



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARY CARMEN MATÉ DUREK DE CONTI

**DESENVOLVIMENTO DE NANOBASTÕES DE Zn_2GeO_4
PARA APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS**

Londrina
2024

MARY CARMEN MATÉ DUREK DE CONTI

**DESENVOLVIMENTO DE NANOBASTÕES DE Zn_2GeO_4
PARA APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Felipe de Almeida La Porta.

Londrina
2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

D278d de Conti, Mary Carmen Maté Durek.
Desenvolvimento de Nanobastões de Zn_2GeO_4 para Aplicações Fotocatalíticas / Mary Carmen Maté Durek de Conti. - Londrina, 2024.
176 f. : il.

Orientador: Felipe de Almeida La Porta.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.
Inclui bibliografia.

1. Síntese Hidrotérmica - Tese. 2. Semicondutor - Tese. 3. Fotocatálise - Tese.
I. La Porta, Felipe de Almeida . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

MARY CARMEN MATÉ DUREK DE CONTI

**DESENVOLVIMENTO DE NANOBASTÕES DE Zn_2GeO_4
PARA APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS**

BANCA EXAMINADORA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Prof. Dr. Pablo Sebastian Fernandez
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Londrina, 25 de outubro de 2024.

AGRADECIMENTOS

À minha família, meu porto seguro, ao meu esposo Antonio e aos meus filhos, Stefani e Alexander, expresso minha eterna gratidão pelo amor, carinho, incentivo e compreensão. Agradeço por sempre acreditarem em meu potencial e por me ajudarem a ser uma pessoa melhor.

Ao meu pai e à minha mãe (*in memoriam*), por serem minha fortaleza, ofereço meus mais sinceros agradecimentos. Agradeço também às minhas irmãs Juliana, Carolina, Marina e Paloma, e suas respectivas famílias, por sempre estarem ao meu lado e oferecerem seu apoio incondicional.

À minha família de Conti, em especial ao meu sogro (*in memoriam*), cuja curiosidade e palavras de carinho me motivaram ao longo desta jornada, também merece meu reconhecimento e agradecimento.

Gostaria de expressar minha profunda gratidão ao meu orientador, Professor Dr. Felipe de Almeida La Porta, por sua orientação constante e encorajadora ao longo desses 4,5 anos. Agradeço por acreditar em mim desde o início, por me ensinar e ajudar a conquistar esta importante etapa da minha vida acadêmica, por nunca desistir de mim e por me motivar a seguir em frente em momentos de desânimo.

Agradeço ao meu amigo Luan Pereira Camargo, por sua valiosa contribuição nos trabalhos desenvolvidos em conjunto, por sua amizade e presença durante este período.

Agradeço aos técnicos e professores do Laboratório de Espectroscopia (ESPEC) e do Laboratório de Análises por Raios X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina, bem como ao Laboratório Multiusuário de Londrina da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, pelas análises realizadas e pelo suporte técnico essencial.

Minha gratidão vai também ao grupo de pesquisa em Nanotecnologia e Química Computacional (NanoQC) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, cujos membros foram fundamentais ao longo desses anos. Agradeço especialmente ao João Paulo Almirão de Jesus e a Vitória Gabriela Benatto pela colaboração e companhia durante a pesquisa experimental, bem como pelas palavras de conforto, motivação e amizade.

Aos meus amigos da UTFPR, especialmente Izabela, Thaís, Jéssica, José Eduardo, Malaquias, Solange e Walter, agradeço pelas conversas, preocupações e pelos bons momentos que tornaram a jornada mais leve e agradável.

Agradeço pelo apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

Por fim, agradeço especialmente a Deus pelo dom da vida e pelos conhecimentos que me concedeu para a realização deste trabalho.

DE CONTI, Mary Carmen Maté Durek. **Desenvolvimento de nanobastões de Zn_2GeO_4 para aplicações fotocatalíticas**. 2024. 176 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

RESUMO

Este estudo teórico-experimental, dividido em dois trabalhos, investiga as propriedades físicas e aplicações fotocatalíticas de nanobastões de germanato de zinco, Zn_2GeO_4 (ZGO), sintetizados hidrotermicamente. No primeiro trabalho, avaliou-se a influência do precursor de zinco (cloreto, nitrato e acetato de zinco) nas propriedades e aplicações do ZGO. A síntese hidrotérmica convencional resultou em materiais com morfologia uniforme de nanobastões, alta pureza e cristalinidade. O potencial zeta dos nanobastões variou de -13 mV a -16 mV, e as amostras mostraram variações nos valores de bandgap conforme os precursores utilizados. A estrutura cristalina romboédrica do ZGO é formada por clusters tetraédricos de $[ZnO_4]$ (atuando como modificador da rede) e $[GeO_4]$ (formador da rede). A análise da célula unitária revela variações significativas nos comprimentos de ligação dentro desses clusters, principalmente devido a pequenas distorções nas posições atômicas do oxigênio. A fotoluminescência e a atividade fotocatalítica das amostras foram atribuídas à presença de defeitos superficiais, como vacâncias de oxigênio. A fotocatalise, avaliada pela descoloração do corante azul de metileno sob irradiação UV por 180 minutos, ao aplicar inibidores de radicais oxidantes o resultado mostrou que radical hidroxila ($\cdot OH$) é o principal oxidante, com outras espécies reativas de oxigênio (EROs) atuando como coadjuvantes. O fotocatalisador exibiu alta estabilidade e eficiência (~97%) em múltiplos ciclos, além de baixo impacto fitotóxico. Adicionalmente, este trabalho explora, pela primeira vez na literatura, a aplicação do ZGO como catalisador em reações multicomponentes para a síntese de isoxazol-5(4H)-onas apresentou rendimento entre 82 – 92%, com a atividade catalítica diretamente relacionado à acidez superficial do ZGO, ZGO-N < ZGO-C < ZGO-A. Por fim, o estudo também inclui esforços teóricos pioneiros, utilizando modelos realistas para aprimorar a compreensão do design de nanobastões de ZGO com morfologia controlada. No segundo trabalho, investigou-se como diferentes concentrações de etilenoglicol (EG), utilizado como solvente durante o processo hidrotérmico, influenciam o crescimento e as propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas dos nanobastões de ZGO. Os resultados de difração de raios X (DRX) confirmaram a presença de ZGO com estrutura romboédrica fenacita em amostras preparadas com 0%, 25%, 50%, e 75% de EG. No entanto, a amostra preparada com 100% de EG apresentou halos amorfos que não foi possível identificar

a quais estruturas pertencem, porém podemos afirmar pela área do difratograma que 68,73% se refere à fase ZGO e 31,27 a esta fase amorfa. O acréscimo do EG levou à diminuição do tamanho dos cristalitos e da cristalinidade. A técnica de espalhamento dinâmico de luz revelou que partículas menores foram obtidas com o aumento da concentração de EG, e resultou em um potencial zeta mais negativo, favorecendo a dispersibilidade. As análises de BET/BHJ indicaram uma tendência geral de aumento da área de superfície com o aumento da concentração de EG, como esperado. As análises de espectroscopia FTIR e Raman detectou bandas associadas ao EG na superfície do ZGO. A espectroscopia de fotoluminescência foi empregada para estudar a cinética de foto-oxidação do EG adsorvido na superfície dos nanobastões de ZGO. Os resultados revelaram que a degradação do EG segue os modelos cinéticos de pseudo segunda ordem e de difusão parabólica. O modelo pseudo segunda ordem indica que a adsorção de EG na superfície do ZGO ocorre predominantemente por fisissorção, e a degradação do EG é desencadeada pela irradiação contínua e aquecimento do laser. Enquanto que o modelo de difusão parabólica elucidada a etapa limitante da taxa de degradação do EG, demonstrando que a transferência de elétrons é controlada pela difusão de moléculas de EG para os sítios ativos na superfície do ZGO. Além disso, o estudo também avaliou a atividade fotocatalítica desses materiais em solução, demonstrando que a amostra ZGO-0 apresentou uma capacidade superior de descoloração tanto do azul de metileno e da rodamina B, em comparação com as outras amostras. Para entender melhor a relação entre a estrutura/propriedade desses materiais em nanoescala, também realizamos cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT) em condições periódicas. Em suma, os resultados desses estudos demonstram a importância do controle preciso dos parâmetros de síntese para otimizar as propriedades em nanoescala do ZGO, abrindo caminho para novas aplicações em áreas como (foto)catálise.

Palavras-chave: Nanobastões; síntese hidrotérmica; semiconductor; cálculos DFT; fotoluminescência; fotocatalise.

DE CONTI, Mary Carmen Maté Durek. **Development of Zn₂GeO₄ nanorods for photocatalytic applications**. 2024. 176 pp. Thesis (Doctorate degree in Chemistry) – State University of Londrina, Londrina, 2024.

ABSTRACT

This theoretical-experimental study, divided into two parts, investigates the physical properties and photocatalytic applications of zinc germanate nanorods, Zn₂GeO₄ (ZGO), synthesized via hydrothermal methods. In the first part, we evaluate the influence of different zinc precursors (zinc chloride, nitrate, and acetate) on the properties and applications of ZGO. The conventional hydrothermal synthesis produced materials with a uniform nanorod morphology, high purity, and crystallinity. The zeta potential of the nanorods ranged from -13 mV to -16 mV, and the samples exhibited variations in bandgap values depending on the precursors used. The rhombohedral crystalline structure of ZGO consists of tetrahedral [ZnO₄] clusters (acting as network modifiers) and [GeO₄] clusters (network formers). Unit cell analysis reveals significant variations in bond lengths within these clusters, primarily due to small distortions in the atomic positions of oxygen. Photoluminescence and photocatalytic activity of the samples were attributed to the presence of surface defects, such as oxygen vacancies. Photocatalysis, assessed through the degradation of methylene blue dye under UV irradiation for 180 minutes, revealed that hydroxyl radicals (•OH) are the main oxidizing agents, with other reactive oxygen species (ROS) acting as secondary contributors. The photocatalyst exhibited high stability and efficiency (~97%) over multiple cycles, with minimal phytotoxic impact. Additionally, this work explores, for the first time in the literature, the application of ZGO as a catalyst in multicomponent reactions for the synthesis of isoxazol-5(4H)-ones, which exhibited yields between 82–92%. The catalytic activity was directly related to the surface acidity of ZGO, following the order: ZGO-N < ZGO-C < ZGO-A. Finally, the study also includes pioneering theoretical efforts, utilizing realistic models to enhance understanding of the design of ZGO nanorods with controlled morphology. In the second part, we investigate how different concentrations of ethylene glycol (EG), used as a solvent during the hydrothermal process, influence the growth and the structural, optical, and photocatalytic properties of ZGO nanorods. X-ray diffraction (XRD) results confirmed the presence of ZGO with a rhombohedral phenacite structure in samples prepared with 0%, 25%, 50%, and 75% EG. However, the sample prepared with 100% EG exhibited amorphous halos that could not be definitively attributed to any structure; nevertheless, based on the diffractogram area, 68.73% corresponds to the ZGO phase

and 31.27% to this amorphous phase. The addition of EG led to a reduction in crystallite size and crystallinity. Dynamic light scattering (DLS) revealed that smaller particles were obtained with increasing EG concentration, resulting in a more negative zeta potential, which improved dispersibility. BET/BJH analyses indicated a general trend of increasing surface area with increasing EG concentration, as expected. FTIR and Raman spectroscopy detected bands associated with EG on the ZGO surface. Photoluminescence spectroscopy was employed to study the photo-oxidation of EG adsorbed on the surface of ZGO nanorods. The results revealed that EG degradation follows the pseudo-second order and parabolic diffusion kinetic models. The pseudo-second-order model indicates that the adsorption of EG on the ZGO surface occurs predominantly through physisorption, and the degradation of EG is triggered by continuous laser irradiation and heating. While the parabolic diffusion model elucidates the rate-limiting step of EG degradation, demonstrating that electron transfer is controlled by the diffusion of EG molecules to the active sites on the ZGO surface. Additionally, the study evaluated the photocatalytic activity of these materials in solution, demonstrating that the ZGO-0 sample exhibited superior discoloration capacity for both methylene blue and rhodamine B dyes compared to other samples. To better understand the relationship between the structure and properties of these nanoscale materials, we also conducted density functional theory (DFT) calculations under periodic conditions. In summary, the results of these studies highlight the importance of precise control over synthesis parameters to optimize the nanoscale properties of ZGO, paving the way for new applications in fields such as (photo)catalysis.

Key-words: Nanorods; hydrothermal synthesis; semiconductor; DFT calculations; photoluminescence; photocatalysis.

LISTA DE TABELAS

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1.1	Os sistemas de estrutura cristalina para o ZGO	28
Tabela 1.2	Síntese de ZGO pela técnica hidrotérmica	38
Tabela 1.3	Aplicação do fotocatalisador ZGO em fotocátalise em solução	47
Tabela 1.4	Aplicação do fotocatalisador ZGO em fotocátalise para obtenção de combustível por meio da degradação de compostos orgânicos	50

CRESCIMENTO HIDROTÉRMICO DE NANOBASTÕES Zn_2GeO_4 PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS E (FOTO) CATALÍTICAS: UM ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO

Tabela 2.1	Resultados fotocatalíticos comparativos de ZGO sintetizados com diferentes morfologias pelo método hidrotérmico.....	75
Tabela 2.2	Parâmetros de rede experimental (rede celular e comprimento de ligação) determinados através do refinamento de Rietveld dos padrões PXRD para as amostras ZGO sintetizadas usando vários precursores. Uma representação esquemática da célula unitária é inserida na Tabela 2.2 para representar visualmente as unidades fundamentais do cluster que constituem a rede ZGO. Dentro desta célula unitária, rosa denota o cluster tetraédrico $[GeO_4]$ e azul corresponde ao cluster tetraédrico $[ZnO_4]$. Além disso, a estrutura inclui dois tipos diferentes de zinco (ou seja, Zn1 e Zn2) ligados ao cluster $[GeO_4]$	84
Tabela 2.3	Parâmetros de ajuste cinético de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação do AM pelo catalisador ZGO e o k normalizado pelos valores S_{BET} (k/S_{BET})	94
Tabela 2.4	Resultados da repetição dos cinco ciclos na avaliação fotocatalítica do corante azul de metileno com os diferentes fotocatalisadores ZGO	99
Tabela 2.5	Resultados da avaliação de toxicidade para testes de germinação de sementes e crescimento radicular realizados com vários resíduos tratados com fotocatalisadores ZGO, juntamente com o negativo	101

INFLUÊNCIA DO ETILENOGLICOL EM NANOCRISTAIS DE Zn₂GeO₄: PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE, EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA E CÁLCULOS DE DFT: UM ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO

Tabela 3.1	Tamanho de grão para amostras obtidas com diferentes concentrações de EG.....	128
Tabela 3.2	Valores calculados para eletronegatividade de Mulliken, banda de valência e banda de condução	139
Tabela 3.3	Parâmetros de ajuste cinético de pseudo-primeira ordem para a fotodescoloração AM e RhB pelo catalisador ZGO e o k normalizado pelos valores S_{BET} (k/S_{BET})	141
Tabela 3.4	Valores de erro médio, raiz do erro médio e R^2 dos dados experimentais da fotocatalise em azul de metileno e rodamina B	142
Tabela 3.5	Valores de Intensidade no tempo inicial e 290 segundos	150

ANEXOS

MATERIAL SUPLEMENTAR

INFLUÊNCIA DO ETILENOGLICOL EM NANOCRISTAIS DE Zn₂GeO₄: PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE, EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA E CÁLCULOS DE DFT: UM ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO

Tabela 1S	Parâmetros de rede experimental (rede celular e comprimento de ligação) determinados através do refinamento de Rietveld dos padrões PXRD para as amostras ZGO sintetizadas usando várias concentrações de dietilenoglicol. As unidades fundamentais do cluster que constituem a rede ZGO, um cluster tetraédrico [GeO ₄] e dois clusters tetraédricos [ZnO ₄] (ou seja, Zn ₁ e Zn ₂) ligando-se ao cluster [GeO ₄]	175
------------------	---	-----

LISTA DE FIGURAS

INTRODUÇÃO

- Figura 1** a) Representação geral da síntese de materiais com base nas abordagens “top-down” e “bottom-up”. (b) As propriedades fundamentais de novos materiais dependem de suas características físicas, como funcionalidade de superfície, forma, superfície/cristalinidade, porosidade, área de superfície, tamanho de partícula, composição, estado de aglomeração, bem como imperfeições nestes parâmetros 22

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Figura 1.1** a) Representação da estrutura romboédrica cristalina do Zn_2GeO_4 . (b) Difratoograma do Zn_2GeO_4 . (c) Espectro Raman de ZGO à temperatura ambiente. ①, ②, ③, ④ e ⑤ são os principais modos de fônons de $60-150\text{ cm}^{-1}$, $150-260\text{ cm}^{-1}$, $268-355\text{ cm}^{-1}$, $500-600\text{ cm}^{-1}$ e $700-810\text{ cm}^{-1}$ respectivamente 29
- Figura 1.2** Espectros fotoluminescência de nanobastões de ZGO com diferentes tamanhos. (b) Esquema ilustrativo para ilustrar as transições relevantes em NPs de Zn_2GeO_4 32
- Figura 1.3** Dados de publicações de diversas rotas de síntese são utilizadas para obter o ZGO nos últimos 10 anos (web of Science) 34
- Figura 1.4** (a) Escada de Jacó (*Jacob's ladder*) dos funcionais da Teoria do Funcional da Densidade, (b) Nuvem de funcionais reportados em estudos 42
- Figura 1.5** Posição da banda do ZGO em comparação com vários semicondutores 45
- Figura 1.6** Estrutura Molecular dos corantes Azul de Metileno e Rodamina B 49
- Figura 1.7** Síntese isoxazol-5(4H)-ona 3,4 dissustituída via RMC 55

CRESCIMENTO HIDROTÉRMICO DE NANOBASTÕES Zn_2GeO_4 PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS E (FOTO) CATALÍTICAS: UM ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO

- Figura 2.1** Refinamento de Rietveld dos padrões PXRD e gráfico de Williamson-Hall, (a) ZGO-N; (b) ZGO-C; (c) ZGO-A; (d) ilustrando uma comparação de valores de

	tamanho cristalino e (e) fornecendo insights sobre os valores de TC para os principais (113), (410), (520), (006) e (550) planos das amostras ZGO preparadas.....	82
Figura 2.2	Imagens SEM e os diagramas de distribuição de diâmetro e comprimento correspondentes são apresentados para as amostras (a) ZGO-N, (b) ZGO-C e (c) ZGO-A.....	85
Figura 2.3	(a) Tamanho hidrodinâmico, (b) potencial ζ , (c) isoterma de N ₂ e (d) a respectiva distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH dos nanobastões ZGO. (e - g) Gráfico do método Boer t para nanobastões ZGO preparados usando diferentes precursores de Zn	87
Figura 2.4	(a) espectros Raman, (b) gráfico Tauc de UV-vis com espectros de refletância difusa, (c) diagrama de cromaticidade CIE e (d) espectros PL normalizados das amostras ZGO preparadas pelo método hidrotérmico. (e) Espectros PL deconvoluídos	89
Figura 2.5	(a) Ilustração do modelo de nanobastão ZGO construído. (b) Espectros Raman simulados, (c) estrutura de banda e densidade de estados para volume ZGO vs nanobastão ZGO	95
Figura 2.6	Espectros de absorção UV-Vis em vários tempos de irradiação e constante cinética para reação de descoloração MB, usando (a) ZGO-N, (b) ZGO-C e (c) ZGO-A, como fotocatalisador. (d) Eficiência de degradação fotocatalítica (C/C ₀) e tempo de irradiação de diferentes fotocatalisadores, e (e), eficiência de degradação do catalisador ZGO na presença e ausência de diferentes sequestrantes	96
Figura 2.7	Ilustração esquemática do mecanismo fotocatalítico proposto, utilizando MB como poluente orgânico e nanobastões de Zn ₂ GeO ₄ como fotocatalisador sob irradiação de luz UV	98
Figura 2.8	Ciclagem catalítica na degradação fotocatalítica do azul de metileno na presença de nanobastões de Zn ₂ GeO ₄ sob radiação UV.....	99

INFLUÊNCIA DO ETILENOGLICOL EM NANOCRISTAIS DE Zn₂GeO₄: PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE, EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA E CÁLCULOS DE DFT: UM ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO

Figura 3.1	Refinamento de Rietveld dos padrões PXRD inseridos no gráfico de Williamson-Hall, (a) ZGO-0, (b) ZGO-25, (c) ZGO-50 e (d) ZGO-75	127
Figura 3.2	(a) Comparação de cristalinidade, (b) valores de TC das amostras ZGO preparadas, (c) potencial zeta e (d) tamanho hidrodinâmico para nanobastões ZGO preparados usando diferentes concentrações de etilenoglicol	130

Figura 3.3	Imagens SEM das amostras preparadas em (a) ZGO-0, (b) ZGO-25, (c) ZGO-50 e (d) ZGO-75	131
Figura 3.4	Vista lateral e estrutura de bandas das superfícies (a) (001), (b) (-210) e (c) (2-21)	134
Figura 3.5	Densidade de Estados das superfícies (a) (001), (b) (-210) e (c) (2-21). (d) Construção Wulff de nanopartículas e frações superficiais de ZGO. (e) Densidade estimada de estados da nanopartícula ZGO	135
Figura 3.6	Adsorção de etilenoglicol nas facetas expostas das nanopartículas antes e depois do processo de otimização	136
Figura 3.7	(a) isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ , (b) respectiva distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH, (c) gráfico Tauc de UV-vis com espectros de refletância difusa.	138
Figura 3.8	Espectros Raman das amostras ZGO preparadas pelo método hidrotérmico (a) ZGO-0, (b) ZGO-25, (c) ZGO-50 e (d) ZGO-75	140
Figura 3.9	(a) Descoloração do corante AM durante o processo de fotocatalise; (b) Constante cinética para fotocatalise AM; (c) Descoloração do corante RhB durante o processo de fotocatalise; (d) Constante cinética para fotocatalise RhB; (e) Descoloração fotocatalise dos corantes AM e RhB; (f) Constante cinética da fotocatalise dos corantes AM e RhB; (g) variação da descoloração do corante AM; e (h) variação da eficiência de descoloração do corante RhB para o catalisador ZGO na presença e ausência de diferentes sequestrantes (ISO como eliminador de •OH, Ag como eliminador de e ⁻ , AO como eliminador de h ⁺ e p-BQ como eliminador de •O ²⁻)	143
Figura 3.10	Execuções de reciclagem para descoloração de corantes RhB usando ZGO como fotocatalisador (a) ZGO-0; (b) ZGO-25; (c) ZGO-50; e (d) ZGO-75	145
Figura 3.11	Espectros PL deconvoluídos (a) ZGO-0, (b) ZGO-25, (c) ZGO-50 e (d) ZGO-75. (e) Espectros PL das amostras ZGO preparadas pelo método hidrotérmico. (f) Espectros FTIR	147
Figura 3.12	PL resolvido no tempo (normalizado) de amostras ZGO (a) ZGO-25, (b) ZGO-50 e (c) ZGO-75. As curvas de decaimento foram ajustadas com componentes duplamente exponenciais	149
Figura 3.13	Modelo cinético da degradação de ZGO (a) primeira ordem, (b) segunda ordem, (c) pseudo-primeira ordem, (d) pseudo-segunda ordem, (e) Freundlich modificado e (f) modelos de difusão parabólica	152

ANEXOS

MATERIAL SUPLEMENTAR

CRESCIMENTO HIDROTÉRMICO DE NANOBASTÕES Zn_2GeO_4 PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS E (FOTO) CATALÍTICAS: UM ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO

Figura 1S	Espectro EDS das amostras (A) ZGO-N, (B) ZGO-C e (C) ZGO-A	172
Figura 2S	Rota de síntese dos isoxazóis	173
Figura 3S	(A) Picos de IR (ATR), espectro de isoxazol-5-(4H)-ona e (B) 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$)	173

INFLUÊNCIA DO ETILENOGLICOL EM NANOCRISTAIS DE Zn_2GeO_4 : PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE, EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA E CÁLCULOS DE DFT: UM ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO

Figura 1S	Refinamento de Rietveld dos padrões PXRD para nanobastões ZGO preparados usando 100% de concentrações de dietilenoglicol	174
Figura 2S	Gráfico do método Boer t para nanobastões ZGO preparados usando diferentes concentrações de EG. (a) ZGO-0; (b) ZGO-25; (c) ZGO-50; e (d) ZGO-75	176

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	19
OBJETIVOS.....	26
Objetivo Geral.....	26
Objetivos Específicos.....	26
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
1.1 Germanato de Zinco.....	27
1.2 Métodos de Síntese	33
1.2.1 Método Hidrotérmico.....	34
1.3 Teoria do Funcional da Densidade	39
1.4 Fotocatálise.....	44
1.4.1 Fotocatálise Heterogênea	44
1.5 Catálise.....	53
1.5.1 Atividade catalítica na reação de obtenção de isoxazol-5-ona	53
REFERÊNCIAS	56
CRESCIMENTO HIDROTÉRMICO DE NANOBASTÕES Zn_2GeO_4 PARA APLICAÇÕES ÓPTICAS E (FOTO) CATALÍTICAS: UM ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO.....	72
ABSTRACT	72
2.1. INTRODUÇÃO.....	73
2.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	76
2.2.1 Síntese de NPs ZGO.....	76
2.2.2 Determinação da acidez superficial.....	77
2.2.3 Procedimento geral para reações multicomponentes.....	77
2.2.4 Teste de fotocatálise.....	77
2.2.5 Ensaio de toxicidade.....	78
2.2.6 Caracterizações.....	79
2.2.7 Cálculos e modelos DFT.....	80
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
2.4 CONCLUSÕES.....	102
REFERÊNCIAS.....	104

INFLUÊNCIA DO ETILENOGLICOL EM NANOCRISTAIS DE Zn_2GeO_4 : PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE, EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA E CÁLCULOS DE DFT: UM ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO 114

ABSTRACT 114

3.1 INTRODUÇÃO..... 115

3.2 MATERIAL E MÉTODOS..... 118

3.2.1 Síntese de NPs ZGO..... 118

3.2.2 Difração de Raios X em Pó (PXRD) 119

3.2.2.1 Tamanho do Cristalito 119

3.2.2.1.1 Scherrer 119

3.2.2.1.2 Diagrama de Williamson-Hall 120

3.2.2.3 Coeficiente de Textura 120

3.2.2.4 Grau de Cristalinidade 121

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 121

3.2.4 Área superficial específica e distribuição do tamanho dos poros 121

3.2.5 Distribuição granulométrica e potencial zeta 121

3.2.6 Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR) 122

3.2.7 Espectros Raman 122

3.2.8 Espectros de refletância difusa UV-Vis 122

3.2.9 Espectros de Fotoluminescência (PL) 122

3.2.10 Cálculos e modelos DFT 122

3.2.11 Estudo Cinético – Fotooxidação do Etileno Glicol 123

3.2.12 Teste de fotocatalítico 124

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 125

3.4 CONCLUSÕES..... 153

REFERÊNCIAS..... 155

CONSIDERAÇÕES FINAIS 165

ANEXOS

PUBLICAÇÕES

Emerging Metal-Halide Perovskite Materials for Enhanced Solar Cells and Light-Emitting Applications 167

An overview into advantages and applications of conventional and unconventional hydro(solvo)thermal approaches for novel advanced materials design 168

Recent Advances in Layered MX_2 -Based Materials (M = Mo, W and X = S, Se, Te) for Emerging Optoelectronic and Photo(electro)catalytic Applications 169

Carbon dots in the center of the spotlight: A full evaluation of their synthesis and understanding of their fundamental properties and applications 170

Hydrothermal Growth of Zn_2GeO_4 Nanorods for Optical and (Photo)Catalytic Applications: An Experimental and Theoretical Study 171

MATERIAL SUPLEMENTAR

Crescimento Hidrotérmico de Nanobastões Zn_2GeO_4 para Aplicações Ópticas e (Foto) Catalíticas: Um Estudo Experimental e Teórico 172

Influência do Etilenoglicol em Nanocristais de Zn_2GeO_4 : Propriedades de Superfície, Eficiência Fotocatalítica e Cálculos de Dft: Um Estudo Experimental e Teórico 174

INTRODUÇÃO

A escolha do material semicondutor mais adequado para uma determinada aplicação tecnológica depende em geral de sua relação estrutura-composição-morfologia (incluindo imperfeições nestes parâmetros) que afetam diretamente suas propriedades físicas (LONGO; LA PORTA, 2017; LA PORTA; TAFT 2021, 2020). Esses materiais são tipicamente caracterizados por uma estrutura de banda eletrônica na qual a banda ocupada de maior energia, é denominada de banda de valência (BV), e a banda de menor energia desocupada, é denominada de banda de condução (BC), estas bandas são separadas por um *bandgap*, ou seja, uma região de energias proibidas (HOFFMANN et al., 1995). Nesse contexto, o *bandgap* é o parâmetro mais importante no processo de desenvolvimento/otimização de um novo material semicondutor para uma variedade de aplicações catalíticas e optoeletrônicas (PINTO et al., 2022). Desse modo, as propriedades desses materiais podem ser adaptadas durante o seu processamento, ou seja, levando a obtenção de materiais, incluindo nanoestruturas, com mais ou menos defeitos (i.e., via um processo conhecido como engenharia de *bandgap*) (SUZUKI et al., 2019b). Assim, os defeitos (no amplo sentido da palavra) podem introduzir novos estados de energia no interior do *bandgap*, ou seja, reduzindo o *bandgap* e levando ao surgimento de novas propriedades.

Dentre as várias propriedades alvo dos diversos materiais semicondutores, em geral, a mobilidade de elétrons-buracos tende a ser maior em estruturas altamente cristalinas, pois é bem conhecido que as imperfeições na rede cristalina podem atuar com armadilhas impedindo o movimento dos portadores de carga (MIR; YADAV; SINGH, 2020; GHIBAUDO; RAFHAY, 2014; PONCÉ; REICHARDT; GIUSTINO, 2020).

No entanto, os defeitos podem aumentar a probabilidade de emissão fotoluminescente (recombinação dos pares elétron/buraco) em um material semicondutor, pois em larga medida esse processo é diretamente relacionado aos níveis de energia no interior do *bandgap*. Por outro lado, é importante enfatizar que nem sempre a presença de um defeito influencia de forma negativa nas propriedades de um material.

Sabe-se que não existe sólido perfeito, i.e., sem defeito, pois os defeitos intrínsecos presentes nas fases cristalinas destes materiais semicondutores provêm de sua cinética de crescimento. Sendo assim, as propriedades únicas dos semicondutores provavelmente se devem à presença de defeitos (como por exemplo, imperfeições estruturais e/ou vacâncias) e à sua rica química de superfície (estrutura/composição), que fornecem um caminho racional para o

surgimento de propriedades inteiramente novas (PINTO et al., 2019). Assim sendo, as diferenças nas propriedades dos materiais semicondutores podem ser exploradas por diversas metodologias teóricas/experimentais que por sua vez contribuem para otimizar seu desempenho em uma variedade de aplicações.

Antes de aprofundarmos nossa discussão, sabe-se que as pesquisas atuais em química de materiais inorgânicos estão focadas no entendimento de classes de materiais menos estudadas na literatura (WALSH; ZUNGER, 2017). Com base nesta consideração, um elemento importante que ainda é pouco explorado na química inorgânica é o germânio (Ge) e seus compostos relacionados. Particularmente, o Ge está presente na crosta terrestre na concentração de cerca de 0,0007% (PATEL; KARAMALIDIS, 2021; MOSKALYK, 2004). O Ge é um semimetal quebradiço de aparência branco-prateada, não encontrado em sua forma elementar na natureza. Esse elemento é comumente encontrado como impureza em minerais de outros elementos, onde se apresenta predominantemente no estado de oxidação +4, sendo o estado +2 também possível, porém menos frequente (MELCHER; BUCHHOLZ, 2014).

Atualmente, o Ge é extraído principalmente como um subproduto da produção de zinco, bem como, das cinzas volantes de carvão. Estima-se que aproximadamente 75% da produção mundial de Ge seja proveniente de minerais contendo Ge, como a esfalerita (um minério de zinco) e a argirodita (um mineral de prata), enquanto que os outros 25% são diretamente extraídos do carvão (CRITICAL RAW MATERIALS ALLIANCE, 2023; MOSKALYK, 2004). A China é o maior produtor de Ge, sendo responsável por cerca de 60% da produção total deste material que é um dos semicondutores elementares mais usados na indústria ao lado do silício (RUIZ; SOLA; PALMEROLA, 2018; LEONARDIS et al., 2015; YUAN et al., 2022).

Embora o Ge não seja tão amplamente utilizado quanto o silício na indústria eletrônica, ele desempenha um papel crucial em várias aplicações tecnológicas, contribuindo para avanços em diversas áreas da ciência e da indústria. Além disso, avanços na tecnologia de mineração e métodos de extração têm permitido um acesso mais eficiente ao Ge, reduzindo sua percepção de raridade e tornando-o mais acessível para diversas aplicações industriais e eletrônicas.

É importante notar que suas propriedades semicondutoras e ópticas o tornam um material valioso do ponto de vista tecnológico. Apenas para exemplificar essa sua importância tecnológica, em agosto de 2023, a China impôs restrições às exportações de Ge que é considerado um minério estratégico para indústria de semicondutores, especialmente para o setor militar, devido às suas disputas recentes (geopolíticas) com os Estados Unidos (PAULO, 2023; LIANG; MARSH, 2023; LIU et al., 2023).

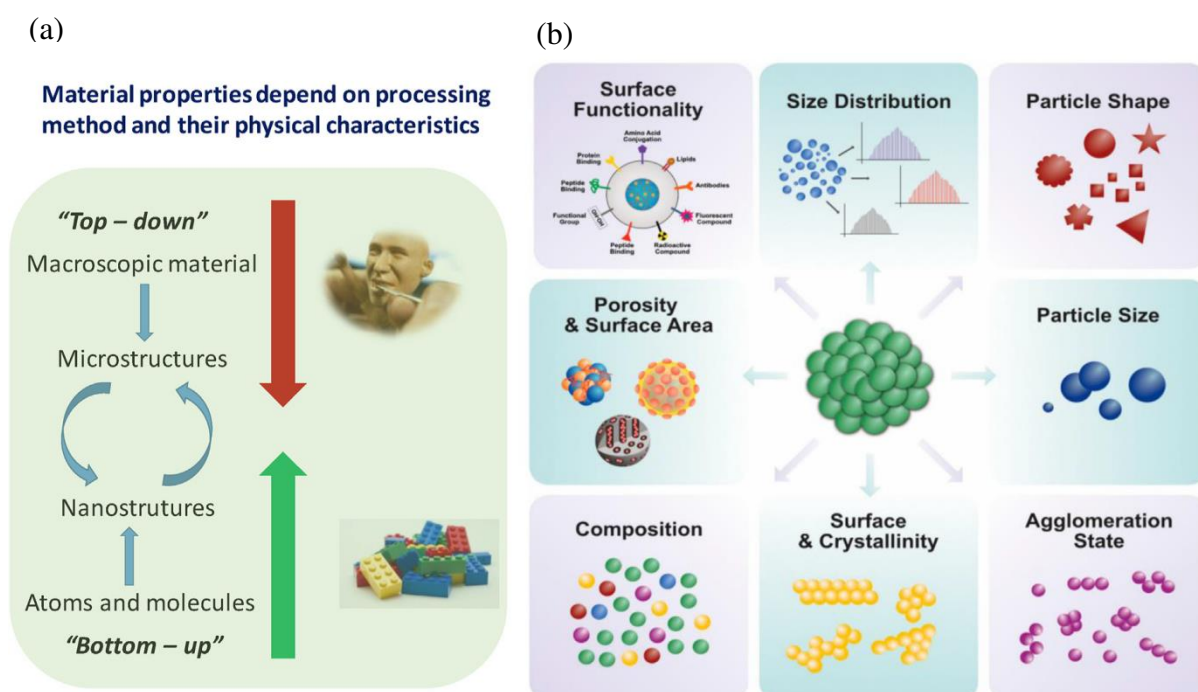
Por outro lado, os diversos compostos contendo Ge possuem interessantes propriedades física (YUVARAJ; SELVAN; LEE, 2016), e são promissores para uma variedade de tecnologias emergentes. Em particular, o óxido ternário germanato de zinco, Zn_2GeO_4 (ZGO), semicondutor de *bandgap* largo direto de cerca de 4,6 eV, possui excelentes propriedades que o tornam promissor para aplicações em dispositivos eletrônicos, fotônicos e em catálise (TIEN et al., 2018; HE et al., 2015; LIU; JING; WANG, 2007; DE JESUS et al., 2020; LIU et al., 2012; YAN; LEE, 2010; JUMIDALI; SULIEMAN; HASHIM, 2011; ZHANG et al., 2010), o que o torna adequado para aplicações de alta potência, suportando altas temperaturas e tensões. Quando comparado a outros materiais semicondutores de *bandgap* largo, como por exemplo, o carbeto de silício (SiC) e o nitreto de gálio (GaN), que possuem valores de *bandgaps* menores (3,26 eV e 3,39 eV, respectivamente) que o ZGO. Em particular, o SiC é amplamente utilizado em dispositivos de comutação, retificadores e eletrônica de alta frequência, enquanto o GaN se destaca em LEDs azuis e verdes, além de conversores DC-DC e AC-DC (KAMINSKI; HILT, 2014; ZHANG, 2020). Por outro lado, o ZGO destaca-se por apresentar maior transparência óptica no espectro visível e menores constante e perda dielétrica em altas frequências, tornando-o na escolha preferida para aplicações optoeletrônicas e de alta frequência. Em particular, o mercado global de semicondutores de *bandgap* largo foi avaliado em US\$ 1,52 bilhões em 2022 (WIDE BANDGAP SEMICONDUCTORS MARKET, 2023). Portanto, a partir desta perspectiva, o ZGO emerge como uma potencial alternativa aos tradicionais semicondutores de SiC e GaN.

Os primeiros registros encontrados na literatura para o uso deste material são de 1948 (INGERSON; MOREY; TUTTLE, 1948). Em 1973, Feldman (1973) determinou as simetrias de sítio e parâmetros de campo cristalino para o ZGO monocristalino com alta concentração de manganês. Enquanto que, em 1976, Ito et al. (1976) relataram o primeiro protocolo sintético para obtenção deste sistema, sendo usado como estratégia uma reação de estado sólido (1.000 a 1.100 °C por 20 min.). Esses autores reportaram a obtenção de cristais com forma de agulhas hexagonais, e comprimento variando de 7 a 15 mm e largura estimada entre 20 a 40 μm .

Sabe-se que o controle das características físicas (como funcionalidade de superfície, forma, superfície/cristalinidade, porosidade, área de superfície, tamanho de partícula, composição, estado de aglomeração, bem como imperfeições nestes parâmetros) de um material funcional podem, em larga medida, contribuir para otimizar suas propriedades de interesse (BURDA et al., 2005). Do ponto de vista tecnológico, materiais a base de ZGO podem ser preparados segundo uma abordagem “*top-down*” (preparados a partir de precursores com estruturas macroscópicas) e/ou a partir de uma abordagem “*bottom-up*” (precursores

moleculares) (**Figura 1**). Dentre todos os métodos de síntese mais empregados na preparação nano/microestruturas de ZGO o método mais usado na literatura é a síntese hidrotérmica, que será a abordagem sintética adotada neste estudo, sendo melhor detalhado no próximo capítulo desta tese.

Figura 1. a) Representação geral da síntese de materiais com base nas abordagens “*top-down*” e “*bottom-up*”. (b) As propriedades fundamentais de novos materiais dependem de suas características físicas, como funcionalidade de superfície, forma, superfície/cristalinidade, porosidade, área de superfície, tamanho de partícula, composição, estado de aglomeração, bem como imperfeições nestes parâmetros



Fonte: CONTI, 2023

A estrutura cristalina dos semicondutores influencia diretamente em suas propriedades físicas, como mobilidade de elétrons, resistividade e no valor do *bandgap*. Semicondutores com estruturas altamente ordenadas tendem a apresentar maior mobilidade de portadores de carga, enquanto defeitos na rede cristalina podem reduzir a eficiência dos dispositivos. Além disso, impurezas podem gerar estados no *bandgap*, afetando negativamente a mobilidade dos portadores de carga e o desempenho dos semicondutores. Outros aspectos que contribuem no desempenho do material é a redução do tamanho de partícula e a alteração da morfologia. Essa aplicação obteve enorme atenção para o tratamento e controle da poluição da água, remoção de

poluentes atmosféricos, geração de energia e até mesmo na medicina (GJESSING, 1991; FRIMMEL, 1994; HE; JEON; CHOI, 2021).

Os semicondutores possuem uma vasta aplicação tecnológica, dentre eles destaca-se sua capacidade fotocatalítica, i.e., capacidade de converter luz em outras formas de energia, a luz absorvida gera pares de elétrons/buracos, os quais produzem radicais reativos. Esta propriedade proporciona a aplicação dos semicondutores na produção de biocombustível, degradação de compostos orgânicos, aplicação como material antifúngico, antibacteriológico, entre outras. A fotocatalise, em particular, surge como uma estratégia promissora para a conversão e o armazenamento eficiente de energia solar, contribuindo diretamente para alcance dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) estabelecidos pelas Nações Unidas (ONU BR, 2023). Em particular, o presente estudo é alinhado principalmente ao ODS 6, que enfatiza a importância de garantir água potável e saneamento para todos. Ao combinar a energia solar, um recurso renovável, com um fotocatalisador de base sustentável, buscou-se promover soluções inovadoras para o tratamento de efluentes, reforçando a interconexão entre ações humanas e a preservação do meio ambiente.

Tendo em vista que corantes orgânicos sintéticos são amplamente utilizados em diversos setores industriais, tais como, têxtil, impressão, farmacêutica e cosmética, a destruição destes poluentes por processos oxidativos avançados tem como vantagem o fato de destruí-los e não somente transferi-los de fase (FERREIRA; RANGEL, 2009; CHERIYAMUNDATH; VAVILALA, 2021). Em geral, as reações fotocatalíticas podem ser categorizadas em dois tipos: (i) fotocatalise homogênea, quando o catalisador e o reagente estão na mesma fase (gás, sólido ou líquido) ou (ii) fotocatalise heterogênea, quando o catalisador e o reagente estão em diferentes fases. Assim, neste estudo iremos focar no processo de fotocatalise heterogênea devido ao seu grande interesse/importância ambiental. Portanto, em geral, para que ocorra a fotocatalise um par elétron-buraco deve ser gerado na exposição de um material semicondutor à luz. Em fotocatalisadores semicondutores, a reação geralmente ocorre devido à transferência de elétrons da BV para a BC em um material fotoativado com energia igual ou maior do que o *bandgap* (BACCARO; GUTZ, 2018).

Visando uma economia de tempo e recursos, para a produção de nanopartículas, a simulação computacional de novos materiais é uma boa estratégia para se compreender as propriedades do material em estudo. Na área de design computacional de novos materiais, o estudo dos efeitos de ordem-desordem estrutural e eletrônica pode orientar a compreensão do comportamento químico destes novos materiais semicondutores. Além disso, através desses métodos de simulação é possível ter o máximo controle de determinados parâmetros,

possibilitando a descoberta e o design de novos materiais com propriedades e funções desejadas para o desenvolvimento de uma grande variedade de aplicações tecnológicas.

Atualmente, a teoria do funcional da densidade (DFT) é o nível teórico mais utilizado na modelagem e simulação atômica de novos materiais funcionais, para uma melhor compreensão de suas propriedades fundamentais, ou seja, buscando revelar uma relação estreita entre estrutura-composição-morfologia em nanoescala (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001; LONGO; LA PORTA, 2017; LA PORTA; TAFT, 2020, 2021). Estas metodologias têm desempenhado um papel crescente no desenvolvimento de materiais avançados sustentáveis de próxima geração, e conseqüentemente são muito utilizadas na investigação científica moderna. Desta forma, podemos obter informações de certas propriedades dos materiais em condições/situações das quais são difíceis de serem obtidas (acessadas) experimentalmente. O método DFT sob condições periódicas é um dos mais utilizados para obter uma previsão altamente acurada da energia do *bandgap*, a densidade de estados, nível de energia de Fermi, constantes dielétricas, massa efetiva, energia de ligação, parâmetros estruturais, vibracionais, termodinâmicos, entre outros (LONGO; LA PORTA, 2017; LA PORTA; TAFT, 2020, 2021; SUZUKI et al., 2022).

Dentro do contexto do trabalho, relatamos uma investigação teórica e experimental sobre os efeitos críticos dos defeitos complexos nas propriedades do ZGO para aplicações ópticas e (foto)catalíticas. Para tanto, nanocristais de ZGO foram sintetizados via método hidrotérmico, variando precursores de zinco e a concentração de etilenoglicol no solvente. Os materiais obtidos foram caracterizados do ponto de vista estrutural, morfológico, eletrônico e óptico, e suas propriedades (foto)catalíticas foram avaliadas. Em relação às hipóteses propostas, a escolha dos precursores de zinco e concentração de etilenoglicol impactam nas características físicas do material obtido. A presença de defeitos estruturais na superfície dos nanobastões está associada a uma maior eficiência fotocatalítica, sendo proporcional à quantidade de defeitos presentes. Além disso, os efluentes gerados durante a fotocatalise são esperados para ser de baixa toxicidade, dado que o processo degrada os compostos químicos de forma segura. Modelos teóricos baseados na DFT, focados em nanocristais e nas superfícies expostas do ZGO, foram utilizados para elucidar a influência dos defeitos na estrutura eletrônica e nas propriedades do ZGO, contribuindo para o desenvolvimento de novos materiais funcionais otimizados para aplicações tecnológicas emergentes. Por fim, acredita-se que a acidez superficial dos nanobastões, em particular os sítios ácidos de Lewis, seja um fator determinante para sua atividade catalítica, facilitando as reações e ampliando as aplicações do ZGO como material catalítico em reações multicomponente para obtenção do composto isoxazol-5-ona.

Esta tese está organizada da seguinte forma:

- O capítulo 1 apresenta uma Revisão Bibliográfica, abrangendo as características e propriedades do composto ZGO; processo de síntese; processo de (foto)catálise.
- O capítulo 2 refere-se ao estudo da obtenção de ZGO via síntese hidrotérmica, utilizando diferentes precursores de zinco (como nitrato de zinco (ZGO-N), cloreto de zinco (ZGO-C) ou acetato de zinco (ZGO A)) para o crescimento hidrotérmico dos nanocristais ZGO. Neste capítulo os materiais obtidos foram caracterizados estrutural e opticamente, e aplicados em processos (foto)catalítico. Este capítulo foi redigido no formato de artigo científico.
- O capítulo 3 refere-se ao estudo da obtenção de ZGO por meio da síntese hidrotérmica, modificando a concentração de etileno glicol na composição do solvente do processo. Os materiais obtidos foram caracterizados e aplicados em fotocatalise. Este capítulo foi redigido no formato de artigo científico.
- O capítulo 4 compreende as considerações finais da tese, com uma breve sumarização dos resultados, conclusões e perspectiva futuras.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

Esse trabalho consiste em sintetizar e caracterizar os compostos de Zn_2GeO_4 via síntese hidrotérmica, utilizando várias metodologias teóricas/experimentais visando o interesse científico para aplicações em processos fotocatalíticos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Sintetizar Zn_2GeO_4 via método hidrotérmico em diferentes precursores de sais de zinco (nitrato, cloreto e acetato), buscando elucidar possíveis alterações da rede cristalina;
- (ii) Sintetizar nanopartículas de Zn_2GeO_4 por síntese solvotérmica, utilizando a mistura de solventes água:etilenoglicol, variando na proporção (v/v) 0, 25, 50, 75 e 100%;
- (iii) Investigar por meio de um conjunto adequado de técnicas de caracterização (a curta, médio e longo-alcance), a influência dos parâmetros de síntese nas propriedades do Zn_2GeO_4 ;
- (iv) Investigar a influência do tamanho, morfologia, composição e estrutura destes materiais e suas possíveis correlações baseadas em metodologias teóricas/experimentais;
- (v) Avaliar eficiência destes materiais preparados como fotocatalisadores aplicados na área ambiental na degradação de corantes orgânicos em solução aquosa, bem como, testar a toxicidade destas soluções tratadas;
- (vi) Avaliar eficiência destes materiais preparados como fotocatalisadores aplicados na degradação de composto orgânico (etileno glicol);
- (vii) Investigar a atividade catalítica do Zn_2GeO_4 , na síntese de obtenção do composto isoxazol visando sua aplicação farmacêutica.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Semicondutores baseados em óxido metálicos ternário nanocristalinos, com a fórmula geral A_2BO_4 ($A = \text{Zn, Mn e Co}$; $B = \text{Si, Ge e Ga}$), têm sido amplamente investigados devido às suas notáveis propriedades físicas, químicas e mecânicas, com potencial aplicação em diversos setores, incluindo as indústrias de microeletrônica e optoeletrônica (YUVARAJ; SELVAN; LEE, 2016; BHARTI et al., 2020). Particularmente, os óxidos semicondutores de banda larga são materiais-chave para absorção e/ou emissão eficiente de ultravioleta (UV) e transparentes à luz visível, com diferentes aplicações em campos como eletro-óptica, sensoriamento, luminescência e catálise (TIEN et al., 2018; HE et al., 2015).

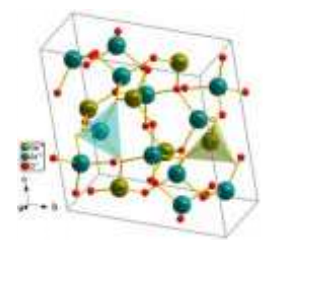
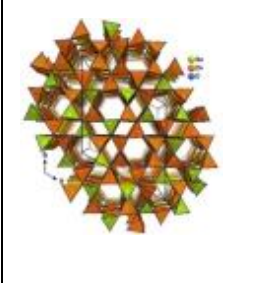
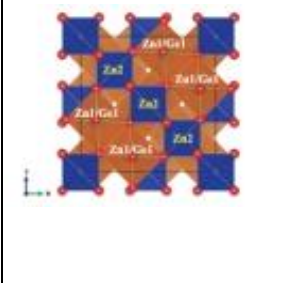
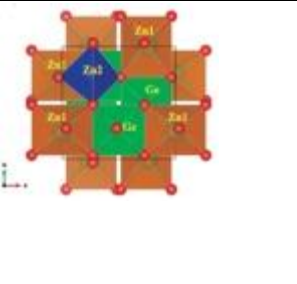
1.1 GERMANATO DE ZINCO

Dentre os óxidos metálicos ternários, o ZGO tem atraído grande atenção por ser um semicondutor do tipo n com amplo *bandgap* ajustável (aproximadamente 4,6 eV), aliado às suas excelentes propriedades e funcionalidades, o torna um candidato promissor para uma variedade de aplicações em dispositivos optoeletrônicos e no campo da (foto)catálise (YAN; SINGH; LEE, 2010; JUMIDALI; SULIEMAN; HASHIM, 2011; ZHANG et al., 2010; DE JESUS et al., 2020; LIU et al., 2012; LIU; JING; WANG, 2007). O ZGO apresenta notável estabilidade química e térmica, além de transparência óptica na região do visível e boa condutividade eletrônica (YAN; WANG; ZOU, 2013; CHENG et al., 2018; DOLADO et al., 2020). Por essa razão, diversas aplicações deste material estão sendo exploradas em várias áreas, como fotodetectores (ZHOU et al., 2016), baterias (YI et al., 2013), processo fotocatalítico (TAKESHITA et al., 2010; TSAI et al., 2008; SHU-QING; YU-FENG; WEI-XIA, 2013) e na remediação ambiental (HUANG et al., 2008; YAN; LEE, 2009; LIU et al., 2010; LIU; ZHANG, 2013).

A estrutura cristalina do ZGO, tipicamente romboédrica (pertencente ao grupo espacial, nº 148), é caracterizada por uma rede tridimensional formada por clusters tetraédricos de $[\text{ZnO}_4]$ e $[\text{GeO}_4]$, que são combinados entre si através do átomo de oxigênio da borda e dispostos em seis níveis igualmente espaçados ao longo do eixo-c, conforme representado na **Figura 1.1(a)**. Estes clusters desempenham papéis distintos na estrutura: o $[\text{GeO}_4]$ atua como formador da rede, enquanto o $[\text{ZnO}_4]$ age como modificador, contribuindo para a estabilidade e propriedades do material. No entanto, sob condições de alta pressão e temperatura, o ZGO exibe polimorfismo, podendo adotar diferentes estruturas cristalinas, como as fases hexagonal, cúbica

do tipo espinélio e tetragonal conforme detalhado na **Tabela 1.1** (RINGWOOD; MAJOR, 1967; KANZAKI, 2017; SYONO; AKIMOTO; MATSUI, 1971; HANG; SIMONOV; BELOV, 1970). De acordo com a literatura, em particular, a formação da fase espinélio tetragonal do ZGO ocorre sob condições específicas de pressão e temperatura, como 3 GPa a 1450 °C e 7,2 GPa a 930 °C. Em contraste, a fase espinélio cúbico é sintetizada a 3 GPa e 1600 °C (SYONO; AKIMOTO; MATSUI, 1971). Embora o aparecimento de outras estruturas polimórficas do ZGO, tenha sido reportado principalmente em condições de altas pressões e temperaturas (KANZAKI, 2017), este estudo se concentrará exclusivamente na estrutura romboédrica do material.

Tabela 1.1 - Os sistemas de estrutura cristalina para o ZGO.

Romboédrica (CHENG et al., 2018)	Hexagonal (BRETERNITZ et al., 2021; BHARTI et al., 2020)	Cúbica (KANZAKI, 2017)	Tetragonal (KANZAKI, 2017)
			

Fonte: a própria autora.

