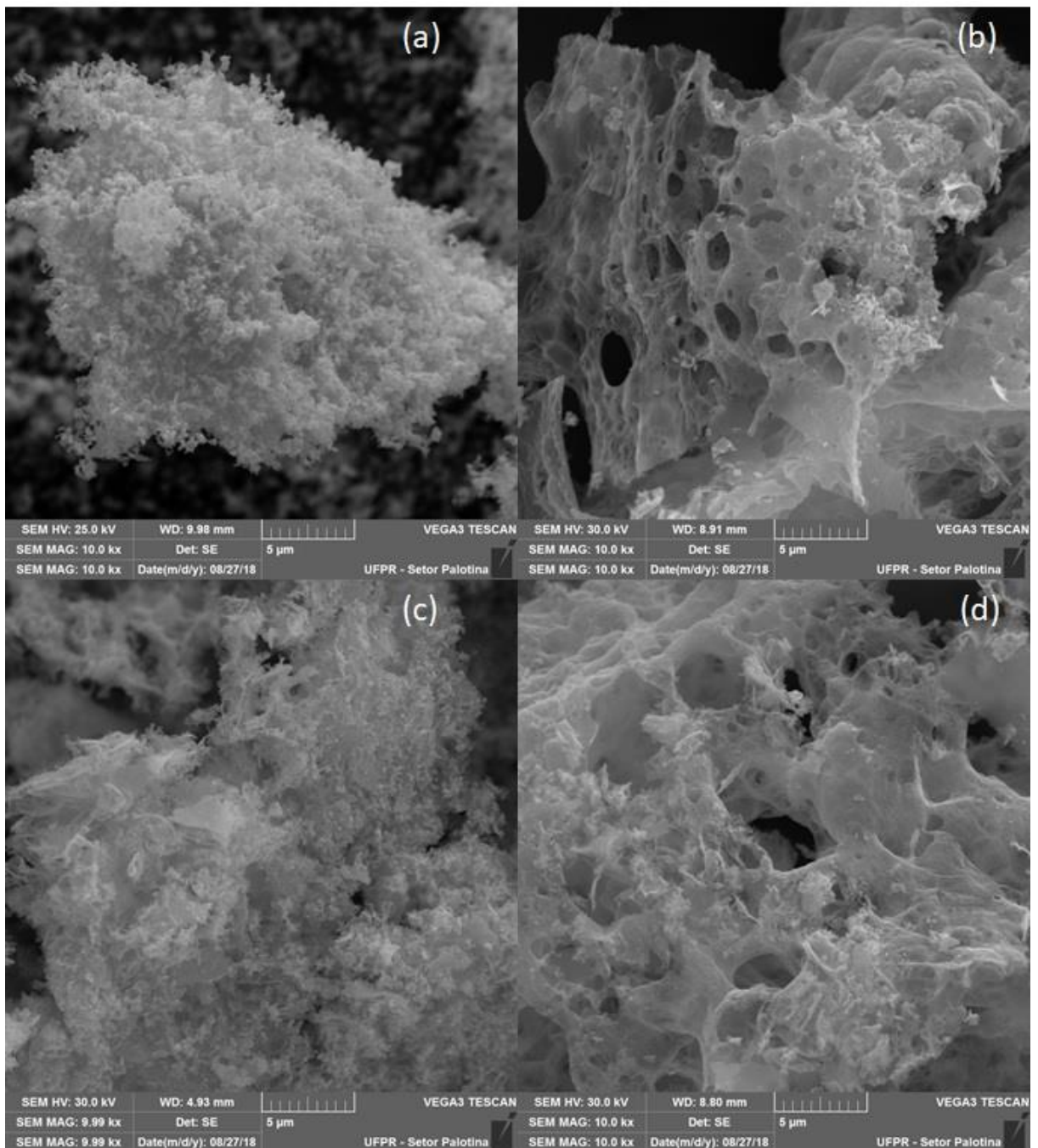


Figura 5:8: MEV da amostra de ZnO com ampliação de 10000 vezes. (a) ZnO Comercial (b) Fotocatalisador 1 (c) Fotocatalisador 4 (d) Fotocatalisador 5

5.2.2 Área Superficial (BET)

Os valores determinados de área superficial (A) para os fotocatalisadores selecionados, segue na Tabela 5:4, onde é possível observar que os valores de área superficial estão relacionados com a capacidade fotocatalítica dos compostos. Além disso, percebe-se que a dopagem de cobre favoreceu o decréscimo da área superficial.

