

ABORDAGEM DE SÍNTESE VERDE NA OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS

GREEN SYNTHESIS APPROACH FOR OBTAINING ZNO NANOPARTICLES FOR PHOTODEGRADATION OF ORGANIC CONTAMINANTS

Joyce Maria Batista Barbosa de Arruda¹
Ramón Raudel Peña Garcia²

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência fotocatalítica de materiais à base de óxido de zinco (ZnO), sintetizados por meio de uma rota assistida por goma de manga como agente estabilizante natural, na degradação do fármaco metronidazol (MTZ) em meio aquoso. As amostras foram calcinadas a duas temperaturas distintas, 400 °C e 600 °C, e submetidas a ensaios sob radiação UV. O material tratado a 400 °C apresentou o melhor desempenho, atingindo uma eficiência de 74,94% na degradação do poluente. Já a amostra calcinada a 600 °C obteve eficiência inferior, com 41,26%. Também foram avaliadas diferentes quantidades do fotocatalisador (25 mg e 100 mg), utilizando-se a amostra de 400 °C, o que resultou em eficiências de 15,63% e 56,1%, respectivamente. Os dados indicam que a temperatura de calcinação influencia diretamente a estrutura e a atividade do material, sendo que a menor temperatura favoreceu características que ampliaram sua capacidade fotocatalítica. Além disso, o aumento da massa do catalisador teve impacto positivo na degradação do MTZ. Os resultados demonstram que o ZnO obtido com auxílio da goma de manga representa uma alternativa viável e promissora para o tratamento de águas contaminadas com resíduos fármacos.

Palavras-chave: óxido de zinco; metronidazol; fotocatalise heterogênea; resíduos fármacos; tratamento de água.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the photocatalytic efficiency of zinc oxide (ZnO)-based materials synthesized using mango gum as a natural stabilizing agent in the degradation of the pharmaceutical compound metronidazole (MTZ) in aqueous solution. The samples were calcined at two distinct temperatures, 400 °C and 600 °C, and tested under UV radiation. The material calcined at 400 °C exhibited the best performance, achieving 74.94% degradation efficiency. In contrast, the sample treated at 600 °C showed lower activity, with 41.26% efficiency. Additional tests using different amounts of the photocatalyst (25 mg and 100 mg), based on the 400 °C sample, resulted in degradation efficiencies of 15.63% and 56.1%, respectively. The results suggest that calcination temperature directly affects the structure and photocatalytic performance of the material, with the lower temperature promoting characteristics that enhance its activity. Moreover, increasing the catalyst mass positively influenced MTZ degradation. Overall, the findings indicate that ZnO synthesized with mango gum assistance is a viable and promising alternative for treating water contaminated with pharmaceutical residues.

Keywords: zinc oxide; metronidazole; heterogeneous photocatalysis; pharmaceutical residues; water treatment.

¹ Bacharelanda em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, 2025

² Doutor em Ciência dos materiais pela Universidade Federal de Pernambuco, 2017.

INTRODUÇÃO

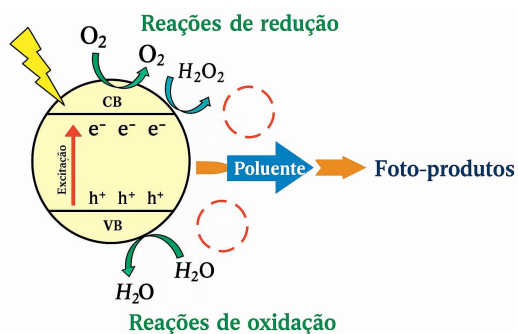
A crescente presença de resíduos de antibióticos no meio ambiente tornou-se uma das grandes preocupações da atualidade, especialmente pelo risco que representam à saúde humana e à estabilidade dos ecossistemas. Ainda que sua função seja essencial no combate a infecções, o descarte inadequado, a eliminação via excreção e a baixa eficiência dos sistemas de tratamento convencionais têm contribuído para o acúmulo desses compostos em ambientes aquáticos. Em muitos casos, eles permanecem ativos mesmo após o consumo, atingindo rios, lagos e até mesmo águas subterrâneas.¹⁻³

Dentre os fármacos mais frequentemente detectados, o metronidazol (MTZ) se destaca por sua ampla utilização no tratamento de infecções bacterianas e protozoárias. Sua estrutura química resistente e sua baixa taxa de remoção em processos de tratamento biológico convencional fazem dele um contaminante persistente. Ainda que esteja presente em concentrações muito pequenas, seu impacto pode ser significativo, favorecendo, por exemplo, o surgimento de cepas bacterianas resistentes, um dos maiores desafios da medicina moderna.^{4,5}

Nesse contexto, surgem alternativas como os Processos Oxidativos Avançados (POA), que vêm ganhando espaço na área ambiental por promoverem a mineralização de compostos orgânicos complexos. Dentre eles, a fotocatalise heterogênea se destaca por sua eficiência e simplicidade operacional. Esse processo ocorre por meio da excitação de um semiconductor, geralmente um óxido metálico, por luz UV ou visível. A radiação provoca a movimentação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando lacunas eletrônicas (h^+) e pares elétron-lacuna (e^-/h^+) que, ao reagirem com a água ou oxigênio presentes, formam radicais livres altamente reativos, como o

$\bullet OH$. Esses radicais são os principais agentes na degradação de contaminantes orgânicos.⁶ A Figura 1 ilustra esse mecanismo de forma esquemática, destacando as reações de oxidação e redução envolvidas.

Figura 1 – Representação esquemática do mecanismo de fotocatalise heterogênea em semicondutores.



Fonte: elaborado pela própria autora.

Entre os materiais mais utilizados como semiconductor, o óxido de zinco (ZnO) ocupa posição de destaque. Ele apresenta alta estabilidade térmica e química, boa atividade fotocatalítica sob luz UV e baixo custo. No entanto, algumas limitações ainda precisam ser superadas, como a recombinação rápida dos elétrons e lacunas e sua baixa resposta à luz visível, o que restringe sua aplicação prática em larga escala.⁷

Uma alternativa interessante para superar as limitações observadas em materiais fotocatalíticos convencionais é o uso de suportes naturais, que funcionam como base estrutural para a fixação do semiconductor, ampliando sua área de contato com o poluente em solução e favorecendo a dispersão das espécies ativas. Neste trabalho, a goma extraída da mangueira foi escolhida como suporte por se tratar de um recurso abundante, de baixo custo e rico em compostos orgânicos, como polissacarídeos, que contribuem para a estabilidade e a interação entre os componentes da amostra.^{8,9}

Além de sua origem renovável, a goma de manga também oferece flexibilidade térmica, permitindo que sua

estrutura seja modificada por meio de tratamentos a diferentes temperaturas. Foram escolhidas as temperaturas de 400 °C e 600 °C com base na análise térmica (TG) da goma, que indicou faixas adequadas para promover a carbonização parcial do suporte sem comprometer a estrutura do semiconductor.^{10,11}

Para compreender melhor o desempenho do material, foram realizados ensaios variando-se a massa do material utilizado na reação (0,025 g, 0,05 g e 0,1 g), permitindo observar o impacto da quantidade de catalisador sobre a eficiência de degradação do poluente. A expectativa é que os resultados obtidos possam oferecer caminhos viáveis e sustentáveis para o tratamento de águas contaminadas por antibióticos, especialmente em contextos onde o acesso a tecnologias de alto custo ainda é um desafio. Assim, este estudo busca aproximar o conhecimento científico de soluções acessíveis e ambientalmente conscientes, alinhadas à realidade brasileira.