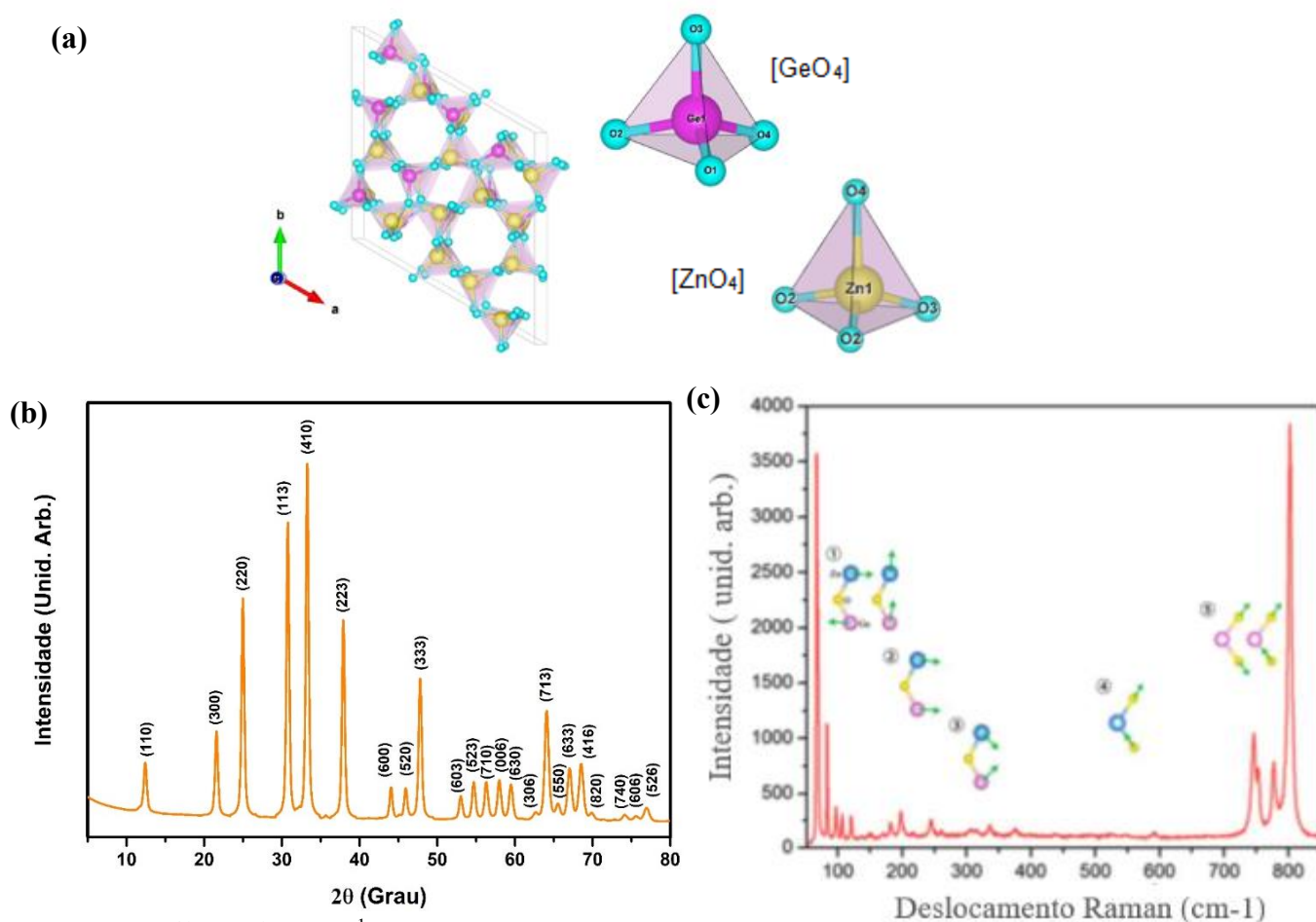
O DRX característico do ZGO é apresentado na **Figura 1.1(b)**. Esses dados podem revelar informações sobre a estruturas do material, número de fases presentes na amostra, orientações cristalinas preferenciais e parâmetros estruturais (tamanho médio de grão, cristalinidade, estresse e defeitos cristalinos) (BRETERNITZ et al., 2021). O pico de maior intensidade em (410) é uma assinatura distintiva do ZGO com estrutura romboédrica (SUZUKI et al., 2019b).

As diferenças nos ângulos e comprimentos das ligações, O-Ge-O e O-Zn-O, entre os poliedros podem indicar distorção na estrutura do ZGO. A estrutura de rede é organizada em anéis de tamanho suficiente para acomodar os cátions auto-intersticiais, criando vias adicionais de recombinação para portadores de carga em excesso. Este fenômeno influencia diretamente as propriedades ópticas deste material, conforme observado por Dolado et al. (DOLADO et al., 2020).

Sabe-se que os métodos de síntese influenciam significativamente nas características e propriedades dos materiais a base de ZGO obtidos (DE JESUS et al., 2020). Uma grande

variedade de estratégias tem sido frequentemente reportada para o preparo destes materiais e consequentemente a morfologia das nanopartículas ZGO diferem para cada tipo de rota de síntese. A morfologia da nanopartícula pode influenciar a aplicação desejada. O ZGO é normalmente obtido na estrutura 1D, sendo o mais obtido em nanobastões (ZHANG et al., 2010; YAN; WANG; ZOU, 2013; SUZUKI et al., 2019b; SUZUKI et al., 2019a ; SHANG et al., 2011; LI et al., 2020; PEI et al., 2011; BHARTI et al., 2020; LI et al., 2018; LI; WU et al., 2016; YANG et al., 2014), nanofios (TIEN et al., 2018; YAN; SINGH, LEE, 2010; YAN; LEE, 2009), nanofibras (LI et al., 2016a; LI et al., 2016b; WANG; QIN; CAO, 2016), prismas hexagonais (LIANG et al., 2013; ZHANG et al., 2012), e morfologias 3D compostas por nanobastões (LIU; ZHANG, 2013; LIU et al., 2013; BOPPANA; HOULD; LOBO, 2011).

Figura 1.1. (a) Representação da estrutura romboédrica cristalina do Zn_2GeO_4 , (b) Difratoograma do Zn_2GeO_4 , (c) Espectro Raman de ZGO à temperatura ambiente. ①, ②, ③, ④ e ⑤ são os principais modos de fônons de $60\text{--}150\text{ cm}^{-1}$, $150\text{--}260\text{ cm}^{-1}$, $268\text{--}355\text{ cm}^{-1}$, $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ e $700\text{--}810\text{ cm}^{-1}$ respectivamente.



Fonte: Compilação da autora¹

¹ Montagem a partir de imagens própria (a e b) e a figura (c) retirado de WANG J.; XU et al. (2020).

De acordo com a teoria de grupo, os modos vibracionais ativos no infravermelho e Raman para o ZGO são distribuídos entre as seguintes representações irredutíveis (ZHAO et al., 2015):

$$\Gamma = 21A_g (R) + 21E_g (R) + 20A_u (IR) + 19E_u (IR) \quad (\text{equação 1.1})$$

O espectro Raman à temperatura ambiente revela uma complexidade com três modos distintos associados aos modos vibracionais de O–Zn–O, O–Ge–O e Zn–O–Ge. Os modos vibracionais característicos A_g (paralelo ao eixo óptico) e E_g (perpendicular) estão relacionados ao alongamento e flexão das ligações O–Ge–O e Ge–O–Zn, respectivamente (ZHAO et al., 2015).

A análise do espectro de Raman (**Figura 1.1(c)**) permite identificar os modos de vibração (fônons) presentes no material. O pico mais proeminente, localizado em 801cm^{-1} , é atribuído aos movimentos de estiramento simétricos e assimétricos dos tetraedros $[\text{GeO}_4]$ (YAMAGUCHI; HIDAHA; HIROTA, 1991; WANG; XU et al., 2020). Na região entre 500cm^{-1} e 600cm^{-1} , prevalece as vibrações de estiramento dos tetraedros $[\text{ZnO}_4]$. Já na faixa de 268cm^{-1} a 355cm^{-1} , os modos de fônons são caracterizados principalmente pelas vibrações de flexão simétricas do Zn–O–Ge. Movimentos transversais de translação (onde os átomos de Zn e Ge vibram na mesma direção) dão origem aos modos de fônons observados entre 150cm^{-1} e 260cm^{-1} . Por fim, o modo de libração (balanço), em que os átomos de Zn e Ge vibram em direções opostas, é atribuído à região entre 60cm^{-1} e 150cm^{-1} . Essas atribuições são baseadas no trabalho de Xu et al. (XU et al., 2020). Na região de frequência mais baixa do espectro, os modos acústicos, que representam os movimentos coletivos (axial, tangencial e oblíquo) dos átomos de Zn, Ge e O, são predominantes (MICOULAUT; CORMIER; HENDERSON, 2006).

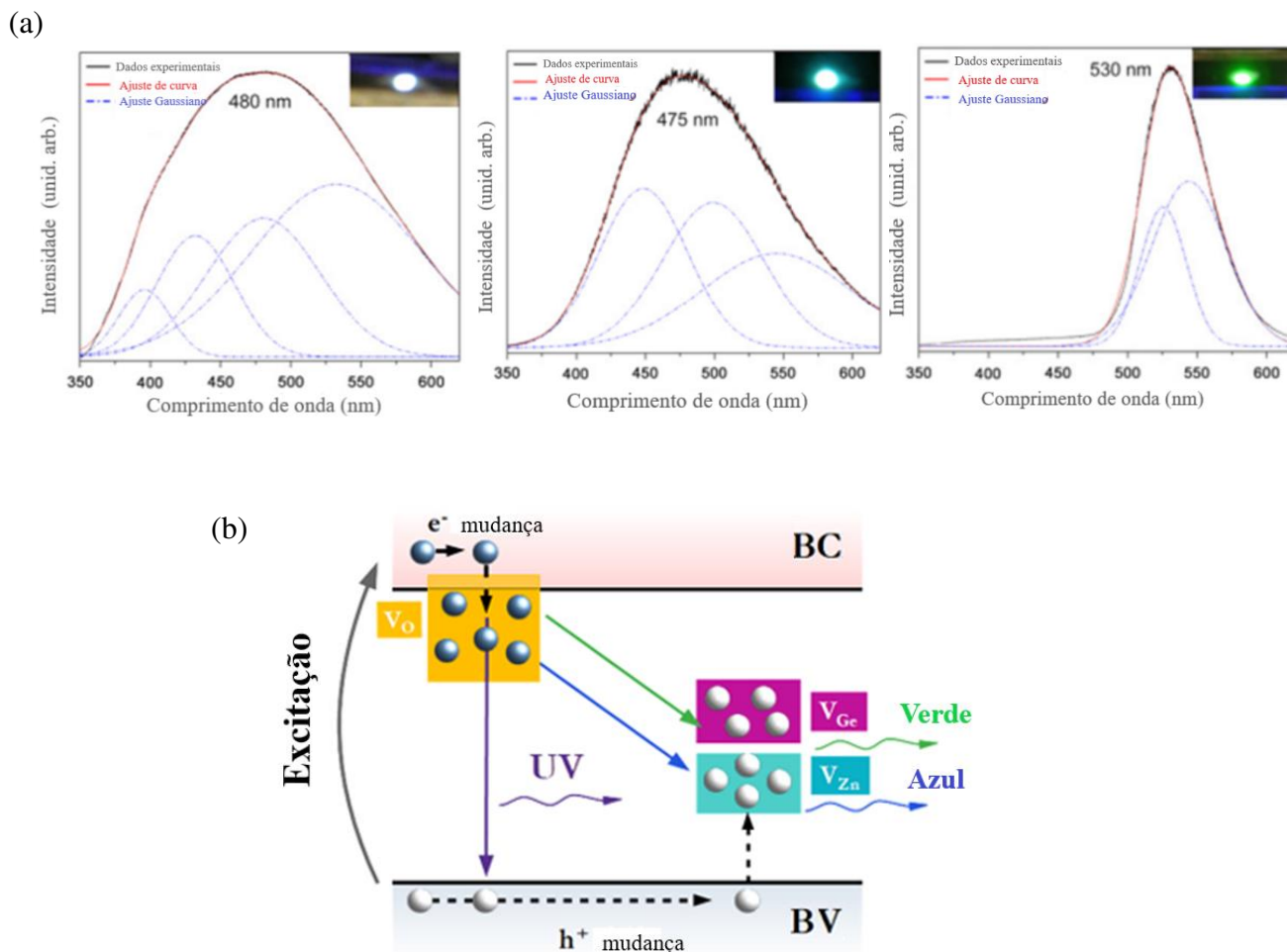
As propriedades dos óxidos semicondutores são influenciadas pela presença de defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio e cátions, além de átomos intersticiais. Esses defeitos introduzem níveis eletrônicos dentro do bandgap do material, alterando diretamente suas propriedades ópticas e eletrônicas (DE JESUS et al., 2020). Particularmente, a fotoluminescência é uma valiosa técnica de caracterização, sensível a fenômenos que ocorrem em escala nanométrica, amplamente utilizada para investigar e identificar defeitos em materiais semicondutores. Em geral, a fotoluminescência se divide em dois principais tipos: fluorescência e fosforescência. Neste contexto, a principal distinção entre fluorescência e fosforescência reside na natureza do estado excitado envolvido e, conseqüentemente, na duração da emissão de luz após a excitação (BATISTA et al., 2015). Particularmente, no caso da fluorescência, a emissão ocorre a partir de um estado excitado singleto, resultando em um decaimento rápido

emissão de luz com o fim da excitação, tipicamente em uma escala de nanossegundos. Em contraste, a fosforescência envolve um decaimento de um estado excitado tripleto, caracterizado por uma transição proibida para o estado fundamental, o que leva a uma persistência da emissão de luz por um período considerável, mesmo após a remoção da fonte de energia. Portanto, a presença de defeitos em um semicondutor, ao criar “armadilhas” para os elétrons excitados, desempenham um papel crucial em sua emissão fotoluminescente, influenciando tanto a fluorescência quanto fosforescência.

Notavelmente, a fotoluminescência do ZGO é geralmente caracterizada por uma banda larga de emissão na região visível, predominantemente centrado na faixa azul-verde (~519 nm) (SHANG et al., 2011; LIU; JING; WANG, 2007). Essa emissão é frequentemente atribuída à recombinação radiativa entre pares doadores-aceitadores, onde as vacâncias de oxigênio (V_O) atuam como doadores de elétrons, enquanto as vacâncias de cátions (V_{Ge} e V_{Zn}) atuam como aceitadores (MIZOGUCHI et al., 2011; PHAM et al., 2016; DOLADO et al., 2020; HIDALGO et al., 2016; DOLADO; HIDALGO; MÉNDEZ, 2018; Sun et al., 2007). Além disso, estudos têm demonstrado que as propriedades de fotoluminescência do ZGO são dependentes de sua morfologia. Por exemplo, microbastões hexagonais de ZGO sintetizados por evaporação térmica, exibem uma emissão com um máximo em 2,40 eV (HIDALGO et al, 2016), Nanofios de ZGO, obtidos por evaporação térmica simples, apresenta uma emissão em torno de 2,07 eV, (XU et al., 2013). Enquanto que pequenas nanopartículas de ZGO, sintetizadas por precipitação, mostram uma fotoluminescência em 2,7 eV (DOLADO et al., 2022). Além disso, nanobastões de ZGO com comprimento de cerca de 10 μm , sintetizados por um processo hidrotérmico a 180 °C por 24 h, apresentam um pico de emissão localizado em 421 nm (3,00 eV) (PEI et a.; 2011). Tsai et al. (TSAI et al., 2013) investigaram a influência do tamanho de nanobastões de ZGO em sua emissão fotoluminescente (**Figura 1.2(a)**), observando um deslocamento para o vermelho (aumento do comprimento de onda) na fotoluminescência observada à medida que o tamanho dos nanobastões aumentava. A **Figura 1.2(b)** mostra um esquema dos níveis eletrônicos e das transições responsáveis pelas diferentes emissões observadas. No entanto, apesar das evidências experimentais, a compreensão completa dos mecanismos por trás da fotoluminescência do ZGO ainda está em discussão na comunidade científica.

Figura 1.2 – Espectros fotoluminescência de nanobastões de ZGO com diferentes tamanhos.

(b) Esquema ilustrativo para ilustrar as transições relevantes em NPs de Zn_2GeO_4 .



Fonte: Compilação da autora²

Além disso, devido às suas excelentes propriedades como matriz hospedeira, a dopagem do ZGO tem sido extensivamente investigada nos últimos anos, resultando em novas características espectrais desde o visível até o infravermelho próximo. Essas modificações têm o potencial de aumentar significativamente a eficiência global de absorção/emissão e, portanto, abrir novos caminhos para o desenvolvimento de propriedades físicas inovadoras para aplicações do ZGO em dispositivos optoeletrônicos ou sensores.

² Montagem a partir de imagens (a) retirado de TSAI et al., 2013; e a figura (b) retirado de DOLADO et al. (2022).

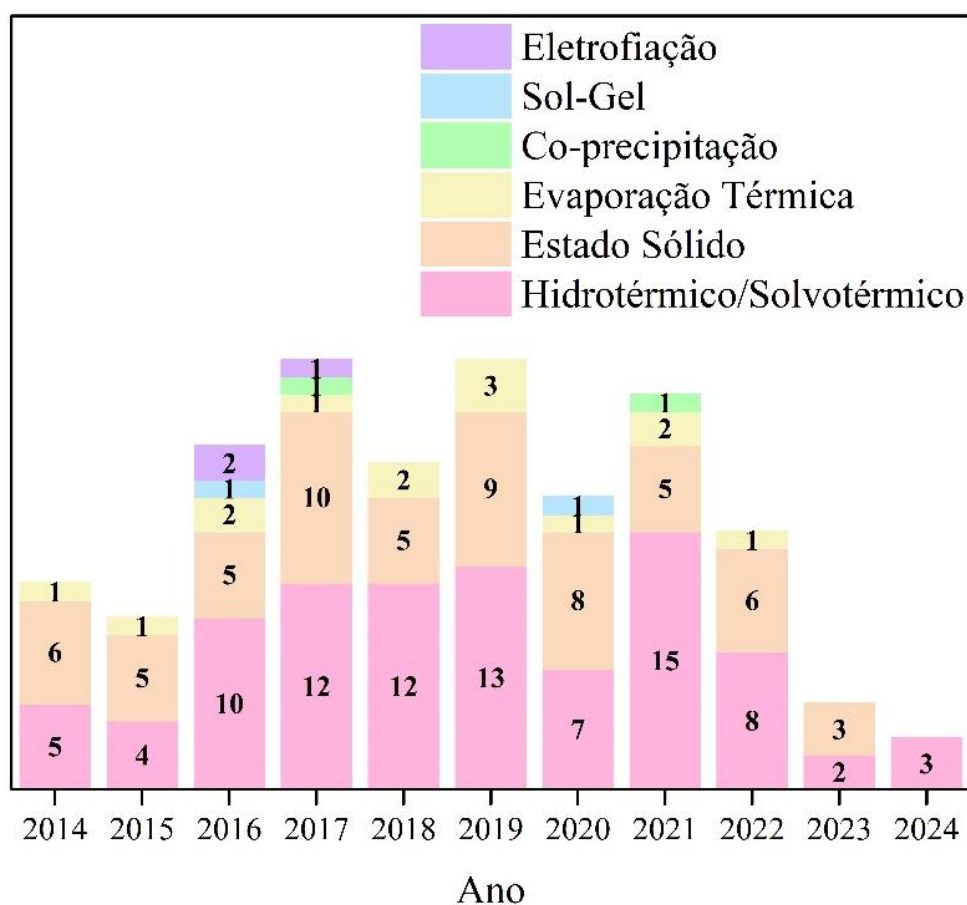
1.2 MÉTODOS DE SÍNTESE

Os métodos de síntese para obtenção de nanopartículas de ZGO impactam diretamente nas propriedades físicas e químicas, bem como nas morfologias cristalinas, como nanobastões, nanotubos, nanofibras. Desta forma, o controle e a otimização das condições experimentais são essenciais para a obtenção de materiais com diferentes graus de cristalinidade, influenciando diretamente na modulação do *bandgap* e, conseqüentemente, melhorando o desempenho de suas aplicações (SUZUKI et al., 2019b).

As condições de síntese têm um grande impacto nas propriedades funcionais dos materiais semicondutores, podendo alterá-las consideravelmente. Assim, a escolha do método de síntese para a produção da nanopartícula afeta a área superficial específica, o controle da morfologia, a fase cristalina e o grau de cristalinidade do material, entre outros fatores (BURDA et al., 2005; BUENO et al., 2019).

Diversas rotas de síntese são utilizadas para obter o ZGO, como evaporação térmica, co-precipitação, método hidrotérmico, método sol-gel, eletrofição, método estado sólido (ZHAO et al., 2019; TAKESHITA et al., 2010; GU et al., 2013; SUZUKI et al., 2019a; CAO et al., 2011; SHANG et al., 2011; WANG et al., 2014; LIU; ZHANG, 2013; KIM et al., 2016; YAN; LEE, 2009; QIAN et al., 2015). Dentre os diversos métodos de síntese, a abordagem hidrotérmica se destaca como a mais empregada para obtenção do ZGO (**Figura 1.3**). Ela é considerada um processo simples e de baixo custo, amplamente utilizada na fabricação de nanoestruturas com características físicas bem definidas (CONTI et al., 2023). Na próxima seção desta tese, aprofundaremos a discussão sobre o método de síntese hidrotérmica, explorando seus princípios, vantagens e aplicações no contexto da pesquisa em questão.

Figura 1.3 - Dados de publicações de diversas rotas de síntese são utilizadas para obter o ZGO nos últimos 10 anos (web of Science).



Fonte: a própria autora.

1.2.1 Método Hidrotérmico

A estratégia hidrotérmica, inspirada na natureza, destaca-se como uma abordagem promissora para a produção em larga escala de uma grande variedade de materiais metaestáveis, incluindo suas nanoestruturas (CONTI et al., 2023). Em particular, os materiais obtidos utilizando o método hidrotérmico podem possuir uma ampla distribuição de tamanho de partícula; entretanto, ao controlar as condições de síntese obtêm-se monocristais com distribuição de tamanho uniforme. Muitos estudos têm se concentrado na otimização dos parâmetros de processamento hidrotérmico convencionais e não convencionais, principalmente devido ao baixo custo e também à flexibilidade de tais abordagens de sínteses (CONTI et al., 2023).

O primeiro passo na preparação de um material alvo utilizando esta estratégia de síntese é determinar as concentrações iniciais dos precursores com base na relação estequiométrica do produto. Conhecendo o diagrama de fases do sistema alvo, a princípio é

possível determinar as condições iniciais para a realização de experimentos em condições hidrotérmicas. Esses aspectos quimicamente intuitivos são fundamentais para a obtenção de melhores resultados no uso desta metodologia sintética (CONTI et al., 2023). Após a obtenção e confirmação dos resultados iniciais, os parâmetros químicos do processo podem então serem otimizados com base no estudo das propriedades do material alvo sintetizado, bem como, das características físicas de interesse.

Neste contexto, é bem conhecido que o controle dos fatores termodinâmicos (pressão e temperatura) facilita a difusão, reduzindo a viscosidade, promovendo assim a solubilidade dos reagentes (GHOBARKAR et al., 2003), afetando diretamente o crescimento do cristal. Portanto, esses parâmetros desempenham um papel fundamental na modulação da cinética da reação devido à sua interação com a mobilidade das partículas suspensas e a proporção de choques efetivos. Na literatura encontramos estudos em que a concentração do solvente foi ajustada para obter diferentes morfologias dos mesmos compostos (HUANG et al., 2018; GHODRATI; MOUSAVI-KAMAZANI; ZINATLOO-AJABSHIR, 2020; SCZANCOSKI et al., 2009; LEE; CHOI, 2005; LU et al., 2021; THUÉRY; HARROWFIELD, 2015). O objetivo desse ajuste é alterar a constante de equilíbrio da precipitação, afetando assim a adsorção de íons na superfície do cristal e conseqüentemente induzindo uma anisotropia de crescimento (LIU et al., 2018). Foi demonstrado que uma nucleação mais longa do cristal, favorece o crescimento de cristais mais bem formados e com melhor cristalinidade (HUANG et al., 2018).

Chen et al. (2020) demonstraram uma mudança na morfologia ao substituir íons (cloro, óxido nítrico e bromo) em cristais de fluoreto de ferro, o que afetou a taxa de crescimento dos planos cristalinos. Assim, as propriedades dos íons utilizados na síntese afetam a cinética da reação, tornando-a mais lenta ou mais rápida, influenciando no controle do crescimento do cristal.

Tanto solventes aquosos quanto não aquosos podem, em princípio, ser usados para sintetizar esses tipos de materiais avançados com controle preciso de suas características físicas (HUANG et al., 2018; GHODRATI; MOUSAVI-KAMAZANI; ZINATLOO-AJABSHIR, 2020; SCZANCOSKI et al., 2009; LEE; CHOI, 2005; LU et al., 2021; THUÉRY; HARROWFIELD, 2015). Além disso, a interação entre o solvente e a superfície impacta na tensão interfacial. A diminuição da tensão leva a uma transição de uma interface lisa para áspera e acelera o crescimento da superfície. Agentes inibidores, conhecidos como aditivos adsorvidos, são usados para prevenir a deposição e inibir o crescimento de cristais em uma face específica (LAHAV; LEISEROWITZ, 2001). Além disso, o uso de solventes mistos proporciona controle sobre o crescimento de cristais, levando à formação de diferentes morfologias (DEMAZEAU,

2010). A adaptação das facetas do cristal tem sido amplamente reconhecida como uma estratégia inovadora para ajustar as propriedades químicas e físicas de materiais avançados (GABRIEL et al., 1998). Por exemplo, a adição de um aditivo pode controlar a forma e o tamanho das nano e micropartículas através da adsorção seletiva em uma determinada face (LA HOZ; DÍAZ-ORTIZ; MORENO, 2005), o que também pode causar uma diminuição no tamanho das partículas, de submicrométricas para nanométricas (WANG et al., 2007).

Na escolha de um solvente para a síntese hidrotérmica, seja convencional ou não convencional, o pH deve ser considerado devido ao seu impacto na solubilidade do precursor e, conseqüentemente, na taxa de cristalização. Portanto, o pH desempenha um papel importante na obtenção de diferentes morfologias. Sob condições de pHs variadas, tanto alcalinas quanto ácidas, foram obtidas diferentes morfologias (LEBODA; MENDYK; TERTYKH, 1996; LI et al., 2007; HOJAMBERDIEV; ZHU; XU, 2010; WU et al., 2002).

É bem conhecido que o potencial químico dos íons dispersos em um solvente é inversamente proporcional à constante dielétrica do meio (FRIEDMAN, 1982). Esta relação afeta diretamente a solubilidade dos precursores ou compostos intermediários durante a síntese química. Para melhorar a solubilidade dos compostos sintéticos, são normalmente adicionados agentes mineralizantes ao sistema. Esses agentes formam complexos móveis solúveis que permitem a presença de íons com a valência necessária para a reação (BYRAPPA; YOSHIMURA, 2013). Por sua vez, o aumento da estabilidade térmica dos reagentes afeta a transferência de massa e a solubilidade. Conseqüentemente, altera a cinética das reações envolvidas e ajuda a estabilizar as estruturas mais densas (DEMAZEAU, 2010). Neste contexto, a cinética, a solubilidade, a estabilidade, a composição química e o estado de oxidação formal dos metais de transição geralmente mudam com a temperatura (WANG et al., 2006; MA, 2012). Conseqüentemente, diversos materiais avançados podem ser formados em uma ampla faixa de temperatura (DEMAZEAU, 2010; GAN et al., 2020). O ajuste de temperatura e tempo no processo hidrotérmico permite melhorar a solubilidade dos reagentes e assim possibilita maior controle do tamanho e cristalinidade do material obtido (MEDINA-RAMOS et al., 2014; MA, 2012).

Assim, essas características contribuem para a obtenção de materiais avançados com mais ou menos defeitos, impactando diretamente nas suas aplicações de interesse (LA PORTA; TAFT, 2021, 2020; LONGO; LA PORTA, 2017). Contudo, a característica mais importante é a mudança nas propriedades da água (densidade e constante dielétrica), que dependem diretamente da temperatura e da pressão (CARUSO, 2001).

Nessa perspectiva, a solução é colocada em um vaso de pressão de aço (reator) onde

os cristais crescem. Ajustando parâmetros de síntese como temperatura de reação (superior a 100 °C), pressão, tempo e natureza do solvente, é possível obter uma alta taxa de nucleação, controle de tamanho, distribuição e tamanho da nanopartícula. Sabe-se que as reações químicas envolvem a interação entre espécies neutras e iônicas em solução e uma ou mais fases sólidas. Através de balanços químicos, de massa e de eletroneutralidade, para todas as espécies envolvidas, chega-se ao equilíbrio entre as fases sólidas. Assim, uma síntese hidrotérmica ocorre através da interação da solubilidade dos minerais em uma solução aquecida sob alta pressão. De tal maneira, que o solvente será aquecido até as temperaturas de ponto de ebulição, por um aumento nas pressões de aquecimento autógenas (ou seja, a pressão gerada durante o aquecimento da autoclave) (ZOU; SHANG, 2021). Desta forma, o controle dos fatores termodinâmicos (pressão e temperatura) facilita a difusão, reduzindo a viscosidade (MEDINA-RAMOS et al., 2014), promovendo assim a solubilidade dos reagentes (GHOBARKAR et al., 2003) e afetando a formação de partículas cristalinas, levando a propriedades altamente ajustáveis de um determinado material alvo (ZOU; SHANG, 2021). Sabe-se que esses parâmetros desempenham um papel fundamental na modulação da cinética da reação devido à sua interação com a mobilidade das partículas suspensas e a proporção de choques efetivos.

Este método é amplamente utilizado para a produção de nanopartículas ZGO, e a morfologia mais obtida é de nanobastões (ZHANG et al., 2010; YAN; WANG; ZOU, 2013; SUZUKI et al., 2019b; SUZUKI et al., 2019a; SHANG et al., 2011; WANG et al., 2014; LI et al., 2020; LU, 2021; PEI et al., 2011; BHARTI et al., 2020; LI et al., 2018; LI et al., 2016a; YANG et al., 2014). Essas nanopartículas podem ser aplicadas em diversas áreas, como nanodispositivos ópticos e optoeletrônicos, atividade fotocatalítica, baterias de íons de lítio.

A formação do ZGO via síntese hidrotérmica, em pH neutro, inicia-se com a dissolução do precursor de Ge, geralmente GeO_2 , gerando uma solução de H_2GeO_3 (PEI et al., 2011; CONTI et al. 2024) antes do tratamento hidrotérmico. Durante esta etapa, ocorre a nucleação de nanoagregados sólidos. Na fase inicial da reação hidrotérmica, as condições controladas de temperatura e pressão promovem a interação entre os íons Zn^{2+} e H_2GeO_3 , resultando na formação de núcleos de ZGO. Esses núcleos são metaestáveis devido à sua baixa cristalinidade (PEI et al., 2011; CONTI et al., 2024). À medida que a reação avança, uma quantidade significativa de cristais de ZGO precipita-se sobre os núcleos já formados, promovendo o crescimento de nanobastões. A **tabela 1.2** apresenta estudos realizados para obtenção de ZGO pela técnica hidrotérmica convencional e não convencional. Em suma, como destacado acima, a síntese hidrotérmica de nanoestruturas emerge como uma técnica poderosa e versátil, capaz de produzir uma ampla variedade de materiais, incluindo o ZGO, com propriedades e

características físicas bem controladas, abrindo caminho para inúmeras aplicações em áreas como (foto)catálise e em dispositivos optoeletrônicos. Sob essa ótica, é crucial ressaltar o crescente interesse nos métodos de design computacional de materiais, que impulsionam o desenvolvimento de metodologias de síntese com alto poder preditivo, prometendo acelerar significativamente o avanço nesse campo. Diante disso, na próxima seção, exploraremos alguns desses métodos, com ênfase na teoria do funcional da densidade (DFT).

Tabela 1.2 - Síntese de ZGO pela técnica hidrotérmica e solvotérmica.

Precursor	Assistido por	pH	Temp. (°C)	Tempo	Morfologia	Tamanho da partícula	Ref.
Zn(Ac) ₂ ·2H ₂ O GeO ₂ PEG-400 etilenodiamina	microondas	8	160	10 min	nanobastões	diâmetro = 40–70 nm comprimento= 800 nm	(ZHANG et al., 2010)
Na ₂ GeO ₃ ZnCl					nanobastões	comprimento= 500 nm largura = 25 nm	
Na ₂ GeO ₃ Zn(NO ₃) ₂		4	180	5 h	nanobastões	comprimento= 100 nm largura = 80 nm	(YAN; WANG; ZOU, 2013)
Na ₂ GeO ₃ ZnSO ₄					nanobastões	comprimento=2000 nm largura=800 nm	
Zn(NO ₃) ₂ GeO ₂			120–160	0.5–20 h	Microesferas construídas por pacotes randômicos de nanobastões	comprimento=0.5–1 mm largura = 200–500 nm	(LIU; ZHANG, 2013)
Zn(Ac) ₂ GeO ₂		8	140	2 h	nanobastões	< 3.0 nm	(SUZUKI et al., 2019a)
GeO ₂ ZnO	Modelo de método engajado		200	diferentes tempo	esferas ocas construídas com nanofeixes embalados por nanobastões	nanofeixes construídos por nanobastões comprimento=400–600 nm largura = 30–50 nm	(LIU et al., 2013)
Zn(Ac) ₂ GeO ₂	microondas	pH básico	150	10 min	Nanofios	diâmetro = 40 to 100 nm	(KIM et al., 2016)
Zn(NO ₃) ₂ GeO ₂ (CH ₃ COO) ₂ Mn. 4H ₂ O	microondas	8	140	10 min	nanobastões	3.2 – 4.2 nm	(SUZUKI et al., 2019b)
GeO ₂ Zn(Ac) ₂ Mn(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O		8	140	24 h	submicrohastes	comprimento = 1–2 µm diâmetro=200 to 250 nm.	(SHANG et al., 2011)
Zn(Ac) ₂ GeO ₂ DETA			180	24 h	nanobastões	comprimento=4 to 6 µm largura = 130 nm.	(WANG et al., 2014)
Zn(Ac) ₂ GeO ₂ CTAB		8	140	24 h	micron-rods	diâmetro = 200-500 nm comprimento = 1-3 µm	(LI et al., 2018)

Zn(Ac) ₂ GeO ₂ CTAB		8	200	24 h	nanobastões	comprimento=150– 200 nm.	(YAN. et al., 2017)
Zn(Ac) ₂ GeO ₂			185	20 h.	nanobastões	---	(LI et al., 2016a)
Zn(NO ₃) ₂ GeO ₂ ureia	microondas	8	170	10 min	microesfera construída de embalagens aleatórias nanobastões	diâmetro = 1-5 µm comprimento=20- 50 nm largura = 10 to 20 nm	(YANG et al., 2014)
Zn(Ac) ₂ GeO ₂ SDS		8 - 9	180	12 h	nanobastões	comprimento=100 - 240 nm diâmetro ~ 130 nm	(LI et al., 2020)
Zn(NO ₃) ₂ GeO ₂ DEA			170	24	nanobastões	diferentes comprimentos	(LU, 2020)
Zn(Ac) ₂ GeO ₂			180	24 h	nanobastões	comprimento = 10 µm	(PEI et al., 2011)
Zn(Ac) ₂ GeO ₂		8	180	durante a noite	nanobastões	espessura = 30 nm comprimento = 100 nm	(BHARTI et al., 2020)
Zn(NO ₃) ₂ GeO ₂ etilenodiamina	Calcinado por 6 h		200	12h	nanofios	40.55 nm (550 °C) 24.56 nm (650 °C) 304.24 nm (750 °C)	(CHEN et al., 2020)
Zn(Ac) ₂ GeO ₂ NaOH TEA			200	24 h	Esferas ocas em forma de bastão hexagonal	diâmetro = 50-150 nm comprimento > 1 mm	(LIANG et al., 2013)
Zn(Ac) ₂ GeO ₂ Citrato de sódio tribásico			180	24 h	prisma hexagonal	comprimento = 6 mm largura = 1.2 mm	(ZHANG et al., 2012)
Zn(NO ₃) ₂ GeO ₂		6			formato de flor (nanobastões)	---	(BOPPANA; HOULD; LOBO, 2011)
		7.5	140	2 – 24 h	monodisperso	---	
		10			partículas globulares	---	

Fonte: a própria autora.

1.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Tendo em vista que a caracterização experimental de materiais em escalas nanométricas é desafiadora devido aos efeitos inerentes à própria nanoescala e à ordem atômica, os métodos computacionais se tornam ferramentas extremamente valiosas para o estudo desses materiais (BURNIN; SANVILLE; BELBRUNO, 2005; DE JESUS; JIMENEZ; LA PORTA, 2021; LA PORTA et al., 2014).

A simulação computacional, fundamentada na Mecânica Quântica, tem se consolidado como uma ferramenta teórica de relevância significativa na elucidação das propriedades físicas, químicas, eletrônicas e estruturais em nível atômico. De maneira geral, os métodos de mecânica quântica são categorizados em três tipos principais, de acordo com as aproximações utilizadas: métodos *ab initio*, métodos semi-empíricos e a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês

Density Functional Theory, DFT). Dentre os métodos, a DFT se destaca por oferecer um equilíbrio eficiente entre desempenho e custo computacional possibilitando o estudo de sistemas maiores (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965).

A DFT foi estabelecida com base em dois teoremas fundamentais que estabelecem a relação entre a densidade eletrônica de um sistema e suas propriedades. O primeiro teorema, foi proposto por Hohenberg e Kohn em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964), afirma que a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons permite deduzir o potencial externo no qual esses elétrons se encontram. Em outras palavras, o primeiro teorema considera que todos os termos do hamiltoniano (energia cinética, energia potencial e repulsão coulombiana) que descrevem um sistema de muitos elétrons podem, em princípio, ser expresso como um funcional único da densidade eletrônica, a partir do potencial externo, $v_{ext}(r)$. Com base neste conhecimento, pode-se concluir que existe uma correspondência única entre a densidade do estado fundamental, $n(r)$, e o potencial externo, $v_{ext}(r)$. Sendo que esta densidade do estado fundamental contém toda a informação necessária para resolver completamente o problema de um sistema de muitos corpos (KOHN, SHAM, 1965). De maneira efetiva, os teoremas de Hohenberg e Kohn evidenciam que, ao utilizar a densidade eletrônica, é possível determinar o estado fundamental de um sistema sob um determinado potencial externo, eliminando assim a necessidade de empregar funções de onda complexas para sistemas com N elétrons (ANDRADE, 2016).

O segundo teorema estabelece que a energia do estado fundamental é alcançada pelo mínimo do funcional de energia, $E_0[\rho_0(r)]$, derivado da densidade exata do estado fundamental, $\rho_0(r)$. Qualquer densidade eletrônica diferente, $\rho'(r) \neq \rho_0(r)$, resultará em uma energia, $E[\rho'(r)]$, superior à energia do estado fundamental, $E[\rho'(r)] > E_0[\rho_0(r)]$. Este teorema permite a aplicação do princípio variacional para determinar a densidade do estado fundamental. Embora existam diversas possibilidades para a densidade eletrônica, ao identificar a densidade para a qual a energia é minimizada, obtém-se a densidade correspondente ao estado fundamental (KOHN, SHAM, 1965).

Para a aplicação das equações de Kohn-Sham, o qual apontam o caminho para a construção dos funcionais, é fundamental obter uma boa aproximação para o termo de troca e correlação, considerado o componente mais desafiador de interpretar fisicamente na DFT. Dentre as aproximações existentes, Perdew (PERDEW; SCHMIDT, 2001) propôs a hierarquia conhecida como “escada de Jacó” (*Jacob's ladder*), que está ilustrada na **Figura 1.4(a)**. Essa hierarquia é composta por cinco degraus, que organiza os funcionais por complexidade e precisão crescente, partindo do "Mundo de Hartree" e culminam no "céu da Acurácia Química".

No primeiro degrau da escada de Jacó, a Aproximação da Densidade Local (LDA) é uma das mais simples para o termo de troca e correlação, partindo da suposição de que um sistema não homogêneo pode ser dividido em volumes infinitesimais, onde a densidade é tratada como se fosse a de um gás de elétrons homogêneo (TONG; SHAW, 1966).

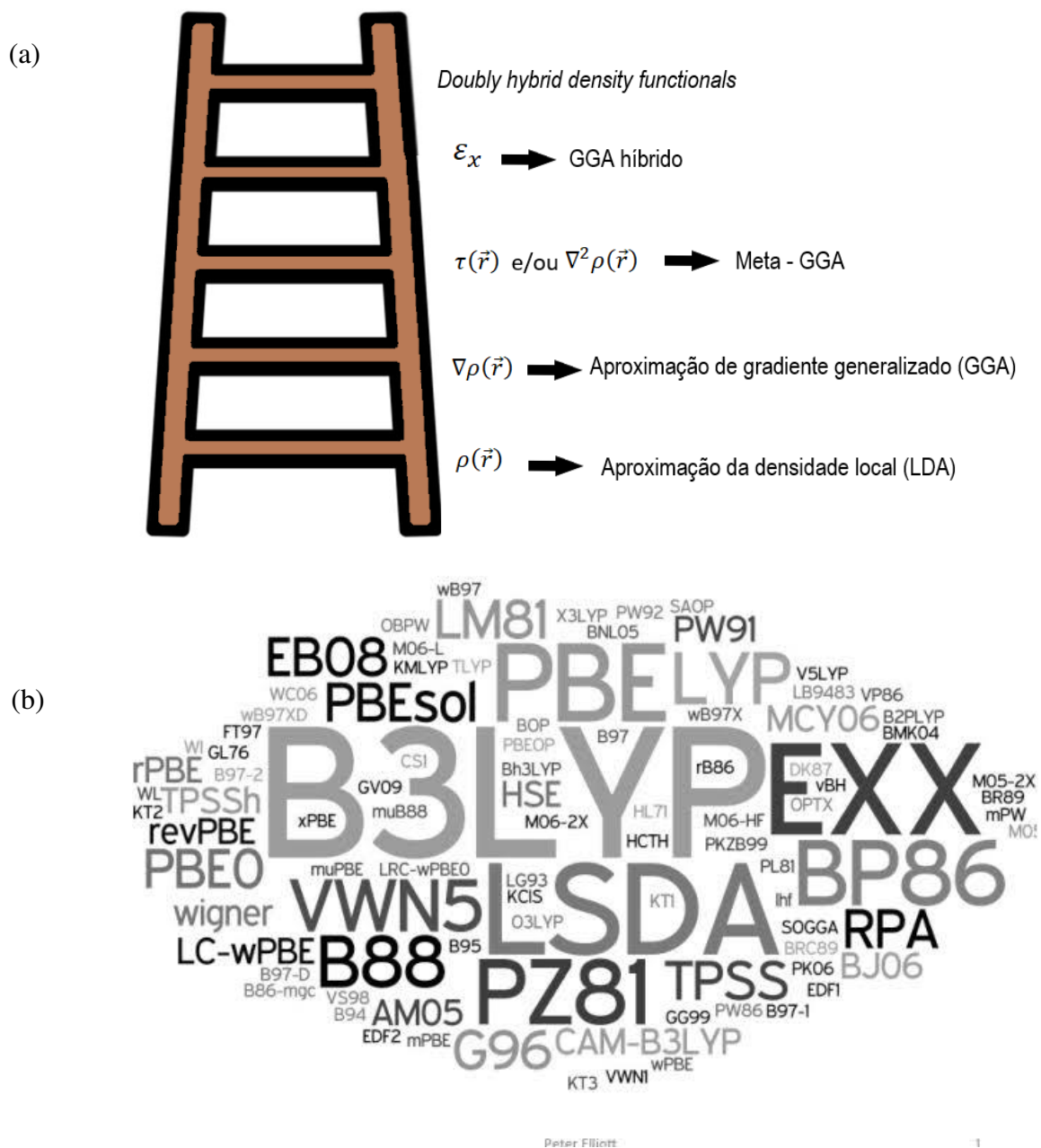
Subindo para o segundo degrau, quando a densidade eletrônica varia de forma menos suave, a dependência da primeira derivada da densidade é considerada. Essa abordagem, conhecida como Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) ou semi-local, inclui a variação local da densidade, onde a energia de troca e correlação por elétron é ajustada para uma função da densidade eletrônica local e de seu gradiente (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996).

O terceiro degrau introduz os funcionais, que incorporam o Laplaciano da densidade, como o TPSS não empírico. Apesar do maior custo computacional, esses funcionais oferecem melhorias significativas nas energias de atomização e nas energias de superfície de moléculas (PERDEW et al., 1999).

No quarto degrau, encontramos os funcionais híbridos, também chamados de hiper-GGAs, que combinam uma fração da energia de troca local com o termo de troca exato de Hartree-Fock. O B3LYP, um dos mais importantes dessa categoria (**Figura 1.4(b)**), é amplamente utilizado devido aos bons resultados em sistemas covalentes. No entanto, seu desempenho se deteriora em barreiras de reação e interações não covalentes, especialmente em sistemas maiores. Alguns funcionais híbridos, como o HSE, têm se mostrado eficazes na predição de *bandgaps* em semicondutores, embora o custo computacional seja elevado no estudo de sólidos (MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2014).

Finalmente, no topo da escada, o quinto degrau representa os funcionais duplamente híbridos, que consideram tanto os estados de Kohn-Sham ocupados quanto os não-ocupados. Esses funcionais, conhecidos como *doubly hybrid density functionals*, visam alcançar o "céu" da acurácia química, englobando uma ampla gama de propriedades químicas, incluindo interações de longo alcance como as forças de Van der Waals (PERDEW et al., 2005; MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2014). Em suma, a escolha do funcional adequado depende do sistema em estudo e das propriedades de interesse, equilibrando a necessidade de precisão com a eficiência computacional.

Figura 1.4 – (a) Escada de Jacó (*Jacob's ladder*) dos funcionais da Teoria do Funcional da Densidade, (b) Nuvem de funcionais reportados em estudos.



Fonte: Compilação da autora³

³ Montagem a partir de figura própria (a) e de BURKE, 2012 (b).

Estudos com base na DFT têm sido aplicados à investigação do ZGO puro, dopado e heteroestruturado (MANNA; RAHUT; SAMANTA, 2023; YANG et al., 2018; PATROCÍNIO et al., 2024; SUZUKI et al., 2022; LI et al., 2018; WANG et al., 2019), com foco no entendimento de sua estrutura eletrônica. Por exemplo, a DFT foi utilizado para calcular as energias dos níveis eletrônicos de defeitos nativos (como vacâncias de O, Ge e Zn, além de intersticiais de zinco) no ZGO. Esses cálculos revelaram a importância dos defeitos intersticiais de zinco no estreitamento da banda UV, essencial para aplicações deste material em dispositivos optoeletrônicos (DOLADO; MARTINEZ-CASADO; HIDALGO, 2020). Cálculos DFT mostraram que o topo da BV é composto por orbitais O 2p, enquanto a BC envolve principalmente orbitais Ge4s e Zn4s3p, com grande dispersão indicando alta mobilidade dos elétrons fotoexcitados (SATO et al., 2004). Em geral, o ZGO apresenta um *bandgap* direto ajustável de 4,6 eV à temperatura ambiente (LIU; JING; WANG, 2007; DE JESUS et al., 2020; LIU et al., 2012; YAN; LEE, 2010; JUMIDALI; SULIEMAN; HASHIM, 2011; ZHANG et al., 2010). A borda de absorção óptica do ZGO não dopado resulta da excitação de elétrons dos estados O2p para Ge4s (SRIVASTAVA; GUPTA; MAO, 2020; VIEGAS; MOREIRA; DIAS, 2021; STEVENS et al., 2004; SUZUKI et al., 2019b; LIU; JING; WANG, 2007; DE JESUS et al., 2020; YUVARAJ; SELVAN; LEE, 2016; XIE et al., 2015; SATO et al., 2004).

As propriedades estruturais, de *bandgap* e ópticas do ZGO sob altas pressões foram também investigadas na literatura por meio de cálculos de primeiros princípios (WU; HE; HUANG, 2018). Os resultados mostraram que o *bandgap* inicialmente aumentou, atingindo um pico em torno de 9,7 GPa, e depois diminuiu gradualmente com o aumento da pressão. Essa variação se deve ao aumento da covalência entre os átomos, que diminuiu com a redução das distâncias interatômicas, enquanto a deslocalização eletrônica superou a força das ligações covalentes. Desta forma, o aumento da pressão e a redução do espaçamento atômico ao longo da direção (010) do cristal ZGO provocam mudanças na estrutura local. Para pressões abaixo de 10 GPa, a estrutura atômica permanece praticamente inalterada; acima desse valor, os átomos de Zn e Ge começam a formar uma área comum. A redução das distâncias interatômicas devido à alta pressão induz uma transição de ligações iônicas para covalentes, aumentando o *bandgap*. No entanto, à medida que a pressão continua, o *bandgap* começa a diminuir devido à deslocalização eletrônica, que leva à sobreposição das estruturas atômicas. Em pressões elevadas (≥ 10 GPa), a interação eletrostática entre átomos aumenta, mas a formação de áreas comuns entre os átomos de Zn e Ge gera elétrons deslocalizados, cuja atividade crescente contribui para a redução do *bandgap*.

1.4 FOTOCATÁLISE

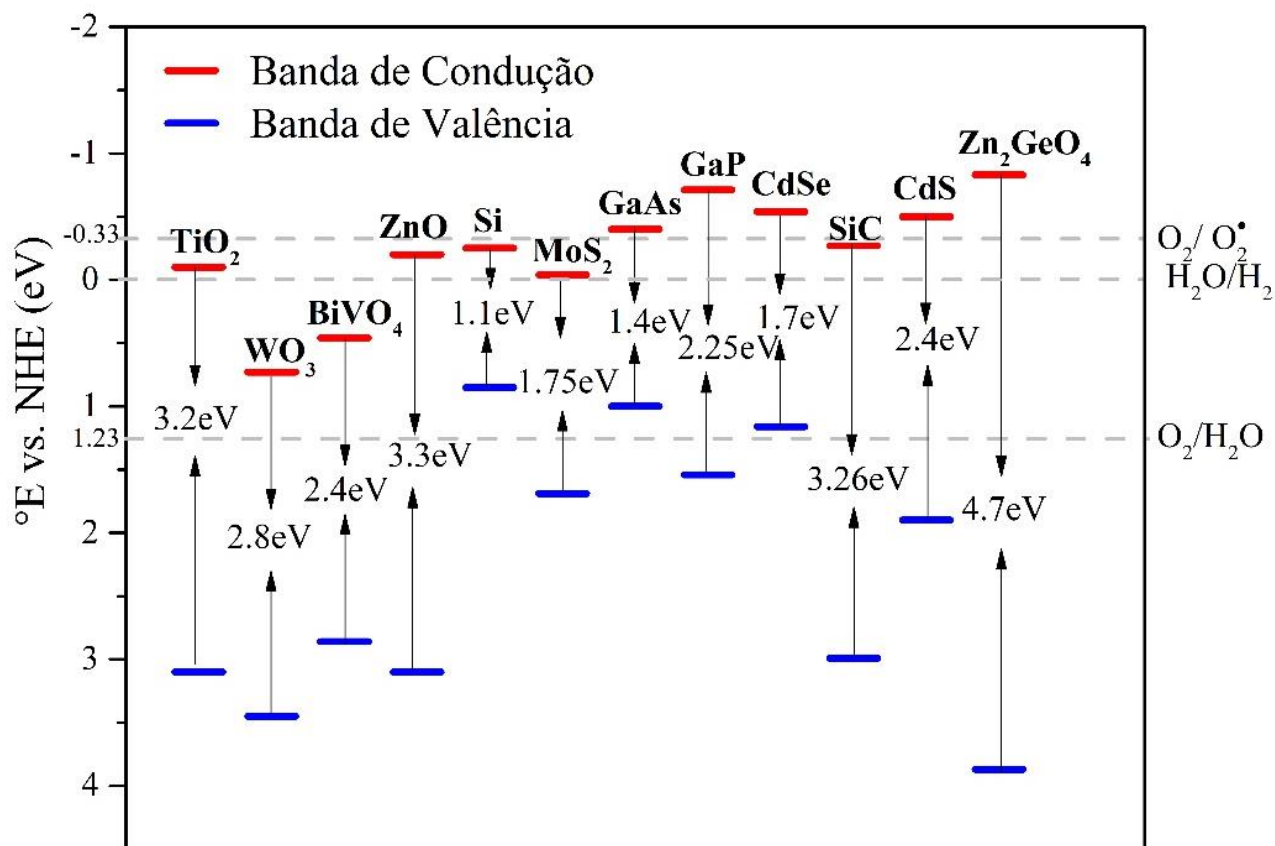
1.4.1 Fotocatálise Heterogênea

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são considerados tecnologias limpas por serem um método alternativo de tratamento de efluentes por meio da utilização de espécies altamente oxidantes para promover a degradação de poluentes. A base dos POA's é a geração de um radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) como oxidante. Desta forma, o radical $\text{OH}\cdot$ oxida os contaminantes do ambiente, convertendo-os em espécies inócuas (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; BETHI et al., 2016).

Neste contexto, muitos estudos têm sido realizados no âmbito dos POAs, entre eles o uso de fotocatálise heterogênea onde o catalisador se encontra em uma fase diferente daquela em que se encontram o meio. A eficiência e a estabilidade do catalisador dependem de sua estrutura e composição de sua superfície. Para que a fotocatálise ocorra de forma satisfatória algumas etapas devem ocorrer através da adsorção de reagentes na superfície e nos sítios ativos da superfície do catalisador, e também pela dessorção de produtos formados, ou seja, garantindo a continuidade do processo e a reutilização do catalisador (XU, 2020). O princípio da fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor pela luz solar ou luz artificial, sendo um processo de absorção direta de energia radiante (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; MILLS; DAVIES; WORSLEY, 1993; WANG et al., 2022). Ou seja, a absorção de fótons com energia maior que a energia do *bandgap* resulta na promoção de um elétron da BV para a BC com concomitante geração de buracos (h^+) na BV e elétrons (e^-) na BC, formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar muitas reações químicas.

Conforme mencionado anteriormente, a escolha do semicondutor para aplicação em fotocatálise exige uma análise cuidadosa das posições relativas da BV e BC. Essas posições desempenham um papel crucial na produção de espécies reativas de oxigênio (ERO), como radicais hidroxila e ânion superóxido, essenciais para que ocorra as reações de foto-redox. Portanto, para que essas reações ocorram de forma eficiente, o semicondutor deverá possuir um *bandgap* que abranja os valores de potenciais redox de formação de EROs. O intervalo de banda e as posições das bordas da banda de vários semicondutores são mostrados na **Figura 1.5**. Para um semicondutor de divisão de água, as posições das bordas da BVe da BC devem abranger os potenciais de oxidação e redução da água.

Figura 1.5. Posição da banda do ZGO em comparação com vários semicondutores.



Fonte: a própria autora.