Portanto, o método sol-gel foi capaz de aumentar a área superficial do fotocatalisador, aumentando conseqüentemente a sua capacidade fotocatalítica, mas a dopagem de cobre além de impedir esse aumento de área também prejudicou a capacidade de fotodegradação dos catalisadores.

Tabela 5:4: Dados de área superficial para os fotocatalisadores

Amostra	A (m ² .g ⁻¹)
ZnO Comercial	12.202
Fotocatalisador 1 (400°C, 0% Cu)	19.083
Fotocatalisador 5 (500 °C, 0,5% Cu)	18.691
Fotocatalisador 4 (400°C, 1% Cu)	12.165

5.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico do PVA foi avaliado a partir de medidas de análise de TGA, demonstrado na Figura 5:9.

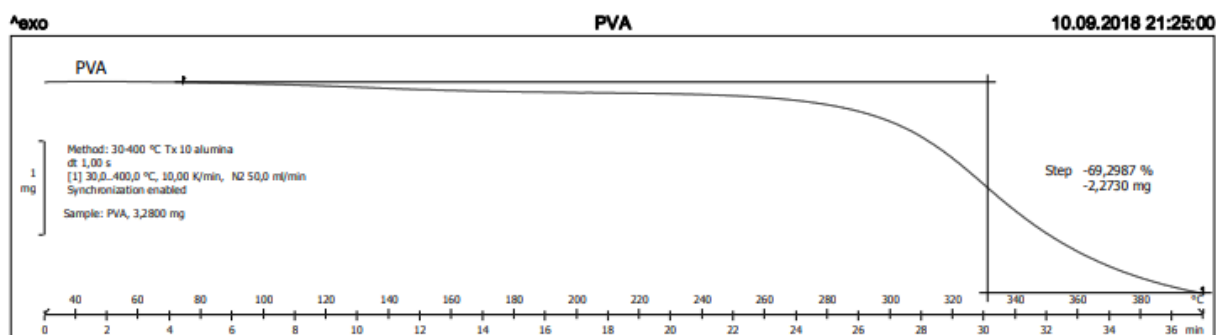


Figura 5:9: Análise TGA do PVA

Observando a análise de TGA é possível verificar que houve uma taxa de perda de massa nas temperatura de 70 a 380 °C, que pode ser atribuída a desidratação da amostra. Dessa forma, percebe-se que é necessário uma quantidade superior a 400°C para que todo o PVA possa ser decomposto durante o processo de calcinação.

5.2.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Médio (FTIR)

Os espectros de FTIR para os fotocatalisadores são demonstrados na Figura 5:10.