METODOLOGIA

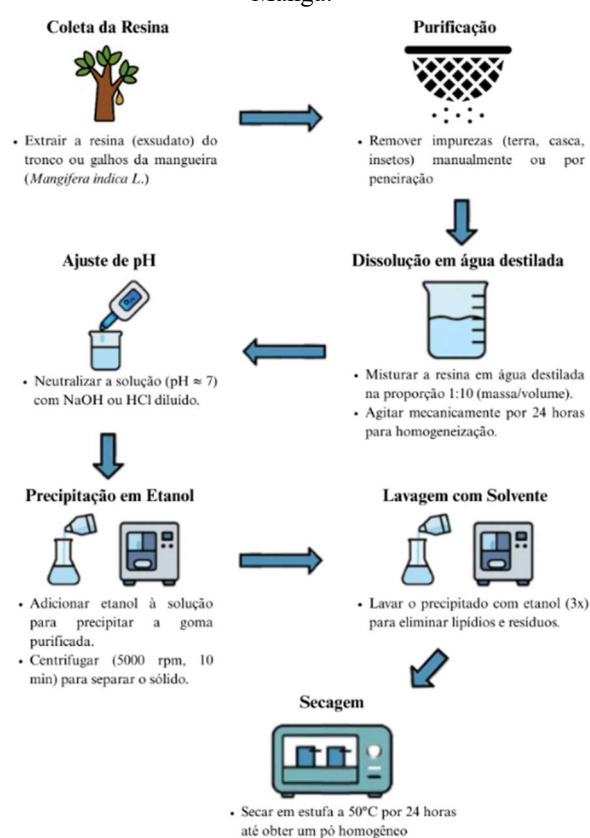
Síntese das amostras ZnO@Manga

Inicialmente, a resina da mangueira (*Mangifera indica L.*) foi extraída por meio de incisão superficial no caule, depositando-se o exsudato viscoso em recipientes limpos. Em seguida, procedeu-se à purificação inicial da resina bruta: o material coletado foi submetido a uma peneiração cuidadosa para remover fragmentos de casca e outras impurezas sólidas visíveis e, posteriormente, lavado manualmente com água destilada para eliminar contaminantes solúveis. Após essa primeira etapa de limpeza, a resina purificada foi dissolvida em água destilada na proporção 1:10 (massa/volume) e mantida sob agitação magnética constante por 24 horas, promovendo a solubilização completa dos componentes poliméricos. O pH da

solução resultante, inicialmente em torno de 6, foi cuidadosamente ajustado para aproximadamente 7,0 por meio da adição gradual de NaOH ou HCl diluídos, a fim de garantir um meio neutro adequado para as etapas subsequentes do processo.

Em seguida, procedeu-se à precipitação da goma de manga: adicionou-se etanol em excesso à solução aquosa neutra, levando à coagulação do polímero. O sólido formado foi coletado por centrifugação a 5000 rpm durante 10 minutos, assegurando a separação eficiente da fase sólida. O precipitado obtido foi então lavado três vezes com acetona (ou etanol) para remover traços de solventes e resíduos orgânicos, assegurando a pureza do material. Finalmente, a goma lavada foi seca em estufa a 50 °C por 24 horas, resultando em um pó fino de goma de manga purificada, como mostra a figura 2.

Figura 2 – Coleta e preparação da Goma de Manga.



Fonte: elaborado pela própria autora

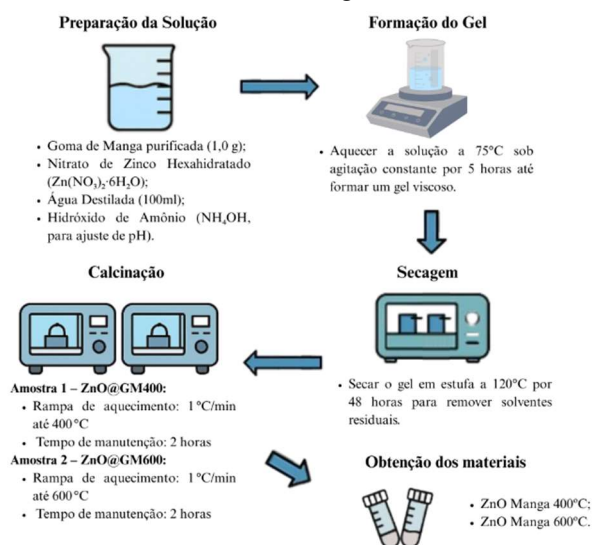
Na etapa seguinte, dissolveu-se 1,0 g do pó de goma de manga purificada

em 100 mL de água destilada sob agitação magnética constante por 1 hora, obtendo-se uma solução viscosa homogênea. Em seguida, introduziu-se nitrato de zinco hexaidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) até atingir uma concentração de 0,7 mol/L, dispersando uniformemente o precursor de zinco no meio polimérico. O pH dessa solução complexa foi então ajustado para cerca de 7,0 por adição gota a gota de hidróxido de amônio (NH_4OH), iniciando-se o processo de nucleação de espécies de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ na matriz da goma de manga. O sistema foi então aquecido a 75 °C sob agitação constante por 5 horas, período durante o qual ocorreu a hidrólise controlada do sal de zinco e a formação gradual de um gel aquoso de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ integrado na matriz da goma de manga.

O gel obtido foi levado para uma estufa e mantido a 120°C por 48 horas, garantindo uma secagem completa que transformou o material em um xerogel sólido. Esse pó seco foi então dividido em duas partes iguais, cada uma seguindo um tratamento térmico diferente no forno de mufla. A primeira amostra passou por um processo de calcinação a 400°C, enquanto a segunda foi submetida a 600°C, em ambos os casos, o aquecimento foi controlado com uma rampa lenta de 1°C por minuto, mantendo a temperatura final por 2 horas. Depois da calcinação, os materiais foram deixados para esfriar naturalmente dentro do forno até atingirem a temperatura ambiente, um cuidado importante para evitar trincas ou alterações indesejadas na estrutura do material, como podemos ver detalhado na figura 3. Esse processo cuidadoso de tratamento térmico foi essencial para obter as propriedades desejadas no produto final.

As amostras obtidas apresentaram-se como pós finos de ZnO incorporado à matriz carbonizada da goma de manga, caracterizando as amostras finais ZnO@Manga400 e ZnO@Manga600.

Figura 3 – Fluxograma da síntese das amostras por método sol-gel.



Fonte: elaborado pela própria autora

Caracterização do Material

A caracterização estrutural das amostras foi realizada por meio da técnica de difração de raios X (DRX), utilizando o difratômetro modelo D8 *Advance*, da *Bruker*. A radiação utilizada foi Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com monocromador, e a varredura foi conduzida no intervalo de 10° a 80° (2 θ), com tempo de coleta de 2 segundos por passo. Essa análise permitiu identificar as fases cristalinas predominantes, além de fornecer informações sobre a organização estrutural do material.