Considerando que as posições de BC e BV no ZGO incluem os potenciais de formação de radical hidroxila e radical ânion superóxido, desta forma as EROs podem ser formadas na superfície do semicondutor e podem participar da degradação de poluentes presentes em águas residuais industrial. Além disso, o potencial do BC no ZGO é mais negativo que o potencial de evolução do hidrogênio e o potencial do BV é mais positivo que o potencial de evolução do oxigênio. Isto significa que os requisitos de geração de hidrogênio, biocombustível, num sistema fotocatalítico são cumpridos. Porém, H_2 e O_2 formados durante o processo de divisão da água podem sofrer a reação inversa, resultando na geração de H_2O .

Na literatura podem ser encontrados muitos estudos voltados para a cinética de fotodegradação de compostos orgânicos, uma vez que o mecanismo de reação desses processos não é tão fácil de discutir, sendo motivo de divergências entre os pesquisadores. Dentre eles, destaca-se o início do processo de oxidação, ou seja, como ocorre a etapa inicial através do *gap* fotogerado ou via radical hidroxila. Entre as hipóteses, os pesquisadores propuseram que outras espécies, como oxigênio singlete ou ânion superóxido, também são iniciadores dos processos fotocatalíticos (ZIOILLI; JARDIM, 1998). Basicamente, a fotocatalise heterogênea envolve sete

etapas principais, que podem ser geralmente classificadas em quatro processos principais: (i) captação de luz; (ii) excitação de carga; (iii) separação e transferência de carga e (iv) reações eletrocatalíticas de superfície.

Sabe-se que o processo de captação de luz é fortemente dependente da morfologia da superfície e da estrutura dos fotocatalisadores, o que pode ser melhorado por meio da construção de arquiteturas hierárquicas macroporosas ou mesoporosas (WANG et al., 2022). Todo o processo começa com a absorção de fótons em um sólido, gerando pares elétron/buraco (e^-/h^+). Este par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador, ao migrar para a superfície, pode sofrer recombinação externa ou participar de reações redox. 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 e^-/h^+ que resulta na liberação de calor (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; RUEDA-MARQUEZ et al., 2020).

O mecanismo proposto para a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos envolve a ativação do catalisador Zn_2GeO_4 (ZGO) mediante irradiação UV ($h\nu > E_g = 4,68$ eV), gerando pares e^-/h^+ de vida longa (equação 1.2). O elétron fotogerado na banda de condução (BC) reage com O_2 para formar ânions radicais superóxido ($\bullet O_2^-$), cuja alta capacidade de oxidação permite decompor os poluentes orgânicos presentes na água (equação 1.3). Paralelamente, os buracos gerados na banda de valência (BV) reagem com H_2O ou OH^- adsorvidos na superfície do catalisador, produzindo radicais $\bullet OH$ (equação 1.4). Esses radicais, com alto potencial oxidante, podem oxidar diretamente os contaminantes orgânicos, resultando em sua degradação (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; RUEDA-MARQUEZ et al., 2020)



A Tabela 1.3 apresenta aplicações do ZGO como fotocatalisador na degradação de diferentes contaminantes.

Tabela 1.3 – Aplicação do fotocatalisador ZGO em fotocátalise em solução.

Poluentes	Quantidade catalisador (mg)	Volume da solução (mL)	Concentração do Poluente (mg/L)	Fonte de luz	Tempo (min)	Degradação (mg poluente/g catalisador)	Ref.
	100	100	4,2	300 W lâmpada de xenônio	240	4	WAN, 2019
Laranja de metila	100	190	26,18	9 W lâmpada de alta pressão de mercúrio	50	50	HUANG et al., 2008a
	20	100	15	500 W lâmpada UV.	60	75	LI et al., 2020
	100	200	10	100 W lâmpada de alta pressão de mercúrio	20	20	ZHANG et al., 2010
Ácido Salicílico	100	150	69,09	9 W lâmpada de alta pressão de mercúrio	160	104	HUANG et al., 2008a
Clorofenol	100	150	50,15	9 W lâmpada de alta pressão de mercúrio	180	75	HUANG et al., 2008a
	100	100	5	450 W lâmpada de xenônio	75	5	BOPPANA ; HOULD; LOBO, 2011
Azul de metileno	40	100	10	lâmpada UV 254 nm	30	25	SUZUKI et al., 2019a
Vermelho ácido G	100	100	30	20 W lâmpada UV (253.7 nm).	100	30	LIU; ZHANG, 2013

Fonte: a própria autora.

O azul de metileno (AM) é um corante catiônico amplamente utilizado, particularmente em testes de adsorção para investigar a remoção de contaminantes orgânicos e corantes em soluções aquosas. Classificado na família das fenotiazinas, o AM é um composto orgânico aromático e heterocíclico, solúvel em água e em álcoois. Sua fórmula química é $C_{16}H_{18}N_3SCl$, com uma massa molecular de $319,85 \text{ g mol}^{-1}$. A estrutura molecular do AM está representada na **Figura 1.6**. A unidade aromática do corante inclui átomos de nitrogênio e enxofre, com grupos dimetilamino ligados a ela, formando uma estrutura plana. A molécula apresenta uma carga positiva (WENG; PAN, 2007).

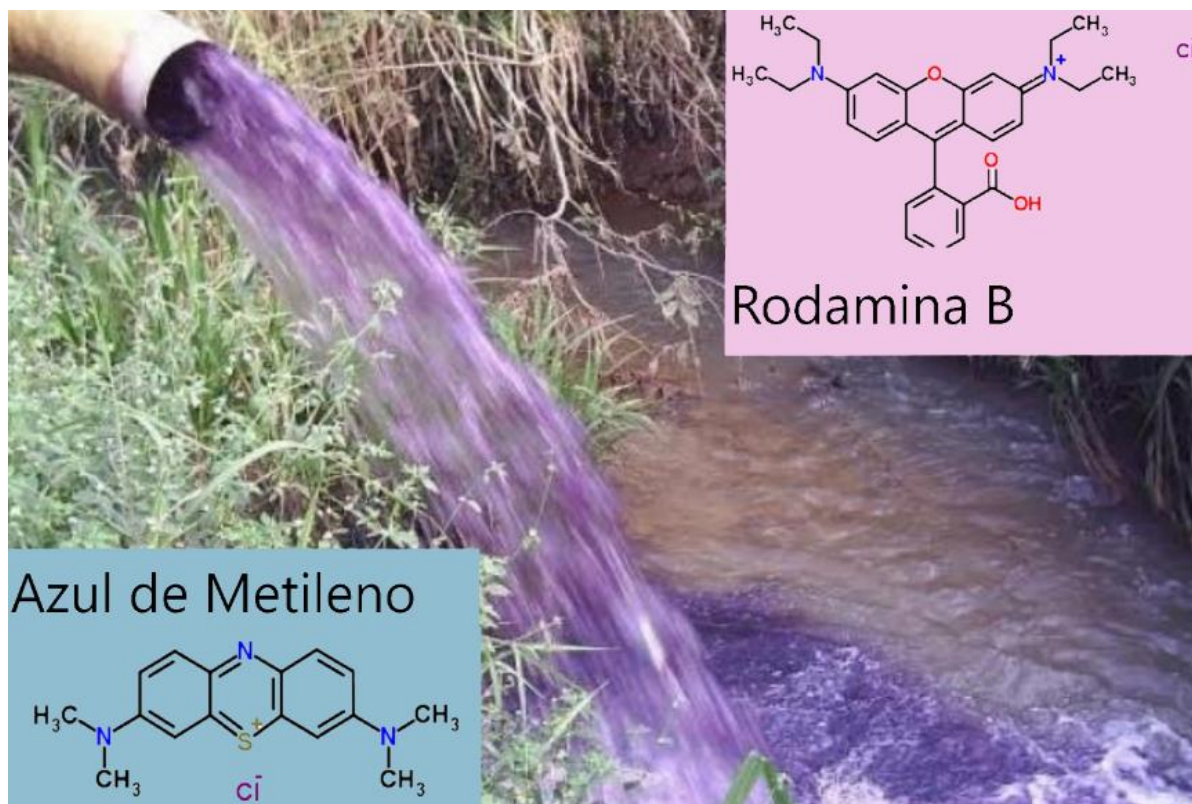
Na indústria têxtil, o AM é empregado no processamento de poliésteres e nylons devido à sua estabilidade sob irradiação de luz visível e intensa absorção na região UV-visível, com um máximo de absorção em 664 nm em água (LIMA et al., 2007). No entanto, os efluentes gerados durante esses processos são tóxicos para a biota aquática, resultando na redução da concentração de oxigênio dissolvido e alterando as propriedades dos corpos d'água (OLIVEIRA, 2006). Corantes catiônicos como o AM são conhecidos por sua toxicidade relativamente alta em comparação com os corantes aniônicos. O AM pode causar efeitos adversos em humanos, como taquicardia, vômitos, diarreia, irritação gastrointestinal, náuseas, choque e confusão mental quando ingerido, além de lesões físicas como queimaduras oculares e irritações cutâneas (KHAN et al., 2022).

Devido à sua estabilidade e à dificuldade de degradação por métodos tradicionais, o AM amplamente utilizado pelas indústrias, tornando sua remoção dos efluentes uma preocupação ambiental significativa. A oxidação do azul de metileno em água e dióxido de carbono utilizando fotocatalisadores é uma técnica promissora para o tratamento ambiental de águas residuais. Essa abordagem visa superar as limitações da fotólise e da catálise convencionais, oferecendo uma solução eficaz para a degradação de corantes persistentes como o AM (KHAN et al., 2022).

A rodamina B (RhB) é um corante sintético pertencente ao grupo dos xantenos, com fórmula geral $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, massa molecular de 479,02 $g \cdot mol^{-1}$, e banda de absorção em torno de 550 nm. Apresenta-se como um vermelho brilhante e exibe fluorescência acentuada em meio ácido (SAIGL, 2021). É amplamente utilizado em várias indústrias, incluindo têxtil, papel e tintas, devido ao seu baixo custo e alta solubilidade em diversos solventes, como água, etanol, ácido acético.

Apesar de sua utilização em setores como alimentício e farmacêutico, o uso da RhB foi restrito devido a potenciais propriedades cancerígenas e mutagênicas, além de causar danos respiratórios, oculares e epiteliais (LIU K. et al., 2015). Sua estrutura química complexa, **Figura 1.6**, impede sua biodegradação, resultando na presença em águas residuais. O descarte inadequado de efluentes contendo RhB representa um risco significativo para o ecossistema, pois gera metabólitos tóxicos que afetam a saúde da vida aquática e a cadeia alimentar subsequente (PATIL et al., 2016). Essas características destacam a necessidade de métodos eficazes para o tratamento de efluentes contaminados por este corante.

Figura 1.6 - Estrutura Molecular dos corantes Azul de Metileno e Rodamina B.



Fonte: a própria autora.

O ZGO destaca-se como um fotocatalisador versátil, amplamente empregado tanto na degradação de compostos orgânicos via foto-redução quanto na produção de combustíveis (Tabela 1.4). Apesar do potencial do ZGO na produção de combustíveis, a literatura ainda apresenta poucos estudos dedicados a essa aplicação. Em particular, na produção de hidrogênio (H₂), o ZGO foi sintetizado por meio de uma rota sinérgica de automontagem, o que permitiu a obtenção de diversas morfologias, como microesferas, nanobastões e nanoesferas ocas. Dentre essas morfologias, as nanoesferas ocas mostraram-se especialmente eficientes na fotocatalise de diferentes biomassas para a produção de hidrogênio. Notou-se, ainda, que a taxa de evolução de H₂ depende diretamente do tamanho das moléculas da biomassa, sendo que moléculas menores promovem uma produção mais elevada de H₂ (LIANG et al, 2013).

Tabela 1.4 – Aplicação do fotocatalisador ZGO em fotocatalise para obtenção de combustível por meio da degradação de compostos orgânicos.

Fotocatalisador	Redução	Obtenção	Quantidade catalisador (mg)	Fonte de luz	Taxa de geração ($\mu\text{mol. h}^{-1}$)	Ref.
ZGO:Pt	Metanol				623 - microesfera 283 - nanobastão 1503 – esfera oca	LIANG et al, 2013
	Etanol	H ₂	100	lâmpada ultravioleta de mercúrio 125W	1562 – esfera oca	
	Glicol				1275 – esfera oca	
	Glicerol				998 – esfera oca	
	Glucose				938 – esfera oca	
ZGO	Benzeno				3,39	HUANG et al. 2008b
	Tolueno	CO ₂	300	4 W lâmpada UV (254 nm).	3,15	
	Etil-benzeno				3,0	
ZGO	CO ₂	CH ₄	100	lâmpada arco de xenônio de 300 W	0,28	YAN; WANG; ZOU, 2013

Fonte: a própria autora.

A fotocatalise gás-sólido tem sido amplamente reconhecida como uma abordagem promissora para mitigar a poluição ambiental e a crise energética. Dentre as principais reações fotocatalíticas desse tipo, destacam-se a oxidação de NO_x, compostos orgânicos voláteis e NH₃, além da redução de CO₂ e N₂ (XIAO et al., 2021). Apesar de sua relevância, os estudos sobre a aplicação do ZGO na fotocatalise gás-sólido ainda são escassos. Pesquisas voltadas para a degradação de compostos como benzeno, tolueno e etilbenzeno em CO₂ utilizaram ZGO na

forma de bastão, sintetizado com sucesso por meio de um método hidrotérmico assistido por surfactantes. Este material demonstrou atividade fotocatalítica significativa na decomposição de benzeno na fase gasosa sob luz UV. O elevado desempenho fotocatalítico do ZGO pode ser atribuído, em grande parte, às suas propriedades eletrônicas. Seu grande *bandgap* favorece a formação de buracos fotogerados, que reagem de maneira eficiente com moléculas de H₂O adsorvidas, formando radicais OH• altamente reativos. Além disso, os portadores de carga fotogerados no ZGO possuem uma robusta capacidade redox e uma vida útil suficientemente longa para interagir com as moléculas de água e grupos hidroxila presentes na superfície do catalisador, ampliando sua eficiência fotocatalítica (HUANG et al. 2008b).

Um segundo estudo que aplicou a fotocatalise gás-sólido utilizou nanobastões de ZGO, os quais foram sintetizados por meio de uma reação de troca iônica entre uma solução coloidal de Na₂GeO₃ e diferentes soluções de sais de zinco. Este material foi empregado na conversão de CO₂ em CH₄. A excelente estabilidade hidrotérmica dos nanobastões em solução de NaOH permitiu a obtenção de uma superfície hidroxilada, condição essencial para alcançar um desempenho elevado na conversão fotocatalítica de CO₂ e H₂O em hidrocarbonetos combustíveis. Além disso, vacâncias de oxigênio, observadas por microscopia de tunelamento de varredura, foram transformadas em espécies OH• à medida que moléculas de água se dissociavam nessas vacâncias. Cálculos teóricos indicam que essas vacâncias são fundamentais para facilitar a adsorção de CO₂ na superfície do ZGO. Dessa forma, a elevada atividade na fotorredução de CO₂ sobre a superfície (110) do ZGO pode ser atribuída à alta densidade de vacâncias de oxigênio, as quais favorecem a semi-reação de oxidação da água e melhoram significativamente a adsorção de CO₂ (YAN; WANG; ZOU, 2013).

Em diversos estudos de síntese solvotérmica, o etilenoglicol (EG) é utilizado como solvente, o que pode resultar na presença de resíduos desse composto na nanopartícula sintetizada. Dada a possibilidade de interação entre esses resíduos e as propriedades do ZGO, exploramos a literatura e identificamos processos de degradação desse material por meio de foto-oxidação. Embora a degradação do etilenoglicol em outros catalisadores seja amplamente conhecida (AVILÉS-GARCÍA et al, 2022; BERTO et al., 2016; JIN et al., 2017; MCGINNIS; ADAMS; MIDDLEBROOKS, 2000; SANTOS et al., 2009; WAHAB; NADEEM; IDRIS, 2019; XU et al., 2017) não encontramos, até o momento, estudos que apliquem o ZGO nesse contexto.

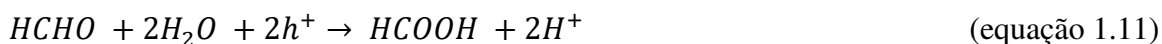
A oxidação do etilenoglicol ocorre diretamente via os buracos BV e/ou por radicais OH•, sendo sua reação de oxidação completa conforme a equação 1.5 onde os principais produtos são CO₂ e água:



Entretanto também pode ocorrer a foto-reforma (em condições anaeróbica), onde seus produtos são principalmente o H_2 e o CO_2 , esta via de degradação prossegue através da seguinte sequência de transformação: etilenoglicol \rightarrow formaldeído \rightarrow dióxido de carbono. O ácido fórmico é um intermediário na oxidação do formaldeído em dióxido de carbono (NIMLOS et al. 1996; KIM; HOFFMANN 2008; TACHIKAWA et al. 2006; WAHAB; NADEEM; IDRIS 2019). Sob condições anaeróbicas, a foto-reformação completa do etilenoglicol produz CO_2 e H_2 . A reação geral de foto-reformação do etilenoglicol é expressa como:



A via de reação proposta para a decomposição do etilenoglicol envolve várias etapas distintas. Inicialmente, elétrons são injetados do etilenoglicol, levando à desidrogenação em glicolaldeído (Equação 1.7). O glicolaldeído então sofre clivagem da ligação C-C para produzir dois moles de formaldeído (Equação 1.8). O formaldeído posteriormente se decompõe em CO e H_2 (Equação 1.9). O CO produzido reage com a água através da reação de deslocamento água-gás para produzir H_2 e CO_2 (Equação 1.10). Alternativamente, o formaldeído pode produzir ácido fórmico e H_2 sob condições anaeróbicas (Equação 1.11), com a desidratação do ácido fórmico resultando em CO e H_2O (Equação 1.12) (WAHAB; NADEEM; IDRIS 2019; PUGA 2016):



1.5 CATÁLISE

A catálise desempenha um papel crucial em processos químicos, sendo amplamente aplicada tanto em pesquisas acadêmicas quanto na indústria devido às suas diversas vantagens em relação aos processos não catalíticos. Entre essas vantagens, destacam-se: maior economia, rapidez, seletividade e uso racional da matéria-prima (PARSHALL; ITTEL, 1992). Em particular, os catalisadores ácidos de Lewis são fundamentais, pois atuam por meio da coordenação de grupos doadores de elétrons das moléculas reagentes aos sítios de Lewis do catalisador, o que aumenta a reatividade das moléculas.

Os sítios ácidos de Lewis no ZGO, frequentemente associados a defeitos estruturais como a ausência de átomos de oxigênio nos tetraedros coordenados de zinco e germânio, desempenham um papel vital na ativação dos reagentes. A ausência de oxigênio resulta em sítios ácidos onde a carga parcialmente positiva do átomo metálico se forma devido à ligação covalente com átomos de oxigênio adjacentes. Esses sítios são capazes de aceitar pares eletrônicos dos reagentes, promovendo a ativação de moléculas com alta densidade eletrônica sem comprometer a estabilidade da estrutura do catalisador (SHAMZHY et al., 2019).

Neste estudo, investiga-se o comportamento catalítico do ZGO, um catalisador heterogêneo que cristaliza no sistema tetragonal. Sua estrutura cristalina, composta por redes de tetraedros de $[ZnO_4]$ e $[GeO_4]$, favorece a formação de canais e poros, o que aumenta a superfície ativa do catalisador e facilita a interação com os substratos. O foco do estudo recai sobre a presença de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio, e sua influência na atividade catalítica. A síntese *one-pot* tricomponente de isoxazol-5-ona foi escolhida como reação modelo para avaliar a atividade catalítica do ZGO (HATVATE; GODHSE, 2020).

1.5.1 Atividade catalítica na reação de obtenção de isoxazol-5-ona

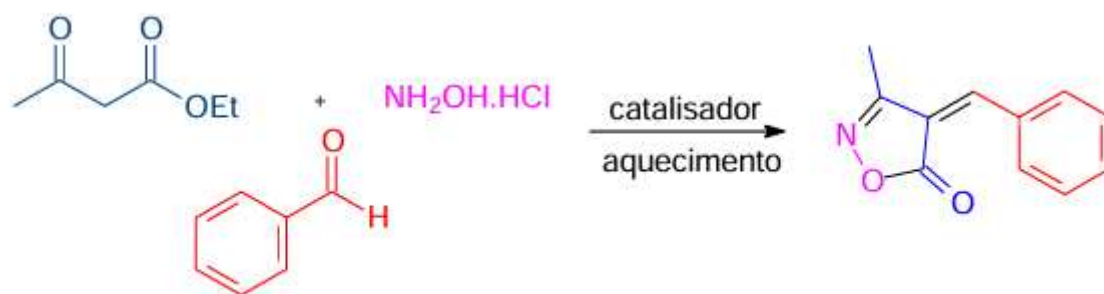
As isoxazol-5(4H)-onas, um derivado isoxazólico, apresentam aplicações químicas, biológicas e física, consolidando-se como uma classe química de grande relevância para investigação científica. As isoxazol-onas pertencem à classe de heteropentaciclos, moléculas caracterizadas por sua grande versatilidade e pelo interesse na pesquisa científica. A síntese clássica dessas estruturas, proposta por Claisen em 1888, foi à primeira descrita na literatura para obtenção de isoxazóis 3,5-dissubstituídos. Este processo, ocorre por meio da reação entre a hidroxilamina e compostos 1,3-dicarbonilados (PINHO, 2005). Diversas modificações foram aplicadas à metodologia clássica proposta por Claisen, como a substituição da β -dicetona por β -cetoésteres, cetonas α,β insaturadas, aldeídos α -acetilênicos entre outros (PINHO, 2005).

Diversos métodos catalíticos têm sido empregados na síntese de isoxazol, destacando-se trabalhos como o de Hansen et al. (2005), que sintetizaram isoxazóis 3,5-dissubstituídos a partir da reação de óxido nítrico gerado "*in situ*" com alcino terminal, utilizando cobre como catalisador a 80°C por 6 horas, resultando em um rendimento de 69%. Dang et al. (2006) utilizando ácido p-tolueno sulfônico como catalisador em tolueno sob refluxo, alcançando um rendimento de 94%, embora com o uso de solvente tóxico. Kumar et al. (2011) realizaram a síntese de isoxazóis 3,5-dissubstituídos em etanol à temperatura ambiente sob catálise básica, obtendo um rendimento de 72%, mas empregando uma base tóxica como catalisador. Liu e Hou (2012) sintetizaram derivados de isoxazol-5(4H)-ona 3,4-dissubstituídos utilizando sulfeto de sódio monohidratado como catalisador e etanol como solvente, conseguindo um rendimento de 89% com vanilina. Por fim, Samimi e Kiyani (2017) relataram a síntese de derivados de isoxazol-5(4H)-ona 3,4-dissubstituídos em meio aquoso com acetato de níquel monohidratado como catalisador, atingindo um rendimento de 78%.

A síntese de isoxazol-5(4H)-onas substituídas pode ser realizada por diferentes metodologias, sendo a tradicionalmente utilizada dividida em duas etapas: inicialmente, a reação do cloreto de hidroxilamônio com acetoacetato de etila, seguida pela condensação com aldeídos aromáticos via reação de Knoevenagel (SAIKH; DAS; GHOSH, 2013). Outra abordagem envolve a reação entre benzaldoximas e compostos 1,3-dicarbonilados, enquanto a reação de β -cetoésteres com hidroxilamina na presença de uma base forte e um ácido diluído também resulta em derivados de isoxazolonas (KIYANI; GHORBANI, 2013). Entre as estratégias modernas, destaca-se a síntese de isoxazol-5(4H)-ona 3,4-dissubstituídas via reação multicomponente, que tem se mostrado eficiente ao formar várias ligações em uma única etapa e por ser ambientalmente correta (VEKARIYA; PATEL; PATEL, 2016). É crucial que as metodologias empregadas para a síntese de derivados isoxazólicos priorizem estratégias menos agressivas, que ofereçam altos rendimentos sem a necessidade de grandes quantidades de catalisadores ou solventes tóxicos, além de evitar condições severas de temperatura e longos tempos de reação (LI; ZHU; YANG, 2012). Nesse contexto, as reações multicomponentes (RMC) se destacam, pois envolvem três ou mais reagentes que se combinam de forma *one-pot* para originar um produto final que incorpora a maior parte dos átomos dos componentes iniciais (ROGERIO et al., 2016), sendo amplamente aplicadas na síntese orgânica, especialmente na síntese de produtos naturais e moléculas complexas (MIRONOV, 2010).

A síntese isoxazol-5(4H)-ona 3,4-dissubstituído via RMC ocorre em procedimento "*one pot*" no caso a síntese ocorre através da reação entre o β -cetoéster, cloridrato de hidroxilamina e aldeídos aromáticos (**Figura 1.7**) (LIU; HOU, 2012).

Figura 1.7 - Síntese isoxazol-5(4H)-ona 3,4 dissustituída via RMC.



Fonte: Adaptado de LIU, Q.; HOU, 2012.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, M. J. **Teoria do funcional da densidade aplicada na Caracterização do Catalisador CaSnO_3** T. 2016.145f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza - Universidade Federal da Paraíba.
- AVILÉS-GARCÍA, O.; MENDOZA-ZEPEDA, A.; REGALADO-MÉNDEZ, A.; ESPINO-VALENCIA, J.; MARTÍNEZ-VARGAS, S.L.; ROMERO, R.; NATIVIDAD, R. Photo-Oxidation of Glycerol Catalyzed by Cu/TiO_2 . **Catalysts**, v. 12, n. 8, p. 835, 2022.
- BACCARO, A.; GUTZ, I. Fotoeletrocatalise em Semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n. 3, 2018.
- BATISTA, F. M. C.; LA PORTA, F. A.; GRACIA, L.; CERDEIRAS, E.; MESTRES, L.; SIU LI, M.; CAVALCANTE, L. S. A joint experimental and theoretical study on the electronic structure and photoluminescence properties of $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ powders. **Journal of Molecular Structure**, v. 1081, p. 381–388, 2015.
- BERTO, T. F.; SANWALD, K. E.; EISENREICH, W.; GUTIÉRREZ, O. Y.; LERCHER, J. A. Photoreforming of ethylene glycol over Rh/TiO_2 and Rh/GaN:ZnO . **Journal of Catalysis**, v. 338, p. 68-81, 2016.
- BETHI, B.; SONAWANE, S.H.; BHANVASE, B.A.; GUMFEKAR, S.P. Nanomaterials based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 109, 2016.
- BHARTI, D. K.; BADATYA, S.; TANWAR, P.; TAWALE, J.; SRIVASTAVA, A. K.; GUPTA, M. K. Observation of anomalous phase transition and band gap shrinkage in zinc germanate nanorods. **Materials Science and Engineering B**, v. 259, p. 114602, 2020.
- BOPPANA, V. B. R.; HOULD, N. D.; LOBO, R. F. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of novel zinc germanate nano-materials. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 5, p.1054-1062, 2011.
- BRETERNITZ, J.; FRITSCH, D.; FRANZ, A.; SCHORR, S. A thorough investigation of the crystal structure of willemite-type Zn_2GeO_4 . **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 647, p. 23-24, 2021.
- BUENO, R.; LOPES, O.; CARVALHO, K.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. Semicondutores Heteroestruturados: Uma Abordagem sobre os Principais Desafios para a Obtenção e Aplicação em Processos Fotoquímicos Ambientais e Energéticos. **Química Nova**, v. 42, n. 6, 2019.
- BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p.1025 – 1102, 2005.
- BURKE, K. Perspective on density functional theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 15, p. 150901, 2012.

- BURNIN, A.; SANVILLE, E.; BELBRUNO, J. J. Experimental and Computational Study of the Zn_nS_n and $Zn_nS_n^+$ Clusters. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 23, p. 5026 – 34, 2005.
- BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology**. 2nd ed. Norwich, NY, U.S.A.: Elsevier, 2013.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. Tradução Sergio Murilo Stamile Soares. - 9. ed. [Reimpr.]. - Rio de Janeiro:LTC, 2018.
- CAO, B.; CHEN, J.; HUANG, R.; IKUHARA, Y.H.; HIRAYAMA, T.; ZHOU, W. Axial growth of Zn_2GeO_4/ZnO nanowire heterojunction using chemical vapor deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 316, n. 1, p. 46- 50, 2011.
- CARUSO, F. Nanoengineering of Particle Surfaces. **Advanced Materials**, v. 13, n. 1, p. 11-22, 2001.
- CHEN, X.; RAN, X.; LU, Y.; FENG, C. Synthesis and electrochemical properties of zinc germanate nanowires as novel anode material for lithium-ion battery. **Ionics**, v. 27, n. 10, p. 4177- 4184, 2020a.
- CHEN, S.; SHI, Q.; LIN, J.; CAI, Z.; CAO, L.; ZHU, L.; YUAN, Z. Growth Behavior and Influence Factors of Three-Dimensional Hierarchical Flower-like $FeF_3 \cdot 0.33H_2O$. **CrystrEngComm**, v. 22, n. 33, p.5550- 5557, 2020b.
- CHENG, X.; YUAN, J.; ZHU, X.; YANG, K.; LIU, M.; QI, Z. Origin of negative thermal expansion in Zn_2GeO_4 revealed by high pressure study. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 51, n. 9, p. 095303, 2018.
- CHERIYAMUNDATH, S.; VAVILALA, S. L. Nanotechnology-based wastewater treatment. **Water and Environment Journal**, v. 35, n. 1, 2021.
- CONTI, M.C.M.D. de; DEY, S.; POTTKER, W.E.; LA PORTA, F.A. An overview into advantages and applications of conventional and unconventional hydro(solvo)thermal approaches for novel advanced materials design. **Materials Today Sustainability**, v. 23, p.100458, 2023.
- CONTI, M. C. M. D.; CAMARGO, L. P.; FABRIS, G. S.; DA SILVA, P. R. C.; SANTANA, R. DE; FERNANDES, R. V.; DALL'ANTONIA, L. H.; VANDRESEN, F.; SAMBRANO, J. R.; LA PORTA, F. A.. Hydrothermal Growth of Zn_2GeO_4 Nanorods for Optical and (Photo)Catalytic Applications: An Experimental and Theoretical Study. **Materials Today Chemistry**, v. 41, p. 102313, 2024.
- CRITICAL RAW MATERIALS ALLIANCE. “Germanium”. Disponível em: <https://www.crmalliance.eu/germanium>. Acesso em: 04 set. 2023.
- DANG, T. T.; ALBRECHT, U.; LANGER, P. Synthesis of isoxazole-5-carboxylates by cyclization of oxime 1,4-dianions with diethyl oxalate. **Synthesis**, v. 15, p.2515- 2522, 2006.
- DE JESUS, J. P. A.; SANTOS, A. C. L.; PINTO, FE. M.; TAFT, C. A.; LA PORTA, F. A.

- Review: theoretical and experimental investigation of the intrinsic properties of Zn_2GeO_4 nanocrystals. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 7, 2020.
- DE JESUS, J. P. A.; JIMENEZ, M. Z.; LA PORTA, F. DE A. Theoretical investigation on the effects of electric field on the electronic structure and spectroscopic properties of $\text{Zn}_{6-x}\text{Cd}_x\text{S}_6$ clusters as model systems of semiconductor quantum dots. **Computational Materials Science**, v. 188, p. 110147, 2021
- DEMAZEAU, G. Solvothermal Processes: Definition, Key Factors Governing the Involved Chemical Reactions and New Trends. **Zeitschrift fur Naturforschung B**, v. 65, n. 8, p. 999-1006, 2010.
- DOLADO, J.; HIDALGO, P.; MÉNDEZ, B. Correlative Study of Vibrational and Luminescence Properties of Zn_2GeO_4 Microrods. **Physica Status Solidi (A)**, v. 215, n. 19, p.1800270, 2018.
- DOLADO, J.; MARTÍNEZ-CASADO, R.; HIDALGO, P.; GUTIERREZ, R.; DIANAT, A.; CUNIBERTI, G.; DOMÍNGUEZ-ADAME, F.; DÍAZ, E.; MÉNDEZ, B. Understanding the UV luminescence of zinc germanate: The role of native defects. **Acta Materialia**, v. 196, p. 626-634, 2020.
- DOLADO, J.; GARCÍA-FERNÁNDEZ, J.; HIDALGO, P.; GONZÁLEZ-CALBET, J.; RAMÍREZ-CASTELLANOS, J.; MÉNDEZ, B. Intense cold-white emission due to native defects in Zn_2GeO_4 nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 898, p. 162993, 2022.
- FELDMAN, D. W. EPR spectra of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4\text{:Mn}$. **The Journal of Chemical Physics**, v. 58, n. 1, p. 363- 366, 1973.
- FERREIRA, H. S.; RANGEL, M.C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, 2009.
- FIGLIORINI, M.; SANTOS, E.P. dos; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos e Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.
- FRIEDMAN, H. L. Theory of the dielectric constant of solutions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 76, n. 2, p. 1092 - 1105, 1982.
- FRIMMEL, F. H. Photochemical aspects related to humic substances. **Environment International**, v. 20, n. 3, p. 373 – 385, 1994.
- GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E. H.; HALSTEAD, B. S. J.; MINGOS, D. M. P. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. **Chemical Society Reviews**, v. 27, n. 3, p. 213 – 224, 1998.
- GAN, Y. X.; JAYATISSA, A. J.; YU, Z.; CHEN, X.; LI, M. Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials. **Journal of Nanomaterials**, v. 2020, p. 1 – 3, 2020.
- GAO, G.; XIANG, Y.; LU, S.; DONG, B.; CHEN, S.; SHI, L.; WANG, Y.; WU, H.; LI, Z.; ABDELKADER, A.; XI, K.; DING, S. CTAB-assisted growth of self-supported Zn_2GeO_4 nanosheet network on a conductive foam as a binder-free electrode for long-

- life lithium-ion batteries. **Nanoscale**, v. 10, n. 3, p. 921 – 929, 2018.
- GHIBAUDO, G.; RAFHAY, Q. Electron and Hole Mobility in Semiconductor Devices. In **Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering**, p.1–13, Wiley, J.G. Webster (Ed.), 2014.
- GHOBARKAR, H.; SCHÄF, O.; MASSIANI, Y.; KNAUTH, P. Hydrothermal Synthesis Under Pressure. In **The Reconstruction of Natural Zeolites**, 19–33. Boston, MA: Springer US, 2003.
- GHODRATI, M.; MOUSAVI-KAMAZANI, M.; ZINATLOO-AJABSHIR, S. $Zn_3V_3O_8$ Nanostructures: Facile Hydrothermal/Solvothermal Synthesis, Characterization, and Electrochemical Hydrogen Storage. **Ceramics International**, v. 46, n. 18, p. 28894 – 28902, 2020.
- GJESSING, E. Algicidal and chemical effect of U.V.-radiation of water containing humic substances. **Water Research**, v. 25, n. 4, p.491 – 494, 1991.
- GU, Z.; LIU, F.; LI, X.; PAN, Z.W. Luminescent Zn_2GeO_4 nanorod arrays and nanowires. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 20, p. 7488 – 7493, 2013.
- HANG, C.; SIMONOV, M. A.; BELOV, N. V. Crystal structures of willemite $Zn_2[SiO_4]$ and its germanium analog $Zn_2[GeO_4]$. **Soviet Physics – Crystallography**, v. 15, n. 3, p. 387 – 390, 1970.
- HATVATE, N.T.; GODHSE, S.M. One-pot three-component synthesis of isoxazole using ZSM-5 as a heterogeneous catalyst. **Synthetic Communications**, v. 50, n. 23, p. 3676 – 3683, 2020.
- HE, H.; ZHANG, Y.; PAN, Q.; WU, G.; DONG, G.; QIU, J. Controllable synthesis of Zn_2GeO_4 :Eu nanocrystals with multi-color emission for white light-emitting diodes. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 21, n. 3, p. 5419 – 5429, 2015.
- HE, F.; JEON, W.; CHOI, W. Photocatalytic air purification mimicking the self-cleaning process of the atmosphere. **Nature Communication**, v. 12, n. 1, p. 2528, 2021.
- HIDALGO, P.; LÓPEZ, A.; MÉNDEZ, B.; PIQUERAS, J. Synthesis and optical properties of Zn_2GeO_4 microrods. **Acta Materialia**, v. 104, p. 84 – 90, 2016.
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69 - 96 1995.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B 864- B 871, 1964.
- HOJAMBERDIEV, M.; ZHU, G.; XU, Y. Template-Free Synthesis of $ZnWO_4$ Powders via Hydrothermal Process in a Wide pH Range. **Material Research Bulletin**, v. 45, n. 12, p. 1934 – 1940, 2010.
- HUANG, J.; DING, K.; HOU, Y.; WANG, X.; FU, X. Synthesis and Photocatalytic Activity of Zn_2GeO_4 Nanorods for the Degradation of Organic Pollutants in Water. **Chemistry**

- Sustainability Energy Materials**, v. 1, n. 12, p. 1011 – 1019, 2008a.
- HUANG, J.; WANG, X.; HOU, Y.; CHEN, X.; WU, L.; FU, X. Degradation of Benzene over a Zinc Germanate Photocatalyst under Ambient Conditions. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 19, p. 7387 – 7391, 2008b.
- HUANG, X.; YAO, Y.; LIANG, F.; DAI, Y. Concentration-Controlled Morphology of LiFePO₄ Crystals with an Exposed (100) Facet and Their Enhanced Performance for Use in Lithium-Ion Batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 743, p. 763 – 772, 2018.
- INGERSON, E.; MOREY, G. W.; TUTTLE, O. F. The systems K₂O-ZnO-SiO₂, ZnO-B₂O₃ - SiO₂, and Zn₂SiO₄ -Zn₂GeO₄. **American Journal of Science**, v. 246, n. 1, p. 31 – 40, 1948.
- ITO, S.; YONEDA, N.; SHIMADA, S.; TSUNASHIMA, A.; KODAIRA, K.; MATSUSHITA, T. Vapor Growth of Zn₂GeO₄ Needle Crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 47, p. 310 – 312, 1979.
- JIN, X.; LI, C.; XU, C.; GUAN, D.; CHERUVATHUR, A.; WANG, Y.; YANG, X. Photocatalytic C- C bond cleavage in ethylene glycol on TiO₂: A molecular level picture and the effect of metal nanoparticles. **Journal of Catalysis**, v. 354, p. 37 - 45, 2017.
- JUMIDALI, M. M.; SULIEMAN, K. M.; HASHIM, M.R. Structural, optical and electrical properties of ZnO/Zn₂GeO₄ porous-like thin film and wires. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 11, p. 4890 – 4895, 2011.
- KANZAKI, M. Crystal structures of Zn₂GeO₄ cubic/tetragonal spinel and Zn₂SiO₄ modified spinel phases. **Journal of Mineralogical and Petrological Sciences**, v. 113, p. 41 – 46, 2017.
- KHAN, I.; SAEED, K.; ZEKKER, I.; ZHANG, B.; HENDI, A. H.; AHMAD, A.; AHMAD, S. et al. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water**, v. 14, n. 242, p. 1 – 30, 2022.
- KIM, K. N.; HOFFMANN, M. R. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Ethylene Glycol and Propylene Glycol. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 25, p. 89 - 94, 2008.
- KIM, J. S., KIM, A.-Y.; BYEON, Y.-W.; AHN, J. P.; BYUN, D.; LEE, J. K. Porous Zn₂GeO₄ nanowires with uniform carbon-buffer layer for lithium-ion battery anodes with long cycle life. **Electrochimica Acta**, v. 195, p. 43 – 50, 2016.
- KIYANI, H.; GHORBANI, F. Sodium Saccharin as a Clean and Efficient Catalyst for the Synthesis of 4-Arylidene-3-Methylisoxazol-5(4H)-Ones Via One-Pot Three Component Reaction in Aqueous Medium. **Heterocycles Letters**, v. 3, n. 3, p. 359 – 369, 2013.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133 – A1138, 1965.
- KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. 2nd edition. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

- KUMAR, K. S.; REDDY, K. T.; VAMSIKANTH, A.; OMPRAKASH, G.; DUBEY, P. K. Synthesis and characterization of some novel isoxazoles via chalcone intermediates. **Journal for Medicinal Chemistry, Pharmaceutical Chemistry, Pharmaceutical Sciences and Computational Chemistry**, v. 3, n. 5, p. 113 – 122, 2011.
- LA HOZ, A. de; DÍAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. Microwaves in Organic Synthesis. Thermal and Non-Thermal Microwave Effects. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 2, p. 164 – 178, 2005.
- LA PORTA, F. A.; GRACIA EDO, L.; ANDRÉS BORT, J.; SAMBRANO, J. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. A DFT Study of Structural and Electronic Properties of ZnS Polymorphs and its Pressure-Induced Phase Transitions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 12, p. 4011 – 4018, 2014
- LA PORTA, F. A.; TAFT, C. A. **Emerging Research in Science and Engineering Based on Advanced Experimental and Computational Strategies**. Organizado por Felipe de Almeida La Porta e Carlton A. Taft. 1º ed. Engineering Materials. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2020.
- . **Functional Properties of Advanced Engineering Materials and Biomolecules**. Organizado por Felipe A. La Porta e Carlton A. Taft. 1º ed. Engineering Materials. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2021.
- LAHAV, M.; LEISEROWITZ, L. The effect of solvent on crystal growth and morphology. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 7, p. 2245 – 2253, 2001.
- LEBODA, R.; MENDYK, E.; TERTYKH, E. Effect of Medium PH on Hydrothermal Treatment of Silica Gels (Xerogels) in an Autoclave. **Materials Chemistry and Physics**, v. 43, n. 1, p. 53 – 58, 1996.
- LEE, J.-S.; CHOI, S.- C. Solvent Effect on Synthesis of Indium Tin Oxide Nano-Powders by a Solvothermal Process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 14, p. 3307 – 3314, 2005.
- LEONARDIS, F. De; BENEDETTO T.; SOREF, R. A.; PASSARO, V. M. N. Investigation of germanium Raman lasers for the mid-infrared. **Optics Express**, v. 23, n. 13, p. 17237 – 17254, 2015.
- LI, C.; YANG, J.; QUAN, S.; YANG, P.; KONG, D.; LIN, J. Different Microstructures of β -NaYF₄ Fabricated by Hydrothermal Process: Effects of pH Values and Fluoride Sources. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 20, p. 4933 – 4942, 2007.
- LI, Z.; ZHU, A.; YANG, J. One-Pot Three-Component Mild Synthesis of 2-Aryl-3-(9alkylcarbazol-3-yl)thiazolin-4-ones. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 49, n. Scheme 1, p. 1458 – 1461, 2012.
- LI, H.; WU, X.-L.; ZHANG, L.-L.; FAN, C.-Y.; WANG, H.-F.; LI, X.-Y.; SUN, H.-Z.; ZHANG, J.-P.; YAN, Q. Carbon-Free Porous Zn₂GeO₄ Nanofibers as Advanced Anode Materials for High-Performance Lithium Ion Batteries. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 46, p. 31485 – 32082, 2016a.
- LI, H.-H.; ZHANG, L.-L.; FAN, C.-Y.; WU, X.-L.; WANG, H.-F.; LI, X.-Y.; WANG, K.;

- SUN, H.-Z.; ZHANG, J.-P. Flexible paper electrodes constructed from Zn₂GeO₄ nanofibers anchored with amorphous carbon for advanced lithium ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 6, p. 2055 – 2059, 2016b.
- LI, M.; ZHANG, Z.; GE, X.; WEI, Z.; YAO, Y.; CHEN, H.; WANG, C.; DU, F.; CHEN, G. Enhanced electrochemical properties of carbon coated Zn₂GeO₄ micron-rods as anode materials for sodium-ion batteries. **Chemical Engineering Journal**, v 331, p. 203 – 210, 2018.
- LI, J.; DIAO, X.; XIAO, Y.; QIN, L.; LIN, H.; LI, Q.; LIAO, B. Effect of surfactant SDS on the morphology and photocatalytic performance of Zn₂GeO₄ nanorods. **Materials Research Express**, v. 7, n. 8, p. 085005, 2020.
- LIANG, J.; XU, J.; LONG, J.; ZHANG, Z.; WANG, X. Self-assembled micro/nano-structured Zn₂GeO₄ hollow spheres: direct synthesis and enhanced photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 36, p. 10622 – 10625, 2013.
- LIANG, A.; MARSH, N. **A estratégia da China na guerra por microchips contra o Ocidente**. BBC News. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/articles/cgrg451lrmyo>. Acesso em: 14 ago. 2023.
- LIMA, A.; GRACETTO, A.; BIONDO, C. E. G; BATISTELA, V.; HIOKA, N.; SEVERINO, D.; MACHADO, A. E. da H.; RODRIGUES, M. R.; OLIVEIRA, H. P. M. de. **Efeito do Solvente Sobre as Propriedades Espectroscópicas do Azul de Metileno**. XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba, 2007, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos, São Paulo, 2007
- LIU, Z.; JING, X.; WANG, L. Luminescence of Native Defects in Zn₂GeO₄. **Journal of Electrochemical Society**, v. 154, n. 6, p. H500 – H506, 2007.
- LIU, Q.; ZHOU, Y.; KOU, J.; CHEN, X.; TIAN, Z.; GAO, J.; YAN, S.; ZOU, Z.. High-Yield Synthesis of Ultralong and Ultrathin Zn₂GeO₄ Nanoribbons toward Improved Photocatalytic Reduction of CO₂ into Renewable Hydrocarbon Fuel. **Journal of American Chemistry Society**, v. 132, n. 41, p. 14385 – 14387, 2010.
- LIU, Q.; HOU, X. One-Pot Three-Component Synthesis of 3-Methyl-4-Arylmethylene-Isoxazol-5(4H)-Ones Catalyzed by Sodium Sulfide. **Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements**, v. 187, n. 4, p. 448 – 453, 2012.
- LIU, Q.; ZHOU, Y.; TIAN, Z.; CHEN, X.; GAO, J.; ZOU, Z. Zn₂GeO₄ crystal splitting toward sheaf-like, hyperbranched nanostructures and photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄ under visible light after nitridation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 5, p. 2033 – 2038, 2012.
- LIU, J.; ZHANG, G. Template-free synthesis and high photocatalytic activity of hierarchical Zn₂GeO₄ microspheres. **CrystEngComm**, v. 15, n. 2, p. 382 – 389, 2013.
- LIU, J.; ZHANG, G.; YU, J. C.; GUO, Y. In situ synthesis of Zn₂GeO₄ hollow spheres and their enhanced photocatalytic activity for the degradation of antibiotic metronidazole. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 14, p. 5092 – 5099, 2013.

- LIU, K. et al. Adsorption and removal of rhodamine B from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 477, p. 35 – 41, 2015.
- LIU, Y.; MA, Y.; LIU, W.; SHANG, Y.; ZHU, A.; TAN, P.; XIONG, X.; PAN, J. Facet and Morphology Dependent Photocatalytic Hydrogen Evolution with CdS Nanoflowers Using a Novel Mixed Solvothermal Strategy. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 513, p. 222 -230, 2018.
- LIU, S.; LV, A.; PATTON, D.; NEWSROOM, B. **China to restrict exports of chipmaking materials as US mulls new curbs**. Reuters. Disponível em: <https://www.reuters.com/markets/commodities/china-restrict-exports-chipmaking-materials-us-mulls-new-curbs-2023-07-04/>. Acesso em: 24 ago. 2023.
- LONGO, E.; LA PORTA, F. A. **Recent Advances in Complex Functional Materials**. Organizado por Elson Longo e Felipe de Almeida La Porta. 1º ed. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2017.
- LU, Y. Preparation of self-assembled N- Zn₂GeO₄ nanocomposite and their photocatalytic properties. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 15, p. 10243 – 10252, 2020.
- LU, X.; LI, M.; HOANG, S.; SUIB, S. L.; GAO, P.-X. Solvent Effects on the Heterogeneous Growth of TiO₂ Nanostructure Arrays by Solvothermal Synthesis. **Catalysis Today**, v. 360, p. 275 – 283, 2021.
- LUO, S.; TREFFLICH, L.; SELLE, S.; HILDEBRANDT, R.; KRÜGER, E.; LANGE, S.; YU, J.; STURM, C.; LORENZ, M.; VON WENCKSTERN, H.; HÖCHE, C.; GRUNDMANN, M. Ultrawide bandgap willemite-type Zn₂GeO₄ epitaxial thin films. **Applied Physics Letters**, v. 122, v. 3, 2023.
- MA, M.-G. Hierarchically Nanostructured Hydroxyapatite: Hydrothermal Synthesis, Morphology Control, Growth Mechanism, and Biological Activity. **International Journal of Nanomedicine** v. 7, p. 1781 – 1791, 2012.
- MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. ωB97X-V: A 10-parameter, range-separated hybrid, generalized gradient approximation density functional with nonlocal correlation, designed by a survival-of-the-fittest strategy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 21, p. 9904, 2014.
- MCGINNIS, B. D.; ADAMS, V. D.; MIDDLEBROOKS, E. J. Degradation of Ethylene Glycol in Photo Fenton Systems. **Water Research**, v. 8, n. 34, p. 2346 – 2354, 2000.
- MEDINA-RAMOS, W.; MOJICA, M. A.; COPE, E. D.; HART, R. J.; POLLET, P.; ECKERT, C. A.; LIOTTA, C. L. Water at Elevated Temperatures (WET): Reactant, Catalyst, and Solvent in the Selective Hydrolysis of Protecting Groups. **Green Chemistry**, v. 16, n. 4, p. 2147 – 2155, 2014.
- MELCHER, F.; BUCHHOLZ, P. Germanium. In: **Critical Metals Handbook**, 1st ed. Edited by Gus Gunn. John Wiley & Sons, 177–203, 2014.
- MICOULAUT, M.; CORMIER, L.; HENDERSON, C.S. The structure of amorphous,

- crystalline and liquid GeO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 45, p. R753 – R 784, 2006.
- MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, n. 22, v. 6, p. 417 – 425, 1993.
- MIR, S. H.; YADAV, V. K.; SINGH, J. K. Recent Advances in the Carrier Mobility of Two-Dimensional Materials: A Theoretical Perspective. **ACS Omega**, v. 5, n. 24, p. 14203 – 14211, 2020.
- MIRONOV, M. A. Multicomponent reactions and combinatorial chemistry. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 80, p. 2628 – 2646, 2010.
- MIZOGUCHI, H.; KAMIYA, T.; MATSUISHI, S.; HOSONO, H. A germanate transparent conductive oxide. **Nature Communications**, v. 2, n. 1, p. 470, 2011.
- MOSKALYK, R.R. Review of germanium processing worldwide. **Minerals Engineering**, n. 17, v. 3, p. 393 – 402, 2004.
- MOULSON, A; J HERBERT. 2003. **Electroceramics**. 2nd edição. Wiley. Disponível em: <https://www.perlego.com/book/2758362/electroceramics-materials-properties-applications-pdf>. Acesso em: 18 out. 2023.
- NIMLOS, M. R.; WOLFRUM, E. J.; BREWER, M. L.; FENNELL, J. A.; BINTNER, G. Gas-Phase Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Ethanol: Pathways and Kinetic Modeling. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 10, p. 3102 – 3110, 1996.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental”. **Química Nova**, v. 21, n. 1, 1998.
- OLIVEIRA, J. L. **Fotodegradação de Corantes Têxteis e Aplicação da Quitosana como Tratamento Terciário destes Efluentes**. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.
- ONU BR – NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL – ONU BR. **Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil**. 2024. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br>. Acesso em: 18 set. 2024.
- PARSHALL, G. W.; ITTEL, S. D. **Homogeneous Catalysis - The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes**, John Wiley & Sons, Inc., New York, 31-42, 1992.
- PATEL, M.; KARAMALIDIS, A. K. Germanium: A review of its US demand, uses, resources, chemistry, and separation technologies. **Separation and Purification Technology**, v. 275, p.118991, 2021.
- PATIL, S. P. et al. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over Bi₂O₃-bentonite nanocomposites: A kinetic study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 356 – 363, 2016.
- PAULO, D. **China limita exportação de gálio e germânio após restrições em chips**.

Teletime. Disponível em: <https://teletime.com.br/04/07/2023/china-limita-exportacao-de-galio-e-germanio-apos-restricoes-em-chips/>. Acesso em: 23 ago. 2023.

- PEI, L.-Z.; YANG, Y.; YANG, L.J.; FAN, C.G.; YUAN, C.Z.; ZHANG, Q.F. Large-scale synthesis and the roles of growth conditions on the formation of Zn₂GeO₄ nanorods. **Solid State Communications**, v. 151, n. 14, p. 1036 - 1041, 2011.
- PERDEW, J.P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, H. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n.18, p. 3865 – 3868, 1996.
- PERDEW, J. P.; KURTH, S.; ZUPAN, A.; BLAHA, P. Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 12, p. 2544 – 2547, 1999.
- PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. **AIP Conference Proceedings**, v. 577, n.1, p. 1-20, 2001.
- PERDEW, J. P., RUZSINSZKY, A., TAO, J., STAROVEROV, V. N., SCUSERIA, G. E., CSONKA, G. I. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 6, p. 062201-1 – 062201-9, 2005.
- PHAM, V.-H.; KIEN, V. T; TAM, P. D.; HUY; P.T. Luminescence of one dimensional ZnO, GeO₂-Zn₂GeO₄ nanostructure through thermal evaporation of Zn and Ge powder mixture. **Materials Science and Engineering: B**, v. 209, p. 17- 22, 2016.
- PINHO, T. M. V. D. Recent Advances on the Synthesis and Reactivity of Isoxazoles. **Current Organic Chemistry**, v. 9, n. 10, p. 925 – 958, 2005.
- PINTO, F. M.; SUZUKI, V. Y.; SILVA, R. C.; LA PORTA, F. A. Oxygen Defects and Surface Chemistry of Reducible Oxides. **Frontiers in Materials**, v. 6, article 260, p. 1-15, 2019.
- PINTO, F. M.; CONTI, M.C.M.D. de; DEY, S.; VELILLA, E.; TAFT, C.A.; LA PORTA, F.A. Emerging Metal-Halide Perovskite Materials for Enhanced Solar Cells and Light-Emitting Applications. In **Research Topics in Bioactivity, Environment and Energy; Engineering Materials**, organizado por Springer: Cham, 45–85. Switzerland, 2022.
- PONCÉ, S.; LI, W.; REICHARDT, S.; GIUSTINO, F. First-principles calculations of charge carrier mobility and conductivity in bulk semiconductors and two-dimensional materials. **Reports on Progress in Physics**, v. 83, n. 3, p. 06501, 2020.
- PUGA, A. V. Photocatalytic Production of Hydrogen from Biomass-Derived Feedstocks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 315, p. 1 -66, 2016.
- QIAN, L.; CHEN, J.F.; LI, F. H.; WU, L.; WANG, H.F.; CHEN, A. P.; HU, P.; ZHENG, L. R.; YANG, H. G. Orange Zinc Germanate with Metallic Ge-Ge Bonds as a Chromophore-Like Center for Visible-Light-Driven Water Splitting. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 39, p. 11467 – 11471, 2015.
- RINGWOOD, A. E.; A. MAJOR. High Pressure Transformations in Zinc Germanates and Silicates. **Nature**, v. 215, p. 1367 – 1368, 1967.