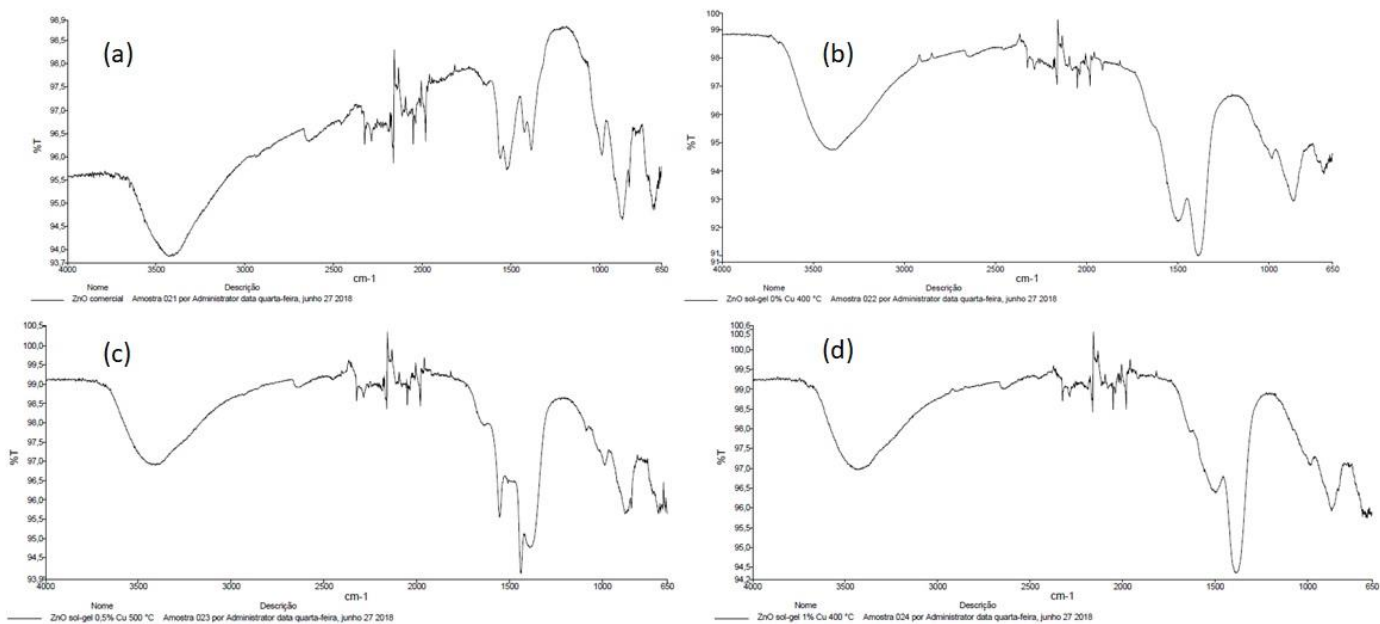


Figura 5:10: Espectros de Infravermelho. (a) Óxido de Zinco Comercial (b) Fotocatalisador 1 (c) Fotocatalisador 4 (d) Fotocatalisador 5

Avaliando os espectros é possível verificar uma banda em torno de 1700 cm^{-1} no fotocatalisadores, tal banda refere-se ao estiramento da ligação $\nu\text{C=O}$, indicando que a ainda pode haver resíduos de PVA nos fotocatalisadores sintetizados. Tal banda não é vista no espectro do óxido de zinco comercial.

5.3 Avaliação da Cinética de fotodegradação

Na Figura 5:11 é apresentado a avaliação da cinética de degradação para o fotocatalisador 1 e para o óxido de zinco comercial. O fotocatalisador 1 (FC1) foi selecionado pois foi o que apresentou melhor atividade fotocatalítica conforme os experimentos descritos na Tabela 5:2.