A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada por análise termogravimétrica (TG), permitindo observar o comportamento da amostra frente ao aumento gradual da temperatura. Os ensaios foram conduzidos em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, desde a temperatura ambiente até 800 °C. Durante o aquecimento, foi possível identificar etapas distintas de perda de massa, associadas à evaporação de umidade, decomposição de resíduos orgânicos da goma de manga e posterior estabilização da fase inorgânica do ZnO.

Além disso, a determinação da energia da banda proibida (*band gap*) foi

feita com base na espectroscopia de refletância difusa (DRS). As medições foram realizadas em um espectrofotômetro UV-VIS modelo UV-2700, da *Shimadzu*, operando na faixa espectral de 800 a 200 nm. Os dados de refletância obtidos foram convertidos pela função de *Kubelka-Munk*, e os gráficos resultantes permitiram a estimativa do *band gap* óptico das amostras, fornecendo subsídios para compreender a atividade fotocatalítica dos materiais.

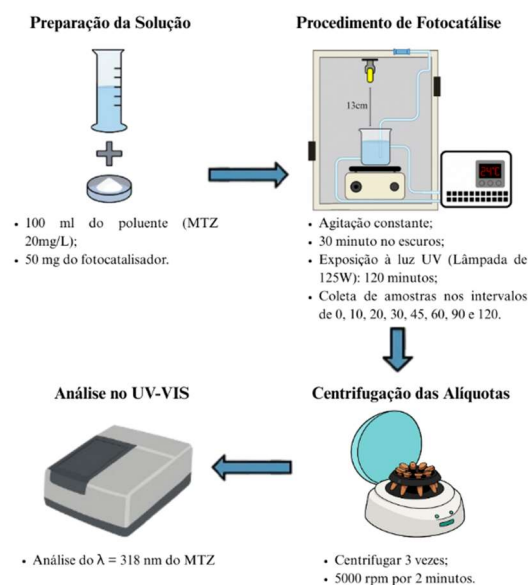
Ensaio Fotocatalítico

Para avaliar a capacidade fotocatalítica das amostras sintetizadas, foram realizados ensaios utilizando o fármaco metronidazol como poluente. Em cada experimento, 50 mg do material foram adicionados a 100 mL de uma solução aquosa contendo 20 mg/L do antibiótico, e a suspensão foi mantida sob agitação constante para garantir boa dispersão do catalisador. Antes da exposição à luz, a mistura permaneceu no escuro por 30 minutos. Esse período teve como finalidade observar possíveis interações entre o fármaco e o catalisador na ausência de radiação, simulando o equilíbrio de adsorção.

Após esse tempo, uma amostra de 1 mL foi retirada para representar o ponto zero da reação, e a irradiação foi iniciada com o auxílio de uma lâmpada UV comercial de 125 W, posicionada a aproximadamente 13 cm de distância da superfície da solução. A exposição foi mantida por um total de 120 minutos, e durante esse intervalo foram coletadas novas alíquotas de 1 mL nos tempos de 10, 20, 30, 45, 60, 90 e 120, permitindo o acompanhamento da degradação ao longo do tempo.

As amostras coletadas foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis, utilizando o equipamento Shimadzu UV-700, com leitura na faixa de 400 a 200 nm. Na figura 4, apresenta-se o fluxograma do processo de fotocatalise do poluente Metronidazol com o fotocatalisador.

Figura 4 – Fluxograma do procedimento de fotocatalise



Fonte: elaborado pela própria autora

A banda de absorção característica do metronidazol foi observada em torno de 318 nm, e a partir da variação da absorbância nesse comprimento de onda, foi possível calcular a eficiência do processo fotocatalítico. A degradação do fármaco ao longo do tempo foi determinada utilizando a Equação 1.

$$\text{Degradação (\%)} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (1)$$

Em que C_0 representa a concentração inicial, e C corresponde à final.

Supressores

O uso de supressores em ensaios fotocatalíticos tem como principal finalidade identificar quais espécies reativas estão diretamente envolvidas no processo de degradação do poluente. Ao bloquear seletivamente cada uma dessas espécies, é possível compreender de forma mais precisa o mecanismo de ação do fotocatalisador e quais vias reativas são predominantes na transformação do metronidazol.

No presente estudo, diferentes agentes foram empregados com essa finalidade. O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) foi

utilizado como agente supressor de lacunas (h^+), atuando na banda de valência do ZnO e impedindo que essas cargas positivas participassem da reação. O metanol (MetOH), por sua vez, foi aplicado como sequestrante de radicais hidroxila ($\bullet OH$), que são espécies altamente oxidantes geradas a partir da interação entre os pares elétron-lacuna e moléculas de água ou oxigênio adsorvidas na superfície do catalisador. Por fim, o clorofórmio foi utilizado como capturador de radicais superóxido ($\bullet O_2^-$), outro intermediário reativo com importante papel na degradação de compostos orgânicos.

A análise comparativa dos resultados obtidos com cada supressor permitiu observar mudanças significativas na eficiência do processo, revelando quais espécies foram mais determinantes na fotodegradação do metronidazol. Essa abordagem contribui para o entendimento detalhado do comportamento do ZnO@Manga400 sob irradiação UV, oferecendo subsídios para possíveis ajustes no material ou nas condições reacionais em aplicações futuras.

Reuso

A fim de avaliar a estabilidade do material após sua utilização, foi realizado um ciclo de reuso sob as mesmas condições experimentais que apresentaram melhor desempenho na etapa inicial de fotocatalise. Ao término do primeiro ensaio, o material foi cuidadosamente recuperado do béquer, seco em estufa a aproximadamente 120 °C por 12 horas para remoção de umidade e resíduos orgânicos, e posteriormente raspado e pesado para ser reaproveitado em uma nova reação.

A proporção entre o catalisador e o poluente foi mantida constante, utilizando-se 50 mg do material em 100 mL de solução aquosa contendo 20 mg/L de metronidazol. Com esse segundo

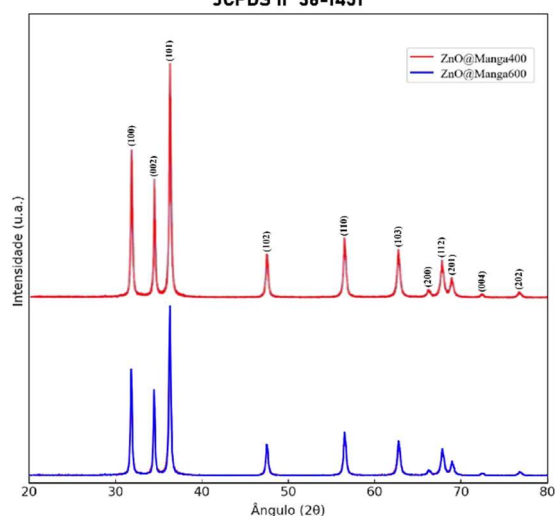
experimento, foi possível observar se a eficiência do material se mantinha ou apresentava queda ao ser reutilizado. Embora apenas um ciclo de reuso tenha sido realizado, essa etapa foi importante para fornecer indícios iniciais sobre a estabilidade e a viabilidade de reaproveitamento do ZnO@Manga400 em aplicações fotocatalíticas sucessivas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise estrutural por meio de DRX

A Figura 5 apresenta os padrões de difração de raios X (DRX) obtidos para as amostras ZnO@Manga400 e ZnO@Manga600. Os difratogramas revelam picos de alta intensidade nos ângulos 2θ correspondentes aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201), característicos da estrutura hexagonal do ZnO do tipo wurtzita, de acordo com o cartão JCPDS nº 36-1451. A ausência de picos adicionais confirma que ambas as amostras são formadas por uma única fase, sem a presença de impurezas cristalinas detectáveis.