- ROGERIO, K. R. et al. Multicomponent reactions: A brief history and their versatility for the synthesis of biologically active molecules. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 6, p. 1934 – 1962, 2016.
- RUEDA-MARQUEZ, J. J.; LEVCHUK, I.; IBAÑEZ, P.F.; SILLANPÄÄ, M. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. **Journal of Cleaner Production**, v. 258, p. 120694, 2020.
- RUIZ, A. G.; SOLA, P. C.; PALMEROLA, N. M. Germanium: Current and Novel Recovery Processes. In: LEE, Sanghyun **Advanced Material and Device Applications with Germanium**, Books on Demand, 2018
- SAIGL, Z. M. Various Adsorbents for Removal of Rhodamine B Dye: A Review. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 21, n. 4, p. 1039 - 1056, 2021.
- SAIKH, F.; DAS, J.; GHOSH, S. Synthesis of 3-methyl-4-arylmethylene isoxazole-5(4H)-ones by visible light in aqueous ethanol. **Tetrahedron Letters**, v. 54, n. 35, p. 4679 – 4682, 2013.
- SAMIMI, H. A.; KIYANI, H. Nickel-catalyzed One-pot, Three-component Synthesis of 3, 4-disubstituted Isoxazole-5 (4H)-ones in Aqueous Medium. **Chiang Mai Journal of Science**, v. 44, n. 3, p. 1011 – 1021, 2017.
- SANTOS, L. C.; POLI, A.L; CAVALHEIRO, C. C. S.; NEUMANN, M. G. The UV/H₂O₂ - Photodegradation of Poly (ethyleneglycol) and Model Compounds. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 8, n. 20, p. 1467 – 1472, 2009.
- SATO, J.; KOBAYASHI, H.; IKARASHI, K.; SAITO, N.; NISHIYAMA, H.; INOUE, Y. Photocatalytic Activity for Water Decomposition of RuO₂ -Dispersed Zn₂GeO₄ with d 10 Configuration. **Journal of Physical Chemical B**, v. 108, n. 14, p. 4369 – 4375, 2004.
- SCZANCOSKI, J. C.; BOMIO, M. D. R.; CAVALCANTE, L. S.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; SIU LI, M.; ANDRÉS, J. A. Morphology and Blue Photoluminescence Emission of PbMoO₄ Processed in Conventional Hydrothermal. **Journal of Physical Chemical C**, v. 113, n. 14, p. 5812 – 5822, 2009.
- SHAMZHY, M.; OPANASENKO, M.; CONCEPCIÓN, P.; MARTINEZ, A. New trends in tailoring active sites in zeolite-based catalysts. **Chemical Society Reviews**. v. 49, n. 4, p. 1095 – 1149, 2019.
- SHANG, M.; LI, G.; YANG, D.; KANG, X.; PENG, C.; CHENG, Z.; LIN, J. (Zn, Mg)₂GeO₄:Mn²⁺ submicrorods as promising green phosphors for field emission displays: hydrothermal synthesis and luminescence properties. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 37, p. 9379 – 9387, 2011.
- SHU-QING, D.; YU-FENG, Y.; WEI-XIA, T. Microwave-Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Zn₂GeO₄ Nanoribbons. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 29, n. 09, p. 2062- 2068, 2013.
- SILVA, A. F.; FERNANDES, A.A.G.; THUROW, S.; STIVANIN, M.L.; JURBERG, I.D. Isoxazol-5-ones as Strategic Building Blocks in Organic Synthesis. **Synthesis**, v. 50, p. 2473 – 2489, 2018.

- SRIVASTAVA, B. B.; GUPTA, S. K.; LI, Y.; MAO, Y. Bright persistent green emitting water-dispersible $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$ nanorods. **Dalton Transactions.**, v. 49, n. 22, p. 7328 – 7340, 2020.
- STEVENS, R.; WOODFIELD, B. F.; BOERIO-GOATES, J.; CRAWFORD, M. K. Heat capacities, third-law entropies and thermodynamic functions of the negative thermal expansion material Zn_2GeO_4 from $T=(0$ to 400) K. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 35, n. 6, p. 919 -937, 2004.
- SUZUKI, V. Y.; AMORIN, L. H. C.; LIMA, N. M.; MACHADO, E. G.; CARVALHO, P. E.; CASTRO, S. B. R.; SOUZA ALVES, C. C.; CARLI, A. P.; LI, M. S.; LONGO, E.; LA PORTA, F. A. Characterization of the structural, optical, photocatalytic and in vitro and in vivo anti-inflammatory properties of Mn^{2+} doped Zn_2GeO_4 nanorods. **Journal of Materials Chemical C**, v. 7, n. 27, p. 8216 – 8225, 2019a.
- SUZUKI, V.Y.; PAULA, N.H. DE; GONÇALVES, R.; LI, M.S.; PEREIRA, E.C.; LONGO, E.; LA PORTA, F.A. Exploring effects of microwave-assisted thermal annealing on optical properties of Zn_2GeO_4 nanostructured films. **Materials Science and Engineering: B**, v. 246, p. 7 -12, 2019b.
- SUZUKI, V. Y.; AMORIN, L. H. C, FABRIS, F. S. L.; DEY, S.; SAMBRANO, J.R.; COHEN, H.; ORON, D.; LA PORTA, F.A. Enhanced Photocatalytic and Photoluminescence Properties Resulting from Type-I Band Alignment in the $\text{Zn}_2\text{GeO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Nanocomposites. **Catalysts**, v. 12, n. 692, p. 1-13, 2022.
- SYONO, Y.; AKIMOTO, S.-I.; MATSUI, Y. High pressure transformations in zinc silicates. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 3, n. 3, p. 369 – 380, 1971.
- TACHIKAWA, T.; TAKAI, Y.; TOJO, S.; FUJITSUKA, M.; IRIE, H.; HASHIMOTO, K.; MAJIMA, T. Visible Light-Induced Degradation of Ethylene Glycol on Nitrogen-Doped TiO_2 Powders. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 26, p. 13158 – 13165, 2006.
- TAKESHITA, S.; HONDA, J.; ISOBE, T.; SAWAYAMA, T.; NIIKURA, S. Size-Tunable Solvothermal Synthesis of $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ Nanophosphor in Water/Diethylene Glycol System. **Crystal Growth & Design**, v. 10, n. 10, p. 4494 – 41500, 2010.
- THUÉRY, P.; HARROWFIELD, J. Solvent Effects in Solvo-Hydrothermal Synthesis of Uranyl Ion Complexes with 1,3-Adamantanediacetate. **CrystEngComm**, v. 17, n. 21, p. 4006 – 4018, 2015.
- TIEN, L.-C.; YANG, F.-M.; HUANG, S.-C.; FAN, Z.-X.; CHEN, R.-S. Single Zn_2GeO_4 nanowire high-performance broadband photodetector. **Journal of Applied Physics**, v. 124, n. 17, p. 174503-1 – 174503-9, 2018.
- TONG, B.; SHAW, L. Application of a self-consistent scheme including exchange and correlation effects to atoms. **Physical Review**, v. 144, n.1, p. 144-1 – 144-4, 1996.
- TSAI, M.-Y.; YU, C.-Y.; WANG, C.-C.; PERNG, T.-P. Water-Driven Formation of Luminescent Zn_2GeO_4 Nanorods from Zn-Containing Ge Nanoparticles. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 7, p. 2264 – 2269, 2008.

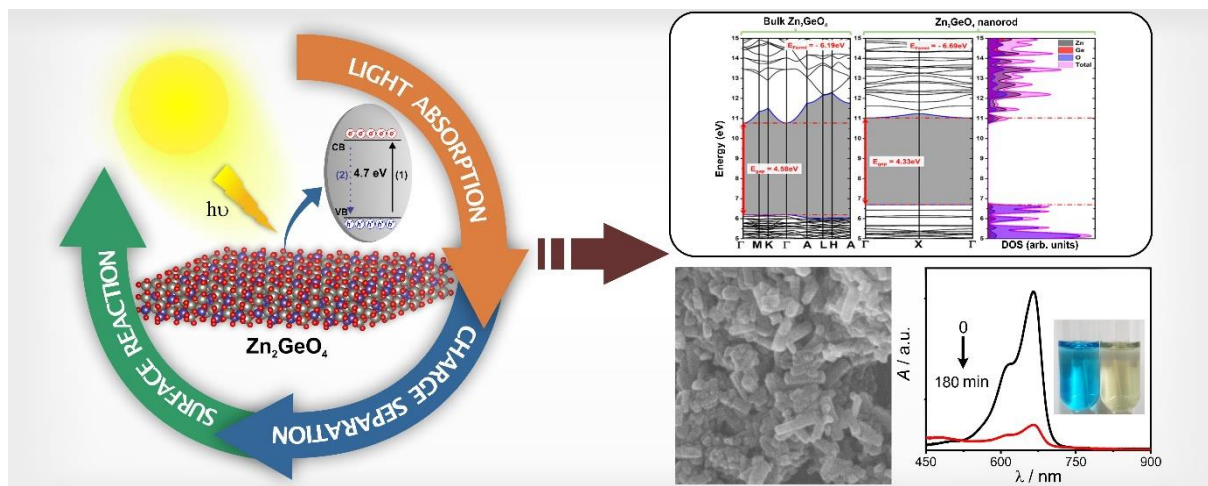
- TSAI, M.-Y.; HUANG, S.-H.; PERNG, T.-P. Low temperature synthesis of Zn_2GeO_4 nanorods and their photoluminescence. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 322–327, 2013.
- VEKARIYA, R. H.; PATEL, K. D.; PATEL, H. D. Fruit juice of Citrus limon as a biodegradable and reusable catalyst for facile, eco-friendly and green synthesis of 3,4-disubstituted isoxazol-5(4H)-ones and dihydropyrano[2,3-c]-pyrazole derivatives. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 10, p. 7559 – 7579, 2016.
- VIEGAS, J. I.; MOREIRA, R.L.; DIAS, A. Optical-vibration and intrinsic dielectric properties of low-k high-Q Zn_2GeO_4 ceramics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 148, p. 109693, 2021.
- WAHAB, A. K.; NADEEM, M. A.; IDRIS, H. Hydrogen Production During Ethylene Glycol Photoreactions Over Ag-Pd/TiO₂ at Different Partial Pressures of Oxygen. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, article 780, p. 1 – 16, 2019.
- WALSH, A.; ZUNGER, A. Instilling defect tolerance in new compounds. **Nature Materials**, v. 16, n. 10, p. 964 – 967, 2017.
- WAN, L. Synthesis and photo-degradation activity of Zn_2GeO_4 photocatalyst. **IOP Conference Series: Earth and Environment Science**, v. 300, n. 3, p. 032026, 2019.
- WANG, Y.; ZHANG, S.; WEI, K.; ZHAO, N.; CHEN, J.; WANG, X. Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite Nanopowders Using Cationic Surfactant as a Template. **Materials Letters**, v. 60, n. 12, p. 1484 – 1487, 2006.
- WANG, Y.; XU, G.; REN, Z.; WEI, X.; WENG, W.; DU, P.; SHEN, G.; HAN, G. Mineralizer-Assisted Hydrothermal Synthesis and Characterization of BiFeO₃ Nanoparticles. **Journal of American Ceramic Society**, v. 90, n. 8, p. 2615 – 2615, 2007.
- WANG, T.; LIU, Q.; LI, G.; XU, K.; ZOU, R.; HU, J. Hydrothermal control growth of Zn_2GeO_4 –diethylenetriamine 3D dumbbell-like nanobundles. **CrystEngComm**, v. 16, n. 15, p. 3222 – 3227, 2014.
- WANG, W.; QIN, J.; CAO, M. Structure Interlacing and Pore Engineering of Zn_2GeO_4 Nanofibers for Achieving High Capacity and Rate Capability as an Anode Material of Lithium Ion Batteries. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 2, p. 1388 – 1397, 2016.
- WANG, J.; XU, P.; YUAN, H.; GAO, Q.; SUN, Q.; LIANG, E. Negative thermal expansion driven by acoustic phonon modes in rhombohedral Zn_2GeO_4 . **Results in Physics**, v. 19, p. 103531, 2020.
- WANG, H.; LI, X.; ZHAO, X.; LI, C.; SONG, X.; ZHANG, P.; HUO, P.; LI, X. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal Catalysis**, v. 43, n. 2, p. 178 – 214, 2022.
- WENG, C.-H.; PAN, Y.-F. Adsorption of a cationic dye (methylene blue) onto spent activated clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, n. 1-2, p. 355 – 362, 2007.

- WIDE BANDGAP SEMICONDUCTORS MARKET – Global Industry Analysis and Forecast (2023-2029). Disponível em: <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-wide-bandgap-semiconductors-market/23509/>. Acesso em: 23 ago. 2023.
- WU, C.; HE, S.; HUANG, Y. First-principles calculations of optical properties of Zn_2GeO_4 under high pressures. **AIP Conference Proceedings**, v. 1971, p.020010-1 – 020010-8, 2018.
- WU, N.-C.; SHI, E.-W.; ZHENG, Y.-Q.; LI, W.-J. Effect of pH of Medium on Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Cerium(IV) Oxide Powders. **Journal of American Ceramic Society**, v. 85, n. 10, p. 2462 – 2468, 2002.
- XIAO, L.; CHEN, P.; YANG, W.; ZHAO, X.; DONG, F. Photocatalytic reaction mechanisms at the gas–solid interface for environmental and energy applications. **Catalysis Science & Technology**, v. 11, p. 7807 – 7839, 2021.
- XIE, Z.-Y.; LU, H.-L.; ZHANG, Y.; SUN, Q.-Q.; ZHOU, P.; DING, S.-J.; ZHANG, D. W. The electronic structures and optical properties of Zn_2GeO_4 with native defects. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 619, p. 368 – 371, 2015.
- J. WANG, C.; ZHANG, Y.; LIU, X.; LIU, X.; HUANG, S.; CHEN, X. Structural, vibrational and luminescence properties of longitudinal twinning Zn_2GeO_4 nanowires. **CrystEngComm**, v. 15, p. 764-768, 2013.
- XU, J.; YANG, W.; ZHANG, C.; DONG, X.; LUO, Y. Photo-oxidation and biodegradation of polyethylene films containing polyethylene glycol modified TiO_2 as pro-oxidant additives. **Polymer Composites**, v. 39, p. E531 – E539, 2018.
- XU, Y.-J. Promises and Challenges in Photocatalysis. **Frontiers Catalysis**, v. 1, article 708319, p. 1 – 3, 2021.
- XUE, J.; LI, F.; LIU, F.; NOH, H.M.; LEE, B.R.; CHOI, B.C.; PARK, S.H.; JEONG, J.H.; DU, P. Designing ultra-highly efficient Mn^{2+} -activated Zn_2GeO_4 green-emitting persistent phosphors toward versatile applications. **Materials Today Chemistry**, v. 23, p. 100693, 2022.
- YAMAGUCHI, O.; HIDAKA, J.; HIROTA, K. Formation and characterization of alkoxy-derived Zn_2GeO_4 . **Journal of Materials Science Letters**, v. 10, p. 1471 – 1474, 1991.
- YAN, C.; LEE, P. S. Synthesis and Structure Characterization of Ternary Zn_2GeO_4 Nanowires by Chemical Vapor Transport. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 32, p. 14135–14139, 2009.
- YAN C.; LEE, P. E. Synthesis of one-dimensional (1D) Ge-based ternary oxide nanostructures. In **3rd International Nanoelectronics Conference (INEC)**, Hong Kong, China, 2010, pp. 408-409, 2010.
- YAN, C.; SINGH, N.; LEE, P. S. Wide-bandgap Zn_2GeO_4 nanowire networks as efficient ultraviolet photodetectors with fast response and recovery time. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 5, p. 053108-1 – 053108-3, 2010.

- YAN, S.; WANG, J.; ZOU, Z. An anion-controlled crystal growth route to Zn_2GeO_4 nanorods for efficient photocatalytic conversion of CO_2 into CH_4 . **Dalton Transactions**, v. 42, n. 36, p. 12975 – 12979, 2013.
- YAN, T.; WU, T.; ZHANG, Y.; SUN, M.; WANG, X.; WEI, Q.; DU, B. Fabrication of In_2S_3/Zn_2GeO_4 composite photocatalyst for degradation of acetaminophen under visible light. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 506, p. 197 – 206, 2017.
- YANG, M.; JIN, X. Facile synthesis of Zn_2GeO_4 nanorods toward improved photocatalytic reduction of CO_2 into renewable hydrocarbon fuel. **Journal of Central South University**, v. 21, n. 7, p. 2837 – 2842, 2014.
- YANG, M.; JI, Y.; LIU, W.; WANG, Y.; LIU, X. Facile microwave-assisted synthesis and effective photocatalytic hydrogen generation of Zn_2GeO_4 with different morphology. **RSC Advances**, v. 4, n. 29, p. 15048 – 15054, 2014.
- YI, R.; FENG, J.; LV, D.; GORDIN, L. M.; CHEN, S.; CHOI, D.; WANG, D. Amorphous Zn_2GeO_4 nanoparticles as anodes with high reversible capacity and long cycling life for Li-ion batteries. **Nano Energy**, v. 2, n. 4, p. 498 – 504, 2013.
- YUAN, Y.; DAI, H.; CHI, H.; GAO, W.; LIU, Q.; DING, C.; SHEN, Y.; TANG, S.; ZHUANG, C.; YANG, Y.; ZHANG, Y.; ZOU, Z.; ZHOU, Y. Atomically Thin Zn_2GeO_4 Nanoribbons: Facile Synthesis and Selective Photocatalytic CO_2 Reduction toward CO. **ACS Materials Letters**, v. 4, n. 12, p. 2631 – 2637, 2022.
- YUVARAJ, S.; SELVAN, R.K.; LEE, Y.S. An overview of AB_2O_4 - and A_2BO_4 -structured negative electrodes for advanced Li-ion batteries. **RSC Advances**, v. 6, n. 26, p. 21448 – 21474, 2016.
- ZHANG, L.; CAO, X.-F.; MA, Y.-L.; CHEN, X.-T.; XUE, Z.-L. Microwave-assisted preparation and photocatalytic properties of Zn_2GeO_4 nanorod bundles. **CrystEngComm**, v. 12, n. 10, p. 3201- 3206, 2010.
- ZHANG, L.; DAI, J.-S.; LIAN, L.; LIU, Y. Hydrothermal synthesis, characterization and influencing factors of Zn_2GeO_4 hexagonal prism. **Micro & Nano Letters**, v. 7, n. 11, p. 1143 – 1146, 2012.
- ZHAO, Y.; YANG, S.; ZHU, J.; JI, G.; PENG, F. The study of oxygen ion motion in Zn_2GeO_4 by Raman spectroscopy. **Solid State Ionics**, v. 274, p. 12 – 16, 2015.
- ZHAO, L.; YAO, S.; SUN, H.; HUANG, Q.; WEN, T.; DU, J. Solid state synthesis and luminescence of $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$ phosphors using MnO_2 as manganese source material: self-reduction of Mn^{4+} to Mn^{2+} . **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 2, 2019.
- ZHOU, X.; ZHANG, Q.; GAN, L.; LI, X.; LI, H.; ZHANG, Y.; GOLBERG, D.; ZHAI, T. High-Performance Solar-Blind Deep Ultraviolet Photodetector Based on Individual Single-Crystalline Zn_2GeO_4 Nanowire. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 5, p. 704 – 712, 2016.
- ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W.S. Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada Por TiO_2 . **Química Nova**, v. 21, n. 3, 1998.

ZOU, H.; SHANG, K. Synthetic strategies for hollow particles with open holes on their surfaces. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 5, n. 10, p. 3765 – 3787, 2021.

Crescimento Hidrotérmico de Nanobastões Zn_2GeO_4 para Aplicações Ópticas e (Foto) Catalíticas: Um Estudo Experimental e Teórico



Destaques

- O método de síntese hidrotérmica produz nanobastões ZGO bem definidos e de alta pureza
- ZGO como um novo catalisador para sintetizar isoxazol-5(4H)-onas
- As vacâncias de oxigênio na superfície do ZGO impactam potencialmente a atividade fotocatalítica
- Efeito fitotóxico na germinação de sementes de alface devido a resíduos fotocatalíticos
- Modelo computacional para simulações DFT usando um modelo realista de superfície de nanobastões ZGO.

ABSTRACT

From the material design perspective, we reported a systematic investigation based on theoretical and experimental approaches to explore the physical properties of Zn_2GeO_4 nanorods prepared by hydrothermal method with different zinc precursors for optical and (photo)catalytic applications. All ZGO samples exhibited uniform nanorod morphology with high purity and crystallinity. A negative zeta potential ranging from -13 mV to -16 mV have been observed for these nanorods. Bandgap values indicated variations among samples synthesized with different precursors. The photoluminescence and photocatalytic activities for these nanorods, have been attributed to the presence of oxygen vacancies on the Zn_2GeO_4 surfaces. Experimental evidence suggests that these surface defects favor the formation of

hydroxyl radicals identified as primary reactive oxygen species responsible for the methylene blue photodegradation. Toxicity testing of photocatalytic residues showed minimal phytotoxic effect on lettuce seed (*Lactuca sativa*) germination. Additionally, Zn_2GeO_4 was utilized as an acid catalyst for synthesizing isoxazol-5(4H)-ones, resulting in an increase in the yield from 69% to 92% by using this catalyst in multicomponent reactions. Lastly, the theoretical efforts outlined in the study aim to enhance the comprehension of the material design with well-defined morphology using realist theoretical models for the Zn_2GeO_4 nanorods for the first time.

Keywords: Zn_2GeO_4 ; nanorods; hydrothermal synthesis; wide-bandgap semiconductor; DFT calculations; optical and (photo)catalyst applications.

2. 1. INTRODUÇÃO

O germanato de zinco nanocristalino, Zn_2GeO_4 (denotado aqui como ZGO), é um material semicondutor emergente do tipo n com amplo *bandgap* com excelentes propriedades funcionais e possui um *bandgap* direto de cerca de 4,6 eV, (LIU; JING; WANG, 2007; DE JESUS et al., 2021; LIU et al., 2012; YAN; LEE, 2010; JUMIDALI; SULIEMAN; HASHIM, 2011; ZHANG et al., 2010) que atrai interesse notável para uma variedade de aplicações. O ZGO é conhecido por sua versatilidade, servindo como excelente hospedeiro e facilitando a fabricação de nanopartículas heteroestruturadas. Nos últimos cinco anos, o ZGO (por exemplo, puro, dopado e/ou heteroestruturado) demonstrou sua versatilidade em diversos campos. Essas aplicações incluem atividade fotocatalítica (LU, 2020; HOU et al., 2021; FU et al., 2021; LIU et al., 2023; KANG et al., 2021; MANNA; RAHUT; SAMANTA, 2023), baterias de íon de lítio (GUO et al., 2023; CHEN et al., 2021a; WANG et al., 2023b; HAN et al., 2022; CHEN et al., 2021b; HAO et al., 2022), baterias de íon de sódio (BAI et al., 2022), sensores de peróxido de hidrogênio (FAN et al., 2021), fotodetectores ultravioleta profundo (CUI et al., 2021; HU et al., 2021; GUO et al., 2020), biossensores (JIANG et al., 2020; WANG et al., 2023a; YIN et al., 2021; CHEN et al., 2022; LIU et al., 2024b; JIANG et al., 2021; ALI et al., 2021; GAO et al., 2024; ZHANG et al., 2021) e assim por diante. Além disso, o ZGO foi explorado para aplicações antifalsificação (CHEN et al., 2024), inibição bacteriana (LI et al., 2021) e como fotossensibilizadores para a produção de espécies reativas oxidativas (EROs) para combater infecções por *Staphylococcus aureus* resistentes à metilina em feridas na pele (GONG et al., 2022) e componentes eletrônicos (WU et al., 2013; PEI et al., 2011; CHOI et al., 2016; LIU et al., 2010; LU et al., 2018; WANG et al., 2013; LIANG et al., 2013; FENG; LAI; LU, 2011;

TSAI; HUANG; PERNG, 2013). É bem conhecido que o ZGO geralmente adota uma estrutura estável semelhante à fenakita que consiste em uma combinação ternária de Zn-Ge-O de aglomerados tetraédricos $[ZnO_4]$ e $[GeO_4]$ na rede ZGO. Em geral, estudos recentes relataram três fases diferentes para o ZGO: romboédrica (sob pressão ambiente à temperatura ambiente), espinélio cúbico (3 GPa a 1450 °C) e tetragonal (7,2 GPa a 930 °C) (RINGWOOD; MAJOR, 1967; KANZAKI, 2017).

Este material possui uma enorme versatilidade e pode ser facilmente fabricado por diversas estratégias, o que permite um controle superior de suas características físicas (DE JESUS et al., 2021). O controle do tamanho das partículas, composição, morfologia, estrutura e defeitos inerentes possibilita que materiais baseados em ZGO com propriedades funcionais de alta adaptação (LIU et al., 2010; LU et al., 2018; WANG et al., 2013; LIANG et al., 2013; SUZUKI, et al. 2019b; ASHA; NARAIN, 2020; JIANG et al., 2028). Dentre os métodos de síntese disponíveis para preparação de nanoestruturas de ZGO, o método hidrotérmico é o mais utilizado na literatura (PEI et al., 2011; PEI et al., 2009). Notavelmente, é bem conhecido que o método hidrotérmico produz produtos altamente cristalinos e de pureza, sem tratamento adicional (CONTI et al., 2023). Os precursores de zinco comumente usados para a síntese de ZGO são nitrato de zinco (CHEN et al., 2021a; SUZUKI et al., 2019b; SUZUKI et al. 2019a; ZHANG et al., 2019; LIU; ZHANG, 2013; BOPPANA; HOULD; LOBO, 2011) e acetato de zinco (LAN; THANG; KIEN, 2022; ZHANG et al., 2018; LI et al., 2018; TAKESHITA et al., 2010; TAKESHITA et al., 2012). Além disso, a seleção das condições de síntese (por exemplo, supersaturação, pressão, temperatura, pH, solvente, precursor e assim por diante) influencia significativamente a cinética de crescimento, estrutura e morfologia do material alvo (DE JESUS et al., 2021; SUZUKI et al., 2019a; DUNNE et al., 2015; BYRAPPA; ADSCHIRI, 2017; LONGO; LA PORTA, 2017). Uma comparação do ZGO com diferentes morfologias preparadas pelo método hidrotérmico para aplicações (foto) catalíticas está resumida na **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1: Resultados fotocatalíticos comparativos de ZGO sintetizados com diferentes morfologias pelo método hidrotérmico.

Morfologia	Catalisador (mg)	Contaminante (mL)	Concentração (mgL ⁻¹)	Tempo de Irradiação (min)	Fonte de Irradiação	Eficiência (%)	Ref.
microesfera	100	100 mL vermelho ácido G	30	100	20 W UV lâmpada de luz ($\lambda = 253.7$ nm)	96	(LIU; ZHANG, 2013)
nano bastões	1000	100 ml azul de metileno	5	75	450 W lâmpada de xenônio Oriol	100	(BOPPANA; HOULD; LOBO, 2011)
esfera oca	100	100 mL metronidazol	10	80	20 W UV lâmpada de luz ($\lambda = 253.7$ nm)	~100	(LIU et al., 2013)
nano bastões	20	100 ml laranja de metila	15	60	500 W UV lâmpada.	94.6	(LI et al., 2020)
nano bastões	35.7	50 ml azul de metileno	10	180	15 W lâmpada de UVC ($\lambda = 254$ nm)	>99	este estudo

Além disso, é bem conhecido que o ZGO possui uma estrutura aberta e apresenta características de um catalisador ácido (SUZUKI et al., 2019a; WANG et al., 2020b; LUO et al., 2023; CHENG et al., 2018), tornando-o adequado para uma ampla gama de reações orgânicas catalíticas. Nesta perspectiva, esforços significativos tem sido direcionados para o desenvolvimento de novos catalisadores adaptados para a síntese verde de diversos compostos orgânicos heterocíclicos, principalmente devido ao seu enorme interesse industrial (SHANSHAK et al., 2020; NONGRUM et al., 2023; KIYANI; GHORBANI, 2016; KABIR; UZZAMAN, 2022). Notavelmente, esses compostos heterocíclicos são geralmente sintetizados a partir de reações multicomponentes, que envolvem o uso de três ou mais materiais de partida com um catalisador para produzir um produto complexo alvo (JOHN; GULATI; SHANKARAIHAH, 2021; SAKTHIVEL et al., 2023; GRAEBIN et al., 2019). Entre esses compostos heterocíclicos, em particular, a forma da composto isoxazol e seus respectivos derivados são amplamente utilizados em diversas aplicações, desde química medicinal até campos optoeletrônicos (SHANSHAK et al., 2020; NONGRUM et al., 2023; KIYANI; GHORBANI, 2016; PANDHURNEKAR et al., 2023; ZHU et al., 2018; YOON; LIU; LEE, 2022; LIU et al., 2024). Até onde sabemos, este estudo representa a aplicação pioneira do ZGO

como catalisador ácido para a síntese de isoxazol-5 (4H) -ona. Aproveitar a acidez intrínseca do ZGO poderia levar a novos sistemas catalíticos com maior eficiência e seletividade, ou seja, oferecendo possibilidades interessantes para muitos processos químicos sintéticos e industriais. Além disso, os defeitos nativos geralmente formados durante a síntese dos sistemas Zn-Ge-O são essenciais para uma melhor compreensão das suas aplicações ópticas e (foto)catalíticas.

Portanto, neste estudo, relatamos uma investigação sobre os efeitos críticos das vacâncias de oxigênio nas superfícies de nanobastões ZGO preparados pelo método hidrotérmico com diferentes precursores de zinco para aplicações ópticas e (foto) catalíticas aprimoradas. Um conjunto abrangente de técnicas espectroscópicas de curto, médio e longo alcance foi usado neste estudo para elucidar a influência dos fenômenos de ordem-desordem nas propriedades do ZGO. As atividades fotocatalíticas dos nanobastões ZGO bem definidos foram testadas usando a reação de degradação do azul de metileno (AM). Além disso, os resíduos da fotocatalise também foram utilizados para um teste estático de toxicidade aguda baseado na germinação e crescimento de sementes de alface. Esses nanobastões ZGO também foram usados como catalisador ácido em reações multicomponentes para sintetizar isoxazol-5 (4H) -onas. Para entender melhor a relação entre a estrutura/propriedade desses materiais em nanoescala, também realizamos cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT) em condições periódicas pela primeira vez usando modelos realistas de nanobastões. Assim, este estudo busca avançar na compreensão do design de materiais e na aplicação de materiais baseados em ZGO a partir do uso de modelos teóricos mais realistas.

2.2. MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Síntese de NPs ZGO

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos sem purificação adicional: GeO_2 (99,99%, Alfa Aesar) precursor de germânio, enquanto $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Neon), ZnCl_2 (97%, Neon) e $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%, Neon) foram utilizados como precursores de zinco. Resumidamente, o processo de síntese iniciou com a dissolução de quantidades estequiométricas (de acordo com a composição nominal de Zn_2GeO_4) de ambos os precursores em 50 mL de água destilada, seguida da adição de cerca de 1 mL de hidróxido de amônio (30% em NH_3 , Dinâmico) para ajuste do pH até 8. A mistura foi então agitada durante 10 minutos. Posteriormente, transferida para um recipiente de Teflon em um reator de aço inoxidável foi tratado hidrotérmicamente a 140°C por 120 minutos, seguindo o método descrito em nosso trabalho anterior (SUZUKI et al., 2019b). O precipitado resultante foi cuidadosamente lavado com água deionizada e álcool etílico (95%, Química Moderna) para remoção de subprodutos e

depois seco em estufa a 80°C por 24 horas, produzindo um pó branco (DE JESUS et al., 2021; SUZUKI et al., 2019b; SUZUKI et al., 2019a). As amostras foram designadas como ZGO-N (nitrato de zinco), ZGO-C (cloreto de zinco) ou ZGO-A (acetato de zinco), respectivamente.

2.2.2 Determinação da acidez superficial

50,0 mg de amostras de ZGO foram suspensas em 25 mL de solução de hidróxido de sódio 0,01M. A mistura foi agitada durante 120 minutos. Posteriormente, a suspensão foi titulada com solução de ácido clorídrico (0,01M) utilizando vermelho de fenol (0,02%) como indicador de pH (SUZUKI et al., 2019a).

2.2.3 Procedimento geral para reações multicomponentes

Em um frasco de fundo redondo, foram adicionados aldeídos (1 mmol), acetoacetato de etila (1 mmol), cloridrato de hidroxilamina (1 mmol) e catalisador ZGO (10% em peso). A mistura de reação foi então aquecida a 100°C sob agitação durante 60 min. Após a conclusão, conforme monitorado por cromatografia em camada fina (TLC) utilizando hexano/EtOAc (2:1) como fase móvel, a mistura foi filtrada para separar o catalisador, que foi lavado com etanol quente. O filtrado foi então resfriado com a adição de 10 mL de água fria e etanol e finalmente seco ao ar (HATVATE; GHODSE, 2020). A purificação subsequente através da recristalização a partir de água fria/etanol garante a pureza do produto, o que foi confirmado usando espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN).

De acordo com os espectros de FTIR, a banda em 1732 cm^{-1} (C=O) é atribuída ao grupo carbonila de um funcional éster, enquanto em 1618 cm^{-1} (C=N) corresponde ao grupo imina (oxima). Além disso, o alongamento das ligações CH dos grupos alcenos foi identificado na faixa de 1220–763 cm^{-1} , consistente com a presença de uma cadeia de carbono insaturada (BASHASH RIKANI; SETAMDIDEH, 2016). Adicionalmente, na análise de RMN de ^1H foram observados sinais característicos: RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 2,34 (s, 3H), 7,46 (s, 1H), 7,55 (t, $J=7,78$ Hz, 2H), 7,62 (m, 1H), 8,39 (dd, $J=1,02$ e 7,55 Hz, 2H), que estão de acordo com os dados relatados na literatura (KIYANI; GHORBANI, 2015).

2.2.4 Teste de fotocatalise

Uma suspensão contendo 35,7 mg de catalisador ZGO foi dispersa em 50 mL de 10 mg L^{-1} de solução de AM ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCL}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Synth). Esta mistura foi então agitada no escuro durante 60 minutos num recipiente selado equipado com três lâmpadas UVC G15T8/OF de 15 W ($\lambda = 254$ nm) da OSRAM para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção (SUZUKI et al.

2019a; RIZVI et al., 2024). Posteriormente, as lâmpadas foram ligadas e foram coletadas alíquotas de 1 mL em intervalos de 5 minutos durante 180 minutos. O catalisador foi separado por centrifugação e a fotodegradação da solução AM foi monitorada medindo os espectros de absorvância UV-vis usando um espectrofotômetro Biochrom S60 Libra (Sellex Incorporation, Maryland, EUA).

O processo de fotodegradação seguiu uma cinética de pseudo-primeira ordem, descrita pela equação (1):

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad \text{equação (1)}$$

aqui, C denota a concentração de AM em um tempo específico (t), C_0 é a concentração inicial de AM, k é a taxa cinética da reação e t representa o tempo de irradiação (SUZUKI et al., 2019a). A eficiência de descoloração do AM foi calculada usando a equação (2):

$$\text{Descoloração (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\% \quad \text{equação (2)}$$

na equação (2), C e C_0 representam a concentração de AM no tempo t e a concentração inicial de AM, respectivamente.

Para elucidar o papel das ERO no mecanismo fotocatalítico, o experimento foi repetido na presença de vários sequestradores de radicais (1 mmol cada), como o isopropanol (>99,5%, Neon), AgNO_3 (99,80%, Cennabras), oxalato de amônio (99%, Dinâmica) e p-benzoquinona (98%, Cinética), que foram adicionados à solução de AM contendo o fotocatalisador (SUZUKI et al., 2021; LIAQAT et al., 2024).

2.2.5 Ensaio de toxicidade

O efeito fitotóxico dos resíduos de fotocatalise (ZGO-N, ZGO-C, ZGO-A) na germinação e crescimento de sementes de alface (*Lactuca sativa*) foi avaliado por meio de teste estático de toxicidade aguda (120 horas) baseado no método de Sobrero e Ronco (2004). Foram utilizadas sementes de alface adquiridas comercialmente (lote: 0002601910000020, pureza de 99,8%). Placas de Petri esterilizadas forradas com papel filtro receberam 4 mL de efluente (água destilada para controle) e 20 sementes foram distribuídas uniformemente. O experimento foi realizado em triplicata para cada efluente e amostra controle. As placas seladas foram incubadas a $\sim 25^\circ\text{C}$ durante cinco dias. Após esse período, foram avaliadas a taxa de germinação e o comprimento dos cotilédones.

A porcentagem de germinação (GR%) foi calculada através da Equação (3):

$$\%GR = \frac{n^{\circ}SGA}{n^{\circ}SGC} \times 100 \quad \text{equação (3)}$$

onde n°SGC é o número de sementes germinadas no controle positivo e n°SGA é o número de sementes germinadas nas amostras.

A porcentagem de inibição do crescimento radicular (% ICRRZ) foi calculada usando a seguinte Equação (4):

$$\%ICRR_Z = CMR_{ZC} - CMR_{ZA} / CMR_{ZC} \times 100 \quad \text{equação (4)}$$

onde CMRZC é o crescimento médio da raiz do controle e CMRZA é o crescimento médio da raiz na amostra (SOBRERO; RONCO, 2004).

2.2.6 Caracterizações

A estrutura das amostras ZGO foi determinada através do refinamento Rietveld da difração de raios X de pó (PXRD) usando um instrumento PANalytical (X'Pert PRO MPD) (Malvern Panalytical Ltd, Malvern, UK), equipado com um aparelho de raios X CuK α . fonte ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) na faixa de 5° a 80° (2θ) com passo de $0,04^{\circ}$, 6,0 segundos para cada ponto. Aqui, o programa HighScore Plus (DEGEN et al., 2014) foi usado para o refinamento de Rietveld, e a visualização estrutural foi obtida com o software VESTA (MOMMA; IZUMI, 2011). A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) das amostras ZGO foram realizadas em um microscópio Tescan Vega 4 (Tescan Group, Kohoutovice, República Tcheca). As medições da área superficial específica (S_{BET}) foram determinadas por isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K usando um instrumento Quantachrome versão 11.0 (Anton Paar QuantaTec Incorporation, Florida, EUA). As amostras foram secas a $125^{\circ}C$ por 3 horas para remover quaisquer contaminantes superficiais ou umidade adsorvida. A distribuição do tamanho dos poros também foi determinada pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH). A distribuição do tamanho das partículas e o potencial zeta (ζ) foram determinados a $25^{\circ}C$ utilizando um Litesizer 500 (Anton Paar GmbH, Graz, Áustria) com água como solvente. A faixa de medição do potencial ζ foi $\geq \pm 1000 \text{ mV}$ e a faixa de mobilidade foi de $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a $2 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Os espectros Raman foram adquiridos utilizando um espectrômetro Raman portátil (Advantage532®, DeltaNu, Wyoming, EUA) com excitação de 532 nm e resolução de 8 cm^{-1} . Os espectros de reflectância difusa UV-Vis foram registrados num espectrômetro Shimadzu UV-2600 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão) equipado com uma esfera integradora, na gama de 190 a 1100 nm (largura de banda de 1 nm). Os espectros de fotoluminescência (PL) foram

registrados utilizando um fotodetector OceanOptics USB2000+ (Ocean Optics Incorporation, Florida, EUA) com laser de excitação a 375 nm (3,30 eV) e potência de 12 mW. Todas as medições ópticas foram realizadas próximo à temperatura ambiente. O espectro FTIR foi coletado na faixa de 4.000 a 650 cm^{-1} , usando um espectrofotômetro PerkinElmer Spectrum Two no modo de refletância total atenuada (ATR) (PerkinElmer, Connecticut, EUA). Os espectros de RMN de ^1H foram medidos a 400 MHz em um espectrômetro Bruker (Bruker Corporation, Massachusetts, EUA) com CDCl_3 como solvente deuterado.

2.2.7 Cálculos e modelos DFT

Este estudo também investiga as propriedades da estrutura eletrônica do ZGO nas formas bulk e nanobastões usando cálculos DFT com o pacote de software CRYSTAL17 (DOVESI et al., 2018). Notavelmente, uma nova abordagem foi implementada simulando uma pequena estrutura ZGO unidimensional semelhante a um losango, semelhante a um modelo realista de nanobastões. Isso difere das simulações em massa usuais empregadas na literatura. Esses nanobastões foram construídos usando facetas (110) e (021), que compartilham bordas no nanocristal estável de acordo com o teorema de Wulff-Gibbs. Cada uma delas era composta por 42 camadas atômicas. Para os cálculos DFT, o funcional HSE06 (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003) foi empregado junto com conjuntos de bases centradas no átomo: 86-411d31G para Zn, 9-7631 (511d) G para Ge e 8-411d1 para O (Crystal Basis Sets Library) (BASIS SETS LIBRARY, 2024). Esta combinação de conjuntos funcionais e de base foi aplicada com sucesso para descrever a estrutura eletrônica de sistemas ZGO em estudos anteriores (SUZUKI et al., 2022). A consistência estabelecida desta abordagem, juntamente com os critérios de convergência, fortalece a confiabilidade dos cálculos da DFT na revelação de insights sobre a estrutura eletrônica dos nanobastões ZGO.

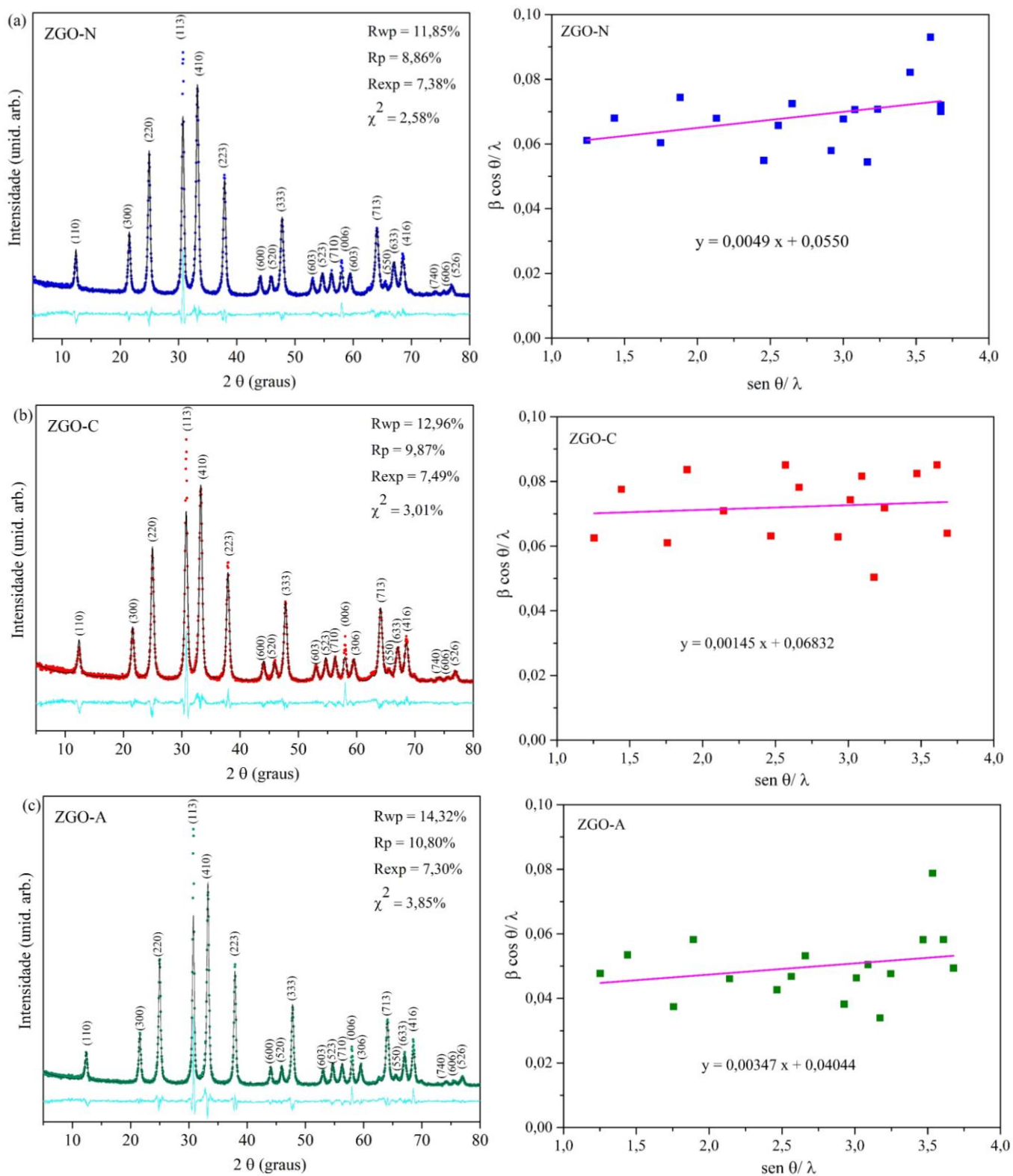
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

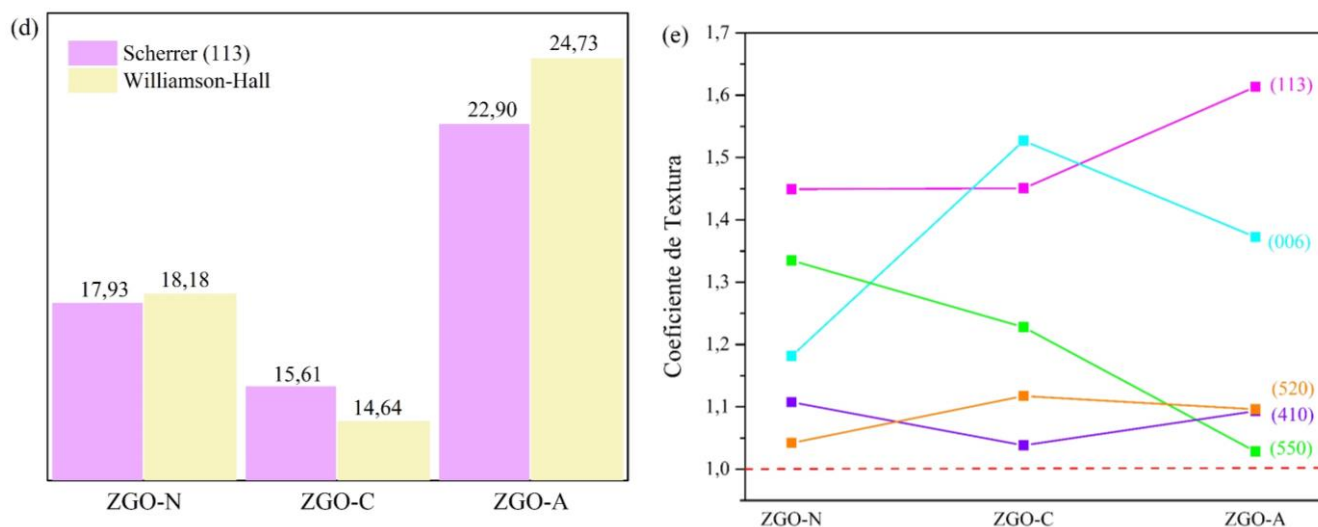
A **Figura 2.1(a)** mostra o refinamento de Rietveld dos padrões PXRD das amostras ZGO sintetizadas. Os picos de difração estreitos e bem definidos indicam uma fase monocristalina com uma estrutura ZGO romboédrica (cartão JCPDS nº 11-687) (SWANSON et al., 1960), confirmando a ordenação de longo alcance em todas as amostras. As principais propriedades derivadas da análise PXRD do perfil de linha, incluindo o tamanho do cristalito e a rede, foram examinadas usando os métodos de Scherrer, Williamson-Hall (RAMAKANTH HEBBAR, 2007) e o refinamento de Rietveld. Os tamanhos de cristalitos estimados pelo modelo Williamson-Hall foram ligeiramente maiores que aqueles obtidos pelo modelo Scherrer para o pico mais intenso, neste caso (113), exceto para a amostra ZGO-C (**Figura 2.1(d)**). Essa diferença era esperada porque o método Williamson-Hall (**Figura 2.1(a-c)**) considera a largura total à meia altura do pico (FWHM) como uma medida que é influenciada tanto pelo tamanho quanto pela deformação induzida da rede cristalina. O método de refinamento Rietveld resultou em cristalinidades de aproximadamente 88,71%, 87,36% e 85,96% para ZGO-C, ZGO-N e ZGO-A, respectivamente.

Os resultados do refinamento do PXRD estão resumidos na **Tabela 2.2**. Esses parâmetros de rede foram muito próximos daqueles relatados na literatura (CHEN et al., 2021a; FENG; LAI; LU, 2011; HUANG et al., 2008b; HUANG et al., 2008a; XIE et al., 2015). Notavelmente, uma variação significativa nos comprimentos de ligação foi observada para ambos os aglomerados tetraédricos $[\text{GeO}_4]$ e $[\text{ZnO}_4]$ devido às variações nas posições atômicas do oxigênio causadas por ligeira distorção dentro da célula unitária desses aglomerados. Estas descobertas sugerem que as vacâncias de oxigênio provavelmente emergem como defeitos estruturais resultantes de pequenas distorções nos aglomerados $[\text{GeO}_4]$ e $[\text{ZnO}_4]$ durante o crescimento hidrotérmico da fase ZGO. No geral, os parâmetros de ajuste (R_{wp} , R_p , R_b e χ^2) indicam um processo de refinamento Rietveld bem-sucedido e confirmam a pureza da fase ZGO (**Figura 2.1(a-c)** e **Tabela 2.2**) (POST; BISH, 1989).

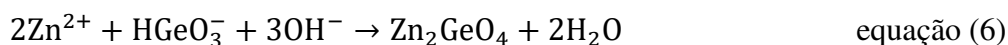
Para determinar a orientação preferencial das amostras preparadas pelo método hidrotérmico utilizando diferentes precursores de zinco, o coeficiente de textura (CT) foi calculado para todos os picos de difração no difratograma. Notavelmente, o CT dos planos (113), (410), (520), (006) e (550) excedeu 1 para todas as amostras, indicando direções de crescimento comumente preferidas para a fase cristalina ZGO (**Figura 2.1(e)**). Além disso, os resultados do CT mostram o efeito dos precursores de zinco nas distorções induzidas na rede ZGO.

Figura 2.1. Refinamento de Rietveld dos padrões PXRD e gráfico de Williamson-Hall, (a) ZGO-N; (b) ZGO-C; (c) ZGO-A; (d) ilustrando uma comparação de valores de tamanho cristalino e (e) fornecendo insights sobre os valores de TC para os principais (113), (410), (520), (006) e (550) planos das amostras ZGO preparadas.





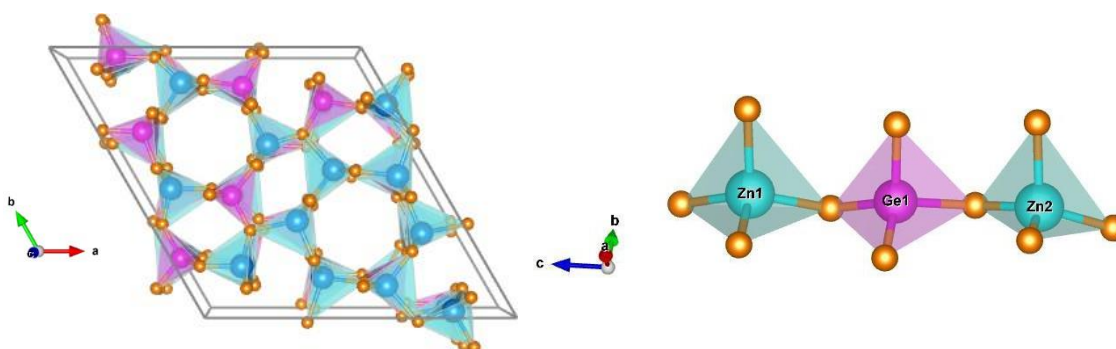
A formação de ZGO pode ser descrita pela hidrólise do precursor de germânio, levando à formação do ânion HGeO_3^- (Equação (5)), seguida de nanoagregados (PEI et al., 2011; HUANG et al., 2008a; DUDEROV; DEMIANETS; LOBACHEV, 1975). Durante o tratamento hidrotérmico, os íons Zn^{2+} e HGeO_3^- se combinam, atingindo o ponto de supersaturação de Zn_2GeO_4 . Pequenos núcleos de forma metaestável de Zn_2GeO_4 , como mostrado na Equação (6). À medida que a reação avança, o Zn_2GeO_4 cristalino precipita dos núcleos, formando nanopartículas de ZGO (PEI et al., 2011). As camadas externas amorfas desempenham um papel crucial na restrição do crescimento lateral dessas nanopartículas, promovendo sua morfologia unidimensional, normalmente como nanobastões. Notavelmente, a fase do Zn_2GeO_4 permanece inalterada mesmo com variações na temperatura e duração hidrotérmica (PEI et al., 2011).



Além disso, o pH influencia significativamente o crescimento das partículas de Zn_2GeO_4 . Estudos destacaram o papel crítico do pH no controle do crescimento e da composição do Zn_2GeO_4 (HUANG et al., 2008a). Em condições básicas, valores de pH superiores a 8 (Equação (7)), os colóides $\text{Zn}(\text{OH})_2$ predominam no sistema, e apenas uma quantidade limitada se decompõe em Zn^{2+} e OH^- (ZHANG et al., 2004). Como consequência, o produto final consiste em uma mistura de Zn_2GeO_4 e uma fase de impureza de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (HUANG et al., 2008a).