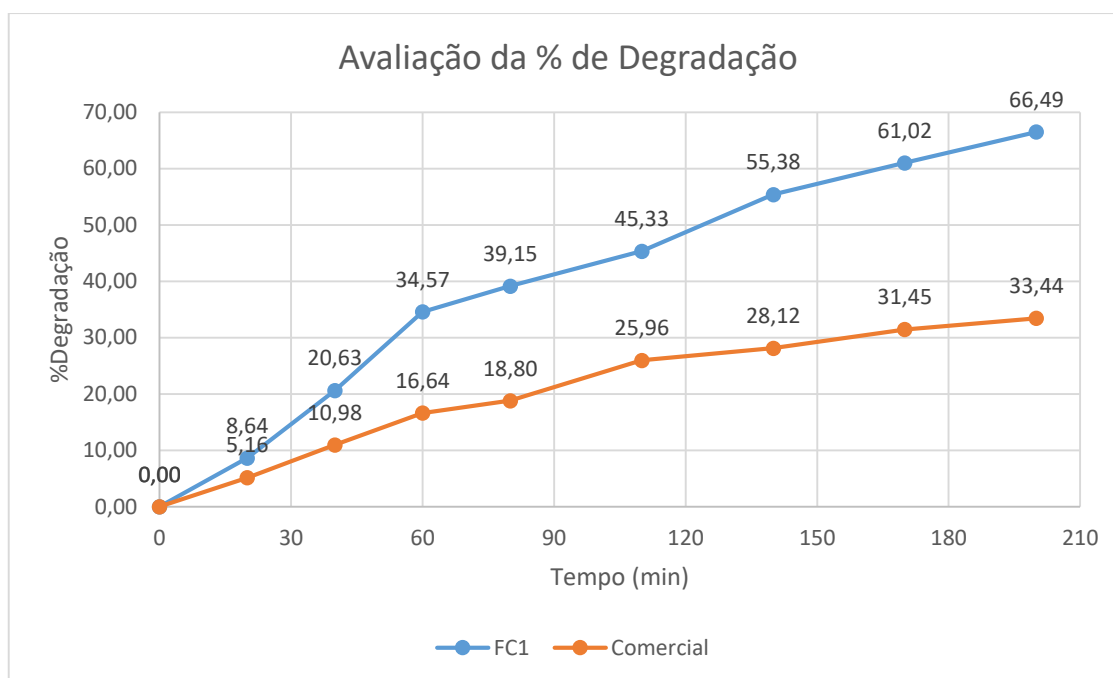


Figura 5:11: Relação entre % de Degradação e o tempo para o FC1 e o óxido de zinco comercial.

Os dados dipostos na Figura 5:11 foram tratados considerando-se uma cinética de primeira ordem (eq 1), onde k é a constante da reação em min^{-1} , C_0 é a concentração inicial de ciprofloxacino e C é a concentração de ciprofloxacino em cada tempo avaliado durante o experimento de fotodegradação.

$$-\ln \frac{C}{C_0} = Kt \quad (\text{eq 1})$$

O ajuste dos pontos experimentais no gráfico de $\ln(C/C_0)$ em função do tempo (Figura 5:12) geraram duas retas com coeficientes angulares de $5,5 \times 10^{-3}$ e $2,1 \times 10^{-3}$ respectivamente para FC1 e ZnO comercial. Podemos associar estes valores as respectivas constantes de velocidade (k), o que nos mostra que a constante de velocidade com FC1 é aproximadamente 2,62 vezes maior do que o valor da constante de velocidade com o ZnO comercial.