Figura 5 – Padrão de DRX das amostras ZnO@Manga400 e ZnO@Manga600, com picos característicos da estrutura hexagonal do ZnO e ausência de fases secundárias.
JCPDS nº 36-1451



Fonte: elaborado pela própria autora

Com base nos picos mais intensos, foram determinados os parâmetros estruturais das amostras. O tamanho médio do cristalito (D) foi estimado utilizando a equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

em que K é o fator de forma (0,9), λ o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å), β a largura à meia altura do pico (em radianos) e θ o ângulo de difração. Para as amostras ZnO@Manga400 e ZnO@Manga600 , os tamanhos médios dos cristalitos foram estimados em aproximadamente 22,4 nm e 28,1 nm, respectivamente. A leve diferença pode ser atribuída ao efeito da temperatura de calcinação sobre o crescimento dos grãos e à reorganização da estrutura cristalina, o que é compatível com achados semelhantes relatados por outros autores.⁸⁻¹⁰

Os índices de Miller (hkl)(hkl)(hkl) refletem a orientação dos planos atômicos na rede cristalina. Nesse sistema, o valor de h representa o número de interseções do plano com o eixo x do reticulado, enquanto k e l correspondem às interseções com os eixos y e z , respectivamente. Assim, planos como (100) indicam cortes perpendiculares apenas no eixo x , enquanto planos como (101) envolvem componentes tanto no eixo x quanto no z , o que ajuda a compreender a distribuição espacial dos átomos na estrutura hexagonal do ZnO.

Além disso, os parâmetros de rede a e c foram obtidos utilizando a equação da rede hexagonal:

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3)$$

As razões c/a obtidas foram próximas a 1,60, valor esperado para a estrutura wurtzita, reforçando a estabilidade da fase cristalina formada. A densidade de discordâncias (δ), que está

relacionada à quantidade de defeitos na estrutura, foi calculada por:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (4)$$

Apresentando valores da ordem de $2,0 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ para ZnO@Manga400 e $1,3 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ para ZnO@Manga600 , sugerindo uma maior quantidade de defeitos cristalinos na amostra calcinada a 400 °C, o que pode favorecer a geração de sítios ativos para reações fotocatalíticas.

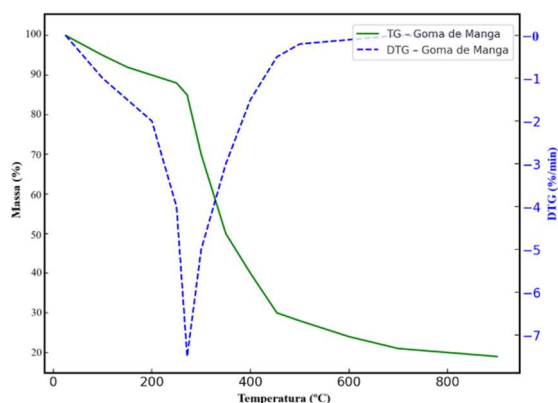
Em comparação com estudos anteriores, esses resultados estão em conformidade com o que foi relatado por Barick et al. (2021), que destacam que temperaturas moderadas de calcinação tendem a preservar uma maior área superficial e favorecem a presença de defeitos estruturais desejáveis para aplicações fotocatalíticas.⁸ Já Elilarassi et al. (2023) observaram que o aumento da temperatura acima de 500 °C resulta em partículas maiores, com menor densidade de defeitos e, conseqüentemente, menor atividade fotocatalítica.⁹

Análise Térmica

A análise termogravimétrica (TG) da goma de manga foi realizada com o objetivo de compreender o comportamento térmico do material e avaliar sua estabilidade em diferentes faixas de temperatura, aspecto fundamental para sua utilização como suporte em compósitos fotocatalíticos. A Figura 6 apresenta as curvas de TG e DTG obtidas. Três principais eventos térmicos são observados: o primeiro, abaixo de 150 °C, está associado à perda de água adsorvida e compostos voláteis. Neste primeiro estágio de aquecimento, observou-se uma redução de aproximadamente 10% da massa, valor compatível com a liberação de umidade superficial e moléculas voláteis naturalmente presentes. Já na segunda etapa, iniciada a cerca de 271,6 °C, a perda de massa acumulada atinge cerca de 33%, refletindo a ruptura das ligações estruturais dos polissacarídeos que

compõem a goma. Por fim, a terceira etapa de decomposição térmica, com início em 453,7 °C, representa a queima dos resíduos orgânicos remanescentes e promove uma perda adicional de aproximadamente 40%, até que o material atinja uma massa residual estabilizada em torno de 17%. O comportamento observado é característico de materiais orgânicos naturais e está alinhado com os perfis térmicos descritos para outras gomas vegetais utilizadas na síntese de nanomateriais semicondutores.¹¹⁻¹⁶ Em seguida, inicia-se uma degradação mais acentuada em torno de 271,6 °C, relacionada à decomposição dos polissacarídeos estruturais. O terceiro evento térmico relevante ocorre a partir de aproximadamente 453,7 °C, indicando a carbonização dos resíduos orgânicos, com estabilização da massa residual em torno de 17%.

Figura 6 – Análise termogravimétrica da goma de manga.



Fonte: elaborado pela própria autora

O gráfico foi construído a partir de dados obtidos em atmosfera de nitrogênio, com aquecimento contínuo a 10 °C/min até 900 °C. A massa residual e os pontos de onset identificados fornecem informações importantes sobre a faixa térmica ideal para a calcinação do material, como as temperaturas de 400 °C e 600 °C adotadas neste estudo. A presença de uma faixa de degradação bem definida é compatível com o perfil esperado para polissacarídeos naturais utilizados como matrizes orgânicas em sínteses de nanomateriais.¹²⁻¹³

Estudos recentes reforçam a relevância dessas análises para a escolha de condições adequadas de calcinação. Li et al. (2020), por exemplo, demonstraram que a goma arábica apresenta comportamento térmico semelhante, com perdas de massa significativas entre 250 °C e 500 °C, e que a calcinação nessa faixa favorece a formação de materiais porosos e com boa distribuição de semicondutores.¹² Shaheen et al. (2023) também apontam que o controle térmico influencia diretamente na morfologia e na eficiência de materiais baseados em óxidos metálicos com biopolímeros, destacando a importância da análise TG como etapa prévia essencial para aplicações ambientais.¹³

Assim, a curva termogravimétrica da goma de manga confirma sua viabilidade como suporte orgânico para síntese de fotocatalisadores, mostrando estabilidade térmica adequada até cerca de 250 °C e decomposição controlada nas faixas de temperatura onde se espera a formação de estruturas ativas.