Tabela 2.2. Parâmetros de rede experimental (rede celular e comprimento de ligação) determinados através do refinamento de Rietveld dos padrões PXRD para as amostras ZGO sintetizadas usando vários precursores. Uma representação esquemática da célula unitária é inserida na **Tabela 2.2** para representar visualmente as unidades fundamentais do cluster que constituem a rede ZGO. Dentro desta célula unitária, rosa denota o cluster tetraédrico $[\text{GeO}_4]$ e azul corresponde ao cluster tetraédrico $[\text{ZnO}_4]$. Além disso, a estrutura inclui dois tipos diferentes de zinco (ou seja, Zn1 e Zn2) ligados ao cluster $[\text{GeO}_4]$.

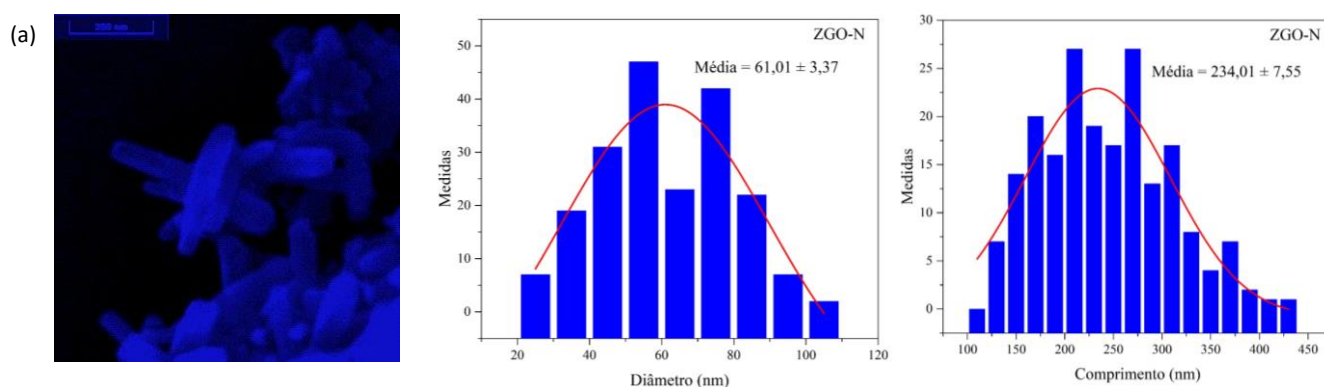


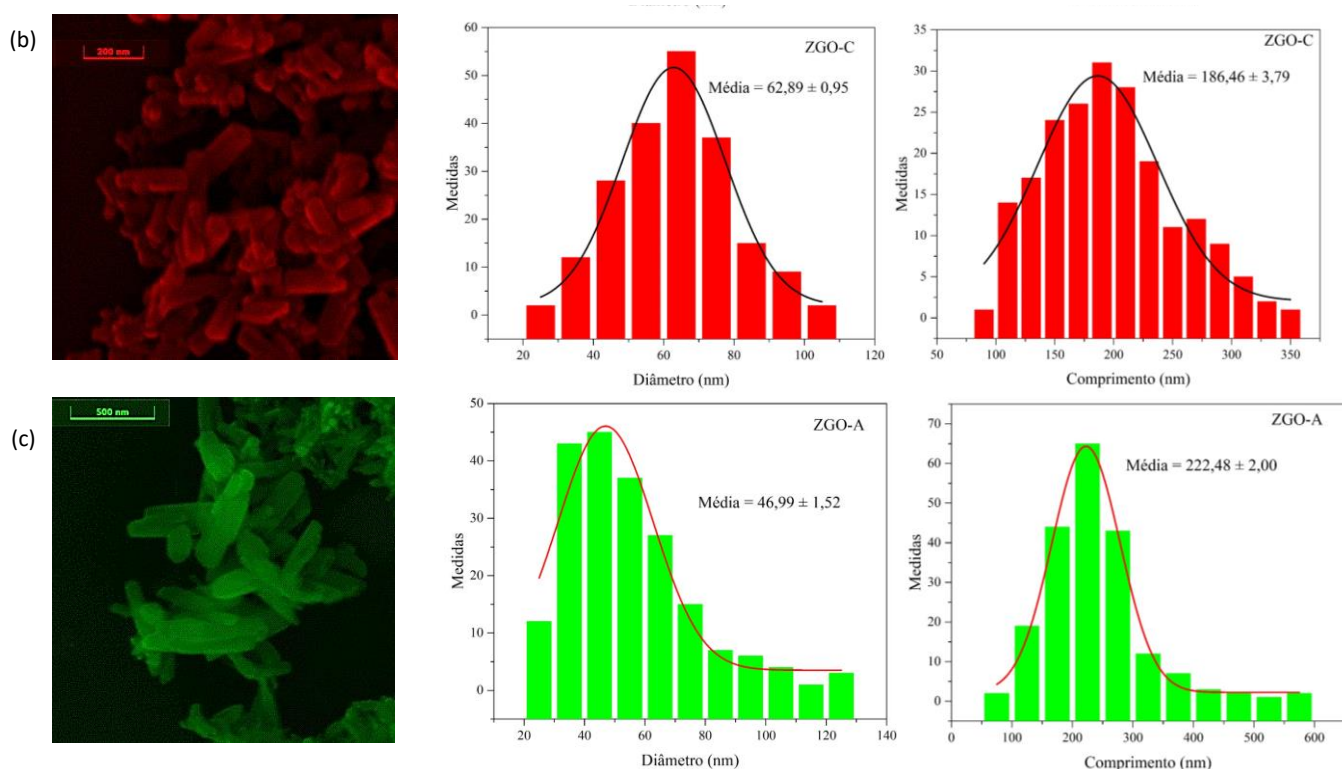
Amostras	Parâmetros de Rede Celular				Ligação	Comprimento da Ligação (Å)
	a = b (Å)	c (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)		
ZGO cartão JCPDS n°11-687	14,231	9,530	90	120	Zn ₁ -O (curto)	1,944
					Zn ₁ -O (longo)	1,994
					Zn ₂ -O (curto)	1,939
					Zn ₂ -O (longo)	2,009
					Ge-O (curto)	1,726
					Ge-O (longo)	1,765
ZGO-N	14,243 ± 0,082	9,536 ± 0,062	90	120	Zn ₁ -O (curto)	1,932
					Zn ₁ -O (longo)	2,199
					Zn ₂ -O (curto)	1,695
					Zn ₂ -O (longo)	1,925
					Ge-O (curto)	1,779
					Ge-O (longo)	1,963
ZGO-C	14,234 ± 0,020	9,535 ± 0,057	90	120	Zn ₁ -O (curto)	1,912
					Zn ₁ -O (longo)	1,958
					Zn ₂ -O (curto)	1,777
					Zn ₂ -O (longo)	1,953
					Ge-O (curto)	1,749
					Ge-O (longo)	2,003
ZGO-A	14,236 ± 0,036	9,538 ± 0,087	90	120	Zn ₁ -O (curto)	1,870
					Zn ₁ -O (longo)	2,216
					Zn ₂ -O (curto)	1,594
					Zn ₂ -O (longo)	1,916
					Ge-O (curto)	1,805
					Ge-O (longo)	1,933

Sob condições ácidas, a Equação 7 se desloca para a esquerda, favorecendo uma alta concentração de Zn^{2+} , que por sua vez promove a produção de grandes cristais de Zn_2GeO_4 . Além disso, o $HGeO_3$ que não reagiu pode persistir no produto final, formando potencialmente outra fase de impureza, por exemplo, H_2GeO_3 . De acordo com Huang et al. (2008a), uma fase pura de Zn_2GeO_4 pode ser obtida na faixa de pH de 7 a 8.

Uma morfologia de nanobastões aglomerados bem definidos foi observada nas imagens MEV de todas as amostras de ZGO preparadas pelo método hidrotérmico, conforme ilustrado nas **Figuras 2.2(a-c)**. O mapeamento elemental realizado por EDS revelou que as amostras continham apenas átomos de Zn, Ge e O, indicando a pureza dessas amostras (**ver material suplementar deste artigo**). As **Figuras 2.2(a-c)** também mostram que esses nanobastões exibem um diâmetro médio variando de 46,99 nm a 62,89 nm e um comprimento médio variando de 186,46 nm a 234,01 nm, indicando variação no tamanho das partículas dentro dessas faixas. A variação observada pode ser atribuída ao efeito dos diferentes precursores de zinco utilizados na síntese hidrotérmica, que podem influenciar a nucleação e a cinética de crescimento, levando a variações nas propriedades das amostras, parâmetros essenciais para a compreensão das aplicações ópticas e (foto)catalíticas. Para caracterização adicional à análise MEV, os nanobastões foram dispersos em água para medições de DLS, o que forneceu informações sobre seu tamanho hidrodinâmico e potencial ζ .

Figura 2.2. Imagens SEM e os diagramas de distribuição de diâmetro e comprimento correspondentes são apresentados para as amostras (a) ZGO-N, (b) ZGO-C e (c) ZGO-A.



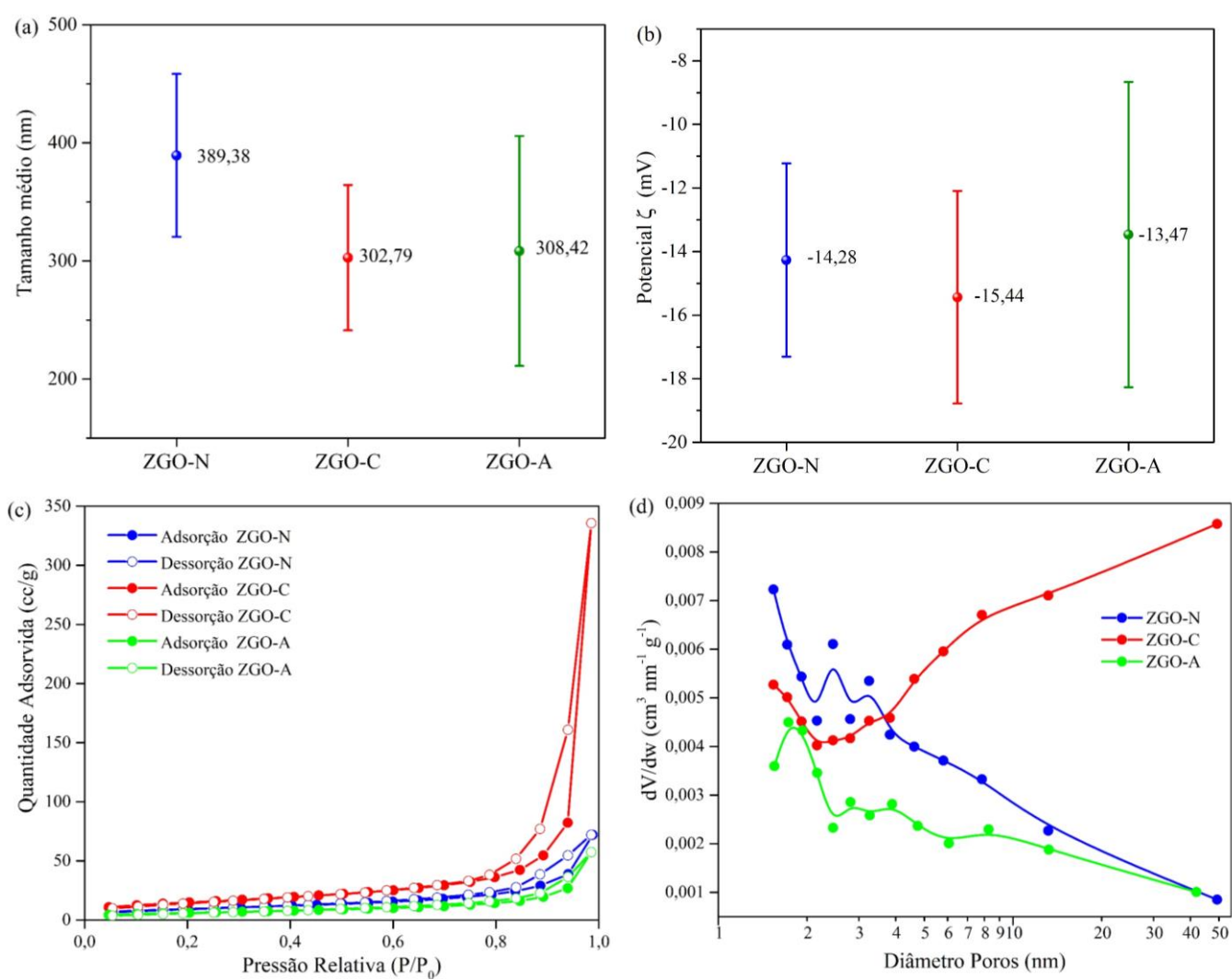


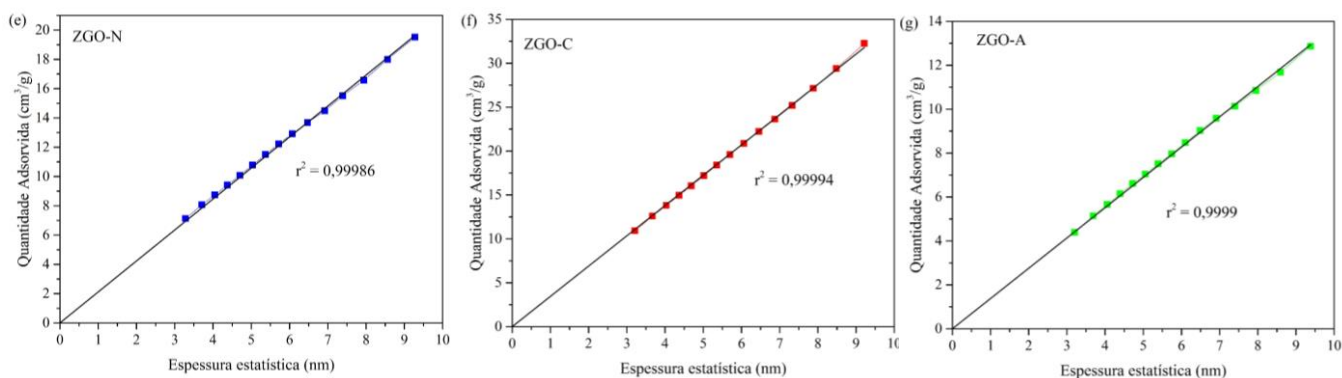
A **Figura 2.3(a)** mostra os valores médios de tamanho hidrodinâmico obtidos a partir de medições DLS ($389,39 \pm 69,01$ nm para ZGO-N; $302,79 \pm 61,52$ nm para ZGO-C; e $308,42 \pm 97,33$ nm para ZGO-A, respectivamente). Notavelmente, o tamanho hidrodinâmico dos nanobastões ZGO nas dispersões aquosas está próximo do tamanho das partículas medido por MEV. Portanto, o uso de nitrato de zinco na síntese hidrotérmica geralmente resulta em nanobastões maiores. Sabe-se que os nitratos são totalmente solúveis, isto é, este zinco está, obviamente, mais disponível para reagir e não enfrenta nenhum obstáculo estérico durante o crescimento do cristal, o que resulta em nanobastões ZGO maiores. A **Figura 2.3(b)** mostra que um potencial ζ negativo variando de -13 mV a -16 mV é observado para os nanobastões quando dispersos em água. A análise estatística não indica diferenças significativas nos seus valores de potencial ζ .

Nas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (**Figura 2.3(c)**), a curva inferior e superior representam a adsorção de nitrogênio com aumento da pressão relativa e do processo de dessorção, respectivamente. Os valores da constante BET obtidos na análise são 144,07, 112,11 e 111,60 para ZGO-N, ZGO-C e ZGO-A, respectivamente, indicando isoterma Tipo II com loop de histerese. Para ZGO-C, a histerese possui dois ramos assintóticos da isoterma em relação à direção vertical de $P/P_0=1$, o que é característico do loop de histerese H3, associado a agregados não rígidos de partículas laminares originadas de poros fendidos. Para ZGO-N e ZGO-A, os dois ramos são quase horizontais e paralelos em uma extensa faixa de valores de

pressão relativa. Esta característica está associada ao loop de histerese H4 com poros estreitos. A porosidade dos NPs foi avaliada pelo método t de Boer (LIPPENS; BOER, 1965), que produziu uma linha reta (**Figura 3(e-g)**), com coeficientes de correlação que confirmam a natureza não porosa do material. Esta descoberta apoia a presença de agregados não rígidos que dão origem a poros fendidos.

Figura 2.3. (a) Tamanho hidrodinâmico, (b) potencial ζ , (c) isoterma de N₂ e (d) a respectiva distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH dos nanobastões ZGO. (e-g) Gráfico do método Boer t para nanobastões ZGO preparados usando diferentes precursores de Zn.

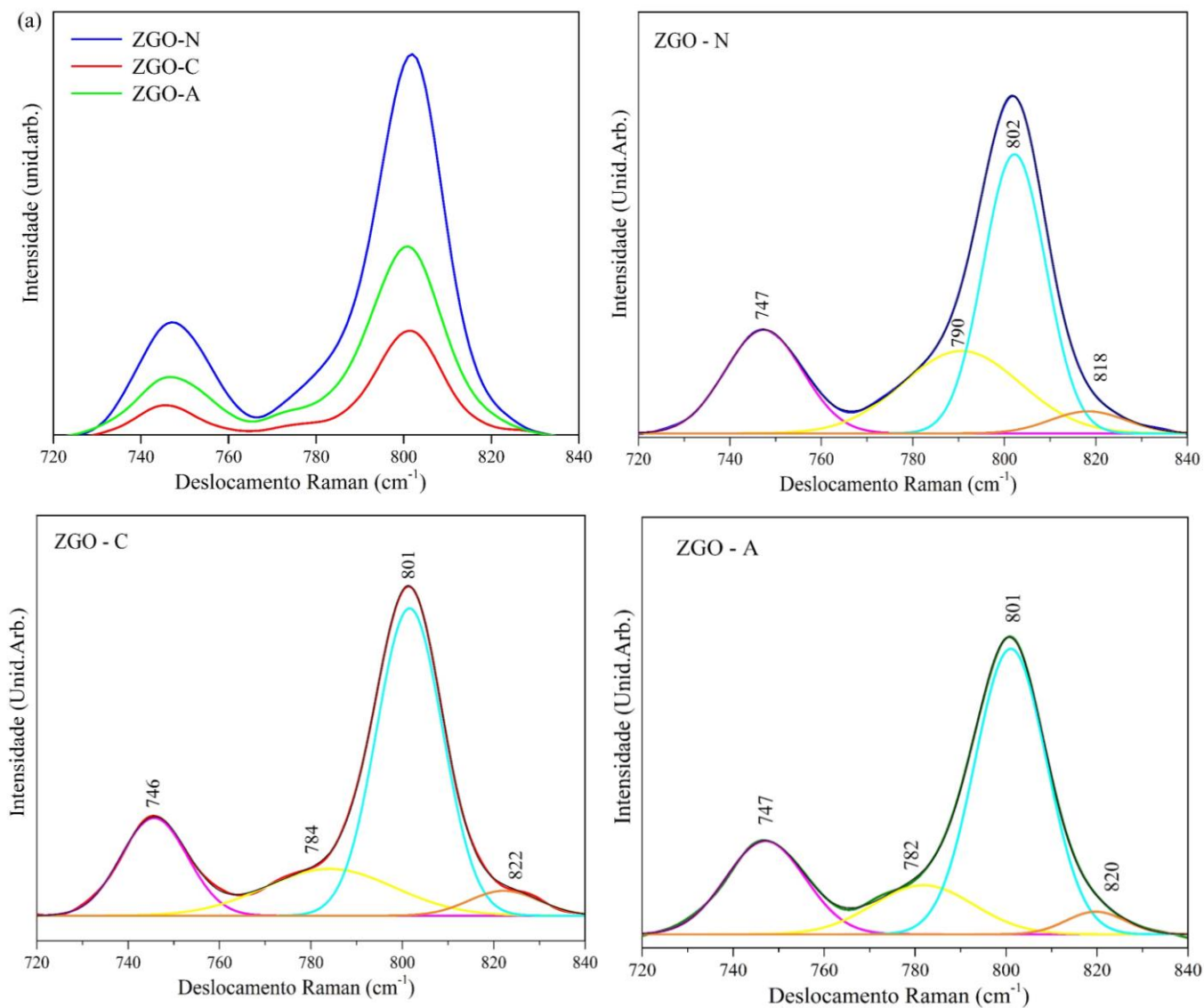


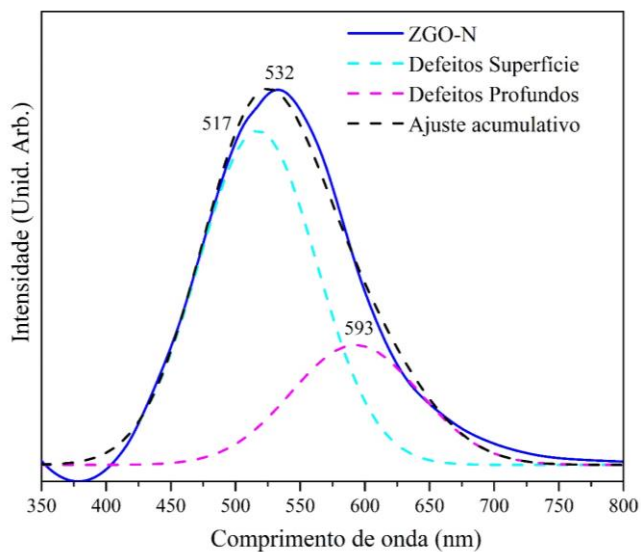
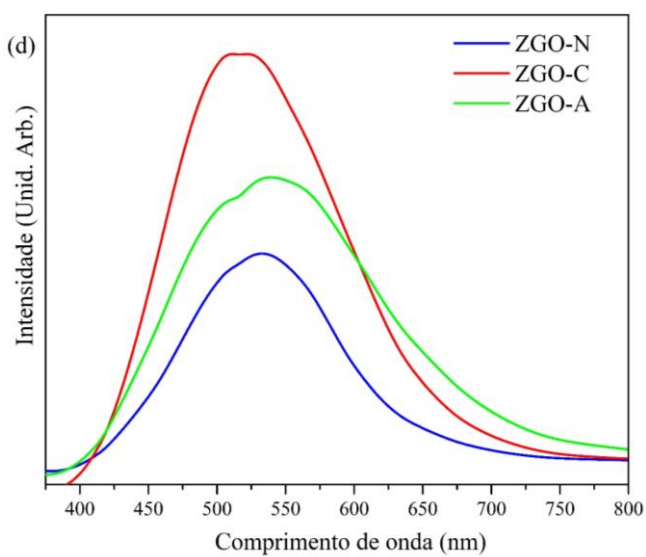
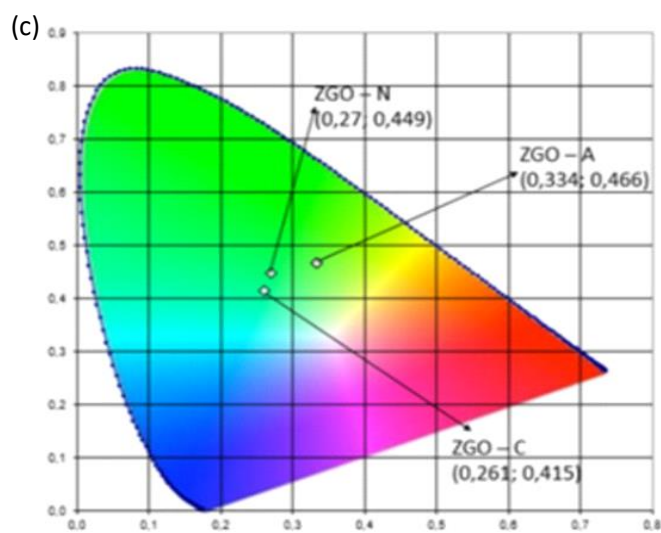
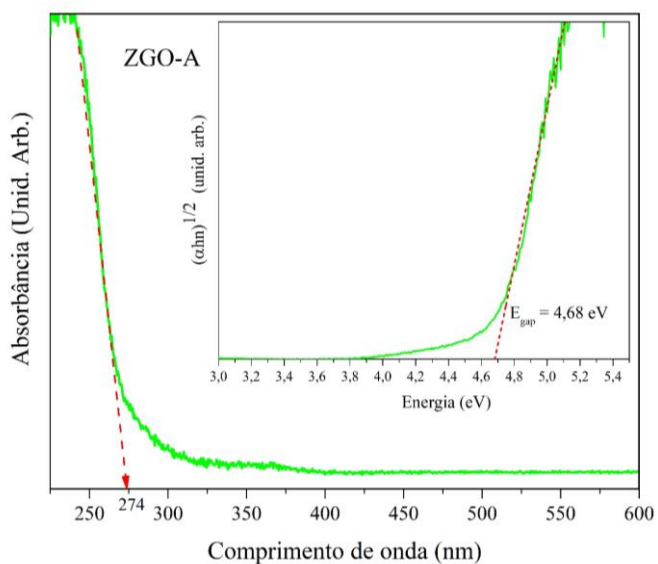
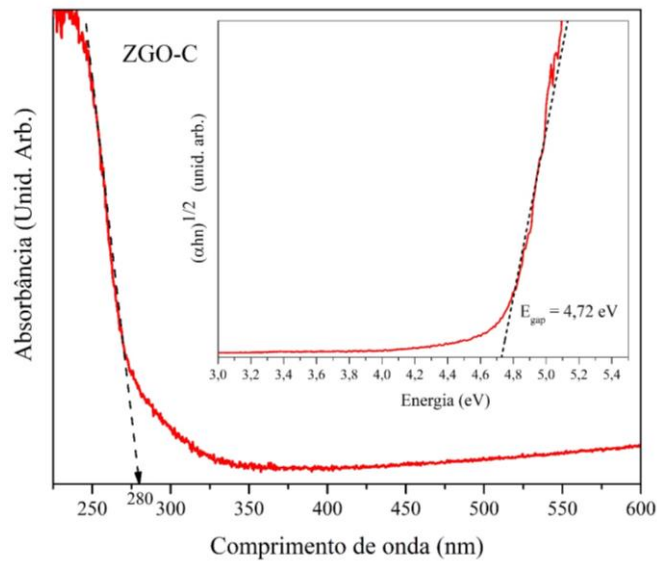
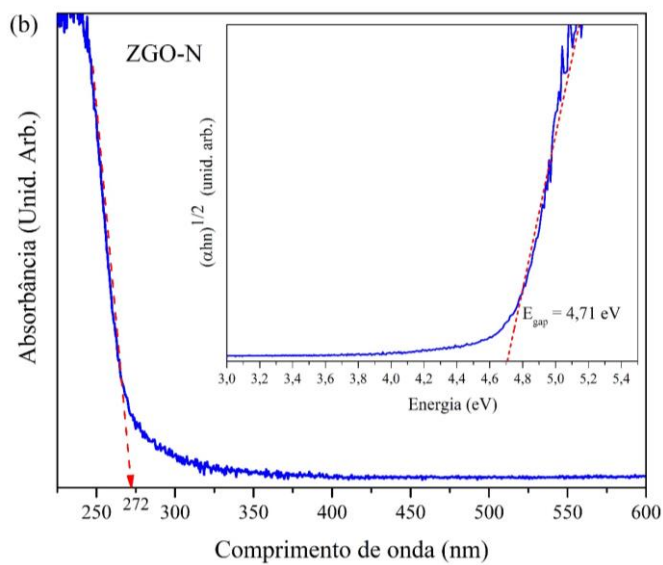


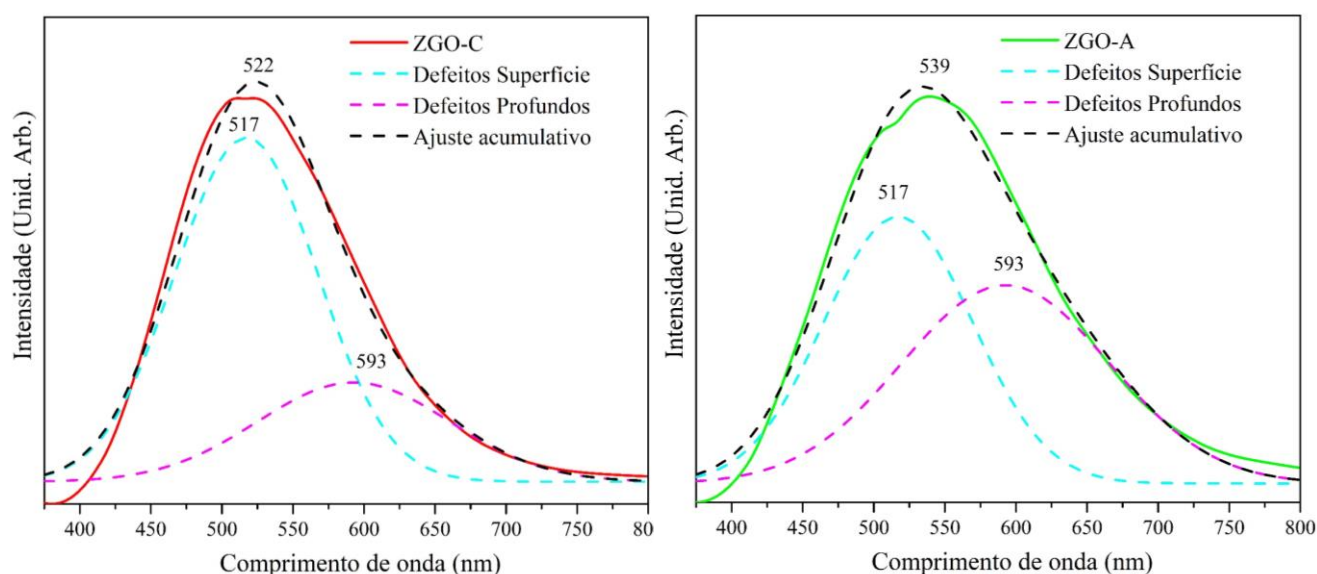
Uma alta área superficial BET de $53,66 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ foi determinada para a amostra ZGO-C, com tamanho médio de poros e distribuições de volume de $14,10 \text{ nm}$ e $0,522 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. ZGO-A possui a menor área superficial entre as amostras ($21,85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), com tamanho e volume médio de poros de $8,12 \text{ nm}$ e $0,089 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. A amostra preparada a partir do precursor de nitrato possui área superficial de $33,40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e tamanho e volume médio de poros em torno de $6,68 \text{ nm}$ e $0,112 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Essas diferenças podem estar associadas ao efeito de difusão de massa dos íons, sugerindo um aumento no número de sítios ativos e aumento do volume adsorvido dentro dos poros dos nanobastões ZGO (**Figura 2.3 (d)**).

Os espectros Raman das amostras ZGO foram investigados utilizando medidas experimentais e cálculos teóricos. Devido à estrutura romboédrica (grupo de pontos R-3), o ZGO possui 81 modos vibracionais, dos quais 42 ($21A_g + 21E_g$) são ativos em Raman (ZHAO et al., 2015). A **Figura 2.4(a)** apresenta os espectros Raman deconvoluídos experimentais como amostras ZGO preparadas na faixa de 720 cm^{-1} a 840 cm^{-1} . Estes resultados apresentam boa concordância com os cálculos DFT mostrados na **Figura 2.5(b)**. Com base nessas descobertas, o modo ativo Raman situado em cerca de 747 cm^{-1} pode ser atribuído à vibração de estiramento simétrico do oxigênio dentro do tetraedro Zn-O-Ge. Além disso, os modos Raman em 784 cm^{-1} e 801 cm^{-1} são atribuídos ao modo de deformação O-Ge-O no tetraedro $[\text{GeO}_4]$. Essas atribuições estão consistentes com dados da literatura (BOPPANA; HOULD; LOBO, 2011; ZHAO et al., 2015; LIAO et al., 2014; TARET, 1962; WANG et al. 2020a). Notavelmente, os cálculos de DFT previram os modos de estiramento $[\text{Zn-O-Ge}]$ e $[\text{O-Ge-O}]$ em $764,31$ e $799,95/822,65 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, demonstrando excelente concordância com os dados experimentais.

Figura 2.4. (a) Raman e (b), espectros de absorção. Inserção em (b): Gráfico Tauc de UV-vis com espectros de refletância difusa. (c) diagrama de cromaticidade CIE e (d) espectros PL normalizados das amostras ZGO preparadas pelo método hidrotérmico e espectros PL deconvoluídos para cada amostra.







A **Figura 2.4(b)** ilustra os espectros de absorção dos nanobastões de Zn_2GeO_4 , que exibiram forte absorção na região UV. As bordas de absorção dos nanobastões foram 272 nm, 280 nm e 274 nm para ZGO-N, ZGO-C e ZGO-A respectivamente. No gráfico de inserção, mostra os valores experimentais de *bandgap* (E_{gap}) determinados usando o método Tauc plot (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966) sendo 4,71 eV para ZGO-N, 4,72 eV para ZGO-C e 4,68 eV para ZGO-A, respectivamente. A redução observada no *bandgap* das amostras ZGO implica a introdução de novos níveis eletrônicos dentro da estrutura da banda, potencialmente devido à polarização estrutural durante o crescimento do cristal (DE JESUS et al., 2021). Assim, a presença de vacâncias de oxigênio na superfície do ZGO influencia significativamente o comportamento da emissão de PL. Notavelmente, todos os nanobastões ZGO exibiram emissão de PL de banda larga à temperatura ambiente, com picos máximos observados em torno de 532 nm, 522 nm e 539 nm para ZGO-N, ZGO-C e ZGO-A, respectivamente (**Figura 2.4(d)**). Consequentemente, a utilização de comprimentos de onda variados facilita a excitação de elétrons localizados em diferentes estados de energia dentro da banda proibida. Consequentemente, o perfil de emissão PL de banda larga resultante é indicativo de um processo de relaxamento multifônico, ou seja, o estado excitado decai através de múltiplos caminhos, mediado por numerosos estados de energia intermediários presentes no intervalo de bandas do material (LA PORTA et al., 2014; LA PORTA et al., 2013; SILVA JUNIOR et al., 2015). As cores de emissão PL dos nanobastões ZGO (ZGO-N, ZGO-C e ZGO-A) foram analisadas usando o diagrama de cromaticidade da Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) (**Figura 2.4c**). As coordenadas de emissão de PL medidas no diagrama são $[x = 0,27, y$

= 0,449] para ZGO-N, [x = 0,261, y = 0,415] para ZGO-C e [x = 0,334, y = 0,466] para ZGO-A, respectivamente, que sugerem aplicações potenciais de materiais ZGO em diodos emissores de luz verde (LEDs). Para compreender os mecanismos subjacentes a esta emissão de PL, investigamos ainda mais os tipos de estados de defeito presentes no material. Assim, os espectros PL foram deconvoluídos em dois componentes usando a função Voigt (**Figura 2.4(d)**). A análise dos espectros PL deconvoluídos revela que defeitos superficiais contribuem para a emissão observada nestas amostras. Especificamente, o primeiro pico em 517 nm é atribuído à vacância de oxigênio dentro do modificador de rede, $[ZnO_3.V_O^Z]_{surf}$, enquanto o segundo pico em 593 nm corresponde à vacância de oxigênio na rede anterior, $[GeO_3.V_O^Z]_{surf}$. Esses componentes representam populações distintas de defeitos de nível raso e profundo dentro do *bandgap* ZGO, potencialmente associados à influência da ordem e desordem na estrutura das superfícies dos nanobastões (SUZUKI et al., 2019a). Além disso, Laranjeira et al. (2024) forneceram insights teóricos valiosos sobre o impacto da superfície e da morfologia nas propriedades PL de nano/microestruturas semicondutoras de banda larga.

A estrutura otimizada por DFT do nanobastão ZGO exibe uma seção transversal semelhante a um losango com dimensões de 4,5 Å x 7,7 Å e um comprimento de 10,4 Å ao longo do eixo periódico (**Figura 2.5(a)**). Comparado ao ZGO em massa, o nanobastão apresenta um relaxamento estrutural significativo, evidente na ampla gama de comprimentos de ligação observados. Nas faces não periódicas, os comprimentos das ligações Zn-O variam de 1,84 a 1,96 Å, enquanto as ligações Ge-O variam de 1,82 a 2,41 Å. Esta variação maior, particularmente para ligações Ge-O, pode ser atribuída ao aumento da liberdade de movimento dos átomos nas bordas e às interações mais fracas com o ambiente circundante. Notavelmente, deformação e reconstrução significativas ocorreram durante o processo de otimização, atribuídas ao aumento dos graus de liberdade dos átomos expostos e à maior interação entre as bordas do nanobastão. É importante notar que o comprimento do nanobastão difere do valor experimental devido ao corte específico do plano utilizado para a construção do modelo. Para atingir o valor equivalente experimental, é necessária a utilização de uma combinação de superfícies que compartilham arestas com a superfície (001), o que não é o mais estável. Consequentemente, de acordo com o teorema de Wulff, o nanobastão construído com as superfícies mais estáveis compartilhando bordas é 27,3% menor que o tamanho obtido experimentalmente. Isto destaca a importância de considerar várias terminações superficiais e seu impacto nas propriedades gerais dos nanobastões.

A análise da população de carga de Mulliken revela uma mudança na densidade de

carga em direção à superfície do nanobastão, sugerindo uma superfície mais reativa em comparação com o volume. Isto é apoiado pela maior sobreposição de [Zn-O] ([Ge-O]) com valores variando de ~ 136 (226) m|e| para ~ 187 (327) m|e|, respectivamente, para o modelo de nanobastão ZGO construído. Para efeito de comparação, em ZGO *bulk*, a sobreposição é de ~ 229 e ~ 141 m|e| para [Ge-O] e [Zn-O], respectivamente. A **Figura 2.5(c)** mostra que o nanobastão ZGO exibe comportamento semicondutor com um gap direto de 4,33 eV, e há uma pequena variação com mudanças no tamanho da seção transversal. Este comportamento está alinhado com as expectativas dos estudos experimentais e não é significativamente diferente do volume original. Contudo, é importante notar que as propriedades eletrônicas são altamente dependentes das superfícies expostas e de suas terminações. Por exemplo, cálculos em superfícies estequiométricas (110), (021) e (001) resultaram em *bandgaps* de 4,58, 3,91 e 4,38 eV, respectivamente, todos dentro do regime semicondutor. Nosso nanobastão modelado construído com uma combinação de superfícies (110) e (021) é estequiométrico e possui um *gap* entre as superfícies originais, como esperado. Para explorar ainda mais a dependência da dimensionalidade, modelamos um nanobastão utilizando o $(2\bar{1}0)$ e $(\bar{1}20)$, também estequiométrico, que apresenta comprimento de 9,547Å (semelhantes aos obtidos no parâmetro *c* do nanobastão experimental). Esta estrutura exibiu um *gap* de banda direto significativamente menor (3,17 eV) em comparação com o nanobastão (110)/(021). Isto sugere que a dimensionalidade reduzida e o aumento da liberdade de borda alteram significativamente a estrutura da banda, particularmente achatando a banda de valência (BV). Isto sugere que à medida que o nanobastão aumenta seu diâmetro, as bandas adquirem um formato menos plano, remetendo a um volume anterior. Além disso, há uma mudança notável na energia de Fermi e , consequentemente, na parte inferior da banda de condução (BC) localizada em 10,77 e 11,02 eV para ZGO *bulk* e nanobastão como modelo (**Figura 2.5(c)**). A análise de densidade de estados (**Figura 2.5(c)**) confirma que os orbitais O2p dominam no BV, enquanto os orbitais Zn4sp juntamente com pequenas contribuições de O2p e Ge4p contribuem para o BC. Em comparação com o ZGO em massa e suas superfícies, a principal diferença observada no modelo nanobastão é a presença de estados localizados aumentados em toda a faixa de energia. Isto sugere uma diminuição na mobilidade eletrônica e uma massa efetiva maior para o nanobastão. No entanto, a massa efetiva calculada de elétrons (m_e^*/m_0) e buracos (m_h^*/m_0) e razões de massa (m_h^*/m_e^*) de cerca de 1491, 12,56 e 0,098, respectivamente, nas quais a razão m_h^*/m_e^* é realmente pequena, indicando uma taxa de recombinação potencialmente menor para elétrons pares de buracos no nanobastão (110)/(021) ZGO.

A engenharia de defeitos impacta significativamente a resposta fotocatalítica dos

nanobastões ZGO, que foram avaliados neste estudo para a degradação da solução AM. Como mostrado na **Figura 2.6 (a-c)**, todos os catalisadores ZGO degradaram efetivamente a solução AM, evidenciado pela diminuição significativa na cor azul característica sob luz UVC. A cinética da reação foi monitorada por espectros UV-Vis a 664 nm e seguiu uma lei de taxa de pseudo-primeira ordem (LIU, ZHANG, 2013). Impressionantemente, todas as amostras de ZGO exibiram atividade fotocatalítica excepcional, alcançando mais de 99% de descoloração da solução AM dentro de 180 minutos de irradiação luminosa (**Figuras 2.6(d)**).

Para a reação de degradação do AM, a taxa constante (k) em unidades de min^{-1} foi determinada graficamente a partir da inclinação das regressões lineares de $-\ln(C/C_0)$ versus tempo de irradiação (**Figura 2.6 (a-c)**). Além disso, normalizamos a taxa constante desses dados pelo S_{BET} (k / S_{BET}) para obter a atividade fotocatalítica intrínseca dos nanobastões ZGO, que seguiu a ordem de ZGO-A > ZGO-N > ZGO-C (**Tabela 2.3**). Desta forma, todos os efeitos relacionados com a superfície podem ser excluídos. Consequentemente, as variações observadas na atividade fotocatalítica podem ser atribuídas principalmente às diferentes concentrações e características das vacâncias de oxigênio nas amostras de ZGO, que foram elucidadas acima pelas medições de PL.

Tabela 2.3. Parâmetros de ajuste cinético de pseudo-primeira ordem para a fotodegradação do AM pelo catalisador ZGO e o k normalizado pelos valores S_{BET} (k / S_{BET}).

Amostra	k (min^{-1})	R^2	AM razão de descoloração (%)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	k/S_{BET}
ZGO-N	0,022	0,9372	99,14	33,40	$6,59 \cdot 10^{-4}$
ZGO-C	0,034	0,9274	99,96	53,66	$6,34 \cdot 10^{-4}$
ZGO-A	0,028	0,9646	99,75	21,85	$12,81 \cdot 10^{-4}$

Figura 2.5. (a) Ilustração do modelo de nanobastão ZGO construído. (b) Espectros Raman simulados, (c) estrutura de banda e densidade de estados para volume ZGO vs nanobastão ZGO.

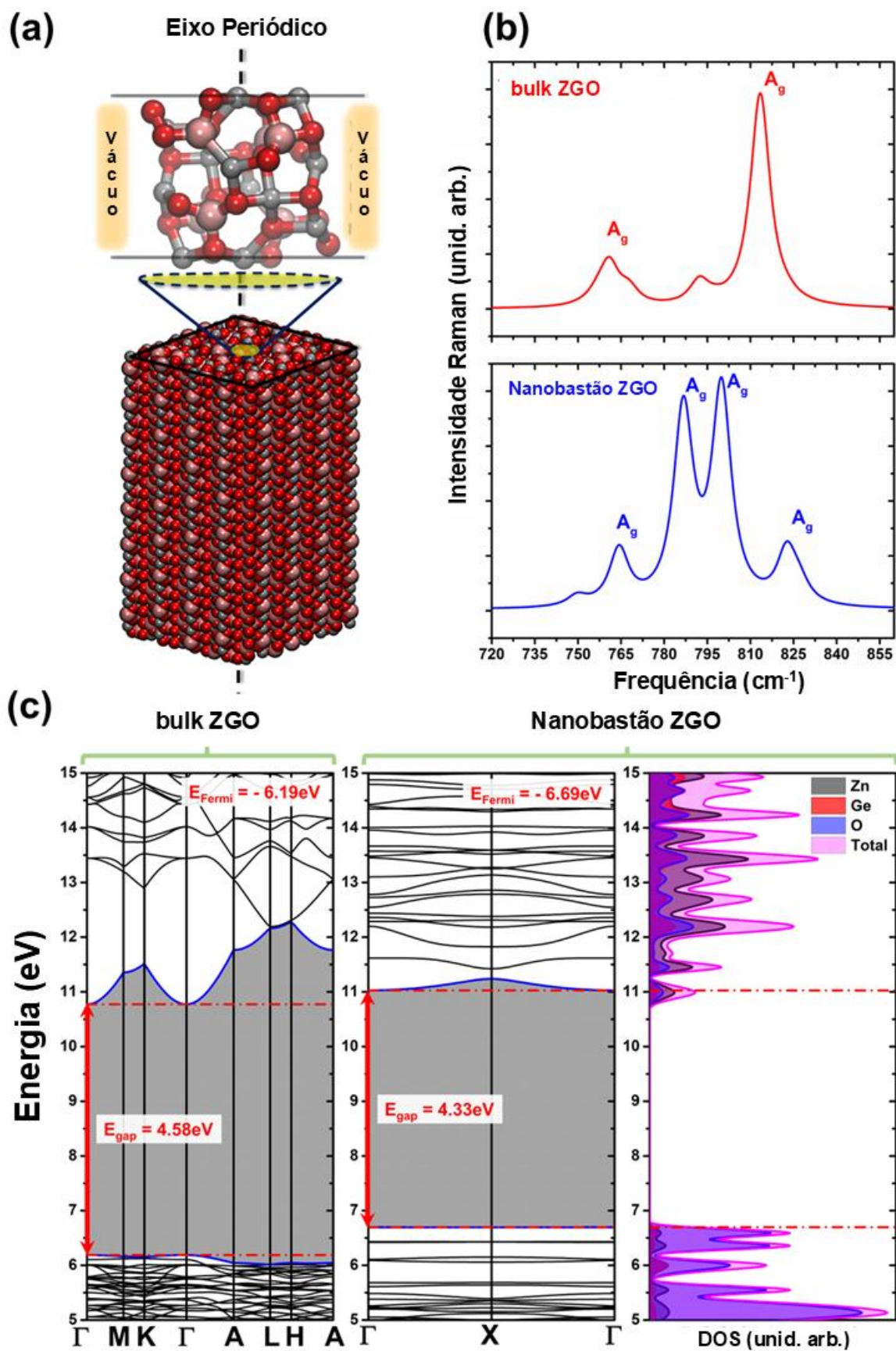
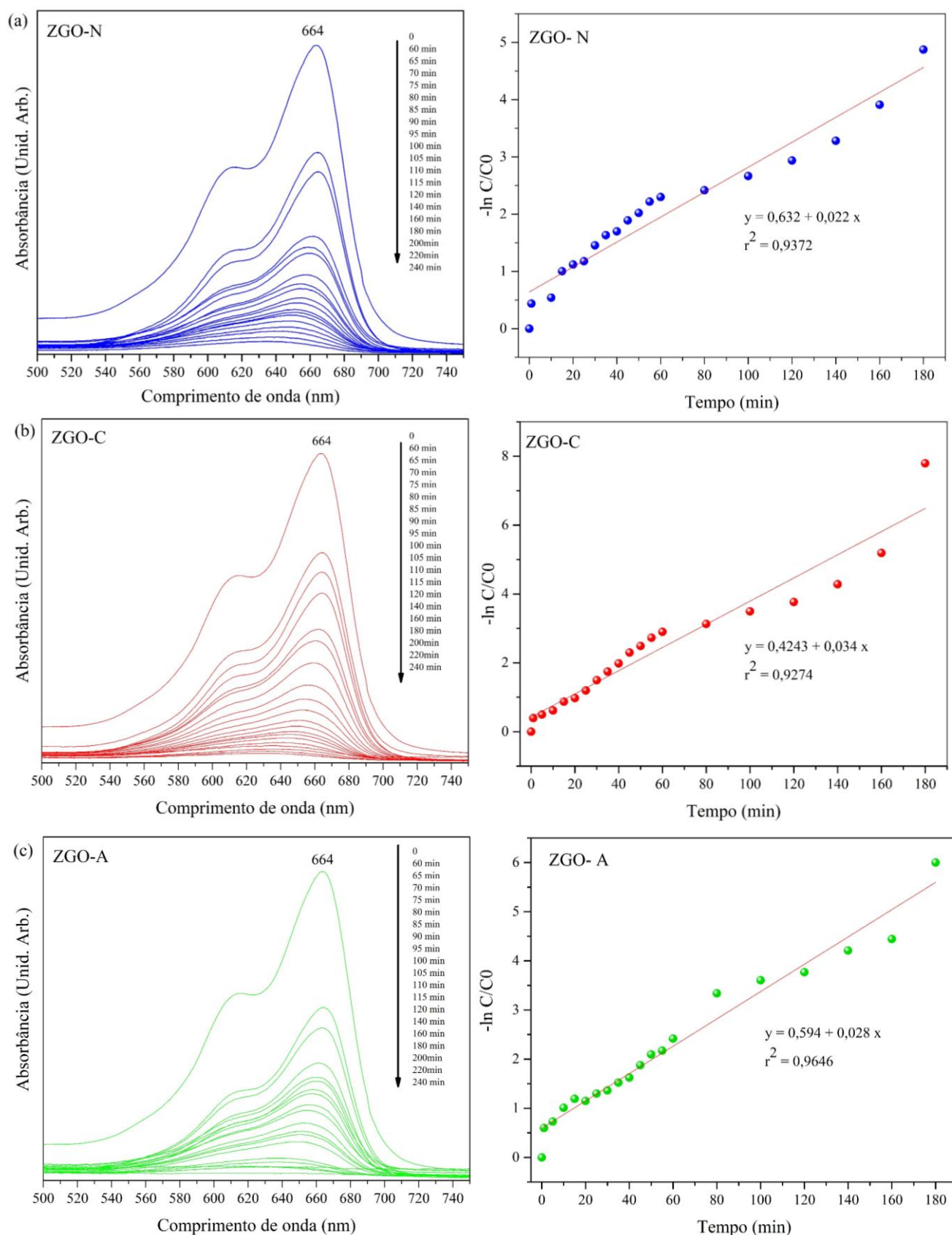
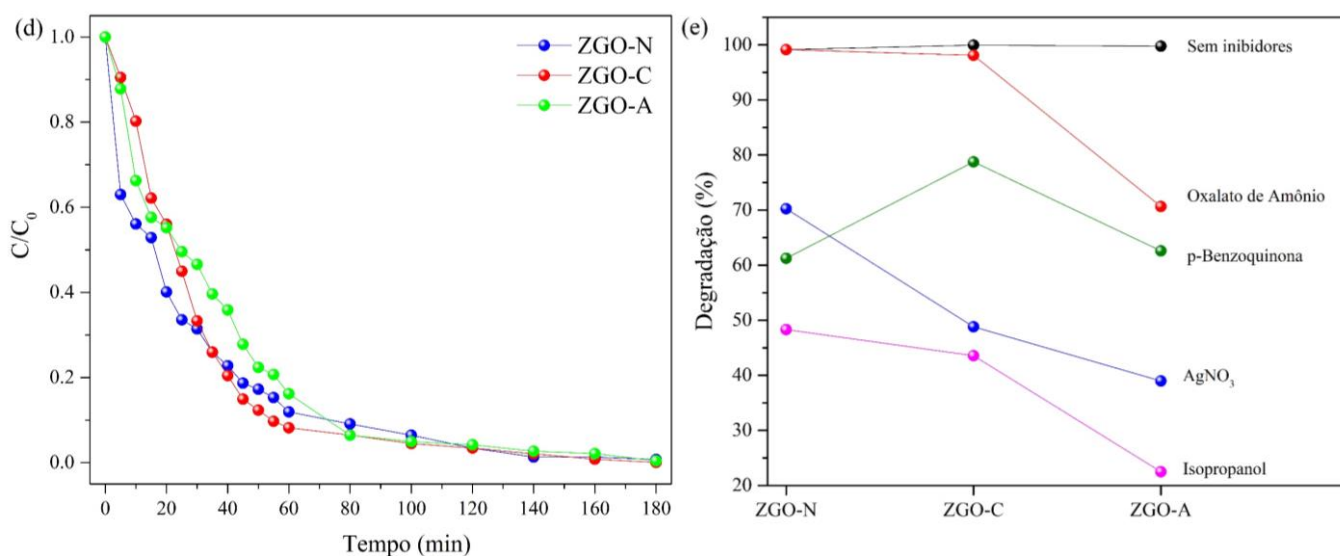


Figura 2.6. Espectros de absorção UV-Vis em vários tempos de irradiação e constante cinética para reação de descoloração AM, usando (a) ZGO-N, (b) ZGO-C e (c) ZGO-A, como fotocatalisador. (d) Eficiência de degradação fotocatalítica (C/C_0) e tempo de irradiação de diferentes fotocatalisadores, e (e), eficiência de degradação do catalisador ZGO na presença e ausência de diferentes sequestrantes.