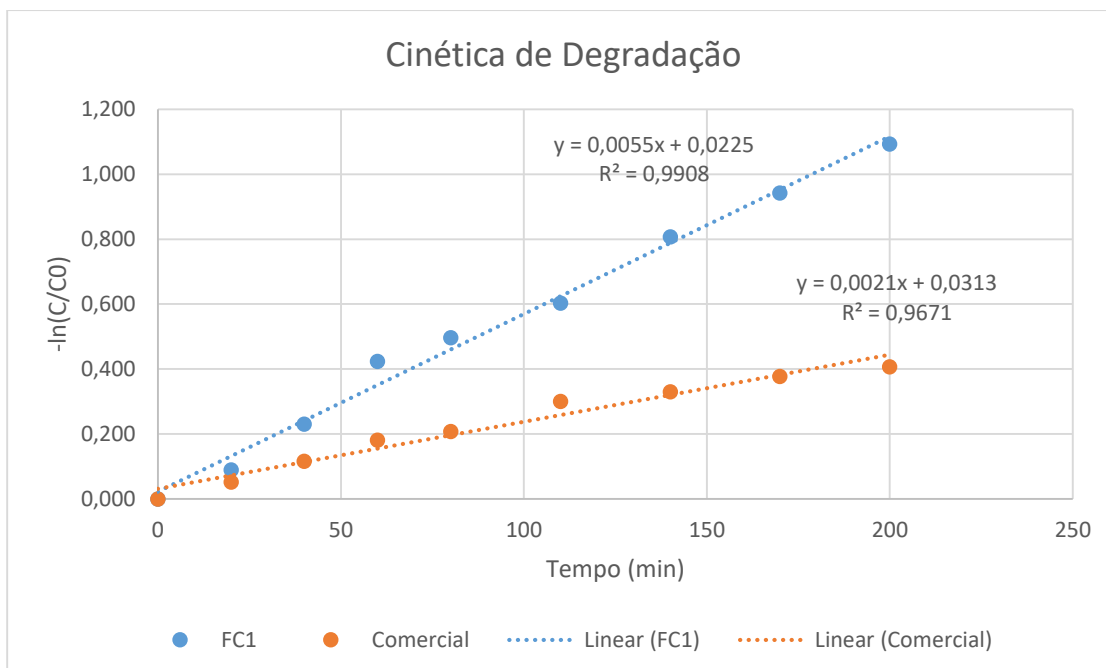


Figura 5:12: Relação entre $-\ln(C/C_0)$ e o tempo de degradação para o FC1 e o óxido de zinco comercial.

Este resultado nos mostra que, apesar da pirólise não ter sido completa e não ter sido obtido o óxido na forma nanoestruturada, como mostram as análises de imagem, houve um considerável aumento na eficiência do óxido de zinco obtido pela técnica sol-gel em comparação ao óxido de zinco comercial, o que possibilita empregar a técnica na síntese de fotocatalisadores.

6. CONCLUSÕES

Através de um método sol-gel, utilizando água como solvente, foi possível sintetizar com sucesso nanopartículas de óxido de zinco dopados com cobre. Íons cobre foram adicionados nas concentrações de 0,5 e 1,0 mol% sem alterar a estrutura wurtzita do óxido de zinco conforme demonstrado pelos resultados de DRX.

O método sol-gel foi efetivo no aumento da capacidade de fotodegradação do ciprofloxacino obtendo resultados entre 24 a 31%, superior ao valor de 18% encontrado para o óxido de zinco comercial por um período de 1h de exposição. Além disso, foi verificado uma redução do tamanho da partícula do catalisador, resultando em partículas de tamanho entre 13,98 e 17,47 nm menores do que o encontrado para o óxido de zinco comercial, de 31,97 nm.

A fotodegradação de ciprofloxacino pelos catalisadores sintetizados diminuiu com o aumento da dopagem de cobre. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura, entretanto, ainda não se tem total conhecimento da possível causa desse

fenômeno. Por outro lado, a temperatura de calcinação não teve interferência significativa na atividade fotocatalítica das nanopartículas sintetizadas.

Os resultados por MEV indicam que o método sol-gel não foi eficiente para diminuir o tamanho das partículas, entretanto, os resultados do BET demonstram que a síntese utilizando PVA foi capaz de formar fotocatalisadores com maior área superficial, ambos quando comparado com o óxido de zinco comercial. O TGA e o FTIR demonstram que ainda pode haver quantidade de PVA nos óxidos sintetizados.

Para a cinética química, foram avaliados o melhor fotocatalisador, FC1, e o óxido de zinco comercial. Ambos seguem uma reação de primeira ordem, no qual para o FC1 foi verificada uma capacidade de % de degradação de 66,49% em 120min, enquanto que para o óxido de zinco metálico, essa capacidade foi de 33,44% no mesmo tempo.