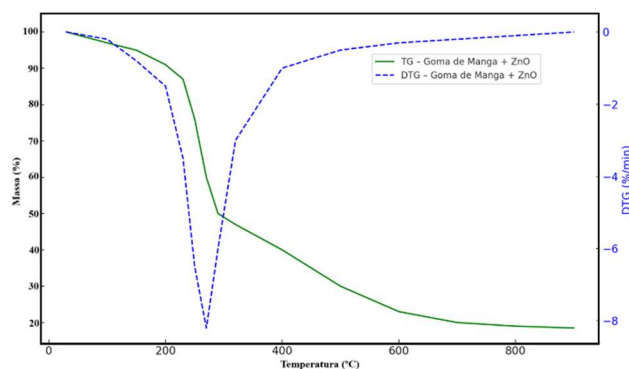
Complementando essa análise, a Figura 7 apresenta as curvas de TG e DTG da amostra composta por goma de manga associada ao ZnO (Goma de Manga + ZnO). De modo geral, o perfil térmico dessa amostra mantém as três principais etapas de degradação observadas na goma de manga isolada, mas com diferenças significativas nas temperaturas de degradação e nos percentuais de perda de massa. No primeiro estágio, relacionado à liberação de umidade, a perda foi próxima de 6%, inferior à da goma pura (~10%), sugerindo que a presença do ZnO influencia positivamente a estabilidade inicial do material. Essa estabilização pode estar associada à interação entre os grupos hidroxilas da goma e as superfícies ativas do ZnO, o que dificulta a liberação da água adsorvida superficialmente.¹⁸

Na segunda etapa de degradação, iniciada por volta de 270 °C, a perda acumulada atingiu aproximadamente 38%, um pouco maior que a observada na goma

isolada (~33%), o que pode indicar uma maior fragmentação da matriz orgânica causada pela presença do semicondutor. Esse comportamento já foi discutido em trabalhos anteriores, como o de Singh et al. (2021), que associaram o aumento da degradação térmica à formação de zonas de tensão induzidas por nanopartículas metálicas na matriz polimérica.¹⁹

A terceira etapa térmica, iniciada após 450 °C, também mostrou perda expressiva, com a massa residual final estabilizando-se em torno de 18%, valor próximo ao da goma isolada (17%). No entanto, observa-se que o perfil da curva DTG indica um alargamento da zona de degradação, o que sugere uma distribuição mais heterogênea das interações térmicas no material. Essa característica pode favorecer a formação de uma matriz carbonosa mais porosa e estruturada, desejável para aplicações em catálise.²⁰

Figura 7 – Análise termogravimétrica da goma de manga + ZnO.



Fonte: elaborado pela própria autora

De maneira geral, a análise termogravimétrica do ZnO@Manga confirma que a incorporação do semicondutor altera levemente o comportamento térmico da goma de manga, mas sem comprometer sua estabilidade ou utilidade como suporte. Pelo contrário, os dados sugerem uma possível sinergia entre os componentes, o que reforça o uso de materiais naturais modificados como plataformas sustentáveis para o desenvolvimento de

fotocatalisadores eficientes.

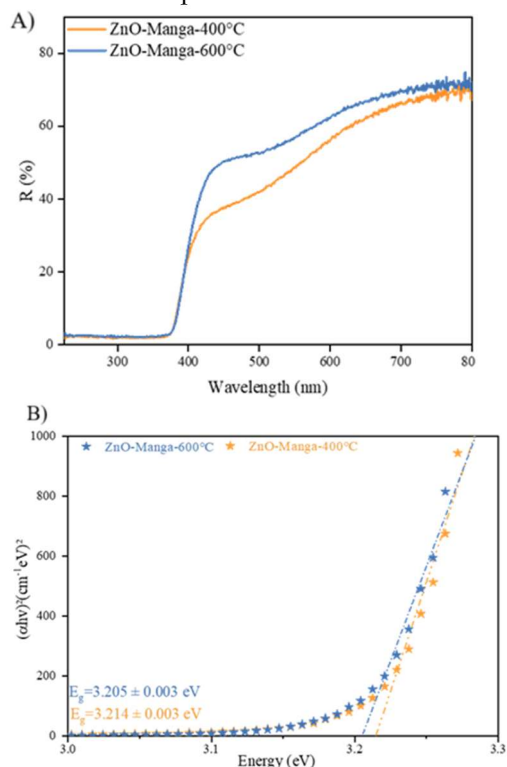
Análise das propriedades ópticas do compósito

A Figura 8 ilustra o gráfico $Tauc$, elaborado a partir da equação de *Kubelka-Munk*, com base nos dados obtidos por espectroscopia de refletância difusa (DRS). Esse gráfico foi utilizado para estimar a energia de banda proibida (*bandgap*) do ZnO sintetizado com goma de manga como agente estabilizante.

Os resultados indicaram que o ZnO@Manga400 apresentou uma energia de banda proibida de 3,214 eV, enquanto o ZnO@Manga600 apresentou um valor ligeiramente inferior, de 3,205 eV.

Essa pequena diferença sugere que a elevação da temperatura de calcinação pode ter promovido alterações estruturais no semicondutor, como a redução de defeitos superficiais ou modificações na cristalinidade, influenciando diretamente nas propriedades ópticas do material.

Figura 8 – A) gráfico de refletância em função do comprimento de onda obtido pelo DRS. B) $Tauc$ plot das amostras ZnO@Manga400 e ZnO@Manga600, com o *bandgap* de 3,1473 eV e 3,0528 eV respectivamente.



Fonte: elaborado pela própria autora

Ambos os valores permanecem acima de 3 eV, o que indica que as amostras exigem uma fonte de radiação no espectro ultravioleta para que ocorra a transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução. Por esse motivo, os ensaios fotocatalíticos foram conduzidos sob irradiação de uma lâmpada UV de 125 W, capaz de fornecer a energia necessária para ativação do material.