Para elucidar os papéis específicos das ERO como intermediários no mecanismo fotocatalítico, a reação de degradação foi repetida na presença de eliminadores de ERO (**Figura 2.6(e)**). A avaliação dos resultados experimentais para AgNO₃, um captador de elétrons, levou a uma diminuição na porcentagem de AM degradado em 30%, 51% e 62% para ZGO-N, ZGO-C e ZGO-A, respectivamente. Este fato sugere que os elétrons fotogerados desempenham um papel significativo no processo de degradação do AM, ou seja, possivelmente através da formação de radicais superóxido. Em contraste, a adição de oxalato de amônio, um eliminador de buracos, não afetou notavelmente a degradação de AM na amostra ZGO-N, indicando um papel menos proeminente para a oxidação direta de buracos neste fotocatalisador. O isopropanol, agindo como um eliminador de hidroxila, exibiu um efeito inibitório marcante na descoloração do AM em todos os fotocatalisadores. As reduções observadas na eficiência de degradação, atingindo aproximadamente 48%, 43% e 22% para ZGO-N, ZGO-C e ZGO-A, respectivamente, dentro de 240 minutos, ressaltam o envolvimento crítico dos radicais $\bullet\text{OH}$ no processo fotocatalítico. Enquanto o uso de p-benzoquinona, um eliminador de oxigênio, revelou o menor efeito inibitório sobre o ZGO-C. No entanto, no caso de ZGO-N e ZGO-A, a presença deste eliminador prejudicou substancialmente a descoloração do AM em quase 40%. A presença de eliminadores de ERO impacta significativamente a atividade fotocatalítica, particularmente para a amostra ZGO-A. Esta observação sugere fortemente atividade fotocatalítica intrínseca superior para esta amostra em comparação com outras. Assim, neste caso, observamos que o radical $\bullet\text{OH}$ desempenha um papel mais dominante como oxidante neste catalisador específico, enquanto outras espécies de ERO podem atuar como agentes auxiliares durante o processo de degradação. Com base na notação de Kröger-Vink (KRÖGER; VIN, 1956), propomos um mecanismo fotocatalítico para elucidar as etapas elementares

envolvidas nos processos de adsorção / dessorção nas vacâncias de oxigênio nas superfícies dos nanobastões ZGO, o que resulta na formação das espécies ERO, como radicais hidroxila (OH^\bullet), superóxido (O_2') e hidroperoxila ($\text{O}_2\text{H}^\bullet$) (SUZUKI et al., 2021), conforme demonstrado pelas seguintes equações (**Figura 2.7**) (8-15):

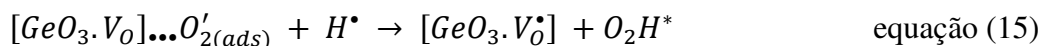
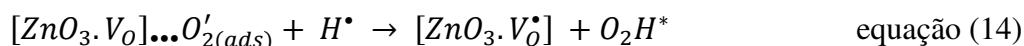
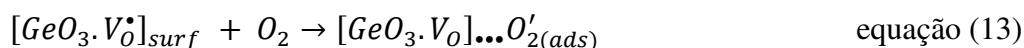
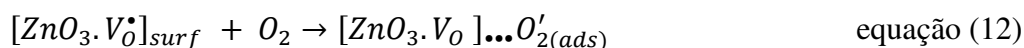
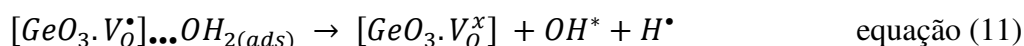
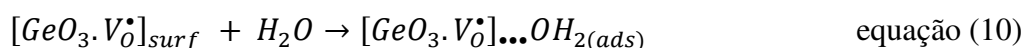
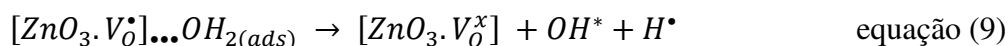
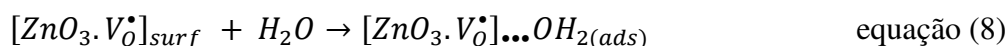
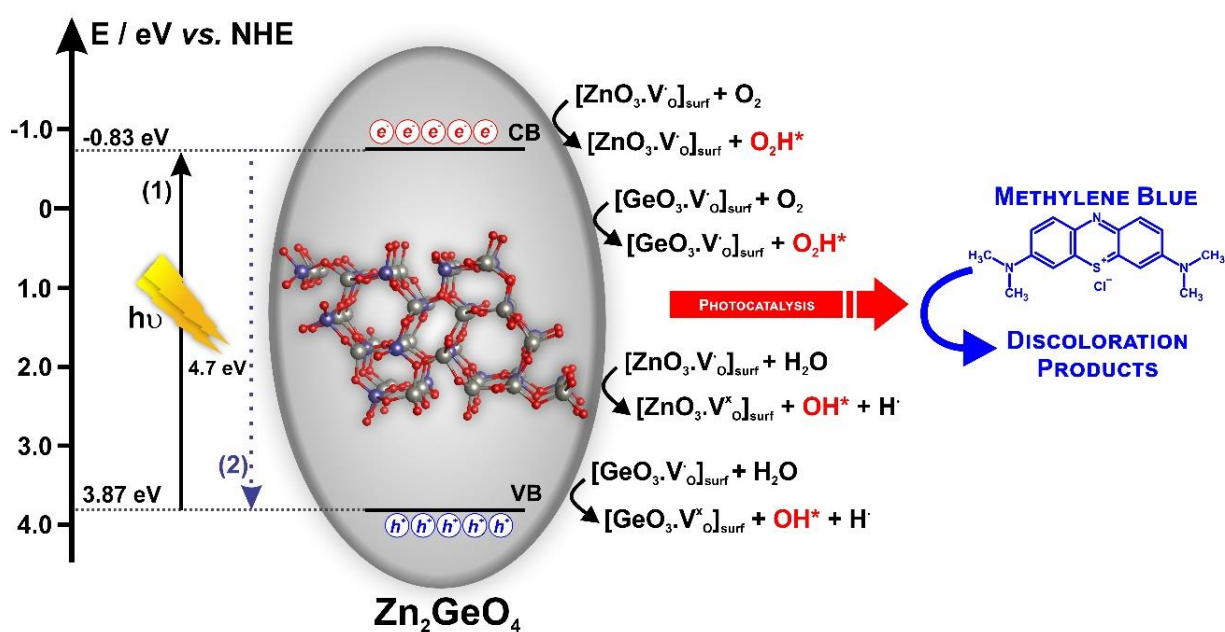


Figura 2.7. Ilustração esquemática do mecanismo fotocatalítico proposto, utilizando AM como poluente orgânico e nanobastões de Zn_2GeO_4 como fotocatalisador sob irradiação de luz UV.



Para avaliar a estabilidade fotocatalítica, os fotocatalisadores foram submetidos a cinco ciclos consecutivos de reutilização. Conforme mostrado na **Figura 2.8** e na **Tabela 2.4**, os resultados revelam que a estabilidade e a eficiência fotocatalítica dependem de condições experimentais específicas, incluindo o tipo de fotocatalisador utilizado (ZGO-N, ZGO-C ou ZGO-A). Notavelmente, o ZGO-A e o ZGO-N exibiram capacidade de reutilização superior, mantendo um desempenho de degradação consistente em vários ciclos. Além disso, o teste HSD de Tukey confirmou a ausência de diferenças estatisticamente significativas nas eficiências médias de degradação ao longo de cinco ciclos ($p > 0,05$, **Tabela 2.4**).

Figura 2.8. Ciclagem catalítica na degradação fotocatalítica do azul de metileno na presença de nanobastões de Zn_2GeO_4 sob radiação UV.

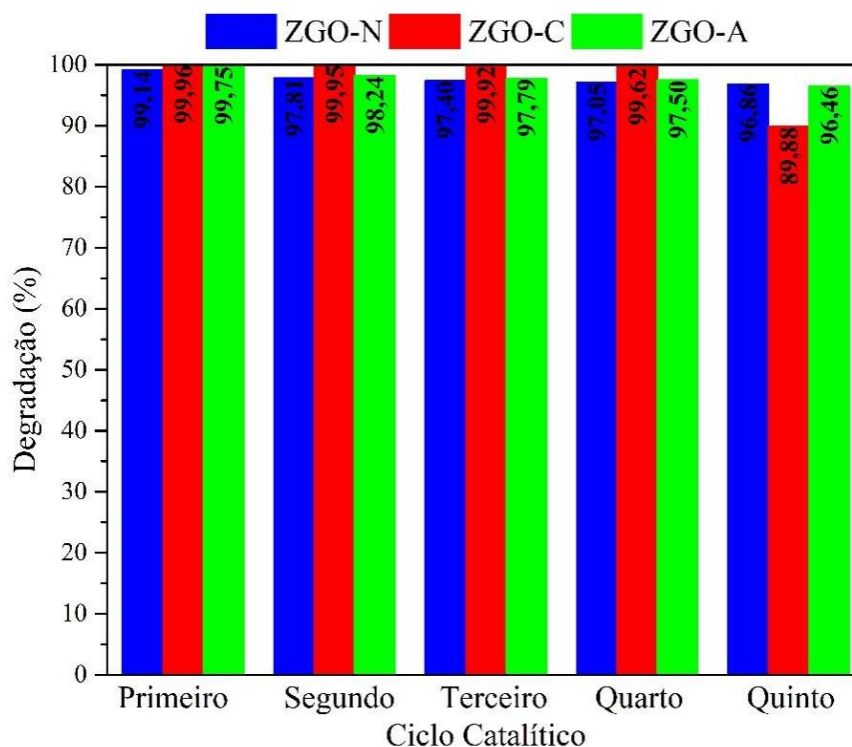


Tabela 2.4. Resultados da repetição dos cinco ciclos na avaliação fotocatalítica do corante azul de metileno com os diferentes fotocatalisadores ZGO.

Amostra	Degradação (%)
ZGO-N	$97,65 \pm 0,91^a$
ZGO-C	$97,87 \pm 4,47^a$
ZGO-A	$97,95 \pm 1,20^a$

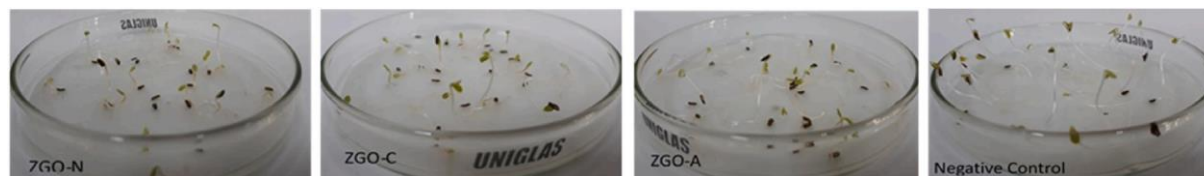
Médias que compartilham a mesma letra não apresentam diferenças estatisticamente significativas segundo o teste HSD de Tukey ($p > 0,05$).

Além disso, também relatamos a toxicidade de subprodutos gerados durante a reação fotocatalítica, que foi avaliada examinando seus efeitos fitotóxicos na germinação e crescimento de sementes de alface com base em um teste estático de toxicidade aguda (SOBRERO; RONCO, 2004). A **Tabela 2.5** mostra que o crescimento médio das plântulas foi estatisticamente diferente do controle negativo, demonstrando uma distinção significativa entre as amostras ($p < 0,05$).

A aplicação de fotocatalise heterogênea utilizando ZGO para tratamento de soluções de AM não resultou em efeitos inibitórios significativos na germinação de sementes, indicando ausência de efeitos letais (TAVARES et al., 2020). Contudo, o tratamento exibiu efeitos sub-letais, como evidenciado pela inibição do crescimento radicular. Isto sugere que, embora a germinação das sementes não tenha sido afetada, a inibição observada na extensão da raiz foi provavelmente devida à presença de concentrações mais baixas de substâncias tóxicas. Souza et al. (2022) relataram que soluções de AM na concentração de 5 mg L^{-1} causaram uma redução acentuada na germinação das sementes, com índice de germinação de $37,6 \pm 6,6\%$. Em contrapartida, os resultados do presente estudo indicam que, apesar da formação de compostos intermediários durante o processo de oxidação, estes intermediários são menos tóxicos que o corante AM. Assim, o tratamento fotocatalítico parece mitigar os efeitos tóxicos do AM, principalmente no que diz respeito à germinação das sementes, embora afete o crescimento das raízes.

É digno de nota que a superfície ZGO tem uma carga predominantemente negativa. Nesta perspectiva, geralmente podem interagir com macronutrientes e aminoácidos que são normalmente positivos e vitais para o crescimento das plantas, ou seja, impedindo assim a sua absorção pela planta. Isto pode levar a uma redução significativa do peso fresco dos brotos e das raízes em comparação com o controle. Portanto, nosso grupo desenvolverá estudos futuros para esclarecer essas hipóteses.

Tabela 2.5. Resultados da avaliação de toxicidade para testes de germinação de sementes e crescimento radicular realizados com vários resíduos tratados com fotocatalisadores ZGO, juntamente com o negativo



Amostras	Germinação (%)	Crescimento médio da raiz (cm)	Inibição relativa do crescimento radicular
ZGO-N	100	1,07 ± 0,25 ^a	56,50
ZGO-C	100	1,39 ± 0,42 ^b	43,49
ZGO-A	100	1,44 ± 0,53 ^b	41,46
Controle Negativo	100	2,46 ± 0,44 ^c	---

Médias que compartilham a mesma letra não apresentam diferenças estatisticamente significativas segundo o teste HSD de Tukey ($p > 0,05$).

A acidez superficial das amostras de ZGO preparadas foi avaliada. Como resultado, observou-se que a amostra ZGO-N exibiu a menor acidez ($1,009 \cdot 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$) em comparação com ZGO-C e ZGO-A, que possuem valores próximos ($1,0198 \cdot 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ e $1,0206 \cdot 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente). Assim, nesta perspectiva, também tentamos sintetizar isoxazol-5-(4H)-onas através de reações multicomponentes usando ZGO como catalisador ácido. Como resultado, ZGO-N, ZGO-C e ZGO-A alcançaram rendimentos de 82,11%, 91,71% e 91,98%, respectivamente, enquanto a ausência de catalisador resultou em 69,47%. Como é bem conhecido, este processo começa com a doação de elétrons do ZGO (sítios ácidos de Lewis), ativando o oxigênio carbonílico do acetoacetato de etila. Observou-se que o aumento da acidez promove uma melhor interação entre o catalisador e esses reagentes (SUZUKI et al., 2019a). A adição subsequente de 1,2 de acetoacetato de etila e cloridrato de hidroxilamina, catalisada por ZGO, leva à formação do intermediário oxima. Este catalisador aumenta a eletrofilicidade da carbonila, facilitando a reação de condensação de Knoevenagel entre o metileno ativado e o aldeído, produzindo o intermediário alceno. A desidratação do intermediário alceno seguida pela ciclização intermolecular gera outro intermediário, eliminando em última análise o etanol para formar os produtos finais desejados (HATVATE; GHODSE, 2020; FEROUANI; AMEUR; BACHIR, 2019; KASAR; THOPATE, 2019; PATIL; MUDALIAR; CHATURBHUIJ, 2017; GHODSE et al., 2018). Finalmente, a análise espectroscópica de FTIR e ^1H RMN confirmou a obtenção dos isoxazol-5-(4H)-onas (**ver material suplementar deste artigo**).

2.4. CONCLUSÕES

Em conclusão, este trabalho destaca a importância crítica da previsão de materiais desde o design. Este estudo relata um método de síntese hidrotérmica escalonável para a produção de nanobastões ZGO de alta pureza e bem definidos, abrindo caminho para sua exploração em aplicações ópticas e fotocatalíticas aprimoradas. PXRD, MEV, EDS, DLS, BET, NMR, FTIR, Raman, UV-vis, PL, medições de atividade (foto)catalítica, juntamente com cálculos de DFT, foram extensivamente empregados para elucidar o impacto do precursor de zinco na superfície dependentes das propriedades dos nanobastões ZGO.

Utilizamos a emissão de PL das amostras ZGO preparadas para elucidar o papel e a natureza das vagas de oxigênio nas superfícies dos nanobastões e seu impacto potencial na atividade fotocatalítica. Assim, observamos que todas as amostras de nanobastões ZGO exibiram excelente atividade fotocatalítica, alcançando mais de 99% de degradação do AM em 180 minutos de exposição à luz. Além disso, foi observado alto desempenho em termos de reutilização, mantendo uma eficiência de degradação consistente ao longo de ciclos consecutivos. Este desempenho notável destaca o potencial desses nanobastões para aplicações fotocatalíticas eficientes. Um possível mecanismo de fotocatalise foi elucidado neste estudo usando sequestradores de ERO, e foi brevemente discutido com base na notação de Kröger-Vink. Além disso, um teste estático de toxicidade aguda baseado na germinação e crescimento de sementes de alface revelou efeitos fitotóxicos mínimos associados aos resíduos da fotocatalise.

Este estudo também demonstra a aplicação bem-sucedida do ZGO como um novo catalisador para a síntese de isoxazol-5(4H)-onas. Além disso, este estudo representa o primeiro uso relatado de ZGO para reações multicomponentes na literatura. A atividade catalítica observada pode ser atribuída à natureza ácida do ZGO, com rendimentos aumentando correspondentemente com o aumento da acidez superficial (ZGO-N < ZGO-C < ZGO-A). Notavelmente, o ZGO-A alcançou um rendimento notável de 91,98%, superando significativamente a reação não catalisada (69,47%). Estas descobertas, portanto, revelam um potencial notável do ZGO como um catalisador novo e eficiente para a síntese orgânica, particularmente para reações que beneficiam das suas propriedades ácidas únicas.

Simulações de DFT também foram empregadas neste estudo usando um modelo de superfície de nanobastão ZGO realista (110)/(021). Essas simulações prevêem uma razão de massa efetiva baixa de aproximadamente 0,098 para pares elétron-buraco. Isto sugere uma taxa de recombinação potencialmente reduzida dentro dos nanobastões, o que poderia melhorar significativamente o seu desempenho fotocatalítico em comparação com o ZGO em massa para

esta morfologia específica.

Finalmente, este estudo oferece uma compreensão abrangente e química em nanoescala da emissão intrínseca de PL e atividades (foto)catalíticas para esses nanobastões, que foram atribuídas à presença de vacâncias de oxigênio nas superfícies ZGO. Este novo conhecimento oferece uma compreensão abrangente das relações estrutura-propriedade em nanobastões ZGO, fornecendo insights químicos cruciais para futuras estratégias de design de materiais. Nossas descobertas destacam o impacto diferenciado da escolha do precursor de zinco nas propriedades resultantes do nanobastão. Assim, estes resultados, juntamente com a facilidade de síntese do ZGO, sugerem o seu potencial para permitir avanços em vários campos tecnológicos emergentes. Pesquisas futuras em nosso grupo continuarão a explorar a síntese hidrotérmica do ZGO, com foco no papel dos solventes na adaptação de suas propriedades.

REFERÊNCIAS

- ALI, H.T.; MATEEN, A.; ASHRAF, F.; JAVED, M.R.; ALI, A.; MAHMOOD, K.; ZOHAIB, A.; AMIN, N.; IKRAM, S.; YUSUF, M. A new SERS substrate based on Zn₂GeO₄ nanostructures for the rapid identification of *E. Coli* and methylene blue, **Ceramics International**, n. 19, p. 27998–28003, 2021.
- ASHA, A.B., R. NARAIN, Nanomaterials properties. *In*: NARAIN, R. Polymer Science and Nanotechnology, 1st edition, Elsevier, 2020: p. 343–359.
- BAI, J., WANG, J.; ZHAO, R.; HAO, J.; CHI, C. In situ growth Zn₂GeO₄ nanorods network on 3D conductive foam as free standing electrode for sodium-ion batteries, **Materials Letters**, v. 328, p. 133124, 2022.
- BASHASH RIKANI, A.; SETAMDIDEH, D. One-pot and Three-Component Synthesis of isoxazol-5(4H)-one Derivatives in the presence of Citric Acid, **Oriental Journal of Chemistry**, v. 32, n.3, p. 1433–1437, 2016.
- BASIS SETS LIBRARY, ([s.d.]). Disponível em: https://www.crystal.unito.it/basis_sets.html. Acesso em: 13 mar. 2024.
- BOPPANA, V. B. R.; HOULD, N. D.; LOBO, R. F. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of novel zinc germanate nano-materials. **Journal of Solid State Chemistry**, n. 184, v. 5, p.1054-1062, 2011.
- BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, n. 2, p. 117–166, 2007.
- CHEN, X.; RAN, X.; LU, Y; FENG, C. Synthesis and electrochemical properties of zinc germanate nanowires as novel anode material for lithium-ion battery, **Ionics**, v. 27, n. 5, p. 4177–4184, 2021a.
- CHEN, Y.; JI, Z.; SHEN, X.; CHEN, H.; QI, Y.; YUAN, A.; QIU, J.; LI, B. Size-controllable synthesis of Zn₂GeO₄ hollow rods supported on reduced graphene oxide as high-capacity anode for lithium-ion batteries. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 589, p. 13–24, 2021b.
- CHEN, S., CAI, G.; GONG, X.; WANG, L.; CAI, C.; GONG, H. Non-autofluorescence Detection of H5N1 Virus Using Photochemical Aptamer Sensors Based on Persistent Luminescent Nanoparticles, **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 41, p. 46964–46971, 2022.
- CHEN, X.; SHA, X.; ZHANG, Y.; GAO, D.; WANG, L.; ZHANG, Y.; LIU, T.; ZHANG, X.; ZHANG, J.; CAO, Y.; WANG, Y.; LI, X.; XU, S.; YU, H.; CHEN, B. Multicolor-emitting Er³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺ doped Zn₂GeO₄ phosphors combining static and dynamic identifications for advanced anti-counterfeiting application. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 309, p.123830, 2024.
- CHENG, X.; YUAN, J.; ZHU, X.; YANG, K.; LIU, M.; QI, Z. Origin of negative thermal expansion in Zn₂GeO₄ revealed by high pressure study, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 51, n. 9, p. 095303, 2018.

- CHOI, S.H.; KIM, J.H.; CHOI, Y.J.; KANG, Y.C. One-pot Aerosol Synthesis of Carbon Nanotube-Zn₂GeO₄ Composite Microspheres for Enhanced Lithium-ion Storage Properties. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 766–774, 2016.
- CONTI, M.C.M.D. de; DEY, S.; POTTKER, W.E.; LA PORTA, F.A. An overview into advantages and applications of conventional and unconventional hydro(solvo)thermal approaches for novel advanced materials design. **Materials Today Sustainability**, v. 23, p.100458, 2023.
- CUI, S.; JIAO, Y.; LIU, J.; PU, Y.; WANG, J.-X.; WANG, D. High-gravity-driven process intensified approach toward Mn²⁺ doped Zn₂GeO₄ nanophosphors for deep-ultraviolet detecting. **Optik**, v. 235, p. 166644, 2021.
- DE JESUS, J. P. A.; SANTOS, A. C. L.; PINTO, FE. M.; TAFT, C. A.; LA PORTA, F. A. Review: theoretical and experimental investigation of the intrinsic properties of Zn₂GeO₄ nanocrystals. **Journal of Materials Science**, n. 56, v. 7, 2021.
- DEGEN, T.; SADKI, M.; BRON, E.; KÖNIG, U.; NÉNERT, G. The HighScore suite. **Powder Diffraction**, v. 29, n. S2, p. S13–S18, 2014.
- DOVESI, R.; ERBA, A.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C.M.; CIVALLERI, B.; MASCHIO, L.; RÉRAT, M.; CASASSA, S.; BAIMA, J.; SALUSTRO, S.; KIRTMAN, B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 8, n. 4, p. 1 - 36, 2018.
- DUDEROV, N.G.; DEMIANETS, L.N.; LOBACHEV, A.N. The crystallization of cadmium germanates in aqueous solutions of sodium hydroxide and sodium chloride under hydrothermal conditions. **Kristall und Technik**, v. 10, n. 1, p. 37–48, 1975.
- DUNNE, P.W., A.S. MUNN, C.L. STARKEY, T.A. HUDDLE, E.H. LESTER, Continuous-flow hydrothermal synthesis for the production of inorganic nanomaterials, **Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.** 373, 2015.
- FAN, N.; KONG, Q.; LANG, R.; GUAN, H.; CHEN, G.; DONG, C. 1D Zn₂GeO₄ rods supported on Ni foam for high performance non-enzymatic hydrogen peroxide sensor. **Surfaces and Interfaces**, v. 25, p. 101295, 2021.
- FENG, J.K.; LAI, M.O.; LU, L. Zn₂GeO₄ Nanorods synthesized by low-temperature hydrothermal growth for high-capacity anode of lithium battery. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 3, p. 287–289, 2011.
- FEROUANI, G.; AMEUR, N.; BACHIR, R. Preparation and characterization of supported bimetallic gold–iron nanoparticles, and its potential for heterogeneous catalysis. **Research on Chemical Intermediates**, v. 46, n. 2, p. 1373–1387, 2019.
- FU, Z.; ZHAO, X.; ZHANG, S.; FU, Z. Preparation of nano-Zn₂GeO₄/rGO composite photocatalyst and its treatment of synthetic dye wastewater, **Materials Chemistry and Physics**, v. 259, p. 124004, 2021.
- GAO, Y.; SHI, J.; WU, C.; CAO, L.; LIU, L.; WANG, J.; LUO, X.; ZHANG, X.; ZHANG, Y. Functional Green-Emitting Mn²⁺-doped Zinc Germanate Persistent Luminescent Nanoparticles for Dual-Mode Immunochromatographic Detection. **Analytical**

Chemistry, v. 96, n. 14, p. 5694–5701, 2024.

GHODSE, S.M.; TAKALE, B.S.; HATVATE, N.T.; TELVEKAR, V.N. Dual Utility of Heterogeneous Catalyst ZSM-5 for C–C Cleavage Leading to Nitriles, and for the Synthesis of Hydrazides. **Chemistry Select**, v. 3, n. 16, p. 4168–4172, 2018.

GONG, J.-H.; CHEN, L.-J.; ZHAO, X.-Y.; XIU, P. Persistent Production of Reactive Oxygen Species with Zn₂GeO₄:Cu Nanorod-Loaded Microneedles for Methicillin-Resistant *Staphylococcus Aureus* Infectious Wound Healing. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 14, n. 15, p. 17142 – 17152, 2022.

GRAEBIN, C.S.; RIBEIRO, F. V.; ROGÉRIO, K.R.; KÜMMERLE, A.E. Multicomponent Reactions for the Synthesis of Bioactive Compounds: A Review. **Current Organic Synthesis**, v. 16, n. 6, p. 855–899, 2019.

GUO, S.; KANG, S.; FENG, S.; LU, W. MXene-Enhanced Deep Ultraviolet Photovoltaic Performances of Crossed Zn₂GeO₄ Nanowires. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 8, p. 4764–4771, 2020.

GUO, C.; CHEN, S.; ASLAM, J.; LI, J.; LV, L.-P.; SUN, W.; CAO, W.; WANG, Y. Microwave-Assisted Metal-Organic Frameworks Derived Synthesis of Zn₂GeO₄ Nanowire Bundles for Lithium-Ion Batteries. **Nanomaterials**, v. 13, n. 8, p. 1432, 2023.

HAN, L.; YANG, H.; TANG, J.; WEI, Q.; WEI, M. Conductive-free Zn₂GeO₄ @multi-walled carbon nanotubes for high-performance lithium-ion storage. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 918, p. 165720, 2022.

HAO, J.; BAI, J.; WANG, J.; XU, L.; GUO, J.; CHI, C.; LI, H. Enhancing the electrochemical performance of a micron-sized Ge anode through in situ surface composite flower-like Zn₂GeO₄ for Li-ion batteries. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 6, n. 19, p. 4520 – 4527, 2022.

HATVATE, N.T.; GODHSE, S.M. One-pot three-component synthesis of isoxazole using ZSM-5 as a heterogeneous catalyst. **Synthetic Communications**, n. 50, v. 23, p. 3676 – 3683, 2020.

HEYD, J.; SCUSERIA, G.E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003.

HOU, Z.; ZOU, X.; PU, X.; WANG, L.; GENG, Y. Facile synthesis and improved photocatalytic H₂ production of ZnO/Zn₂GeO₄ and ZnO/Zn₂GeO₄-Cu composites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 296, p. 121965, 2021.

HU, J.; LIU, K.; MA, T.; WEI, Y.; CHEN, J.; LI, Z. Zn₂GeO₄ nanowires synthesized by dual laser-hydrothermal method for deep-ultraviolet photodetectors. **Optical & Laser Technology**, v. 140, p. 106946, 2021.

HUANG J.; DING, K.; HOU, Y.; WANG, X.; FU, X. Synthesis and Photocatalytic Activity of Zn₂GeO₄ Nanorods for the Degradation of Organic Pollutants in Water. **ChemSusChem**, v. 1, n. 12, p. 1011–1019, 2008a.

- HUANG, J.; WANG, X.; HOU, Y.; CHEN, X.; WU, L.; FU, X. Degradation of Benzene over a Zinc Germanate Photocatalyst under Ambient Conditions. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 19, p. 7387–7391, 2008b.
- JIANG, J.; OBERDÖRSTER, G.; ELDER, A.; GELEIN, R.; MERCER, P.; BISWAS, P. Does nanoparticle activity depend upon size and crystal phase? **Nanotoxicology**, v. 2, n. 1, p. 33–42, 2008.
- JIANG, Y.-Y.; ZHAO, X.; CHEN, L.-J.; YANG, C.; YIN, X.-B.; YAN, X.-P. Persistent luminescence nanorod based luminescence resonance energy transfer aptasensor for autofluorescence-free detection of mycotoxin. **Talanta**, v. 218, p. 121101, 2020.
- JIANG, Y.-Y.; ZHAO, X.; CHEN, L.-J.; YANG, C.; YIN, X.-B.; YAN, X.-P. A dual-colored persistent luminescence nanosensor for simultaneous and autofluorescence-free determination of aflatoxin B1 and zearalenone. **Talanta**, v. 232, p. 122395, 2021.
- JOHN, S.E.; GULATI, S.; SHANKARAIHAH, N. Recent advances in multi-component reactions and their mechanistic insights: a triennium review. **Organic Chemistry Frontiers**, v. 15, n. 8, p. 4237–4287, 2021.
- JUMIDALI, M. M.; SULIEMAN, K. M.; HASHIM, M.R. Structural, optical and electrical properties of ZnO/Zn₂GeO₄ porous-like thin film and wires. **Applied Surface Science**, n. 257, v. 11, p. 4890 – 4895, 2011.
- KABIR, E.; UZZAMAN, M. A review on biological and medicinal impact of heterocyclic compounds. **Results in Chemistry**, v. 4, p. 100606, 2022.
- KANG, Q.; REN, T.; ZHAO, W.; WANG, H.; ZHANG, A.; XU, Y. Preparation of Zn₂GeO₄ nanosheets with MIL-125(Ti) hybrid photocatalyst for improved photodegradation of organic pollutants. **Materials Research Bulletin**, v. 133, p. 111013, 2021.
- KANZAKI, M. Crystal structures of Zn₂GeO₄ cubic/tetragonal spinel and Zn₂SiO₄ modified spinel phases. **Journal of Mineralogical and Petrological Sciences**, v. 113, p. 41 – 46, 2017.
- KASAR, S.B.; THOPATE, S.R. Ultrasonically Assisted Efficient and Green Protocol for the Synthesis of 4H-isoxazol-5-ones using Itaconic Acid as a Homogeneous and Reusable Organocatalyst. **Current Organocatalysis**, v. 6, n. 3, p. 231–237, 2019.
- KIYANI H.; GHORBANI, F. Boric acid-catalyzed multi-component reaction for efficient synthesis of 4H-isoxazol-5-ones in aqueous medium. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, p. 2653–2664, 2015.
- KIYANI, H.; GHORBANI, F. Expeditious green synthesis of 3,4-disubstituted isoxazole-5(4H)-ones catalyzed by nano-MgO. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 9, p. 6831–6844, 2016.
- KRÖGER, F.A., H.J. VINK, Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. **Solid State Physics**, v. 3, p. 307 – 435, 1956.
- LA PORTA, F.A.; FERRER, M.M.; DE SANTANA, Y.V.B.; RAUBACH, C.W.; LONGO, V.M.; SAMBRANO, J.R.; LONGO, E.; ANDRÉS, J.; LI, M.S.; VARELA, J.A.

- Synthesis of wurtzite ZnS nanoparticles using the microwave assisted solvothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 556, p. 153–159, 2013.
- LA PORTA, F.A.; ANDRÉS, J.; LI, M.S.; SAMBRANO, J.R.; VARELA, J.A.; LONGO, E. Zinc blende versus wurtzite ZnS nanoparticles: control of the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 37, p. 20127–20137, 2014.
- LAN, N.M.C.H.P.; THANG, C.X.; KIEN, N.D.T.; TUNG, N.V. Hydrothermal Synthesis of Zn₂GeO₄ and Mn²⁺ doped Zn₂GeO₄ (ZGO) nanoparticles with Controlled Luminescent Properties. **Materials Transactions**, v. 63, n. 2, p. 197 – 202, 2022.
- LARANJEIRA, J.A.S.; AZEVEDO, S.A.; MARTINS, N.F.; LA PORTA, F.A.; LONGO, E.; SAMBRANO, J.R. Insights into the role of surface properties on the optical, electronic and nanoparticles morphology of scheelite BaMoO₄. **Surfaces and Interfaces**, v. 46, p. 103894, 2024.
- LI, Y.; ZHAO, A.; CHEN, C.; ZHANG, C.; ZHANG, J.; JIA, G. Controllable synthesis and morphology-dependent photoluminescence properties of well-defined one-dimensional Zn₂GeO₄:Mn²⁺ nanostructures. **Dyes and Pigments**, v. 150, p. 267–274, 2018.
- LI, J.; DIAO, X.; XIAO, Y.; QIN, L.; LIN, H.; LI, Q.; LIAO, B. Effect of surfactant SDS on the morphology and photocatalytic performance of Zn₂GeO₄ nanorods. **Materials Research Express**, n. 7, v. 8, p. 085005, 2020.
- LI, Z.; WANG, J.; SHEN, R.; CHEN, N.; QIN, X.; WANG, W.; YUAN, Q. Topological Radiated Dendrites Featuring Persistent Bactericidal Activity for Daily Personal Protection. **Nano Micro Small**, n. 17, v. 24, p. 2100561, 2021.
- LIANG, J.; XU, J.; LONG, J.; ZHANG, Z.; WANG, X. Self-assembled micro/nano-structured Zn₂GeO₄ hollow spheres: direct synthesis and enhanced photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry A**, n. 1, v. 36, p. 10622 – 10625, 2013.
- LIAO, C.-H.; HUANG, C.-W.; CHEN, J.-Y.; CHIU, C.-H.; TSAI, T.; LU, K.-C. ; LU, M.-Y.; WU, W.-W. Optoelectronic Properties of Single-Crystalline Zn₂GeO₄ Nanowires. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n.15, p. 8194–8199, 2014.
- LIAQAT, M.; MUNIR, R.M.; MARYAM, I.; IQBAL, T.; AFSHEEN, S.; NABI, A.G.; KHAN, R.R.M.; EL-MARGHANY, A.; WARAD, I.; BASIT, A. Synthesis and Characterization of WO₃/BiVO₄/Graphene Ternary Nanocomposites for the Photodegradation of Methylene Blue and Tetracycline. **Materials Chemistry and Physics**, v. 320, p. 129465, 2024.
- LIPPENS, B.; BOER, J. Studies on pore systems in catalysts V. The t method. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 3, p. 319–323, 1965.
- LIU, Z.; JING, X.; WANG, L. Luminescence of Native Defects in Zn₂GeO₄. **Journal of Electrochemical Society**, n. 154, v. 6, p. H500 – H506, 2007.
- LIU, Q.; ZHOU, Y.; KOU, J.; CHEN, X.; TIAN, Z.; GAO, J.; YAN, S.; ZOU, Z.. High-Yield Synthesis of Ultralong and Ultrathin Zn₂GeO₄ Nanoribbons toward Improved Photocatalytic Reduction of CO₂ into Renewable Hydrocarbon Fuel. **Journal of**

American Chemistry Society, n. 132, v. 41, p. 14385 – 14387, 2010.

- LIU, Q.; ZHOU, Y.; TIAN, Z.; CHEN, X.; GAO, J.; ZOU, Z. Zn₂GeO₄ crystal splitting toward sheaf-like, hyperbranched nanostructures and photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄ under visible light after nitridation. **Journal of Materials Chemistry**, n. 22, v. 5, p. 2033 – 2038, 2012.
- LIU, J.; ZHANG, G.; YU, J. C.; GUO, Y. In situ synthesis of Zn₂GeO₄ hollow spheres and their enhanced photocatalytic activity for the degradation of antibiotic metronidazole. **Dalton Transactions**, n. 42, v. 14, p. 5092 – 5099, 2013.
- LIU, J.; ZHANG, G. Template-free synthesis and high photocatalytic activity of hierarchical Zn₂GeO₄ microspheres. **CrystEngComm**, n. 15, v. 2, p. 382 – 389, 2013.
- LIU, J.; GUO, C.; LU, Y.; LIU, H.; JIA, M.; ZHANG, J.; JIN, R.; QIAO, Y.; MA, R.; WU, Z. Experimental and theoretical study on the photocatalytic degradation of brilliant green dye by N-doped Zn₂GeO₄. **Chemical Engineering Science**, v. 281, p. 119154, 2023.
- LIU, P.; SHUI, X.; SHI, M.; KANG, M.; LIU, Y.; YANG, X.; ZHANG, G. The comparative study of two new Schiff bases derived from 5-(thiophene-2-yl)isoxazole as “Off-On-Off” fluorescence sensors for the sequential detection of Ga³⁺ and Fe³⁺ ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy** v. 315, p. 124247, 2024a.
- LIU, S.; WANG, M.; DENG, H.; DENG, X.; XIONG, Y.; WEN, Q.; LI, W.; REN, J.; FU, X.; CHEN, Y. A colorimetric and phosphorescent dual-mode nanosensing platform for the sensitive detection of tobramycin in dairy products. **Food Bioscience**, v. 57, p. 103589, 2024b.
- LONGO, E.; LA PORTA, F. A. **Recent Advances in Complex Functional Materials**. Organizado por Elson Longo e Felipe de Almeida La Porta. 1^o ed. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2017.
- LU, J.; LI, D.; LI, L.; CHAI, Y.; LI, M.; YANG, S.; LIANG, J. Cobalt-doped Zn₂GeO₄ nanorods assembled into hollow spheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 14, p. 5926–5934, 2018.
- LU, Y. Preparation of self-assembled N- Zn₂GeO₄ nanocomposite and their photocatalytic properties. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 15, p. 10243 – 10252, 2020.
- LUO, S.; TREFFLICH, L.; SELLE, S.; HILDEBRANDT, R.; KRÜGER, E.; LANGE, S.; YU, J.; STURM, C.; LORENZ, M.; VON WENCKSTERN, H.; HÖCHE, C.; GRUNDMANN, M. Ultrawide bandgap willemite-type Zn₂GeO₄epitaxial thin films. **Applied Physics Letters**, n. 122, v. 3, 2023.
- MANNA, R.; RAHUT, S.; SAMANTA, A.N. Synergistic effect of Zn₂GeO₄ nanorod decorated metal organic framework ZIF-67 and its metal ligand charge transfer effect towards the photocatalytic CO₂ reduction and C–C coupling. **Materials Today Energy**, v. 35, p. 101326, 2023.

- MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v.44, n. 6, p. 1272–1276. 2011.
- NONGRUM, R.; NONGKHLAW, R.; MAJAW, S.P.; KUMARI, J.; SRIRAM, D.; NONGKHLAW, R. A nano-organo catalyst mediated approach towards the green synthesis of 3-methyl-4-(phenyl)methylene-isoxazole-5(4H)-one derivatives and biological evaluation of the derivatives as a potent anti-fungal and anti-tubercular agent. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 32, p. 100967, 2023.
- PANDHURNEKAR, C.P.; PANDHURNEKAR, H.C.; MUNGOLE, A.J.; BUTOLIYA, S.S.; YADAO, B.G. A review of recent synthetic strategies and biological activities of isoxazole. **Journal of Heterocyclic Chemistry**, v. 60, n. 4, p. 537–565, 2023.
- PATIL, M.S.; MUDALIAR, C.; CHATURBHUIJ, G.U. Sulfated polyborate catalyzed expeditious and efficient three-component synthesis of 3-methyl-4-(hetero)arylmethylene isoxazole-5(4H)-ones. **Tetrahedron Letters**, v. 58, n. 33, p. 3256–3261, 2017.
- PEI, L.; WANG, J.; TAN, W.; YU, H.; FAN, C.; CHEN, J.; ZHANG, Q.-F. A Convenient Synthesis Route to the Zinc Metagermanate Nanorods. **Current Nanoscience**, v. 5, n. 4, p. 470–473, 2009.
- PEI, L.-Z.; YANG, Y.; YANG, L.J.; FAN, C.G.; YUAN, C.Z.; ZHANG, Q.F. Large-scale synthesis and the roles of growth conditions on the formation of Zn₂GeO₄ nanorods. **Solid State Communications**, n. 151, v. 14, p. 1036 - 1041, 2011.
- POST, J.E., D.L. BISH, 9. Rietveld Refinement of Crystal Structures Using Powder X-Ray Diffraction Data. *In*: BISH, D.; POST, J. **Modern Powder Diffraction**. Berlin, Boston: De Gruyter, 1989. p. 277–308.
- RAMAKANTH HEBBAR, K. **Basic of Diffraction and Its Application**, I.K. International Publishing House Pvt. Ltd, New Dehli, 2007.
- RINGWOOD, A. E.; A. MAJOR. High Pressure Transformations in Zinc Germanates and Silicates. **Nature**, n. 215, p. 1367 – 1368, 1967.
- RIZVI, H.I.; MUNIR, R.M.; IQBAL, T. ; YOUNAS, A.; AFSHEEN, S.; QURESHI, M.T.; AAMIR, L. ; AL ELAIMI, M.; SULTANA, K.; RIAZ, K.N.; YOUSAF, M. Novel existence of Mn and Cu in WO₃ nanostructures for promising photocatalytic activity against MB dye and Levofloxacin antibiotic. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 993, n. 1, p. 174549, 2024.
- SAKTHIVEL, K.; GANA, R.J.; SHOJI, T.; TAKENAGA, N.; DOHI, T.; SINGH, F. V. Recent progress in metal assisted multicomponent reactions in organic synthesis. **Frontiers Chemical**, v. 11, p. 1 – 16, 2023.
- SHANSHAK, M.; BUDAGUMPI, S.; MAŁECKI, J.G.; KERI, R.S. Green synthesis of 3,4-disubstituted isoxazol-5(4 H)-ones using ZnO@Fe₃O₄ core-shell nanocatalyst in water. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 34, n.4, p. e5544, 2020.
- SILVA JUNIOR, E.; LA PORTA, F.A.; LIU, M.S.; ANDRÉS, J.; VARELA, J.A.; LONGO,

- E. A relationship between structural and electronic order–disorder effects and optical properties in crystalline TiO₂ nanomaterials. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 7, p. 3159–3175, 2015.
- SOBRERO, M.C., A. RONCO, Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L., In: Castillo, G., Ed., **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua - IMTA, Cidade do México, p. 55–67, 2004.
- SOUSA, T.S.; FERREIRA, E, E. DE P.; VIEIRA, P.A.; REIS, M.H.M. Decoration of alumina hollow fibers with zinc oxide: improvement of the photocatalytic system for methylene blue degradation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 44, p. 66741–66756, 2022.
- SUZUKI, V. Y.; AMORIN, L. H. C.; LIMA, N. M.; MACHADO, E. G.; CARVALHO, P. E.; CASTRO, S. B. R.; SOUZA ALVES, C. C.; CARLI, A. P.; LI, M. S; LONGO, E.; LA PORTA, F. A. Characterization of the structural, optical, photocatalytic and in vitro and in vivo anti-inflammatory properties of Mn²⁺ doped Zn₂GeO₄ nanorods. **Journal of Materials Chemical C**, n. 7, v. 27, p. 8216 – 8225, 2019a.
- SUZUKI, V.Y.; PAULA, N.H. DE; GONÇALVES, R.; LI, M.S.; PEREIRA, E.C.; LONGO, E.; LA PORTA, F.A. Exploring effects of microwave-assisted thermal annealing on optical properties of Zn₂GeO₄ nanostructured films. **Materials Science and Engineering: B**, n. 246, p. 7 -12, 2019b.
- SUZUKI, V.Y.; AMORIN, L.H.C.; DE PAULA, N.H.; ALBUQUERQUE, A.R.; LI, M.S.; SAMBRANO, J.R.; LONGO, E.; LA PORTA, F.A. New insights into the nature of the bandgap of CuGeO₃ nanofibers: Synthesis, electronic structure, and optical and photocatalytic properties. **Materials Today Communications**, v. 26, p. 101701, 2021.
- SUZUKI, V. Y.; AMORIN, L. H. C, FABRIS, F. S. L.; DEY, S.; SAMBRANO, J.R.; COHEN, H.; ORON, D.; LA PORTA, F.A. Enhanced Photocatalytic and Photoluminescence Properties Resulting from Type-I Band Alignment in the Zn₂GeO₄/g-C₃N₄ Nanocomposites. **Catalysts**, n. 12, v. 692, p. 1-13, 2022.
- SWANSON, H.E.; COOK, M.I.; EVANS, E.H.; DEGROOT, J.H. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. **National Bureau of Standards (U.S.)**, Circular n. 539, n. 10, p. 56 - 57, 1960.
- TAKESHITA, S.; HONDA, J.; ISOBE, T.; SAWAYAMA, T.; NIIKURA, S. Size-Tunable Solvothermal Synthesis of Zn₂GeO₄:Mn²⁺ Nanophosphor in Water/Diethylene Glycol System. **Crystal Growth & Design**, n. 10, v. 10, p. 4494 – 41500, 2010.
- TAKESHITA, S.; HONDA, J.; ISOBE, T.; SAWAYAMA, T.; NIIKURA, S. Solvothermal synthesis of Zn₂GeO₄:Mn²⁺ nanophosphor in water/diethylene glycol system. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 189, p. 112–116, 2012.
- TARET, P. Etude infra-rouge des orthosilicates et des orthogermanates Une nouvelle methode d'interprétation des spectres. **Spectrochimica Acta**, v. 18, n. 4, p. 467–483, 1962.
- TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of

- Amorphous Germanium. **Physica Status Solidi B**, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.
- TAVARES, M.G.R.; SANTOS, D.H.S.; TAVARES, M.G.; DUARTE, J.L.S.; MEILI, L.; PIMENTEL, W.R.O.; TONHOLO, J.; ZANTA, C.L.P.S. Removal of Reactive Dyes from Aqueous Solution by Fenton Reaction: Kinetic Study and Phytotoxicity Tests. **Water Air and Soil Pollution**, v. 231, n. 2, p. 82 (1-15), 2020.
- TSAI, M.-Y.; HUANG, S.-H.; PERNG, T.-P. Low temperature synthesis of Zn_2GeO_4 nanorods and their photoluminescence. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 322–327, 2013.
- WANG, J.; YAN, C.; MAGDASSI, S.; LEE, P.S. Zn_2GeO_4 Nanowires as Efficient Electron Injection Material for Electroluminescent Devices. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 15, p. 6793–6796, 2013.
- WANG, J.; XU, P.; YUAN, H.; GAO, Q.; SUN, Q.; LIANG, E. Negative thermal expansion driven by acoustic phonon modes in rhombohedral Zn_2GeO_4 . **Results in Physics**, v. 19, p. 103531, 2020a.
- WANG, Y.; ZHENG, M.; ZHAO, H.; QIN, H.; FAN, W.; ZHAO, X. Zn_2GeO_{4-x}/ZnS heterojunctions fabricated via in situ etching sulfurization for Pt-free photocatalytic hydrogen evolution: interface roughness and defect engineering. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 18, p. 10265–10277, 2020b.
- WANG, Y.; YU, L.; ZHANG, H.; ZHU, R.; MENG, Z. Competitive ELISA based on pH-responsive persistent luminescence nanoparticles for autofluorescence-free biosensor determination of ochratoxin A in cereals. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 415, n. 10, p.1877–1887, 2023a.
- WANG, Z.; DONG, X.; ZHAO, B.; WANG, Y.; XIA, Y. In Situ One-Step Synthesis of a $Ge/Zn_2GeO_4/N$ -Doped Carbon Composite as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 11, n. 36, p. 13333–13341, 2023b.
- WU, S.; WANG, Z.; OUYANG, X.; LIN, Z. Core–shell Zn_2GeO_4 nanorods and their size-dependent photoluminescence properties. **Nanoscale**, v. 5, n. 24, 12335–12341, 2013.
- XIE, Z.-Y.; LU, H.-L.; ZHANG, Y.; SUN, Q.-Q.; ZHOU, P.; DING, S.-J.; ZHANG, D. W. The electronic structures and optical properties of Zn_2GeO_4 with native defects. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 619, p. 368 – 371, 2015.
- YAN, C.; LEE, P.S. Crystallographic Alignment of ZnO Nanorod Arrays on Zn_2GeO_4 Nanocrystals: Promising Lattice-Matched Substrates. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 1, p. 265–268, 2010.
- YIN, Z.; ZHU, L.; LV, Z.; LI, M.; TANG, D. Persistent luminescence nanorods-based autofluorescence-free biosensor for prostate-specific antigen detection. **Talanta**, v. 233, p. 122563, 2021.
- YOON, J.; LIU, X.; LEE, E.-C. Defect Passivation via Isoxazole Doping in Perovskite Solar Cells. **ACS Omega**, v. 7, n. 38, p. 34278–34285, 2022.

- ZHANG, H.; YANG, D.; JI, Y.; MA, X.; XU, J.; QUE, D. Low Temperature Synthesis of Flowerlike ZnO Nanostructures by Cetyltrimethylammonium Bromide-Assisted Hydrothermal Process. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 13, p. 3955–3958, 2004.
- ZHANG, L.; CAO, X.-F.; MA, Y.-L.; CHEN, X.-T.; XUE, Z.-L. Microwave-assisted preparation and photocatalytic properties of Zn₂GeO₄ nanorod bundles. **CrystEngComm**, n. 12, v. 10, p. 3201- 3206, 2010.
- ZHANG, Z.; GE, X.; ZHANG, X.; DUAN, L.; LI, X.; YANG, Y.; LÜ, W. A sea cucumber-like BiOBr nanosheet/Zn₂GeO₄ nanorod heterostructure for enhanced visible light driven photocatalytic activity. **Materials Research Express**, v 5, p. 015009, 2018.
- ZHANG, H.; CHEN, Y.; ZHU, X.; ZHOU, H.; YAO, Y.; LI, X. Mn²⁺-doped Zn₂GeO₄ for photocatalysis hydrogen generation. **International Journal of Energy Research**, p.1 – 7, 2019.
- ZHANG, L.; YANG, M.; JI, Y.; XIAO, K.; SHI, J.; WANG, L. UCPS/Zn₂GeO₄:Mn²⁺/g-C₃N₄ heterojunction engineered injectable thermosensitive hydrogel for oxygen independent breast cancer neoadjuvant photodynamic therapy. **Biomaterials Science**, v. 9, n. 6, p. 2124–2136, 2021.
- ZHAO, Y.; YANG, S.; ZHU, J.; JI, G.; PENG, F. The study of oxygen ion motion in Zn₂GeO₄ by Raman spectroscopy. **Solid State Ionics**, n. 274, p. 12 – 16, 2015.
- ZHU, J.; MO, J.; LIN, H.; CHEN, Y.; SUN, H. The recent progress of isoxazole in medicinal chemistry. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 26, n. 12, p. 3065–3075, 2018.

Influência do Etilenoglicol em Nanocristais de Zn_2GeO_4 : Propriedades de Superfície, Eficiência Fotocatalítica e Cálculos de DFT. Um Estudo Experimental e Teórico

ABSTRACT

In this work, Zn_2GeO_4 (ZGO) nanorods were synthesized via hydrothermal reaction using germanium (IV) oxide and zinc nitrate in solvent mixtures of water and ethylene glycol (EG) at 140°C for 120 minutes. X-ray diffraction confirmed pure-phase ZGO with a phenacite rhombohedral structure for the samples ZGO-0, ZGO-25, ZGO-50, and ZGO-75, whereas 100% EG (sample ZGO-100) resulted in mixed-phase composition. Crystallite sizes decreased with increasing EG, reducing crystallinity. Dynamic light scattering revealed size dependence on EG concentration, with smaller particles at higher EG. Zeta potential became more negative with EG content, enhancing dispersibility. Pore analysis via BET/BHJ methods indicated non-rigid aggregates with cracked pores; as the EG concentration increases, the particle size decreases and consequently we have a greater surface area. DFT calculations were used to determine the geometries and electronic properties of ZGO nanoparticles and their (001), (-210) and (2-21) surfaces. FTIR and Raman spectroscopy confirmed ethylene glycol presence (1326 cm^{-1} , CH_2 bands), influencing photoluminescence lifetimes indicative of deep-level emissions. ZGO-0 exhibited outstanding photocatalytic activity: >99% MB and >64% RhB discoloration after 120 minutes. Normalized by specific surface area (k/S_{BET}), indicated that ZGO-0 exhibited the highest activity and ZGO-75 the lowest for both dyes. Reactive oxygen species scavenging indicated EG concentration-dependent inhibition of hydroxyl species in MB discoloration, contrasting for RB. This study highlights EG's role in ZGO synthesis, affecting structural, optical, and photocatalytic properties. Understanding these influences aids in designing efficient nanomaterials for environmental and catalytic applications.

Keywords: Zn_2GeO_4 ; hydrothermal synthesis; wide-*bandgap* semiconductor; ethylene glycol photo-oxidation; optical and photocatalyst applications; DFT calculations.

3.1 INTRODUÇÃO

O Germanato de Zinco, Zn_2GeO_4 (indicado neste trabalho como ZGO), tem atraído atenção significativa devido às suas propriedades ópticas únicas, tornando-o altamente adequado para aplicações em fotocatalise e desinfecção. Este composto apresenta características promissoras que podem ser empregadas em diversos avanços tecnológicos. ZGO é um semicondutor direto do tipo n com um amplo *bandgap* de aproximadamente 4,6 eV (LIU; JING; WANG, 2007; DE JESUS et al., 2021; LIU et al., 2012; JUMIDALI; HASHIM; AL-HEUSEEN, 2013; YAN; SINGH; LEE, 2010; JUMIDALI; SULIEMAN; HASHIM, 2011; ZHANG et al., 2010), composto por uma combinação ternária de aglomerados tetraédricos $[ZnO_4]$ e $[GeO_4]$ dentro de sua estrutura de rede. Suas aplicações estendem-se a diversas áreas, incluindo fotocatalíticas, baterias de íons de lítio (LIB), aplicações biomédicas, óptica, sensores e eletrônica (WU et al., 2013; PEI et al., 2011; CHOI et al., 2016; LIU et al., 2010; LU et al., 2018; WANG et al., 2013; LIANG; et al., 2013a; FENG; LAI; LU, 2011; TSAI; HUANG; PERNG, 2013; LIANG; et al., 2013b).

Atuando como um potente catalisador sob irradiação luminosa, o ZGO emite luminescência devido a defeitos pontuais que funcionam como armadilhas de carga ou centros de recombinação – a emissão resulta do movimento de elétrons ou buracos sob radiação. Quando estimulado opticamente, o material libera elétrons, que se recombinam com buracos em locais de luminescência, resultando em emissão de luz. Os elétrons podem mover-se para a banda de condução, ser recapturados ou migrar para centros de recombinação, gerando assim luminescência (CHITHAMBO, 2018).