A partir dos resultados obtidos, é possível concluir que o método sol-gel, é capaz de sintetizar óxidos metálicos capazes de degradar contaminantes (fármacos) por meio de processos oxidativos avançados, podendo ser utilizado como forma alternativa para atuar na conservação da qualidade dos recursos hídricos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Malato, S., et al.** Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: *Catalysis Today* 147. 2009, pp. 1-59.
2. **Andreozzi, R., et al.** Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53. 1999, pp. 51-59.
3. **Legrini, O., Oliveros, E. e Braun, A. M.** Photochemical Processes for Water Treatment . *Chemical Reviews* 93. 1993, pp. 671-698.
4. **Huang, C. P., Dong, C. e Tang, Z.** Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management* 13. 1993, pp. 361-377.
5. **Pirkanniemi, K. e Sillanpää, M.** Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere* 48. 2002, pp. 1047-1060.
6. **Hoffman, M. R., et al.** Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews* 95. 1995, pp. 69-96.
7. **Hermann, J. M.** Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53. 1999, pp. 115-129.
8. **Serpone, N.** Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 104. 1997, pp. 1-12.
9. **Ibhadon, A. O. e Fitzpatrick, P.** Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances . *Catalyst* 3. 2013, pp. 189-218.
10. **Hisatomi, T., Kubota, J. e Kazunari, D.** Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chemical Society Review* 43. 2014, pp. 7520 - 7535.
11. **Pruden, A. L. e Ollis, D. F.** Photoassisted Heterogeneous Catalysis: The Degradation of Trichloroethylene in Water . *Journal of Catalysis* 82. 1983, pp. 404-417.
12. **Nogueira, R. F. P. e Jardim, W. F.** A Fotocatálise heterogêna e sua aplicação ambiental. *Química Nova* 21. 1998, pp. 69-72.
13. **Grzechulska, J., Hamerski, M. e Morawski, A. W.** Incorporation of Lithium into TiO₂ Host and its Application in Photocatalysis. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* 341. 2000, pp. 243-248.
14. **Jeon, M. S., et al.** The enhancement of redox reactions with mixed oxide catalysts by the sol-gel process. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 57. 1999, pp. 217-227.
15. **Bauer, R., et al.** The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments. *Catalysis Today* 53. 1999, pp. 131-144.
16. **Deng, Z., et al.** Preparation and photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ binary aerogels. *Nanostructured Materials* 11. 1999, pp. 1313-1318.
17. **Takeuchi, M., et al.** Photocatalytic decomposition of NO under visible light irradiation on the Cr-ion-implanted TiO₂ thin film photocatalyst. *Catalysis Letters* 67. 2000, pp. 135-137.
18. **Naeem, K. e Ouyang, F.** Preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity under UV light. *Physica B: Condensed Matter* 405. 2010, pp. 221-226.
19. **Dhananjeyan, M. R., Kandavelu, V. e Renganathan, R.** A study on the photocatalytic reactions of TiO₂ with certain pyrimidine bases: effects of dopants (Fe³⁺) and calcination . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 151. 2000, pp. 217-223.
20. **Pal, B., Sharon, M. e Nogami, G.** Preparation and characterization of TiO₂/Fe₂O₃ binary mixed oxides and its photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics* 59. 1999, pp. 254-261.
21. **Tong, H., et al.** Preparation, characterization and photocatalytic behavior of WO₃-TiO₂/Nb₂O₅ catalysts. *Journal of Central South University of Technology* 14. 2007, pp. 788-792.
22. **Song, K. Y., et al.** Photocatalytic Activity of Cu/TiO₂ with Oxidation State of Surface-loaded Copper . *Korean Chemical Society* 20. 1999, pp. 957-960.
23. **Chen, X., et al.** Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chemical Reviews* 110. 2010, pp. 6503-6570.
24. **Daneshvar, N., Salari, D. e 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* 162. 2004, pp. 317 - 322.