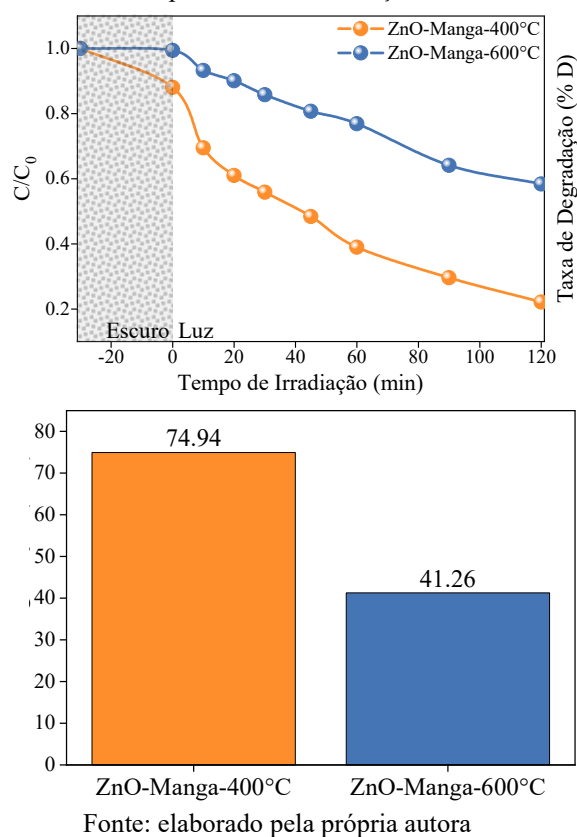
Ensaio fotocatalítico do MTZ

A Figura 9 apresenta os resultados dos ensaios fotocatalíticos realizados com o ZnO obtido a partir da goma de manga, submetidos a diferentes temperaturas de calcinação. As análises iniciais concentraram-se nas amostras ZnO@Manga400 e ZnO@Manga600, calcinadas a 400 °C e 600 °C, respectivamente. Os testes foram conduzidos sob irradiação UV por um período de 120 minutos, simulando condições controladas de fotodegradação. O desempenho fotocatalítico demonstrou que a amostra calcinada a 400 °C foi significativamente mais eficiente na degradação do metronidazol, alcançando uma taxa de remoção de 74,94%. Em contrapartida, a amostra exposta à calcinação a 600 °C apresentou uma eficiência de apenas 41,26%. Essa diferença de desempenho pode estar associada à redução da área superficial e à diminuição da quantidade de defeitos estruturais provocadas pelo tratamento térmico mais intenso, o que impacta diretamente na quantidade de sítios ativos disponíveis para a reação fotocatalítica.¹⁵⁻¹⁷

Esses achados indicam que temperaturas mais moderadas de calcinação favorecem a atividade do material, possivelmente por preservarem características estruturais e funcionais mais adequadas, como menor tamanho de partícula e maior presença de defeitos cristalinos, os quais podem contribuir para o aumento da geração de espécies reativas. Estudos anteriores relatam que tratamentos

térmicos mais brandos tendem a preservar melhor a área superficial e a integridade de componentes funcionais oriundos do agente estabilizante.^{9,10} Além disso, a preservação parcial de grupos funcionais da goma pode contribuir para a formação de sítios ativos adicionais, favorecendo a interação com os poluentes durante um procedimento fotocatalítico.

Figura 9 – Gráfico comparativo da degradação do metronidazol pelas amostras em diferentes temperaturas de calcinação.

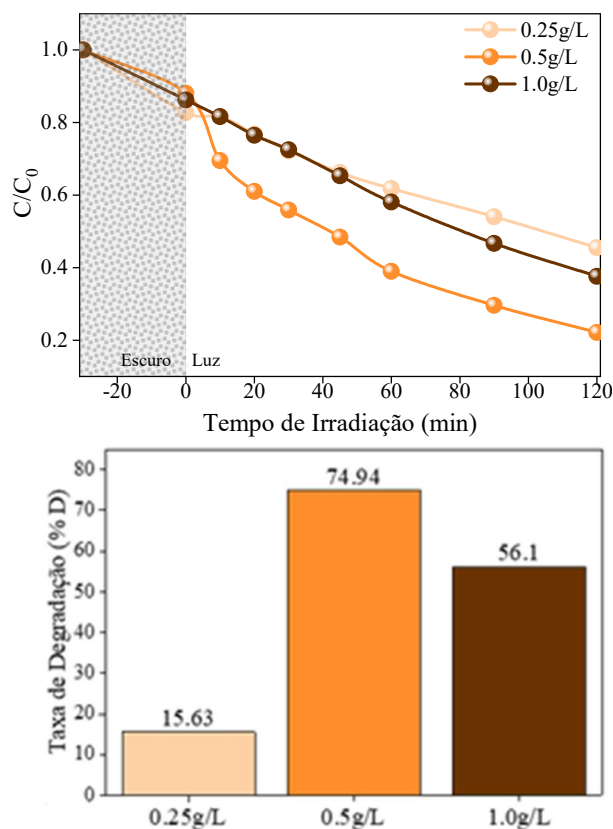


Com o objetivo de investigar o impacto da quantidade de fotocatalisador na atividade fotocatalítica, o ZnO@Manga400 foi testado em diferentes concentrações: 25 mg e 100 mg, mantendo-se constantes o volume da solução e a concentração do poluente. Nessas condições, a eficiência de degradação obtida foi de 15,63% para 25 mg e 56,1% para 100 mg, demonstrando que a massa do catalisador exerce influência sobre o desempenho do sistema.

Entre todas as amostras analisadas, o ZnO@Manga400 na massa de 50 mg destacou-se como o mais eficiente. Esse

desempenho superior pode estar relacionado à temperatura de calcinação mais baixa, que favorece a preservação de compostos orgânicos funcionais da goma de manga, os quais possivelmente contribuem para a formação de uma interface mais ativa entre o ZnO e o suporte natural. Além disso, essa condição pode ter proporcionado uma melhor dispersão do semiconductor, resultando em maior área superficial ativa e, conseqüentemente, em maior geração de espécies reativas durante o processo. A figura 10, revela os dados obtidos nos ensaios fotocatalíticos realizados em diferentes concentrações do fotocatalisador.

Figura 10 – Gráfico comparativo da degradação do metronidazol em diferentes concentrações do fotocatalisador ZnO@Manga400.



Fonte: elaborado pela própria autora

Esses resultados indicam que tanto a temperatura de preparo quanto a quantidade de material fotocatalítico são fatores determinantes para o

aprimoramento da eficiência na degradação de contaminantes. A escolha cuidadosa dessas variáveis é, portanto, essencial para o desenvolvimento de sistemas fotocatalíticos mais eficazes e sustentáveis.

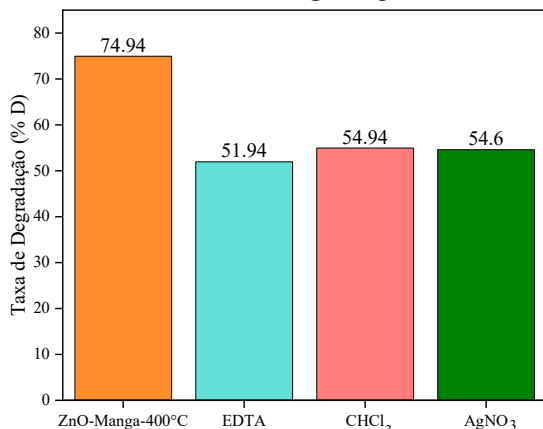
Supressores e Reuso

Os resultados obtidos com a introdução de diferentes agentes supressores revelaram informações importantes sobre o mecanismo de atuação do fotocatalisador. A eficiência fotocatalítica padrão, sem a presença de supressores, foi de 74,94%. Com a adição de metanol, observou-se uma redução significativa da eficiência para 54,6%. Esse comportamento indica que os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) exercem papel fundamental no processo de degradação do metronidazol (MTZ), uma vez que o metanol atua como sequestrante dessas espécies reativas, inibindo parcialmente sua ação oxidativa.

De forma semelhante, o uso do EDTA também resultou em queda na eficiência, atingindo 51,94%. Como o EDTA é conhecido por agir como supressor dos buracos (h^+), esse resultado reforça a importância das vacâncias eletrônicas na geração direta de espécies reativas ou na oxidação do fármaco adsorvido na superfície do catalisador. A atuação conjunta dessas duas espécies, radicais $\bullet\text{OH}$ e buracos h^+ , demonstra que ambas são decisivas no mecanismo de degradação promovido pela amostra.