A fotocatalise é uma solução tecnológica promissora para tratar quimicamente poluentes e convertê-los em produtos mineralizados. Esta tecnologia tem aplicações em áreas ambientais como purificação do ar (HE; JEON; CHOI, 2021; SHARMA et al., 2022; GENG et al., 2022), desinfecção de água (KEANE et al., 2014; AL-NUAIM; ALWASIT; SHNAIN, 2023), remediação de resíduos perigosos (ADEOLA et al., 2022; ALAHMADI, 2022) e tratamento de águas residuais (AHMAD; GHATAK; AHUJA, 2020). A fotocatalise envolve o tratamento químico de diversos compostos orgânicos e inorgânicos, bem como de microrganismos (DENG et al., 2020; SARAVANAN et al., 2021). Ele provou ser altamente eficiente na degradação de muitos compostos orgânicos voláteis e mostra potencial para remediar solo e água contaminados e desodorizar ambientes. A fotocatalise surge como uma solução eficaz para conversão e armazenamento de energia solar, contribuindo para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) das Nações Unidas. O ODS 6, que visa

“garantir a disponibilidade e a gestão sustentável da água e do saneamento para todos”, sublinha a crescente interdependência entre as atividades humanas e os impactos ambientais.

As reações de oxidação fotocatalítica são fundamentalmente limitadas pela absorção de fótons. Os fotocatalisadores absorvem fótons para gerar pares elétron-buraco, que subsequentemente interagem com dióxigênio, água e grupos hidroxila de superfície para produzir espécies reativas de oxigênio (ERO). Após a irradiação, a excitação eletrônica dentro dos fotocatalisadores gera vários ERO, como ânion superóxido ($\bullet O_2^-$), radical hidroxila ($\bullet OH$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e oxigênio singlete (1O_2).

No entanto, a maioria dos pares elétron-buraco recombina-se rapidamente, resultando em menos de 1% deles participando efetivamente do processo de oxidação fotocatalítica (HE; JEON; CHOI, 2021). A irradiação ultravioleta (UV) melhora os processos fotocatalíticos e é aplicada em diversos campos. No tratamento do ar, a irradiação UV facilita a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos voláteis, como NO_x , SO_x , CO, H_2S e ozônio, mesmo em concentrações relativamente baixas (BOYJOO et al., 2017). Também é usado para desintoxicar micotoxinas, incluindo aflatoxinas (ZOU et al., 2024). Na indústria da construção, os revestimentos de SnO_2 dopados com Ag_2O são incorporados à pasta de cimento para mitigar a degradação ambiental causada pelas atividades humanas, sendo esses revestimentos regenerados mediante exposição aos raios UV (VENDRAMINI et al., 2023). Avanços recentes também incluem fotocatalisadores ativados por UV em revestimentos antimicrobianos para máscaras respiratórias, sublinhando o seu potencial para melhorar a saúde pública (BENATTO et al., 2023).

Estudos destacaram o impacto significativo da morfologia e das características estruturais dos semicondutores no seu desempenho fotocatalítico (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; DJURIŠIĆ; HE; NG, 2020; XU et al., 2019; QU; DUAN, 2013). Através de estratégias de pesquisa e engenharia de estruturas, é possível otimizar e controlar as propriedades estruturais dos semicondutores. Precursores e solventes desempenham papéis essenciais na determinação de diferentes morfologias (LI; YU; JARONIEC, 2016; DJURIŠIĆ; HE; NG, 2020; BUTUN et al., 2017; WASEDA; MURAMATSU, 2004; CAMARGO et al., 2020; PELISSARI et al., 2023), que, por sua vez, afetam a área de superfície, a orientação planar e os sítios ativos. Esses locais são cruciais para a atividade fotocatalítica, pois influenciam a taxa de reações redox, que são afetadas pelas propriedades estruturais (área superficial) e ópticas (*bandgap*) do material (ZHU; WANG, 2017). A pesquisa computacional permite a análise eficiente de superfícies de materiais em nível atômico, reduzindo custos e tempo e acelerando os avanços tecnológicos. O teorema de Wulff é essencial para a compreensão da morfologia do

material, ligando a estabilidade da superfície aos cálculos teóricos de energia. Esta abordagem ajuda a prever a estrutura superficial e a morfologia final, apoiando o design racional de materiais avançados (LARANJEIRA et al., 2024).

Nosso grupo de pesquisa já estudou o sistema ZGO com diferentes precursores de zinco (nitrato de zinco, cloreto de zinco e acetato de zinco) (CONTI et al., 2024). As relações estrutura-propriedade nos nanobastões ZGO forneceram insights químicos cruciais, que foram atribuídos a vacâncias de oxigênio dentro da rede de clusters. No entanto, estudos explorando diferentes solventes para obter ZGO puro são limitados (TAKESHITA et al., 2010; 2012; LI et al., 2018). Takeshita et al. conduziram uma síntese hidrotérmica a 200°C por 2 horas para produzir nanopartículas de ZGO:Mn²⁺, utilizando uma mistura de água ultrapura e dietilenoglicol em concentrações variando de 0% a 91,7%. Ao ajustar a molécula orgânica, foi alcançado um controle preciso sobre o tamanho das partículas (variando de 30 a 120 nm de comprimento). Este fenômeno foi associado à solubilidade de precursores e solutos na mistura de solventes, juntamente com a inibição do crescimento de partículas. Da mesma forma, Li et al. (LI et al. 2018) investigou a morfologia de ZGO:Mn²⁺ sintetizado usando diferentes proporções de volume de dietilenoglicol e água. Eles observaram morfologias distintas dependendo da composição do solvente: nanofios foram formados em amostras com 100% de água, nanobastões em misturas de água e dietilenoglicol e partículas esféricas irregulares utilizando exclusivamente dietilenoglicol. Notavelmente, as amostras sintetizadas apenas com dietilenoglicol exibiram fases diferentes. Esses estudos destacaram a influência da composição do solvente na estrutura cristalina e na morfologia das nanopartículas sintetizadas pelo método hidrotérmico.

As propriedades dos solventes, como viscosidade, ponto de ebulição e solubilidade do precursor, impactam significativamente a nucleação e o crescimento de nanoestruturas durante processos hidrotérmicos, influenciando assim as morfologias resultantes. Dentre os solventes empregados, a mistura de etilenoglicol-água é um exemplo de destaque utilizado nesses processos (XIAO et al., 2012; MARQUES et al., 2010; ASHOKA et al., 2009; TAKESHITA et al., 2012; 2010; LI et al., 2018; GRAFARIAN-ZAHMATKESH; JAVANBAKHT; GHAEMI, 2015). As diferenças pronunciadas na viscosidade e nos pontos de ebulição entre o etilenoglicol e a água, juntamente com o potencial do etilenoglicol (EG) atuando como um modelo suave que orienta a formação de microestruturas complexas, são dignas de nota. Além disso, acredita-se que o etilenoglicol desempenhe um papel redutor na síntese de nanopartículas metálicas e óxidos metálicos (TENG et al., 2010; ZHOU et al., 2009).

Neste trabalho, avaliamos a influência da concentração de EG em solventes mistos na

síntese de fotocatalisadores ZGO. Ao alterar a concentração de EG, pretende-se manipular a polaridade da mistura de solventes, determinada pela constante dielétrica estática, para modular a nucleação e o crescimento de cristais durante a síntese. O estudo envolveu a síntese de nanocristais de ZGO usando diferentes proporções da mistura de água e solvente (100:0, 75:25, 50:50, 25:75 e 0:100) (v/v) via síntese hidrotérmica. A caracterização dos materiais sintetizados envolve uma análise abrangente utilizando várias técnicas espectroscópicas em curto, médio e longo alcance. A investigação inclui a avaliação das propriedades ópticas e do comportamento fotocatalítico das nanoestruturas. Estudou-se a foto-oxidação do EG presente na superfície dos nanobastões ZGO, bem como a cinética de foto-oxidação, e avaliou-se a decomposição do corante rodamina B (RhB) e azul de metileno (AM) sob presença e ausência de sequestradores de ERO. Para entender melhor a relação entre a estrutura/propriedade desses materiais em nanoescala, também realizou-se cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT) em condições periódicas. Esta abordagem multifacetada permite obter uma compreensão abrangente das nanoestruturas ZGO, elucidando as suas propriedades estruturais, ópticas e catalíticas e como estas propriedades dependem da composição do solvente.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Síntese de Nanopartículas ZGO

Os reagentes utilizados foram de grau analítico, sem purificação adicional. Nanopartículas (NPs) de ZGO foram sintetizadas pelo método hidrotérmico convencional, utilizando proporções estequiométricas de matérias-primas de acordo com as composições nominais de Zn_2GeO_4 . GeO_2 e $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ foram utilizados como precursores. A escolha do precursor de zinco baseou-se em estudos prévios (CONTI et al., 2024) com diferentes precursores, que indicaram o nitrato como mais eficaz na formação de nanobastões maiores. Dessa forma, optou-se pelo nitrato para o processo hidrotérmico com etilenoglicol como solvente. Os compostos foram dissolvidos em 50 mL de solução de água destilada:etilenoglicol (proporções v/v de 100:0; 75:25, 50:50, 25:75, 0:100). Hidróxido de amônio foi adicionado para ajustar o pH a 8. Após agitação para homogeneização completa à temperatura ambiente (25°C), a mistura foi colocada num reator de Teflon. A síntese hidrotérmica foi realizada a 140°C durante 120 min. Após esta etapa, o precipitado foi lavado diversas vezes com água deionizada e álcool etílico para remoção de quaisquer subprodutos. Por fim, o material foi seco a 80 °C por cerca de 24 horas para obtenção de um pó branco (LA PORTA et al., 2014a; LA PORTA et al., 2014b; DE JESUS et al., 2021; SUZUKI et al., 2019a; SUZUKI et al., 2019b).

As amostras foram identificadas como ZGO-0, ZGO-25, ZGO-50, ZGO-75 e ZGO-100 de acordo com a concentração de EG.

3.2.2 Difração de Raios X em Pó (PXRD)

A estrutura das amostras ZGO foi determinada através do refinamento Rietveld (POST; BISH, 1989) da difração de raios X de pó (PXRD) utilizando um instrumento PANalytical (X'Pert PRO MPD) (Malvern Panalytical Ltd, Almelo, Holanda), equipado com fonte de raios X $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) na faixa de 5° a 80° (2θ) com passo de $0,04^\circ$, 6,0 segundos para cada ponto. Os parâmetros e coeficientes otimizados foram o fator de escala, fundo (com tipo de função: polinômio usando 4 termos), deslocamento da amostra, assimetria para o Rietveld (FINGER; COX; JEPHCOAT, 1994), largura da base do perfil fixada em 4, meia largura do perfil parâmetros (u, v, w), parâmetros de rede (a, b, c). O programa HighScore Plus (DEGEN et al., 2014) foi utilizado para o refinamento de Rietveld e o software VESTA para visualização estrutural (MOMMA; IZUMI, 2011).

3.2.2.1 Tamanho do Cristalito

3.2.2.1.1 Scherrer

A técnica de Scherrer é amplamente empregada para determinar o tamanho do cristalito a partir de um padrão PXRD, embora não leve em consideração o alargamento do pico induzido por deformação. De acordo com o modelo de Scherrer (CULLITY; STOCK, 2001), o tamanho do cristalito (D) pode ser estimado usando a seguinte fórmula:

$$D_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{equação (1)}$$

Aqui, D representa o tamanho do cristalito perpendicular aos planos da rede; hkl são os índices de Miller dos planos analisados; k é uma constante dependente da forma (normalmente assumida como 0,9 na ausência de informações específicas sobre a forma da partícula) (HOLZWARATH; GIBSON, 2011); λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada ($\text{CuK}\alpha = 0,15406 \text{ nm}$), θ é a metade do ângulo de difração (ou ângulo de Bragg); e β é a largura total na metade do máximo (FWHM) do pico de difração correspondente em radianos.

Esta fórmula é limitada porque considera apenas um pico para cálculo. Porém, ainda pode ser útil em casos onde o crescimento do cristalito é direcional, permitindo a medição desse crescimento. A precisão do tamanho do cristalito calculado diminui para picos observados em

ângulos mais elevados em comparação com aqueles em ângulos mais baixos (MONSHI; FOROUGH; MONSHI, 2012). Apesar destas limitações, o método de Scherrer continua valioso para avaliar o crescimento preferencial medindo o tamanho do cristalito para cada pico.

3.2.2.1.2 Diagrama de Williamson-Hall

Os picos do PDRX dependem tanto do tamanho do cristalito quanto da deformação da rede, que surgem de vários tipos de defeitos, como defeitos pontuais, limites de grão e falhas de empilhamento. Ao contrário do método Scherrer, o método Williamson-Hall (WH) considera esses parâmetros e fornece uma estimativa mais precisa do tamanho do cristalito. No método WH, o alargamento dos picos é analisado para separar as contribuições do tamanho do cristalito e da deformação da rede, conforme descrito pela Equação 2 (WILLIAMSON; HALL, 1953). Esta abordagem também permite que a microdeformação sirva como uma medida indireta da concentração de defeitos na amostra (HASSANZADEH-TABRIZI, 2023; WILLIAMSON; HALL, 1953).

$$\frac{\beta}{\lambda} \cos \theta = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta \quad \text{equação (2)}$$

Aqui, β é o FWHM do pico de difração, θ é o ângulo de reflexão de Bragg, λ é o comprimento de onda dos raios X, k é uma constante dependente da forma da partícula (assumindo geometria esférica se a forma do cristal for desconhecida, com $k = 0,9$), D é o tamanho do cristalito e ε é a microdeformação.

Ao traçar $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ versus $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ para todos os picos e ajustar uma linha, a interceptação e a inclinação da linha correspondem a $\frac{k}{D}$ e 4ε , respectivamente. Isso permite a estimativa simultânea do tamanho do cristalito e da microdeformação. Uma inclinação negativa indica deformação de compressão na amostra, enquanto uma inclinação positiva indica deformação de tração (HASSANZADEH-TABRIZI, 2023).

3.2.2.3 Coeficiente de Textura

O efeito da mistura de solventes na orientação de materiais policristalinos é investigado através da análise do coeficiente de textura (CT). Este coeficiente quantifica o grau de orientação do cristal usando os resultados do PDRX e é definido pela Equação 3:

$$CT_{(hkl)} = \frac{\frac{I_{(hkl)_i}}{I_{0(hkl)_i}}}{\frac{1}{N} \sum_n \frac{I_{(hkl)_n}}{I_{0(hkl)_n}}} \quad \text{equação (3)}$$

Aqui, $CT(hkl)$ representa o coeficiente de textura plana para o plano com índices de Miller. $I_{(hkl)_i}$ é a intensidade medida da i -ésima reflexão, $I_{0(hkl)_i}$ é a intensidade padrão JCPDS para a mesma reflexão e N é o número de picos de difração considerados (HARRIS, 1952). De acordo com a equação (3), um valor de CT maior que 1 indica crescimento preferencial na direção especificada pelos índices de Miller correspondentes (hkl).

3.2.2.4 Grau de Cristalinidade

O procedimento desenvolvido por Hermans e Weidinger (1948) é amplamente utilizado para quantificar o grau de cristalinidade em materiais. Este método assume uma relação proporcional entre as intensidades cristalinas e amorfas medidas experimentalmente. No entanto, uma consideração crítica é o delineamento e medição destas intensidades dentro do padrão do pó, que às vezes pode ser subjetivo.

A cristalinidade refere-se ao nível de ordem estrutural de um sólido e é determinada pela integração das áreas das frações amorfas e cristalinas obtidas no difratograma da amostra. O grau de cristalinidade (GC) é calculado usando a Equação (4):

$$GC (\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad \text{equação (4)}$$

Aqui, A_c representa a área sob a fração cristalina e A_a representa a área sob a fração amorfa.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras ZGO foi realizada em um microscópio Tescan Vega 4 (Grupo Tescan, Kohoutovice, República Tcheca) com uma voltagem de aceleração de 25 keV.

3.2.4 Área superficial específica e distribuição do tamanho dos poros

As medições da área superficial específica (S_{BET}) foram determinadas por isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K usando um instrumento Quantachrome versão 11.0 (Anton Paar QuantaTec Incorporation, Florida, EUA). As amostras foram secas a vácuo a 125 °C por 3 horas para remover quaisquer contaminantes superficiais ou umidade adsorvida. A distribuição do tamanho dos poros também foi determinada pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

3.2.5 Distribuição granulométrica e potencial zeta

A distribuição do tamanho das partículas e o potencial zeta (ζ) foram determinados a

25 ° C utilizando um Litesizer 500 (Anton Paar GmbH, Graz, Áustria) com água como solvente. A faixa de medição do potencial ζ foi $\geq \pm 1000$ mV e a faixa de mobilidade foi de 10^{-11} m² V⁻¹ s⁻¹ a 2×10^{-7} m² V⁻¹ s⁻¹.

3.2.6 Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram caracterizadas por FTIR utilizando um espectrofotômetro Shimadzu FT-IR (Modelo IR Prestige-21, Shimadzu Corporation, Tóquio, Japão). Os espectros foram adquiridos de 4.000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 1,93 cm⁻¹. O pó de brometo de potássio foi usado para preparar pellets de KBr para análise infravermelha.

3.2.7 Espectros Raman

Os espectros Raman foram adquiridos utilizando um espectrômetro Raman portátil (Advantage532®, DeltaNu, Wyoming, EUA) com laser de excitação de 532 nm e resolução de 8 cm⁻¹.

3.2.8 Espectros de refletância difusa UV-Vis

Os espectros de reflectância difusa UV-Vis foram registados num espectrômetro Shimadzu UV-2600 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão) equipado com uma esfera integradora, de 190 a 1100 nm (largura de banda de 1 nm). Todas as medições ópticas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.2.9 Espectros de Fotoluminescência (PL)

Os espectros de fotoluminescência (PL) ZGO foram registrados usando um modelo Edmund Optics: BRC112E-USB-VIS/NIR (Edmund Optics Inc, New Jersey, EUA) com um laser de excitação a 405 nm e potência de 35 mW com um tempo total de aproximadamente 1,5 hora. Nos primeiros minutos foram coletados 2 segundos de passo, depois 30 segundos e finalmente 90 segundos.

3.2.10 Cálculos e modelos DFT

Para entender as propriedades eletrônicas e estruturais das superfícies mais estáveis do ZGO que compõem os nanobastões, fizemos uma investigação utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT) sob condições periódicas, conforme implementado no software CRYSTAL23 (ERBA et al., 2022). Para realizar esses cálculos, o funcional B3LYP (BECKE, 1988; LEE; YANG; PARR, 1988; BECKE, 1993) foi empregado, e os centros atômicos Zn, Ge e O foram descritos usando os conjuntos de bases 86-411d31G (JAFFE; HESS, 1993), 9-7631(511d)G (SOPHIA et al., 2014) e 8-411d1 (BREDOW; JUG; EVARESTOV, 2006),

respectivamente, como pode ser encontrado na Biblioteca Crystal Basis Sets (BASIS SETS LIBRARY, 2024). Estas condições são semelhantes às utilizadas no nosso trabalho anterior (SUZUKI et al., 2022; CONTI et al., 2024).

A partir da estrutura bulk ZGO otimizada, foram construídos modelos de superfície simétricos e estequiométricos de índices de miller inferiores: (021), (101), (110), (-210), (2-21) e (001). As direções foram escolhidas devido ao nosso estudo anterior dos nanobastões ZGO e suas bordas compartilhadas. É importante notar que esses modelos de superfície são bidimensionais e finitos na direção z, além de serem altamente dependentes da espessura, o que é necessário para garantir que não haja interações entre as camadas mais externas. Para entender a estabilidade é importante garantir a energia superficial (E_{surf}), que é determinada pela fórmula: $E_{surf} = (E_{slab} - nE_{bulk})/2A$, onde E_{slab} é a energia total na direção $[hkl]$, o n é o número de unidades em massa, E_{bulk} é a energia total do volume e A é a área de superfície da célula unitária.

Nossos cálculos mostraram que a convergência foi alcançada quando as superfícies (021), (101), (110), (-210), (2-21) e (001) atingiram 12, 12, 12, 12, 12 e 12 unidades do *bulk*, respectivamente. Essa informação é crucial para aplicar a teoria de Wulff (WULFF, 1901), que relaciona a energia superficial com o formato de uma nanopartícula, para analisar a nanopartícula estável encontrada experimentalmente.

3.2.11 Estudo Cinético – Fotooxidação do Etileno Glicol

Todas as amostras foram caracterizadas usando pulsos de laser em drivers de laser e registradas usando o detector PL para determinar o decaimento temporal dos elétrons da degradação do etilenoglicol. Todas as medições ópticas foram realizadas à temperatura ambiente.

Neste estudo, seis modelos cinéticos foram utilizados para analisar a degradação cinética do EG através da análise dos dados de intensidade do PL. Os modelos aplicados neste estudo são os seguintes:

Modelo de primeira ordem:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -kt \quad \text{equação (5)}$$

Modelo de segunda ordem:

$$\frac{1}{I} - \frac{1}{I_0} = kt \quad \text{equação (6)}$$

Modelo de pseudo primeira ordem:

$$\ln(I_0 - I) = \ln I - kt \quad \text{equação (7)}$$

Modelo de pseudo segun da ordem:

$$\frac{t}{I} = \frac{t}{I_0} - \frac{1}{kI^2} \quad \text{equação (8)}$$

Modelo Freundlich modificado:

$$\frac{I_0 - I_t}{I} = kt^b \quad \text{equação (9)}$$

Modelo de difusão parabólica:

$$\frac{(1 - \frac{I_t}{I_0})}{t} = kt^{-1/2} + \alpha \quad \text{equação (10)}$$

Para estas equações, I_0 e I são a intensidade de PL nos tempos 0 e t , respectivamente; k representa a constante de taxa correspondente; α e β são constantes para seus respectivos modelos (MUKHLISH et al., 2013).

3.2.12 Teste fotocatalítico

A atividade catalítica dos materiais foi avaliada através da decomposição dos corantes rodamina B (RhB) e azul de metileno (AM). Inicialmente, 50 mL de solução corante (10 mg L⁻¹) foram misturados com 35,7 mg de catalisador. Esta mistura foi agitada no escuro durante 60 minutos num recipiente selado para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção (SUZUKI et al., 2019a; PEI et al., 2013; AMORIN et al., 2019; SUZUKI et al., 2021). Posteriormente, três lâmpadas UVC de 15 W (G15T8/OF, $\lambda = 254$ nm, da OSRAM) foram ligadas e alíquotas de 1,0 mL foram retiradas em intervalos de 15 minutos durante uma reação fotocatalítica de 120 minutos. As alíquotas foram centrifugadas para separar todas as partículas sólidas e o sobrenadante foi analisado utilizando um espectrômetro UV-Vis no modo de absorvância. Os espectros de absorvância foram adquiridos em espectrofotômetro Biochrom S60 Libra (Sellex Incorporation, Maryland, EUA). Todas as caracterizações foram realizadas à temperatura ambiente.

O processo de descoloração fotocatalítica pode ser caracterizado utilizando cinética de pseudo-primeira ordem, conforme representado pela equação (11). A taxa de pseudo-primeira ordem (k) serve como parâmetro para comparação da eficiência da fotodescoloração:

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad \text{equação (11)}$$

aqui, C representa a concentração do corante em um tempo específico, C_0 é a concentração inicial, k é a taxa cinética da reação e t é o tempo de reação (SUZUKI et al., 2019a). A eficiência de descoloração (CHE et al., 2014; CAI et al., 2017) é definida como segue (equação (12)):

$$\text{Descoloração (\%)} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100\% \quad \text{equação (12)}$$

em que, C e C_0 representam a concentração de corante no tempo t e a concentração inicial de corante, respectivamente.

Além disso, para elucidar o papel das espécies reativas oxidativas (ERO) no mecanismo fotocatalítico, a reação foi repetida na presença de vários eliminadores de radicais (aproximadamente 1 mmol cada). Avaliamos o isopropanol (>99,5%, Neon) (ISO) como eliminador de OH^\cdot , AgNO_3 (99,80%, Cennabras) (Ag), como eliminador de e^- , oxalato de amônio (99%, Dinâmica) (AO) como eliminador de h^+ e p-benzoquinona (98%, Cinética) (p-BQ) como eliminador de $\text{O}_2^{\cdot-}$. Esses sequestradores foram adicionados à solução corante contendo o fotocatalisador (PEREIRA et al., 2018; ZHANG et al., 2012; SUZUKI et al., 2021).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A ordem estrutural de longo alcance foi determinada por PXRD, confirmando que as NPs ZGO pertencem ao grupo espacial $R\bar{3}$ (n° 148), e podem ser indexados ao cartão do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) N° 11-0687 (SWANSON et al., 1960). A presença de picos de reflexão fortes e nítidos indica material bem cristalizado. **Figura. 3.1(a-d)** mostra os padrões típicos de PXRD para as amostras preparadas em diferentes proporções de água:etilenoglicol (0%, 25%, 50% e 75%, indicadas como ZGO-0, ZGO-25, ZGO-50 e ZGO-75, respectivamente). Todos os picos de difração – (110), (300), (220), (113), (410), (223), (600), (520), (333), (603), (523), (710), (006), (630), (713), (550), (623) e (413) – foram indexados à estrutura Zn_2GeO_4 tipo fenacita romboédrica (SWANSON et al., 1960). Porém, a amostra preparada apenas com EG, ZGO-100, apresenta uma mistura de fases. O difratograma ZGO-100 exibe halos amorfos que não podem ser atribuídos a nenhuma estrutura específica. Porém, com base na análise do difratograma, 68,73% corresponde à fase ZGO, enquanto 31,27% está associado à fase amorfa (**Figura S1, material suplementar**). Esta amostra não foi incluída nos experimentos, pois o foco deste estudo foi exclusivamente no comportamento da estrutura ZGO pura.

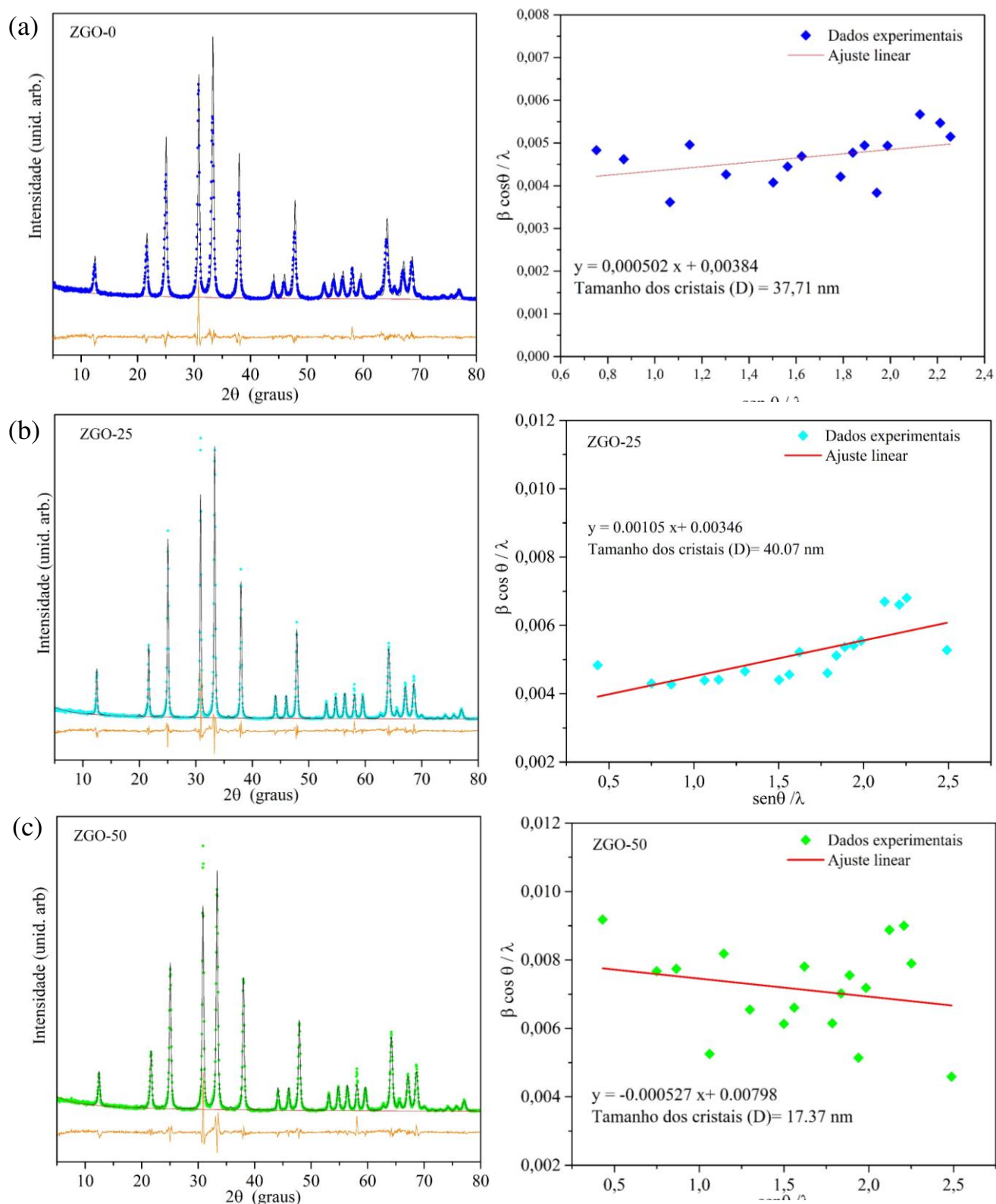
Isto sugere que uma pequena quantidade de água é essencial para a obtenção de ZGO de fase pura nas condições hidrotérmicas empregadas, corroborando os achados de Takeshida

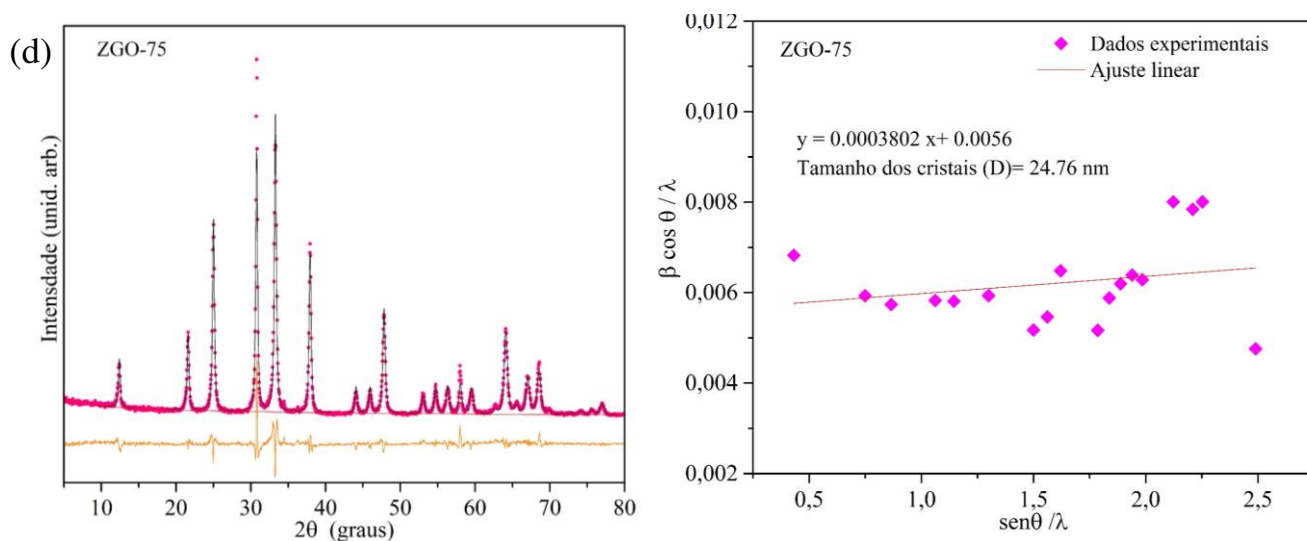
et al. (2010) e Li et al. (2018).

O refinamento do PXRD foi realizado utilizando a abordagem dos mínimos quadrados, que minimiza a soma dos quadrados das diferenças entre os valores teóricos e os dados observados (HALL; ALLEN; BROWN, 1991). Este ajuste pressupõe que as reflexões que contribuem para o perfil podem ser simuladas com a função de perfil selecionada (THOMPSON; COX; HASTINGS, 1987). Consequentemente, os valores de intensidade calculados neste processo não incluem o cálculo dos fatores estruturais. Em vez disso, eles são obtidos refinando os parâmetros da função de forma de pico selecionada para cada reflexão *hkl*, onde os perfis de pico teóricos são ajustados para convergir com os perfis medidos (BISH; POST, 1993). A incerteza nas frações de peso derivadas atribuídas a cada fase cristalina ou amorfa, bem como os efeitos de orientação preferencial, extinção primária e sistemas de detecção não linear, podem ser minimizados usando todas as reflexões em um padrão, em vez de apenas as mais fortes (FERRARI; LUTTEROTTI, 1994). Este uso abrangente de reflexões garante um refinamento mais preciso e confiável. Para avaliar a qualidade dos ajustes são utilizados critérios bem definidos como Fatores R ou Fatores de Discrepância (R_p – Fator de Perfil; R_{wp} – Fator de Perfil Ponderado; R_{exp} – Fator de Perfil Esperado; Indicador de Qualidade de Ajuste). Estes critérios indicam em cada ciclo se o refinamento está a decorrer de forma satisfatória e pode ser concluído com elevada precisão (JANSEN; SCHÄFER; WILL, 1994; WILL 2006). Além disso, as diferenças entre os padrões medidos e calculados podem servir como uma boa forma de verificar a convergência do refinamento.

Os resultados do refinamento do PXRD estão resumidos na **Tabela S1 (material suplementar)**. Observamos boa concordância entre o refinamento e os padrões experimentais de PXRD para todas as amostras. Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária estão muito próximos daqueles relatados na literatura (cartão JCPDS nº 11-0687) (CHEN et al., 2021; FENG; LAI; LU, 2011; HUANG et al., 2008a; Huang et al., 2008b; XIE et al., 2015). Porém, pequenas variações nestes valores podem estar diretamente relacionadas aos tipos de métodos de síntese e condições experimentais (temperatura, tempo, taxa de aquecimento, atmosfera, etc.), bem como consequência do solvente durante a nucleação e/ou crescimento do partículas.

Figura 3.1. Refinamento de Rietveld dos padrões PXRD inseridos no gráfico de Williamson-Hall, (a) ZGO-0, (b) ZGO-25, (c) ZGO-50 e (d) ZGO-75.





A intensidade e a largura total na metade do máximo (FWHM) dos picos de difração característicos são quase idênticas nas amostras. Porém, a intensidade da reflexão (113) no ZGO é maior que o esperado, indicando uma orientação cristalina preferencial. Estudos anteriores também relataram este pico como preferencial para o crescimento de cristais (CHEN et al., 2021; FENG; LAI; LU, 2011; HUANG et al., 2008a; HUANG et al., 2008b). As principais propriedades derivadas da análise do perfil linear, incluindo o tamanho do cristalito e a deformação da rede, foram examinadas usando os métodos Scherrer e Williamson-Hall (HEBBAR, 2007) (**Tabela 3.1**). Observamos variações no comportamento do tamanho do cristalito em relação às diferentes reflexões. Especificamente, para a reflexão (113) há uma diminuição notável no tamanho à medida que a concentração de etilenoglicol aumenta. Além disso, defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio, surgem devido a pequenas distorções nos aglomerados tetraédricos $[\text{GeO}_4]$ e $[\text{ZnO}_4]$. Variações significativas nos comprimentos das ligações também foram observadas em ambos os clusters, resultantes de mudanças nas posições atômicas do oxigênio dentro de suas células unitárias. No geral, os parâmetros de ajuste (R_{wp} , R_{exp} , R_b e χ^2) indicaram um processo de refinamento Rietveld bem-sucedido (POST; BISH, 1989) e confirmaram a pureza da fase ZGO (**Tabela S1**).

Tabela 3.1 – Tamanho de grão para amostras obtidas com diferentes concentrações de EG.

Amostras	Scherrer (113) (nm)	W-H (nm)
ZGO-0	38,38	37,71
ZGO-25	31,59	40,07
ZGO-50	26,40	17,37
ZGO-75	23,80	24,76

A presença de EG também afetou a cristalinidade do ZGO. Segundo o refinamento de

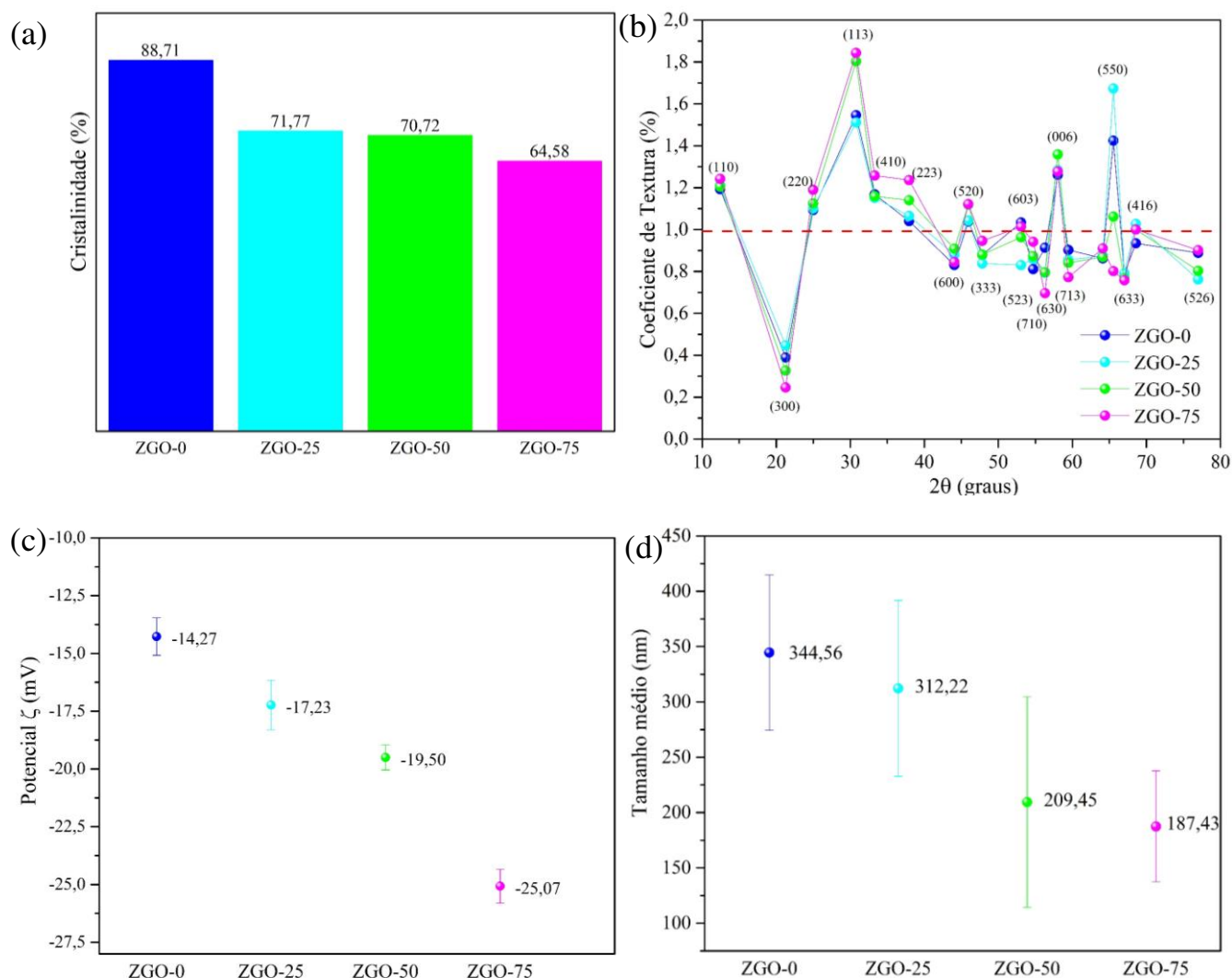
Rietveld (**Figura 3.2(a)**), a cristalinidade diminuiu de 88,71% na amostra preparada sem EG (ZGO-0), para 64,58% na amostra preparada com 75% de EG (ZGO-75).

A orientação preferencial de crescimento também foi confirmada pelo cálculo do coeficiente de textura (CT). Notavelmente, os valores de CT para os picos de difração nos planos (110), (220), (113), (410), (223), (520) e (006) excederam consistentemente 1 em todas as amostras, indicando uma direção de crescimento comum dos cristais. O plano (113) foi confirmado como a orientação preferida para o crescimento (**Figura 3.2(b)**). Além disso, os resultados do TC destacam a influência da concentração de EG nas distorções induzidas na rede ZGO.

De acordo com as medições do potencial ζ (**Figura 3.2(c)**), foi observado um potencial negativo para todas as amostras. À medida que a proporção de EG aumentou, as partículas tornaram-se mais carregadas negativamente, com o potencial mudando de -14 mV para ZGO-0 a -25 mV para ZGO-75. A **Figura 3.2(d)** mostra os valores médios do tamanho hidrodinâmico determinados a partir do espalhamento dinâmico de luz (DLS). Observamos $344,56 \pm 70,11$ nm para ZGO-0; $312,22 \pm 79,51$ nm para ZGO-25; $209,45 \pm 95,03$ nm para ZGO-50 e $187,43 \pm 50,27$ nm para ZGO-75. Estes resultados indicam uma relação clara e inversamente proporcional entre o tamanho das partículas e a proporção de EG utilizada na síntese.

A relação entre o potencial zeta mais positivo das nanopartículas e seu tamanho está associada à presença de vacâncias de oxigênio e a defeitos estruturais. Nanopartículas menores tendem a apresentar um maior número de vacâncias, o que pode resultar em uma superfície mais carregada negativamente, aumentando a estabilidade eletroquímica e levando a um potencial zeta mais negativo. À medida que o tamanho das nanopartículas aumenta, o número de vacâncias de oxigênio diminui, resultando em uma redução da carga negativa na superfície e, conseqüentemente, um aumento no potencial zeta.

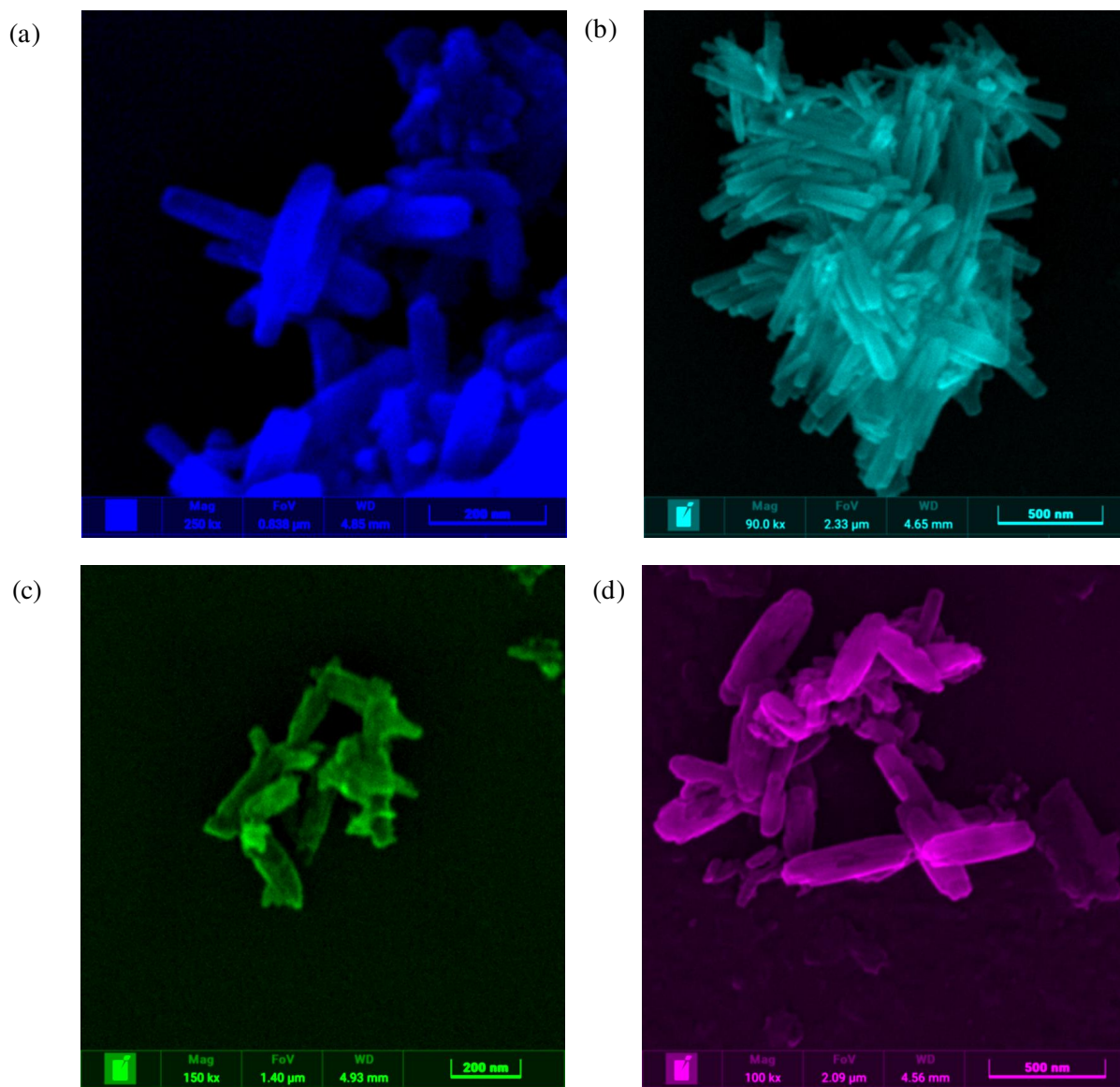
Figura 3.2. (a) Comparação de cristalinidade, (b) valores de CT das amostras ZGO preparadas, (c) potencial zeta e (d) tamanho hidrodinâmico para nanobastões ZGO preparados usando diferentes concentrações de etilenoglicol.



Posteriormente, a morfologia das amostras foi examinada por meio de imagens MEV (**Figura 3.3(a-d)**). Essas imagens revelaram partículas semelhantes a bastonetes, com tamanhos dependentes da concentração de EG. Conforme mostrado pela análise DLS, o tamanho das partículas diminui gradualmente com o aumento do conteúdo de EG. Na síntese hidrotérmica utilizando EG, a substituição de uma fração de água promove a nucleação ao mesmo tempo que compromete o crescimento. Os precursores dos sais de nitrato são altamente solúveis em água, resultando na maior disponibilidade de zinco da amostra ZGO-0 para a reação e encontrando um obstáculo estérico mínimo durante o crescimento do cristal. Esta condição favorável leva à formação de nanobastões ZGO maiores em comparação com amostras com maior proporção de

EG.

Figura 3.3. Imagens SEM das amostras preparadas em (a) ZGO-0, (b) ZGO-25, (c) ZGO-50 e (d) ZGO-75.



Para compreender melhor a importância da estrutura da superfície do ZGO, um estudo computacional sistemático dos efeitos da superfície nas propriedades ópticas, catalíticas, eletrônicas e de transporte revela uma estreita relação entre a estrutura e as propriedades do ZGO. Para selecionar as superfícies mais importantes para explorar as propriedades, após a otimização estrutural das superfícies simétricas e estequiométricas, estimamos sua energia superficial. Observamos que os planos (021), (101), (110), (-210), (2-21) e (001) possuem energia superficial de 1,799, 3,339, 1,197, 1,198, 1,799 e 1,451 J m^{-2} . Como pode ser visto, algumas superfícies possuem quase a mesma energia, e isso se deve à sua equivalência, pois

(021) e (110) são equivalentes a (2-21) e (-210), respectivamente. Portanto, podemos condensar ainda mais na seguinte ordem de estabilidade: (-210), (001), (2-21) e (101). Como a energia (101) é quase o dobro da superfície (2-21), sua importância para a nanopartícula pode ser desprezada. Isso também pode ser confirmado por nosso trabalho anterior com os nanobastões ZGO (CONTI et al., 2024), no qual percebeu-se que as únicas arestas favoráveis ao compartilhamento eram as famílias (001), (021) e (110).

Na **Figura 3.4** é mostrada a vista lateral das superfícies (001), (-210) e (2-21). Os oxigênios mais externos (001) da superfície são O_{2f} e existem apenas dois tipos de aglomerados: $[GeO_4]$ e $[ZnO_4]$, que têm um comprimento médio de ligação de 1,73 e 2,03 Å, respectivamente, junto com uma célula unitária hexagonal com $a = b = 14,213$ Å. Os oxigênios mais externos (-210) da superfície são O_{2f} e O_{3f} , e existem três tipos de aglomerados: $[GeO_4]$, $[ZnO_3]$ e $[ZnO_4]$, que têm um comprimento médio de ligação de 1,77, 1,93 e 1,99 Å, respectivamente, com uma célula unitária tetragonal com parâmetros de rede de $a = 8,816$ Å e $b = 9,547$ Å. Os oxigênios mais externos da superfície (2-21) são semelhantes aos (-210), com O_{2f} e O_{3f} , e existem quatro tipos de aglomerados: $[GeO_4]$, $[ZnO_3]$, $[ZnO_4]$ e $[ZnO_5]$, que possuem um comprimento médio de ligação de 1,78, 1,92, 1,96 e 2,09 Å, respectivamente, com uma célula unitária quadrada com parâmetros de rede $a = b = 10,385$ Å. Como pode ser visto, quando o número de clusters aumenta, o comprimento da ligação também aumenta, isso pode estar relacionado a uma superfície mais heterogênea, se comparado ao (001), que é o mais homogêneo.

Junto com a vista lateral das estruturas, as estruturas de banda também são mostradas na **Figura 3.4**, e como pode ser visto, as superfícies (001), (-210) e (2-21) possuem uma energia de banda proibida (E_{gap}) de 4,302, 3,927 e 4,375 eV, sendo todas transições diretas no ponto Γ . Curiosamente, a **Figura 3.5** mostra a densidade de estados de cada uma das superfícies. Podemos observar que o comportamento deles é quase o mesmo. Há uma contribuição maior dos átomos de oxigênio e uma menor dos átomos de zinco no topo da banda de valência, e na banda de condução, encontra-se uma contribuição igual dos átomos de zinco e germânio mais próximos da parte inferior da banda de condução. O deslocamento da energia de Fermi através das superfícies é de $\sim 0,5$ eV, variando de 6,75 a 7,28 eV.

Ao explorar as superfícies mais estáveis, é possível entender como é o formato do cristal de energia mínima, que geralmente é obtido experimentalmente, e frequentemente observado em estudos experimentais. Pensando nisso, mostramos a nanopartícula obtida após a aplicação da teoria de Wulff, utilizando as energias das superfícies convergentes das superfícies mais estáveis, e do cristal (**Figura 3.5(d)**). O formato do cristal é quase um prisma hexagonal, com áreas chanfradas em algumas interseções das superfícies (001) e (-210);

onde a porcentagem das facetas expostas é 28,5, 69,7 e 1,8% para as superfícies (001), (-210) e (2-21); e temos as arestas compartilhadas (001)/(-210), (001)/(2-21) e (2-21)/(-210), o que implica em três combinações diferentes de facetas para criar novos nanobastões ZGO.

Devido à complexidade da nanopartícula, é muito complicado estimar suas propriedades, porém, com as informações fornecidas na construção de Wulff, é possível estimar a densidade de estados e a possível energia do *bandgap*. Esta propriedade pode ser vista na **Figura 3.5(e)**. A superfície (001) tem grande importância na borda do BV, e a superfície (-210) tem grande influência na borda do BC. A energia estimada do *bandgap* para esta nanopartícula é de aproximadamente 4,04 eV, o que é compatível com aqueles encontrados para o nanobastão calculado em nosso trabalho anterior (CONTI et al., 2024).

Figura 3.4 - Vista lateral e estrutura de bandas das superfícies (a) (001), (b) (-210) e (c) (2-21).