25. **Pera-Titus, M., et al.** Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 47. 2004, pp. 219-256.
26. **Morkoç, H. e Özgür, Ü.** General Properties of ZnO. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, pp. 1-76.
27. **Zaleska, A.** Doped-TiO₂: A Review . *Recent Patents on Engineering* 2. 2008, pp. 157-164.
28. **Mittal, M., Sharma, M. e Pandey, O. P.** UV-Visible light induced photocatalytic studies of Cu doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method. *Solar Energy* 110. 2014, pp. 386-397.
29. **Fu, M., et al.** Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles. *Applied Surface Science* 258. 2011, pp. 1587 - 1591.
30. **Jongnavakit, P., et al.** Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped ZnO thin films prepared by the sol-gel method. *Applied Surface Science* 258. 2012, pp. 8192-8198.
31. **Bhuyan, B., et al.** Facile synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles and studies of their catalytic activity towards ultrasound-assisted degradation of metronidazole. *Materials Letters* 168. 2016, pp. 158-162.
32. **Pourmoslemi, S., et al.** Photocatalytic removal of doxycycline from aqueous solution using ZnO nano-particles: a comparison between UV-C and visible light. *Water Science & Technology* 74. 2016, pp. 1658 - 1670.
33. **Mourão, H. A. J. L. e Mendonça, V. R.** Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova* 32. 2009, pp. 2181-2190.
34. **Tahar, R. B. H., et al.** Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties. *Journal of Applied Physics* 83. 1998, pp. 2631-2645.
35. **Saha, S. K., Pathak, A. e Pramanik, P.** Low-temperature preparation of fine particles of mixed oxide systems. *Journal of Materials Science Letters* 14. 1995, pp. 35 - 37.
36. **Meshkani, F. e Rezaei, M.** Effect of process parameters on the synthesis of nanocrystalline magnesium oxide with high surface area and plate-like shape by surfactant assisted precipitation method. *Powder Technology* 199. 2010, pp. 144-148.
37. **Ciciliati, M. A., et al.** Fe-doped ZnO nanoparticles: Synthesis by a modified sol-gel method and characterization. *Materials Letters* 159 . 2015, pp. 84-86.
38. **Ba-Abbad, M. M., et al.** Synthesis and characterisation of Co²⁺-incorporated ZnO nanoparticles prepared through a sol-gel method. *Advanced Powder Technology* 27. 2016, pp. 2439-2447.
39. **Casillas, J. E., et al.** Promotion effect of ZnO on the photocatalytic activity of coupled Al₂O₃-Nd₂O₃-ZnO composites prepared by sol-gel method in the degradation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental* 208. 2017, pp. 161-170.
40. **Mahdavi, R. e Talesh, S. S. A.** Sol-gel synthesis, structural and enhanced photocatalytic performance of Al doped ZnO nanoparticles . *Advanced Powder Technology* 28. 2017, pp. 1418-1425.
41. **Nikolaou, Anastasia, Meric, Sureyya e Fatta, Despo.** Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Anal Bioanal Chem* 387. 2007, pp. 1225-1234.
42. **Dodd, M.C., Buffle, M.O. e Von Gunten, U.** Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment. *Environ Sci Technology* 40. 2006, pp. 1969-1977.
43. **Levy, S. B. e Marshall, B.** Antibacterial resistance worldwide: causes, challenges and responses. *Nat. Med.* 10. 2004, pp. 122-129.
44. **Patterson, A. L.** The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review* 56 . 1939, pp. 978-982.
45. **Milenova, K., et al.** The effect of introducing copper dopant on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2013, 48, pp. 259-264.
46. **Lima, M. K., et al.** Co-doped ZnO nanoparticles synthesized by an adapted sol-gel method: effects on the structural, optical, photocatalytic and antibacterial properties. *J Sol-Gel Sci Technol* 72. 2014, pp. 301-309.
47. **Chen, J., et al.** Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (II): Photocatalytic mechanisms. *Water Research* 33. 1999, pp. 669-676.