Por outro lado, a adição de clorofórmio não provocou uma alteração expressiva, com a eficiência se mantendo em 54,94%, valor próximo ao obtido com o metanol. Apesar de o clorofórmio atuar como supressor de elétrons (e^-), e, conseqüentemente, inibir a formação de radicais superóxidos ($\bullet\text{O}_2^-$), o leve impacto na eficiência sugere que essas espécies possuem participação limitada no processo fotocatalítico sob as condições estudadas. A figura 11, aborda os gráficos comparativos dos resultados de supressores utilizados na pesquisa e citados acima.

Figura 11 – Gráfico comparativo da eficiência fotocatalítica em 120min dos supressores na amostra ZnO@Manga400.



Fonte: elaborado pela própria autora

Assim, pode-se inferir que o caminho reacional predominante envolve, majoritariamente, os buracos fotoexcitados e os radicais hidroxila, sendo os superóxidos agentes secundários na degradação do metronidazol (MTZ) neste sistema.

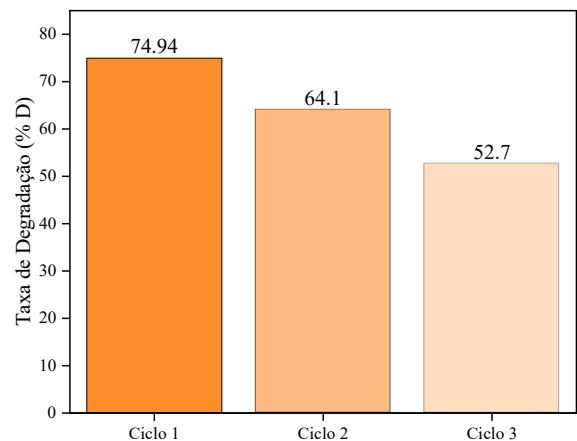
A avaliação da capacidade de reuso do material fotocatalisador é um dos critérios mais importantes quando se busca a aplicação prática de uma tecnologia ambiental. Além de reduzir custos operacionais, a possibilidade de reutilização está diretamente ligada à sustentabilidade do processo, especialmente quando se pretende tratar grandes volumes de água contaminada. Neste estudo, investigou-se o comportamento do ZnO@Manga400 ao longo de dois ciclos consecutivos de fotocatalise, utilizando as mesmas condições experimentais adotadas na etapa inicial.

No primeiro ciclo de reuso, mesmo após o material ter sido recuperado, seco e reaplicado, a eficiência fotocatalítica observada foi de 64,1%, indicando uma queda de apenas 10,8% em relação à eficiência inicial de 74,94%. Esse desempenho relativamente estável sugere boa resistência estrutural e preservação de propriedades ativas do material após o primeiro uso. No entanto, no segundo

ciclo, observou-se uma redução mais acentuada na atividade fotocatalítica, com a eficiência atingindo 52,7%. Essa perda acumulada de aproximadamente 22,2% ao longo dos dois reusos pode estar relacionada à possível obstrução de sítios ativos, lixiviação de componentes da superfície ou alteração na morfologia do semicondutor após repetidos aquecimentos e lavagens.

Apesar da queda de desempenho, o fotocatalisador ainda apresentou atividade significativa no segundo reuso, o que reforça seu potencial como alternativa viável para tratamentos descontínuos ou de menor escala. A Figura 12 ilustra graficamente essa tendência de declínio na eficiência com o reuso, permitindo uma visualização clara do comportamento do material ao longo dos ciclos.

Figura 12 – Gráfico comparativo dos ciclos 1 e 2 de reuso da amostra ZnO@Manga400 com a primeira fotocatalise.



Fonte: elaborado pela própria autora

Essa diminuição ao longo dos ciclos pode ser atribuída a diversos fatores. Um dos principais está relacionado ao acúmulo de resíduos do fármaco ou subprodutos da reação na superfície do catalisador, que podem bloquear os sítios ativos e dificultar o contato entre a luz, o catalisador e o poluente. Além disso, é possível que ocorra a perda parcial de massa do material durante os procedimentos de separação e lavagem, bem como alterações estruturais e físico-químicas no material, especialmente em decorrência do aquecimento e secagem entre

os ciclos, o que pode comprometer sua capacidade reativa.

Ainda assim, os resultados obtidos demonstram que o fotocatalisador mantém uma eficiência significativa mesmo após duas reutilizações, o que reforça seu potencial como uma alternativa viável em tratamentos fotocatalíticos de águas contaminadas. A estabilidade apresentada ao longo dos ciclos indica que, com eventuais ajustes no processo de regeneração ou reativação do material, é possível prolongar ainda mais sua vida útil e eficiência, contribuindo para a redução de custos e impactos ambientais.

Conclusão

O ZnO@Manga foi obtido pelo método sol-gel, seguido de calcinação a 400 °C e 600 °C. A análise de DRX indicou que a estrutura cristalina do ZnO foi preservada após a incorporação da goma de manga, sem formação de fases secundárias evidentes. A presença da matriz vegetal não promoveu alterações estruturais significativas, sugerindo sua atuação como suporte físico para o semicondutor.

Nos ensaios fotocatalíticos, a amostra calcinada a 400 °C apresentou maior eficiência na degradação do metronidazol, atingindo 74,94% de remoção em 120 minutos sob radiação UV. A elevação da temperatura de calcinação para 600 °C resultou em queda na atividade fotocatalítica, atribuída possivelmente à sinterização parcial do material e consequente redução da área superficial ativa.

A influência da massa do fotocatalisador também foi avaliada com a amostra ZnO@Manga400. A massa de 0,05 g se destacou como a condição ideal, superando as concentrações de 0,025 g e 0,1 g. A menor massa gerou quantidade insuficiente de espécies reativas, enquanto o excesso de fotocatalisador pode ter promovido sombreamento e dificultado a absorção de luz UV.

Testes com supressores revelaram

que os buracos (h^+) e os radicais hidroxila ($\bullet OH$) são os principais responsáveis pelo processo de degradação do metronidazol, indicando que a geração e participação dessas espécies reativas é essencial na rota fotocatalítica com ZnO@goma de manga.

A incorporação da goma de manga contribuiu para melhor dispersão do ZnO e possivelmente atuou na redução da taxa de recombinação dos pares elétron-buraco, otimizando a formação de espécies oxidantes. A utilização de um material de origem vegetal como suporte reforça o potencial de desenvolvimento de fotocatalisadores mais sustentáveis e acessíveis para aplicação ambiental.