48. **Pelaez, M., et al.** A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 125. 2012, pp. 331-349.
49. **Wang, H. e Rogach, A. L.** Hierarchical SnO₂ Nanostructures: Recent Advances in Design, Synthesis, and Applications. *Chemistry of Materials* 26. 2014, pp. 123-133.
50. **Sun, C., Li, H. e Chen, L.** Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and applications. *Energy & Environmental Science* 5. 2012, pp. 8475-8505.
51. **Dindar, B. e Içli, S.** Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 140. 2001, pp. 263-268.
52. **Poulios, I., Makri, D. e Prohaska, X.** Photocatalytic treatment of olive milling wastewater, oxidation of protocatechuic acid. *Global Nest: Int. J.* 1. 1999, pp. 55-62.
53. **Pal, B. e Sharon, M.** Enhanced photocatalytic activity of highly porous ZnO thin films prepared by sol-gel process. *Materials Chemistry and Physics* 76. 2002, pp. 82-87.
54. **Navarro, S., et al.** Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight. *Journal of Hazardous Materials* 172. 2009, pp. 1303-1310.
55. **Wang, Z., et al.** Progress on extending the light absorption spectra of photocatalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16. 2014, pp. 2758-2774.
56. **Ollis, D. F., Pelizzetti, E. e Serpone, N.** Destruction of water contaminants. *Environmental Science Technology* 25. 1991, pp. 1522-1529.
57. **Tabrizzi, G. B. e Mehrvar, M.** Integration of advanced oxidation technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. *Journal of Environmental Science and Health. Part A* 39. 2004, pp. 3029-3081.
58. **Sarria, V., et al.** Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today* 76. 2002, pp. 301-315.
59. **Lakshmi, B. B., Patrissi, C. J. e Matin, C. R.** Sol-Gel Template Synthesis of Semiconductor Oxide Micro- and Nanostructures. *Chemistry of Materials* 9. 1997, pp. 2544-2550.
60. **Sánchez, E., et al.** Synthesis and Characterization of Sol-Gel Pt/TiO₂Catalyst. *Journal of Solid State Chemistry* 122. 1996, pp. 309-314.
61. **Suffredini, H.B., et al.** Sol-gel method to prepare active Pt-RuO₂ coatings on carbon powder for methanol oxidation. *Electrochemistry Communications* 6. Outubro de 2004, pp. 1025-1028.
62. **Sonawane, R. S. e Dongare, M. K.** Sol-gel synthesis of Au/TiO₂ thin films for photocatalytic degradation of phenol in sunlight. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 243. 2006, pp. 68-76.
63. **Wang, W., et al.** Photocatalytic degradation of phenol on MWNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol-gel method. *Applied Catalysis B: Environmental* 56. 2005, pp. 305-312.
64. **Ansari, S. A., et al.** Oxygen vacancy induced band gap narrowing of ZnO nanostructures by an electrochemically active biofilm. *Nanoscale* 5. 2013, pp. 9238-9246.
65. **Shukla, S. , et al.** Synthesis and characterization of sol-gel derived nanocrystalline tin oxide thin film as hydrogen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* 96. 2003, pp. 343-353.
66. **Li, J. e Wu, N.** Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. *Catalysis Science and Technology* 5 . 2015, pp. 1360-1384 .
67. **Wang, J. A., et al.** Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods. *Catalysis Today* 68. 2001, pp. 21-30.
68. **Polat, I., et al.** The influence of Cu-doping on structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanorods. *Materials Chemistry and Physics* 148. 2014, pp. 528-532.
69. **Dette, C., et al.** TiO₂ Anatase with a Bandgap in the Visible Region. *Nano Letters* 14. 2014, pp. 6533 - 6538.
70. **El-Kemary, Maged, El-Shamy, Hany e El-Mehasseb, Ibrahim.** Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. *Journal of Luminescence* 130. 2010, pp. 2327-2331.
71. **Gad-Allah, Tarek A., Ali, Mohamed E.M. e Badawy, Mohamed I.** Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. *Journal of Hazardous Materials* 186. 2011, pp. 751-755.

72. **Bobu, Maria, et al.** Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 83. 2008, pp. 15-23.
73. **Padilha, F. e Filho, F. A.** *Técnicas de análise microestrutural*. Brasil : Editora Hemus, 2004.
74. **Cullity, B. D.** *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley : Ed. Reading, 1978.
75. **Donkova, B., et al.** Catalytic and photocatalytic activity of lightly doped catalysts M:ZnO (M = Cu,Mn). *Material Chemistry and Physics* . 2010, 123, pp. 563-568.
76. **Muthukumar, S. e Gopalakrishnan, R.** Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method. *Optical Materials* 34. 2012, pp. 1946-1953.
77. **Carp, O., Huisman, C.L. e Reller, A.** Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry* 32. 2004, pp. 33-177.