Referências

- 1 KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. **Chemosphere**, v. 75, n. 4, p. 417–434, 2009. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.11.086. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653508015105> Acesso em: 25 abril 2025
- 2 MARTÍNEZ, J. L. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 11, p. 2893–2902, 2009. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.05.051. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749109002942> Acesso em: 25 abril 2025
- 3 CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, p. 145–155, 2019. DOI: 10.1007/s10311-018-0785-9. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-018-0785-9> Acesso em: 25 abril 2025
- 4 ABOU ZEID, S.; LEPRINCE-WANG, Y. Advancements in ZnO-Based Photocatalysts for Water Treatment: A

- Comprehensive Review. **Crystals**, v. 14, n. 7, p. 611, 2024. DOI: 10.3390/cryst14070611. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4352/14/7/611>. Acesso em: 25 abril 2025
- 5 AHMAD, Hafeez; ZUBAIR, Muhammad; BASHIR, Muhammad Tahir. Recent progress and challenges in photocatalytic degradation of metronidazole in water: A review. **Environmental Research**, v. 247, p. 118231, 2024. DOI: 10.1016/j.envres.2024.118231. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935124009332>. Acesso em: 25 abril 2025
- 6 PEREIRA, Luciana; DA SILVA, Máisa P.; CRUZ, Adriana C. Green synthesis and characterization of ZnO nanoparticles using plant extracts for photocatalytic applications. **Materials Proceedings**, v. 5, n. 1, p. 4, 2021. DOI: 10.3390/materproc2021005004. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2504-477X/5/1/4>. Acesso em: 26 abril 2025.
- 7 QUESADA, Hipólito B. et al. Surface modification of ZnO nanoparticles with organic and inorganic compounds: A review of photocatalytic efficiency for water treatment. **Environment International**, v. 134, p. 105253, 2020. DOI: 10.1016/j.envint.2019.105253. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412019313480>. Acesso em: 26 abril 2025.
- 8 KAUR, Amarjot; KAUR, Harpreet; SINGH, Randhir; SINGH, Vijay Kant. Implications on structural, morphological, and optical properties and photocatalytic degradation behavior of zinc oxide nanoparticles: effect of calcination temperature. **JOM**, v. 77, p. 4568–4578, 2025. DOI: [10.1007/s11837-025-07344-9](https://doi.org/10.1007/s11837-025-07344-9). Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-025-07344-9>. Acesso em: 27 abril 2025.
- 9 LINS, Alexsandro; JERÔNIMO, Aimee G.; BARBOSA, Ricardo; NEVES, Luan; TRIGUEIRO, Pollyana; ALMEIDA, Luciano C.; OSAJIMA, Josy A.; PEREIRA, Francisca A.; PEÑA-GARCIA, Ramón R. Facile synthesis of Ni-doped ZnO nanoparticles using cashew gum: Investigation of the structural, optical, and photocatalytic properties. **Molecules**, v. 28, n. 23, p. 7772, 2023. DOI: [10.3390/molecules28237772](https://doi.org/10.3390/molecules28237772). Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/28/23/7772>. Acesso em: 27 abril 2025.
- 10 IBRAHIM, Alibe M.; KHAMIRUL, Matori A.; ELIAS, Saion; ALIBE, Ali M.; ZAID, Mohd Hafiz Mohd. The influence of calcination temperature on structural and optical properties of ZnO nanoparticles via simple polymer synthesis route. **Science of Sintering**, v. 49, n. 3, p. 265–279, 2017. DOI: 10.2298/SOS1703265I. Disponível em: <https://doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0350-820X1703265I>. Acesso em: 28 abril 2025.
- 11 Chang, Y.-C.; Lin, Y.-R.; Chen, S.-W.; Chou, C.-M. Density-Controlled Growth of ZnO Nanowalls for High-Performance Photocatalysts. **Materials** 2022, 15, 9008. <https://doi.org/10.3390/ma15249008>. Acesso em: 28 abril 2025.
- 12 Albuquerque, W.; et al. A novel RuO₂@ZnO-Alginate-Halloysite composite for the effective degradation of Eosin Yellow dye and Ciprofloxacin drug. **Materials Research Bulletin** 2024, 182, 113178. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2024.113178>. Acesso em: 28 abril 2025.

- 13 ABBASI, Hasti; GHOLAMI, Mohammad Reza; MOHAMMAD-LOU, Mehdi. Ultrasound-assisted green synthesis of ZnO nanoparticles using Taraxacum officinale extract and evaluation of their physicochemical and biological properties. **Food Chemistry**, v. 353, p. 129488, 2021. DOI: 10.1016/j.foodchem.2021.129488. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814621004982>. Acesso em: 29 abril 2025.
- 14 ISMAIL, Norhashimah; MUSA, Shahrom; MUHAMMAD, Nor Azwadi Che; HAMZAH, Nurhidayah. Recent advances in ZnO-based nanocomposites for wastewater treatment via photocatalysis and adsorption: A review. **Environmental Research**, v. 251, p. 118702, 2024. DOI: 10.1016/j.envres.2024.118702. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935124013537>. Acesso em: 29 abril 2025.
- 15 KUMAR, Sunil; TIWARI, Dhanesh; KUMAR, Vivek. Photocatalytic degradation of organic pollutants using ZnO nanomaterials: A review. **Water**, v. 17, n. 1, p. 32, 2023. DOI: 10.3390/w17010032. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-441/17/1/32>. Acesso em: 30 abril 2025.
- 16 KUMAR, Pankaj; SINGH, Ramesh. Structural, optical and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles synthesized via sol-gel method. **Journal of Molecular Structure**, v. 1200, p. 127150, 2020. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127150. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022286019308075>. Acesso em: 1 maio 2025.
- 17 AHMAD, Shahid; SABIR, Shakeel; RAHMAN, M. Shahzad. Synthesis of ZnO nanoparticles by sol-gel method and their structural and optical properties. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 8, n. 3-4, p. 33-38, 2015. DOI: 10.1080/17518253.2015.1075069. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17518253.2015.1075069>. Acesso em: 1 maio 2025.
- 18 FREITAS, W.; TRIGUEIRO, P.; MARINHO, T.; HONORIO, L. M.; SILVA-FILHO, E. C.; FURTINI, M. B.; CECÍLIA, J. A.; FONSECA, M. G.; OSAJIMA, J. The Role of Clay Mineral-Derived Photocatalysts in Insights of Remediation. **Ceramics**, v. 5, n. 4, p. 862-882, 2022. DOI: 10.3390/ceramics5040063. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2571-6131/5/4/63>. Acesso em: 2 maio 2025.
- 19 ALSHARIF, A.; ALSAIARI, J. A.; SAIH, M.; ALOTAIBI, R. T.; KHAN, I. g-C₃N₄ Based Photocatalyst for the Efficient Photodegradation of Toxic Methyl Orange Dye: Recent Modifications and Future Perspectives. **Molecules**, v. 28, n. 7, p. 3199, 2023. DOI: 10.3390/molecules28073199. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/28/7/3199>. Acesso em: 2 maio 2025.
- 20 SANTOS, D. H. da S.; XIAO, Y.; CHAUKURA, N.; HILL, J. M.; SELVASEMBIAN, R.; ZANTA, C. L. P. S.; MEILI, L. Regeneration of dye-saturated activated carbon through advanced oxidative processes: A review. **Heliyon**, v. 8, e10205, 2022. DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e10205. Disponível em: <https://openhub.spu.ac.za/handle/20.500.12821/530>. Acesso em: 2 maio 2025.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, pelo amor, sacrifício e apoio incondicional que me trouxeram até aqui. Este trabalho também é de vocês.

Ao meu orientador, Ramón por

todo apoio, pelos conselhos valiosos e pela amizade construída ao longo dessa caminhada, deixo minha sincera gratidão.

Aos colegas de laboratório, em especial Aimée, Apolo e Adilson, agradeço pela parceria, troca de experiências e apoio mútuo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Às professoras Renalle e Verônica, por acreditarem em meu potencial e contribuírem de forma essencial para a minha formação.