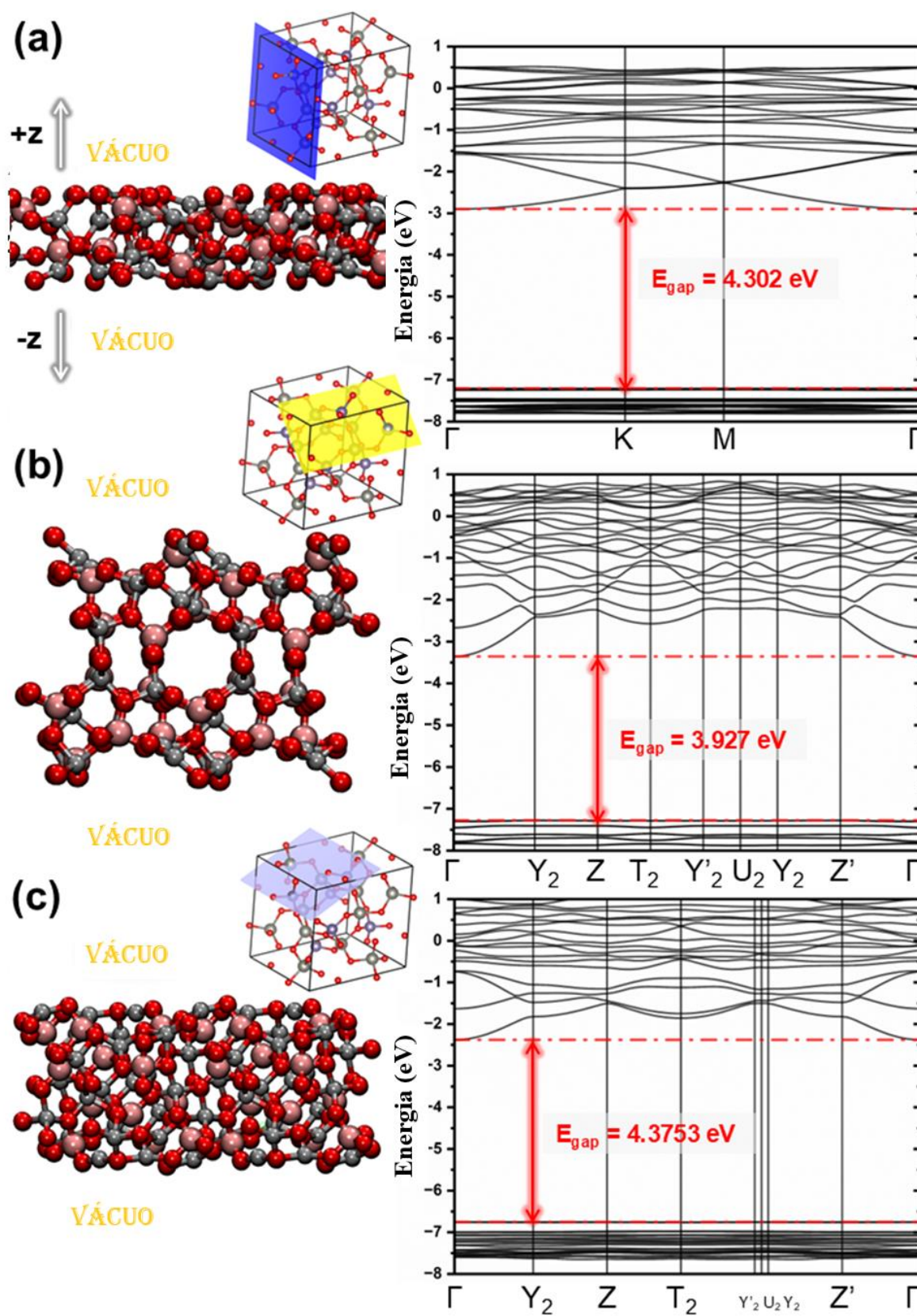
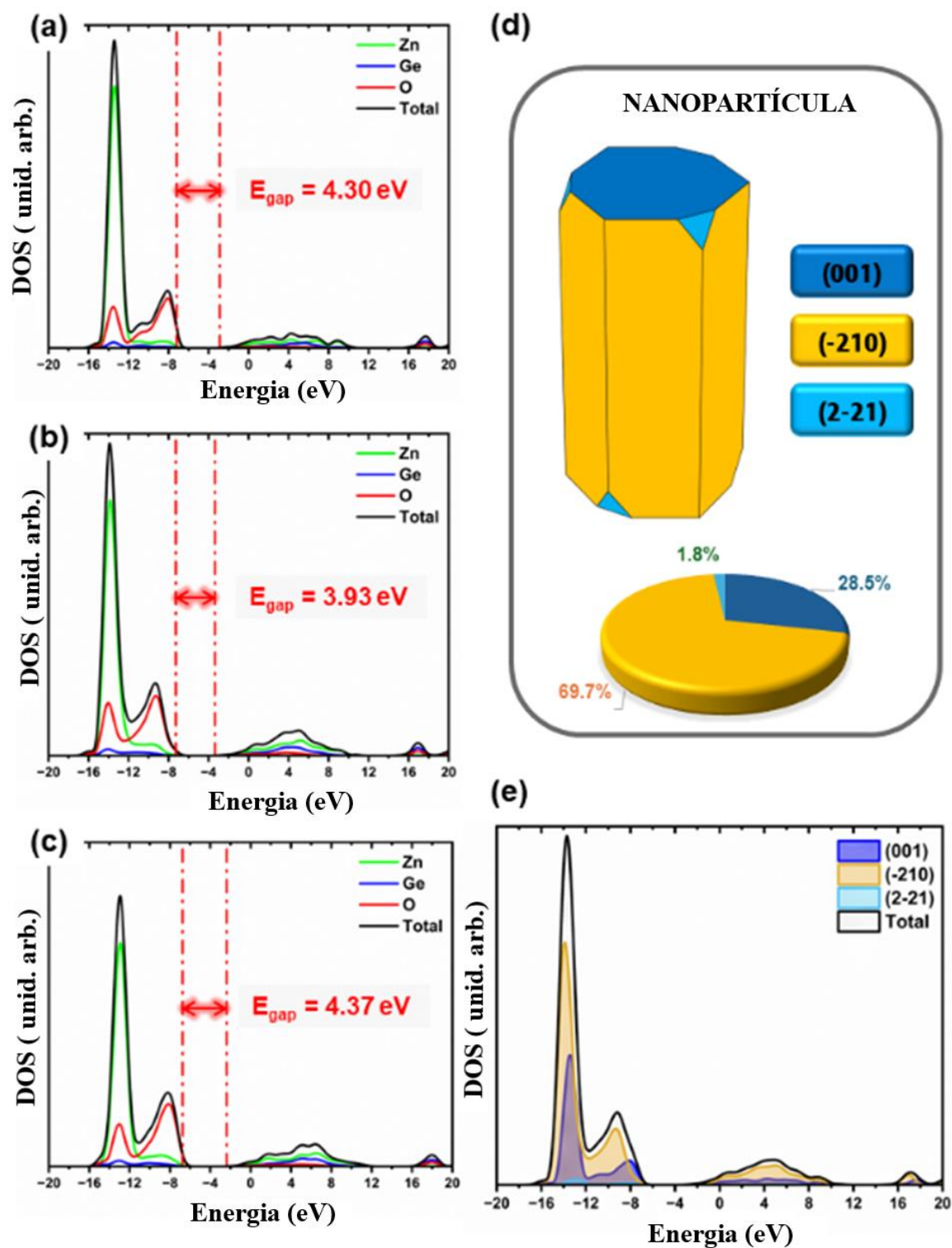
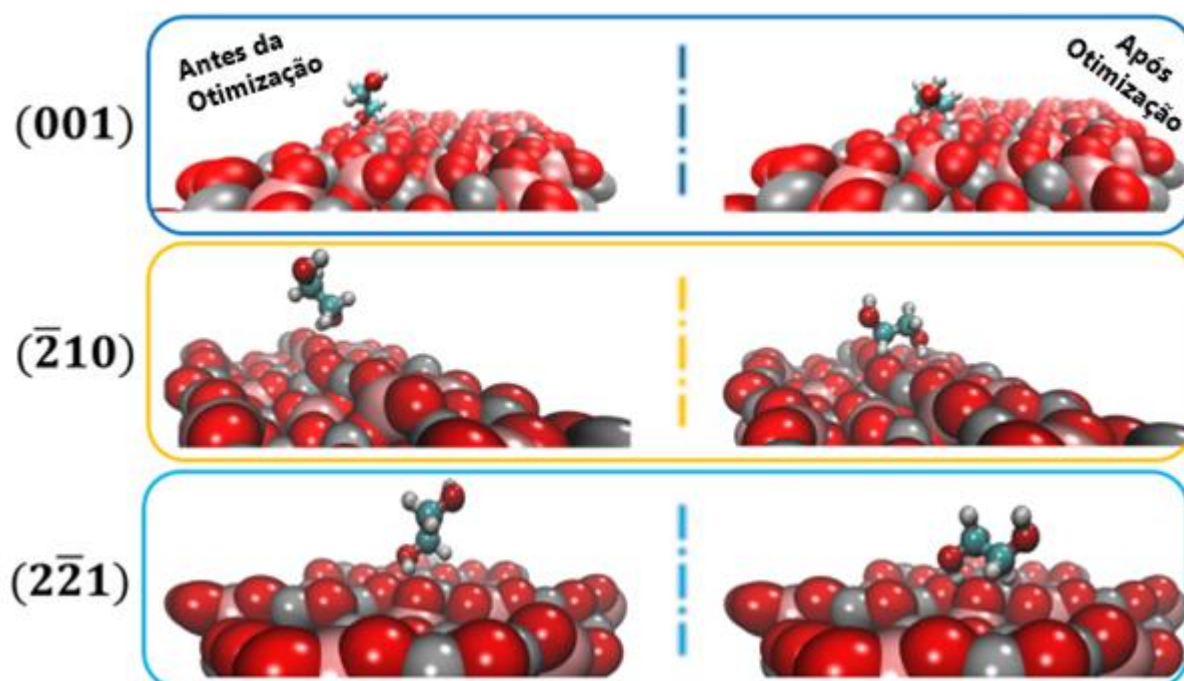


Figura 3.5 - Densidade de Estados das superfícies (a) (001), (b) (-210) e (c) (2-21). (d) Construção Wulff de nanopartículas e frações superficiais de ZGO. (e) Densidade estimada de estados da nanopartícula ZGO.



Outra propriedade interessante que estamos observando é o comportamento de cada faceta exposta ao etilenoglicol. Para entender essa interação, simulamos uma supercélula (2x2) de cada uma das superfícies contendo 336 átomos. Esses cálculos foram feitos usando o pacote DFTB+ (HOURAHINE et al., 2020; ELSTNER et al., 1998) juntamente com a abordagem xTB (Extended Tight-Binding) (BANNWARTH et al., 2021) usando o método GFN1-xTB (GRIMME; BANNWARTH; SHUSHKOV, 2017). Na **Figura 3.6** é mostrado o antes e depois do processo de adsorção para melhor esclarecimento. Como pode ser visto, começamos a colocar o etilenoglicol perpendicular à superfície, e após o processo de otimização, a molécula começa a girar e fica paralela à superfície. As energias de adsorção calculadas foram -0,65, 4,11 e -0,69 eV, para as facetas (001), (-210) e (2-21), respectivamente, significando que o processo de adsorção é favorável para as facetas (001) e (2-21), mas provavelmente não acontecerá nas facetas (-210), pois não é estável. O átomo da molécula mais próximo da superfície é o hidrogênio e interage com um oxigênio da superfície ZGO, e a distância de adsorção nas facetas (001), (-210) e (2-21) é 2,79, 2,54 e 2,07, respectivamente.

Figura 3.6 - Adsorção de etilenoglicol nas facetas expostas das nanopartículas antes e depois do processo de otimização.



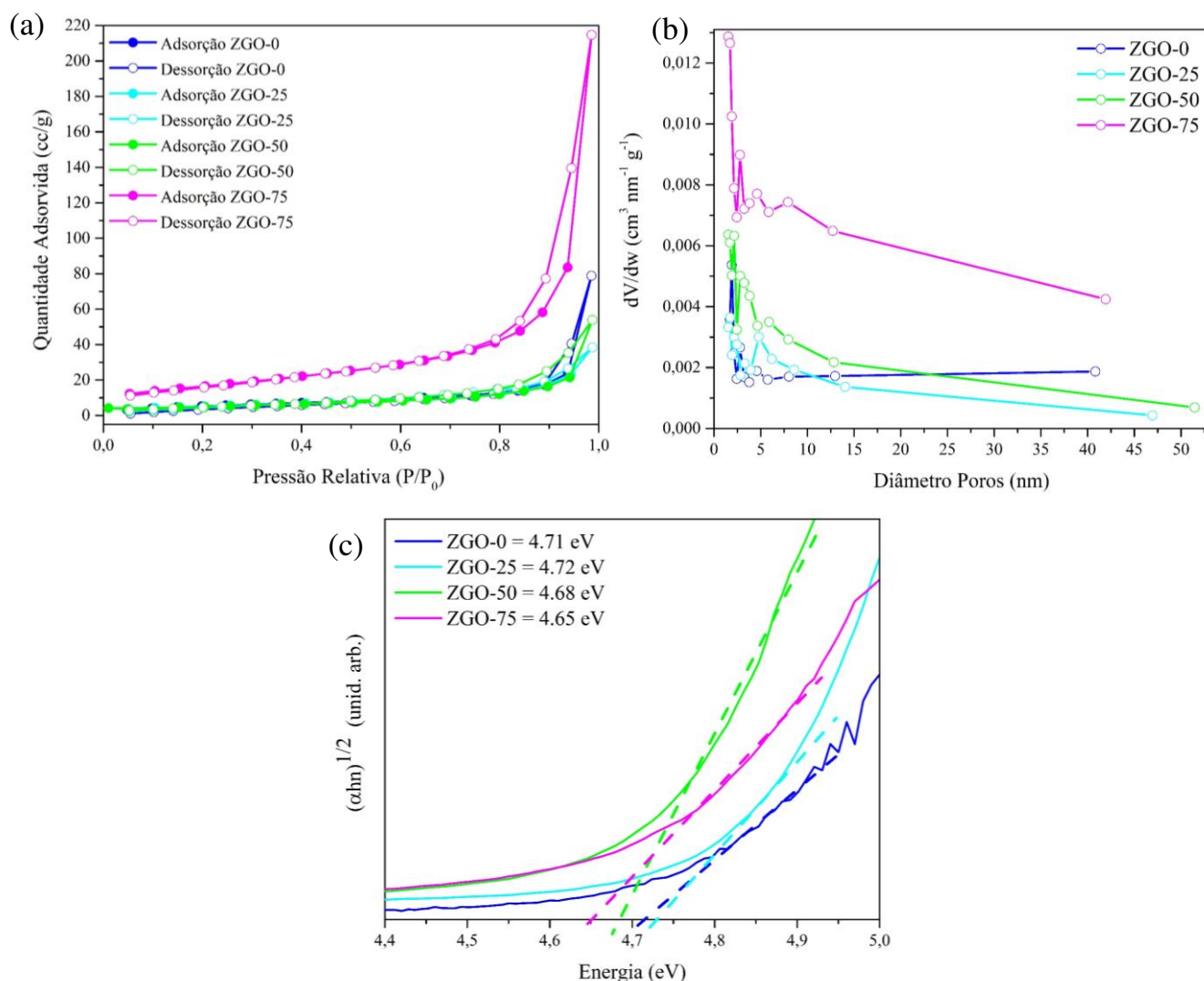
A análise da distribuição do tamanho dos poros, volume dos poros e área superficial foi realizada pelos métodos BJH e BET. A **Figura 3.7(a)** mostra as isotermas do N₂, onde o ramo inferior representa a adsorção de gás com pressão relativa crescente, e o ramo superior

representa o processo de dessorção. Os valores da constante BET obtidos na análise foram 39,77, 92,92, 120,59 e 91,82 para ZGO-0, ZGO-25, ZGO-50 e ZGO-75, respectivamente. Esses valores indicam uma isoterma tipo II com loop de histerese. Em todas as amostras, a histerese exibe dois ramos assintóticos em relação à direção vertical em $P/P_0=1$, característico do loop de histerese H3. Este tipo de alça normalmente surge de agregados não rígidos de partículas laminares, originadas de poros fendidos. A porosidade dos NPs foi avaliada pelo método t de Boer (LIPPENS; BOER, 1965), que resultou em uma linha reta (**Figura S2, material suplementar**), com coeficientes de correlação confirmando a natureza não porosa do material. Esta descoberta apoia a presença de agregados não rígidos que dão origem a poros em forma de fenda.

A amostra ZGO-0 exibiu a área superficial BET, medindo $20,22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com tamanho médio de poros e distribuições de volume de $1,91 \text{ nm}$ e $0,118 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Em contrapartida, a amostra preparada com 25% de EG apresentou a menor área superficial de $18,75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com tamanho e volume médio de poros em torno de $1,73 \text{ nm}$ e $0,055 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. À medida que a concentração de EG aumenta, o tamanho das partículas diminui e conseqüentemente temos uma área superficial maior, como podemos observar nos resultados obtidos para o ZGO-50 a área superficial de $30,84 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com tamanho médio de poro de $1,54 \text{ nm}$ e um volume de poro de $0,093 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Por último, a amostra ZGO-75 com $59,80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área superficial, $1,54 \text{ nm}$ de tamanho médio de poro e $0,324 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de volume de poro. Estas diferenças parecem estar associadas ao efeito de difusão de massa dos íons. À medida que a quantidade de EG aumenta, a solubilidade diminui, resultando na redução da difusão iônica. Isto sugere um aumento no número de sítios ativos e um maior volume adsorvido dentro dos poros dos NPs ZGO (**Figura 3.7(b)**).

Usando o método Tauc plot (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966) (**Figura 3.7(c)**), os valores experimentais de *bandgap* (E_{gap}) foram determinados da seguinte forma: $4,71 \text{ eV}$ para ZGO-0, $4,72 \text{ eV}$ para ZGO-25, $4,68 \text{ eV}$ para ZGO- 50 e $4,65 \text{ eV}$ para ZGO-75. A diminuição observada no E_{gap} sugere a introdução de novos níveis eletrônicos dentro da estrutura de bandas. Este fenômeno pode ser atribuído à polarização estrutural que ocorre durante o processo de crescimento do cristal (DE JESUS et al., 2021).

Figura 3.7. (a) isoterma de adsorção e dessorção de N₂, (b) respectiva distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH, (c) gráfico Tauc de UV-vis com espectros de refletância difusa.



Os potenciais da banda de valência (BV) e da banda de condução (BC) de um semicondutor ZGO podem ser calculados teoricamente usando a eletronegatividade de Mulliken (equação (13)), a banda de condução (equação (14)) e a banda de valência (equação (15)):

$$\chi = \sqrt[7]{(\chi_{Zn})^2 \times \chi_{Ge} \times \chi_O^4} \quad \text{equação (13)}$$

$$E_{BC} = \chi - E_e - 0.5E_{gap} \quad \text{equação (14)}$$

$$E_{BV} = E_{BC} + E_{gap} \quad \text{equação (15)}$$

A eletronegatividade de Mulliken (χ) de um átomo é a média de sua primeira energia

de ionização (I_1) e primeira afinidade eletrônica (E_1) em relação a um eletrodo de hidrogênio padrão. E_{BC} e E_{BV} representam os potenciais das bandas de condução e de valência do semiconductor. χ denota a negatividade absoluta do semiconductor, E_e é o potencial dos elétrons livres em relação a um eletrodo de hidrogênio padrão (4,5 eV) e E_{gap} é o *bandgap* de um semiconductor. Os resultados estão resumidos na **Tabela 3.2**.

Tabela 3.2. Valores calculados para eletronegatividade de Mulliken, banda de valência e banda de condução.

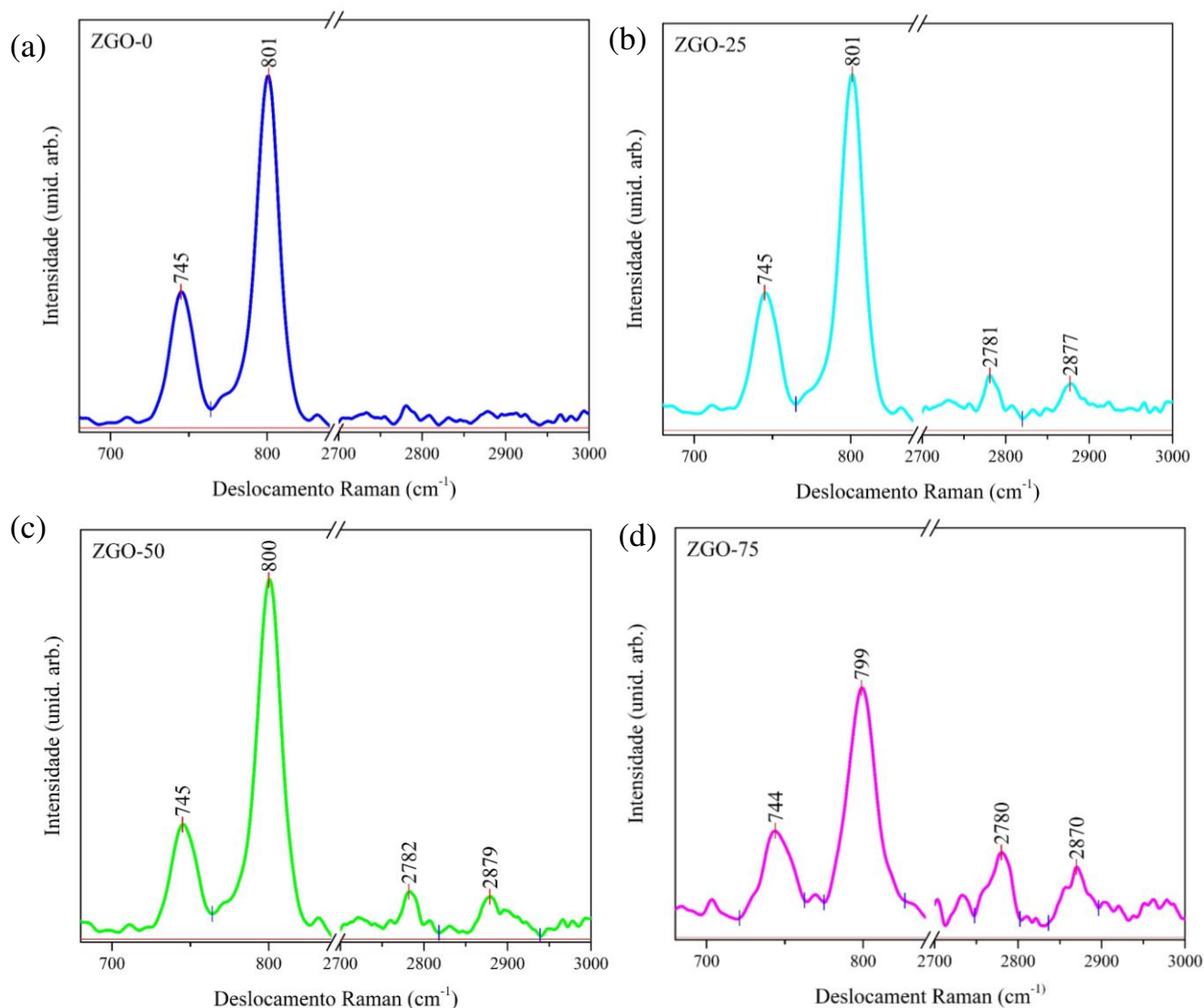
Amostras	χ	E_{BC} (eV)	E_{BV} (eV)	E_{gap} (eV)
ZGO - 0	6,02	-0,835	3,875	4,71
ZGO - 25	6,02	-0,840	3,880	4,72
ZGO - 50	6,02	-0,820	3,860	4,68
ZGO - 75	6,02	-0,805	3,845	4,65

O E_{BV} é mais positivo que $E_o(OH/H_2O) = 2,38$ eV e $E_o(O_2/H_2O) = 1,23$ eV, indicando que OH^- , O_2 e H_2O adsorvidos podem reagir com elétrons fotogerados e buracos de Zn_2GeO_4 para produzir O^{2-} . O E_{BC} é mais negativo que $E_o(O_2/\bullet O^{2-}) = -0,33$ eV. A banda de valência consiste principalmente em orbitais $O2s2p$ hibridizados, enquanto a banda de condução é formada predominantemente por orbitais $Ge4s4p$ e $Zn4s$ hibridizados. A sobreposição significativa dos orbitais da banda de valência facilita a alta mobilidade dos elétrons, inibindo a recombinação de elétrons e buracos fotogerados. Esta propriedade melhora o desempenho catalítico do germanato de zinco (QIAN et al., 2015; LIU et al., 2010; DOLADO et al., 2020; SATO et al., 2004; ZHANG et al., 2011).

Usando espectroscopia Raman (**Figura 3.8(a-d)**), as estruturas atômicas locais dos nanobastões ZGO foram elucidadas. Foi revelada simetria de vibração da rede, incluindo os modos Ag, Eg, Au e Eu. Os modos ativos Raman Ag e Eg exibem funções de base quadrática, enquanto os modos Au e Eu ativos no infravermelho possuem funções lineares. De acordo com o tipo de simetria, esta classificação resulta em um total de modos normais $\Gamma=21Ag(R) + 21Eg(R) + 20Au(IR) + 19Eu(IR)$ (ZHAO et al., 2015). Neste estudo, o modo ativo Raman observado em torno de $744-745\text{ cm}^{-1}$ é atribuído à vibração de flexão simétrica do oxigênio dentro do tetraedro Zn-O-Ge. Além disso, os modos Raman em $799-801\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos ao modo de deformação O-Ge-O no tetraedro $[GeO_4]$. Essas atribuições são consistentes com descobertas de relatórios anteriores da literatura (BOPPANA; HOULD; LOBO, 2011; LIAO et al., 2014; TARET, 1962; ZHAO et al., 2015; HIDALGO et al., 2016; WU et al., 2013; WU; MA; ELE, 2013; CONTI et al., 2024). Além disso, as bandas Raman observadas em 2781 e 2877 cm^{-1} (ZGO-25), 2782 e 2879 cm^{-1} (ZGO-50) e 2780 e 2870 cm^{-1} (ZGO-75) correspondem

aos modos de alongamento dos grupos CH_2 de etilenoglicol no estado líquido (GONTRANI et al., 2020).

Figura 3.8. Espectros Raman das amostras ZGO preparadas pelo método hidrotérmico (a) ZGO-0, (b) ZGO-25, (c) ZGO-50 e (d) ZGO-75.



De acordo com a **Figura 3.9(a-b)**, observamos que as amostras sintetizadas com etilenoglicol têm um efeito significativo na taxa de descoloração das águas residuais dos corantes sintéticos AM e RhB. Notavelmente, todos os catalisadores demonstraram eficácia significativa na degradação de ambos os corantes, como evidenciado pela redução nas suas cores características. As amostras ZGO foram avaliadas especificamente quanto ao seu desempenho fotocatalítico sob luz UVC, com foco particular na engenharia de defeitos.

A cinética de descoloração foi monitorada usando espectros UV-Vis a 664 nm para AM e 553 nm para RhB, seguindo uma lei de taxa de pseudo-primeira ordem. A amostra ZGO-

O exibiu a maior atividade fotocatalítica, alcançando mais de 99% de descoloração do AM e mais de 64% de descoloração da solução RhB após 120 minutos de irradiação luminosa. Experimentos de controle sem fotocatalisador (**Figura 3.9(e)**) revelaram uma pequena diminuição na concentração de AM (~ 7%) e na concentração de RhB (~ 3%) após 120 minutos. A constante de velocidade (k), em unidades de min^{-1} , para a reação de descoloração foi determinada a partir da inclinação de $-\ln(C/C_0)$ versus tempo de irradiação para ambos os corantes (**Tabela 3.3**). As constantes cinéticas para RhB foram menores em comparação com AM; indicando uma cinética de descoloração mais lenta durante a fotocatalise (**Tabela 3.3**). Além disso, estas constantes de velocidade foram normalizadas pela área superficial específica (k/S_{BET}) para avaliar a atividade fotocatalítica intrínseca do ZGO. Os resultados indicaram que o ZGO-0 exibiu a maior atividade e o ZGO-75 a menor para ambos os corantes. Esta normalização mitiga efetivamente os efeitos relacionados à área de superfície, ressaltando que as variações no desempenho fotocatalítico surgem principalmente de diferenças nas concentrações e características de vacância de oxigênio entre as amostras de ZGO.

Tabela 3.3. Parâmetros de ajuste cinético de pseudo-primeira ordem para a fotodescoloração AM e RhB pelo catalisador ZGO e o k normalizado pelos valores S_{BET} (k/ S_{BET}).

Amostra	S_{BET}	$k_{\text{AM}} / \text{min}^{-1}$	$(k_{\text{AM}}/S_{\text{BET}}) / (\text{min}^{-1} \text{ g m}^{-2})$	$k_{\text{RhB}} / \text{min}^{-1}$	$(k_{\text{RhB}}/S_{\text{BET}}) (\text{min}^{-1} \text{ g m}^{-2})$
ZGO-0	20,22	0,0501	$24,78 \cdot 10^{-4}$	0,0087	$4,30 \cdot 10^{-4}$
ZGO-25	18,75	0,0161	$8,59 \cdot 10^{-4}$	0,0023	$1,23 \cdot 10^{-4}$
ZGO-50	30,84	0,0153	$4,96 \cdot 10^{-4}$	0,0044	$1,43 \cdot 10^{-4}$
ZGO-75	59,80	0,0123	$2,06 \cdot 10^{-4}$	0,0041	$0,68 \cdot 10^{-4}$

O desempenho do semicondutor ZGO como fotocatalisador na degradação dos corantes azul de metileno e rodamina B foi analisado por meio dos parâmetros de Erro Médio Absoluto (EMA), Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE) e Coeficiente de Determinação (R^2) (Tabela 3.4), com o objetivo de avaliar a precisão e a eficácia do material em cada condição de reação.

Quanto maior a precisão e a confiabilidade do resultado das repetibilidades com o ajuste linear, mais próximos os valores MAE e RMSE estão de 0. Em contraste, a pontuação R^2 converge para 1 se o modelo exibir um resultado preditivo preciso.

$$EMA = \frac{[\sum_{i=1}^n |o_i - p_i|]}{n} \quad \text{equação (16)}$$

$$REM Q = \sqrt{\frac{[\sum_{i=1}^n (o_i - p_i)^2]}{n}} \quad \text{equação (17)}$$

onde n é o número de amostras, o_i e p_i são valores observado e os valores do ajuste linear, respectivamente.

Tabela 3.4. Valores de erro médio, raiz do erro médio e R^2 dos dados experimentais da fotocatalise em azul de metileno e rodamina B.

Amostra	Erro Médio Absoluto (EMA)	Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE)	R^2
Fotocatalise do Azul de Metileno			
ZGO-0	0,0173	0,1206	0,9798
ZGO-25	0,0209	0,1358	0,9939
ZGO-50	0,0001	0,0084	0,9720
ZGO-75	0,0898	0,2886	0,9753
Fotocatalise da Rodamina B			
ZGO-0	0,0271	0,1639	0,9707
ZGO-25	0,0510	0,2217	0,9722
ZGO-50	0,0050	0,0665	0,9826
ZGO-75	0,0197	0,1355	0,9936

Na fotocatalise do azul de metileno, a amostra ZGO-50 exibiu os menores valores de EMA (0,0001) e RMSE (0,0084), indicando alta precisão no ajuste dos dados experimentais ao modelo. Em contraste, a ZGO-75 apresentou os maiores EMA (0,0898) e RMSE (0,2886), sugerindo menor estabilidade na modelagem. Para a rodamina B, a ZGO-50 também apresentou o menor EMA (0,0050) e RMSE (0,0665), confirmando sua consistência em ambas as reações, enquanto a ZGO-25 teve o maior EMA (0,0510) e RMSE (0,2217), indicando menor precisão. O coeficiente R^2 variou entre as amostras e corantes. Na degradação do azul de metileno, o ZGO-25 obteve o maior R^2 (0,9939), com um ajuste mais preciso; já na rodamina B, o ZGO-75 apresentou o maior R^2 (0,9936). Isso sugere que as condições de síntese influenciam o ajuste e a eficácia do modelo.

Para delinear os papéis específicos das espécies reativas de oxigênio (ERO) como intermediários no mecanismo fotocatalítico, conduzimos a reação de descoloração na presença de sequestradores de ERO (**Figura 3.9(g)**). Nossas descobertas destacam o impacto significativo dos eliminadores de ERO no mecanismo fotocatalítico.

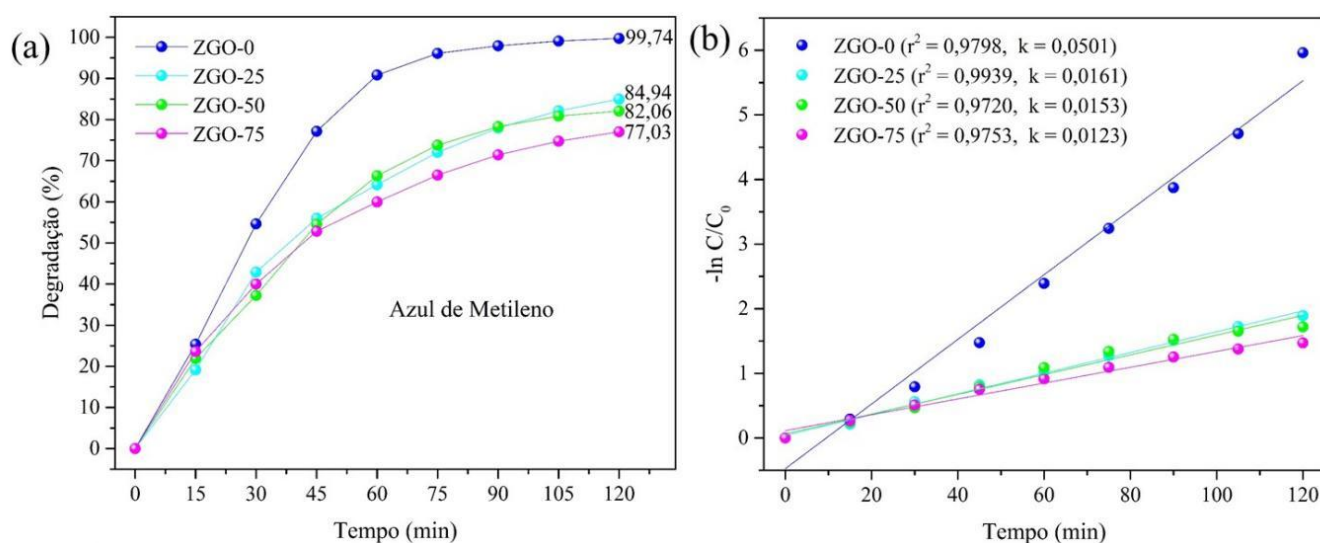
Para a amostra ZGO-0 durante a reação de descoloração do AM, observamos uma pequena redução no desempenho da foto-descoloração na presença de oxalato de amônio (AO), sugerindo que o h^+ não contribui significativamente como espécie oxidante. Por outro lado, a atividade fotocatalítica na presença de álcool isopropílico (ISO) indicou que os radicais $\bullet\text{OH}$ são os agentes oxidantes predominantes para esta amostra. Em contraste, amostras sintetizadas com uma fração EG exibiram características distintas: os radicais e^- e $\bullet\text{O}^{2-}$ foram identificados

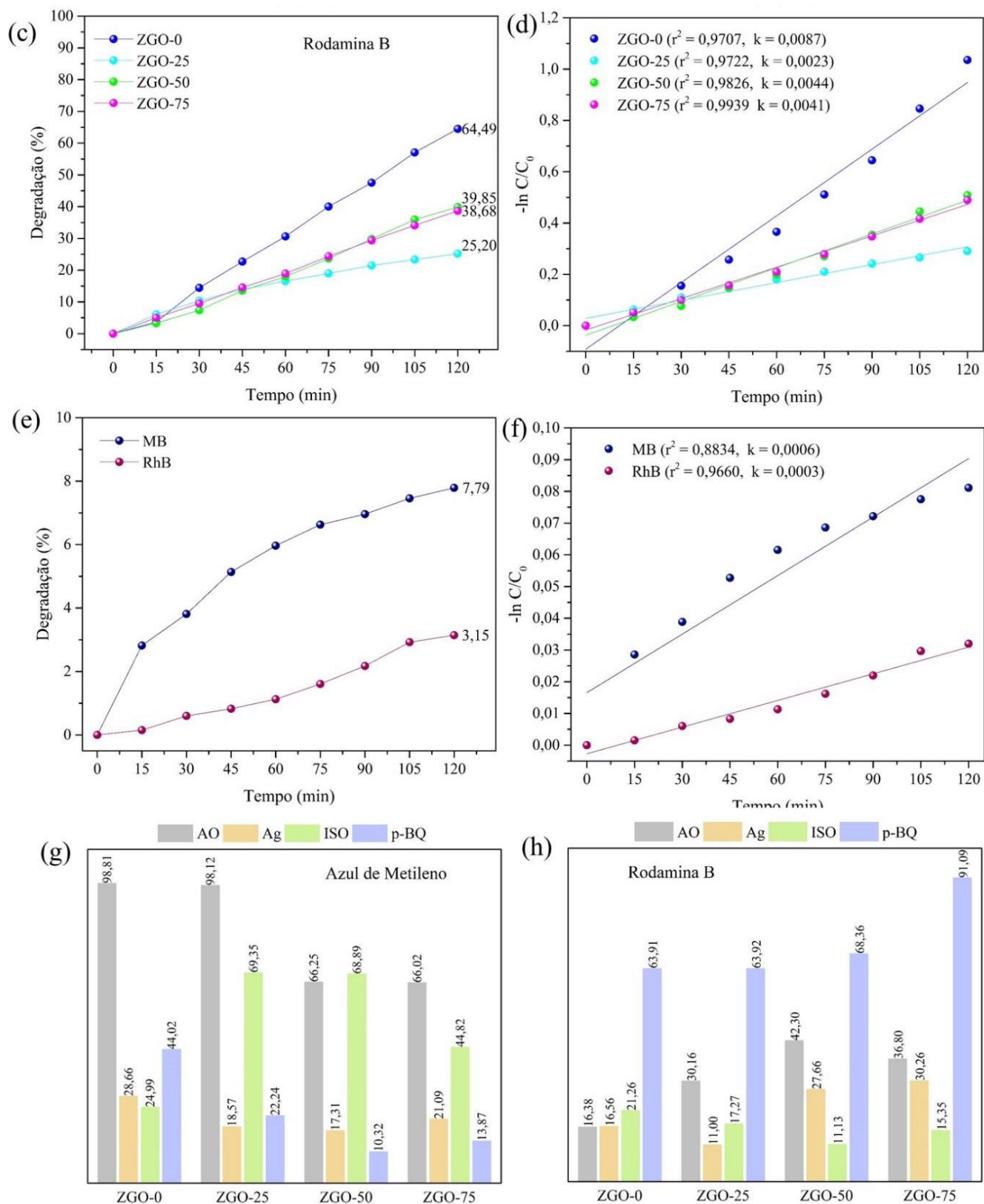
como os principais agentes oxidantes, com os radicais $\bullet\text{OH}$ e h^+ contribuindo parcialmente para a atividade fotocatalítica.

Em contraste, durante a descoloração do RhB (**Figura 3.9(h)**), concentrações crescentes de EG destacam que os radicais $\bullet\text{O}^{2-}$ não atuam como uma espécie oxidante na fotocatalise do corante RhB. Além disso, em amostras sintetizadas com etilenoglicol, há uma redução notável na contribuição de h^+ para o processo fotocatalítico. Por outro lado, a presença de álcool isopropílico suprime a atividade fotocatalítica em amostras de etilenoglicol, confirmando os radicais $\bullet\text{OH}$ como o principal agente oxidante.

Em estudo anterior realizado pelo nosso grupo, onde a estrutura ZGO estava livre de EG, observamos que os radicais $\bullet\text{OH}$ foram predominantemente responsáveis pelo processo de descoloração. Nesse contexto, qualquer alteração nesse comportamento pode estar relacionada à presença do EG.

Figura 3.9. (a) Descoloração do corante AM durante o processo de fotocatalise; (b) Constante cinética para fotocatalise AM; (c) Descoloração do corante RhB durante o processo de fotocatalise; (d) Constante cinética para fotocatalise RhB; (e) Descoloração fotocatalise dos corantes AM e RhB; (f) Constante cinética da fotocatalise dos corantes AM e RhB; (g) variação da descoloração do corante AM; e (h) variação da eficiência de descoloração do corante RhB para o catalisador ZGO na presença e ausência de diferentes sequestrantes (ISO como eliminador de $\bullet\text{OH}$, Ag como eliminador de e^- , AO como eliminador de h^+ e p-BQ como eliminador de $\bullet\text{O}^{2-}$).

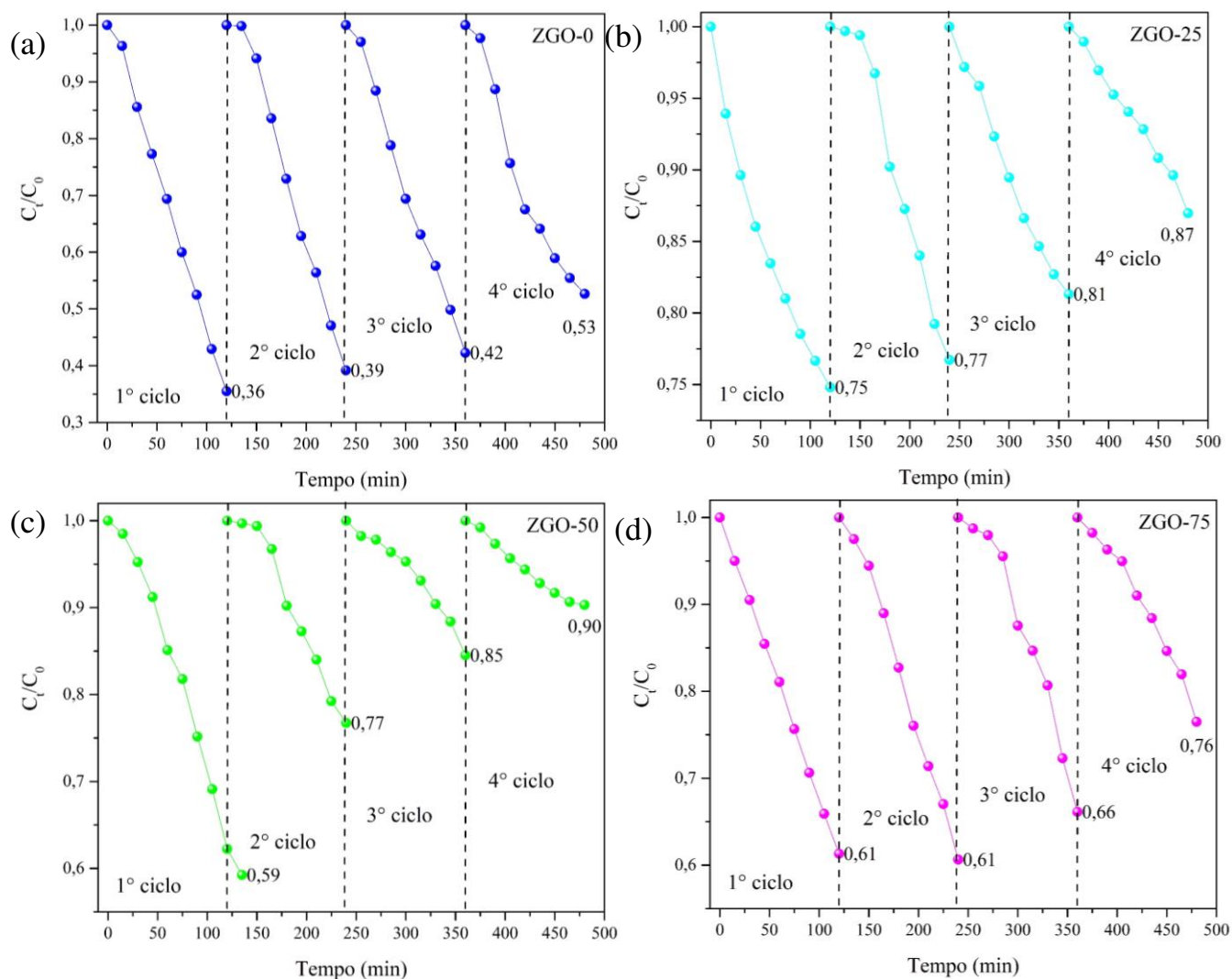




Nanopartículas ZGO, empregadas como fotocatalisador heterogêneo, podem ser recicladas de forma eficiente através de simples sedimentação. Porém, após quatro ciclos de decoloração do RhB, observamos um declínio significativo (cerca de 14%) na atividade fotocatalítica para todas as amostras (**Figura 3.10(a-d)**). Esta diminuição sugere uma vida útil

operacional limitada das nanopartículas ZGO para degradação de substâncias orgânicas em soluções aquosas.

Figura 3.10. Execuções de reciclagem para descoloração de corantes RhB usando ZGO como fotocatalisador (a) ZGO-0; (b) ZGO-25; (c) ZGO-50; e (d) ZGO-75.



A modificação da superfície das nanopartículas de ZGO por EG diminui efetivamente sua atividade fotocatalítica. Estes resultados sugerem a presença de etilenoglicol residual nas superfícies das nanopartículas. A degradação do etilenoglicol adsorvido nas superfícies ZGO foi investigada posteriormente utilizando técnicas de fotoluminescência.

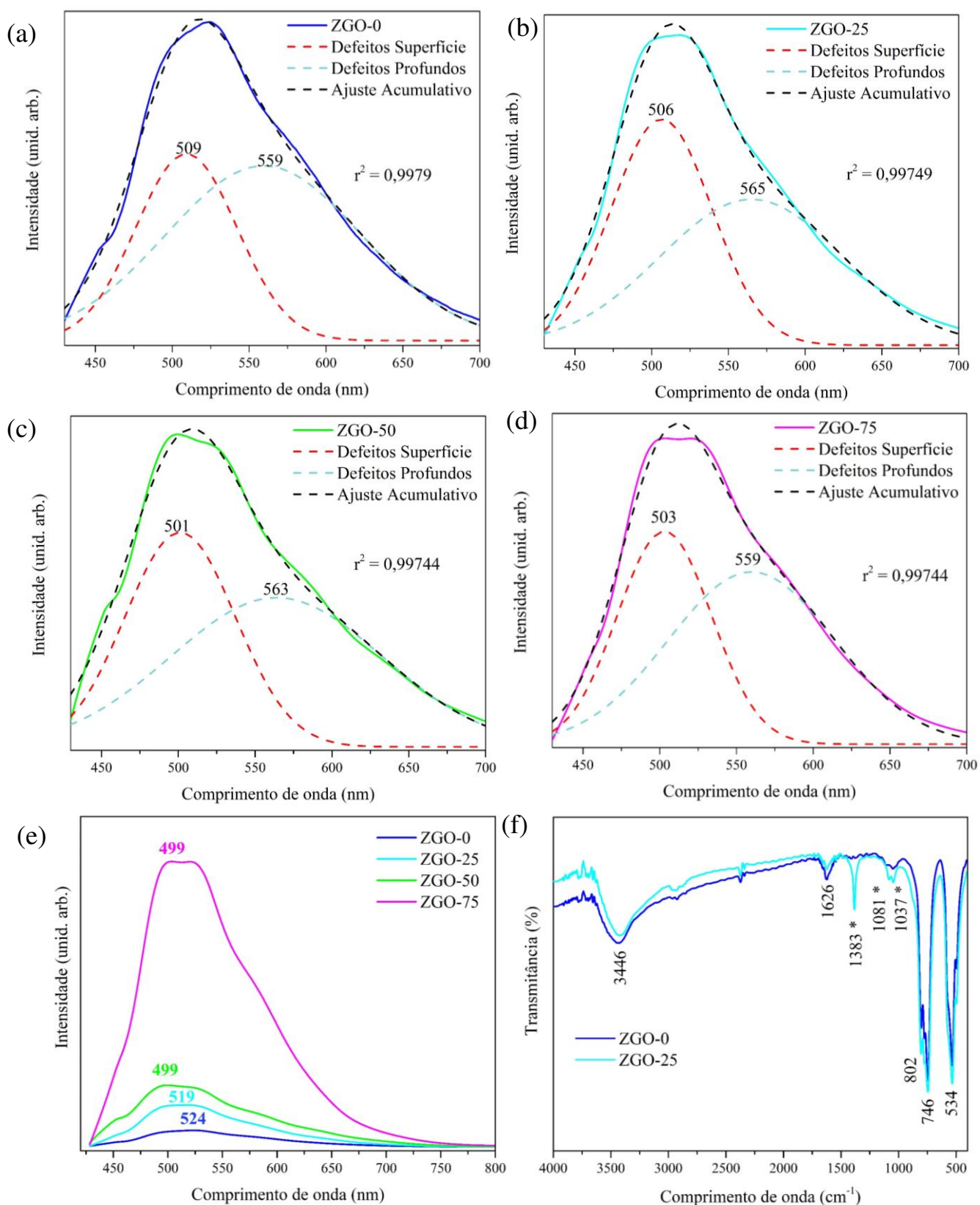
À temperatura ambiente, foram observados picos de fotoluminescência de ZGO (**Figura 3.11(e)**) em 524 nm (ZGO-0), 519 nm (ZGO-25), 499 nm (ZGO-50) e 499 nm (ZGO-75), atribuídos a um processo de recombinação doador-aceitador envolvendo defeitos nativos (LIU; JING; WANG, 2007). Estudos anteriores relataram picos de PL em comprimentos de

onda variadas: 421 nm (PEI et al., 2011), 470 nm (TAKESHITA et al., 2010), 484 nm (TAKAHASHI et al., 2010), 519 nm (WU et al., 2013), e 290 nm (TAKAHASHI et al., 2010), indicando dependência de métodos de síntese. Notavelmente, os defeitos nos nanobastões exercem uma influência significativa nas características de luminescência do ZGO. Além disso, a presença de defeitos nativos nos cristais ZGO reduz acentuadamente a intensidade do pico do coeficiente de absorção, particularmente na região UV (XIE et al., 2015).

A deconvolução dos espectros de fotoluminescência (PL) (**Figura 3.11(a-d)**) demonstra que os defeitos superficiais desempenham um papel significativo na emissão observada nestas amostras. O pico em 501-509 nm está especificamente ligado a vacâncias de oxigênio no modificador de rede, enquanto o pico em 559-565 nm corresponde a vacâncias de oxigênio no formador de rede. Essas emissões refletem a presença de populações distintas de defeitos rasos e profundos dentro do bandgap ZGO, que podem ser influenciadas pela ordem estrutural e desordem nas superfícies dos nanobastões (SUZUKI et al., 2019a). Além disso, Laranjeira et al. (2024) ofereceram importantes perspectivas teóricas sobre como as características da superfície e os atributos morfológicos afetam as propriedades PL de nano/microestruturas semicondutoras de banda larga.

Curiosamente, durante as medições de PL, observamos uma degradação progressiva das amostras ao longo do tempo. Para verificar se esta degradação foi atribuível à presença de EG na superfície da amostra, realizamos análise FTIR. O FTIR confirmou a presença de EG na superfície do ZGO. Os espectros de FTIR dos nanobastões ZGO-0, mostrados na **Figura 3.11(f)**, revelam bandas de absorção distintas correspondentes a modos vibracionais específicos. Um pico notável em 534 cm^{-1} corresponde ao modo de vibração do ZnO_4 , característico do Zn_2GeO_4 . Ao mesmo tempo, vibrações na faixa de $746\text{ a }802\text{ cm}^{-1}$ surgem dos modos GeO_4 , alinhando-se estreitamente com bandas de absorção infravermelha documentadas de Zn_2GeO_4 (especificamente $n(\text{ZnO}_4)$ na faixa de $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, e $n(\text{GeO}_4)$ na faixa de $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) relatado na literatura (YAMAGUCHI; HIDAKA; HIROTA, 1991; LIANG et al., 2013b; TAKESHITA et al., 2010). Além disso, os espectros exibem bandas de absorção em 3.446 cm^{-1} e 1.626 cm^{-1} atribuídas às vibrações de estiramento e flexão OH das moléculas de H_2O na superfície. Estas observações são consistentes com os padrões estabelecidos de absorção infravermelha de Zn_2GeO_4 (YAMAGUCHI; HIDAKA; HIROTA, 1991).

Figura 3.11. Espectros PL deconvoluídos (a) ZGO-0, (b) ZGO-25, (c) ZGO-50 e (d) ZGO-75. (e) Espectros PL das amostras ZGO preparadas pelo método hidrotérmico. (f) Espectros FTIR.



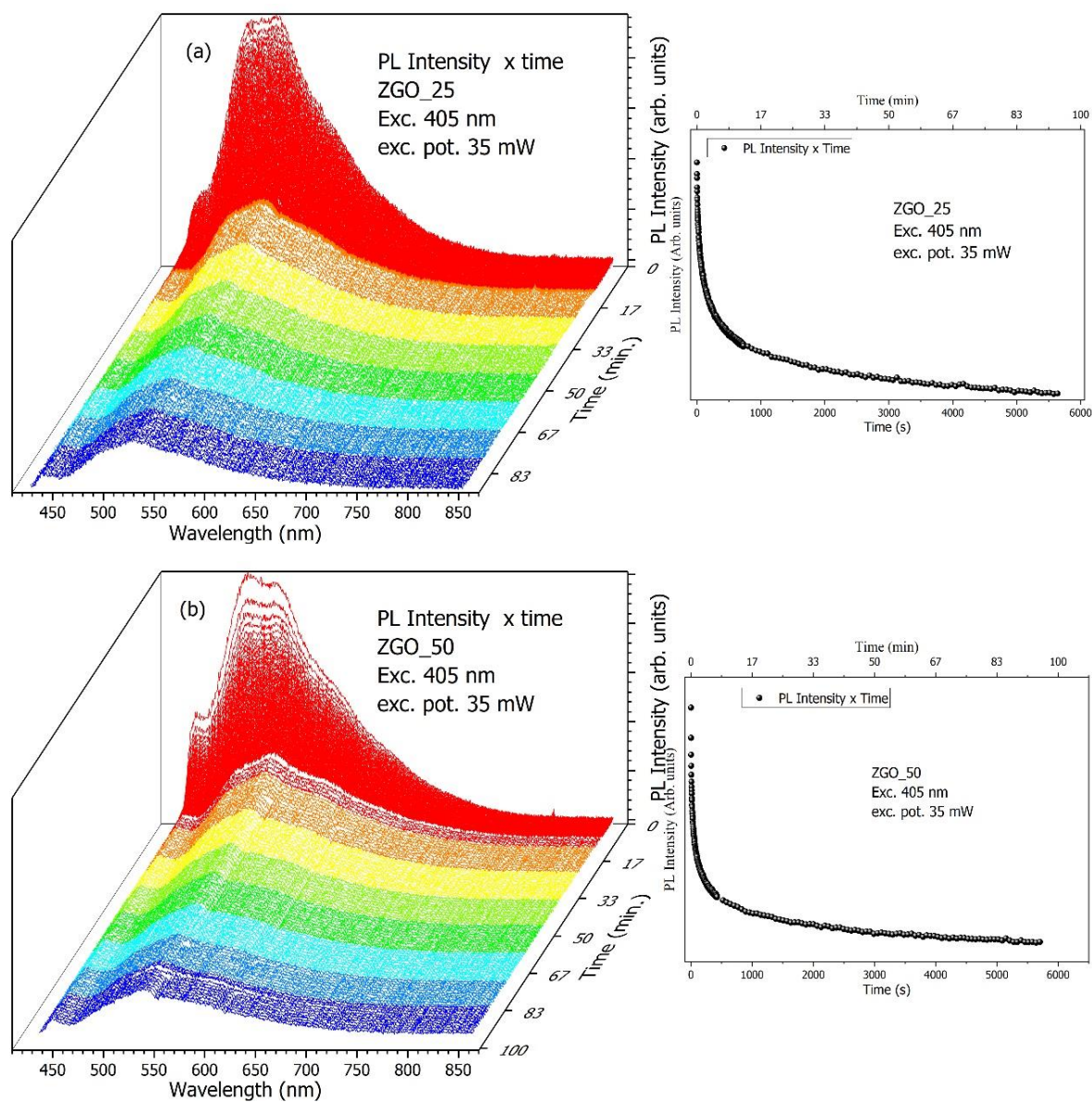
Além disso, nanobastões sintetizados via síntese hidrotérmica com EG (ZGO-25) apresentam bandas ZGO características. Eles apresentam uma banda adicional em 1383 cm^{-1} correspondente ao modo de vibração de deformação das ligações CH. Um ombro observado entre 1037 e 1081 cm^{-1} indica o modo de vibração de alongamento das ligações CO, associado a bandas observadas no EG líquido (MATSUURA; MIYAZAWA, 1967) (**Figura 3.11(f)**). Bandas vibracionais observadas em $3500\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$: $\nu(\text{O-H})$, $1350\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$: $\delta(\text{CH}_2)$ e $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$: $\nu(\text{C-O})$ indicam ainda a presença de EG (FELDMANN; MATSCHULO; AHLERT, 2007). Estas correlações são validadas comparando os espectros de Zn_2GeO_4 puro preparado e Zn_2GeO_4 sintetizado com 25% de EG como solvente.

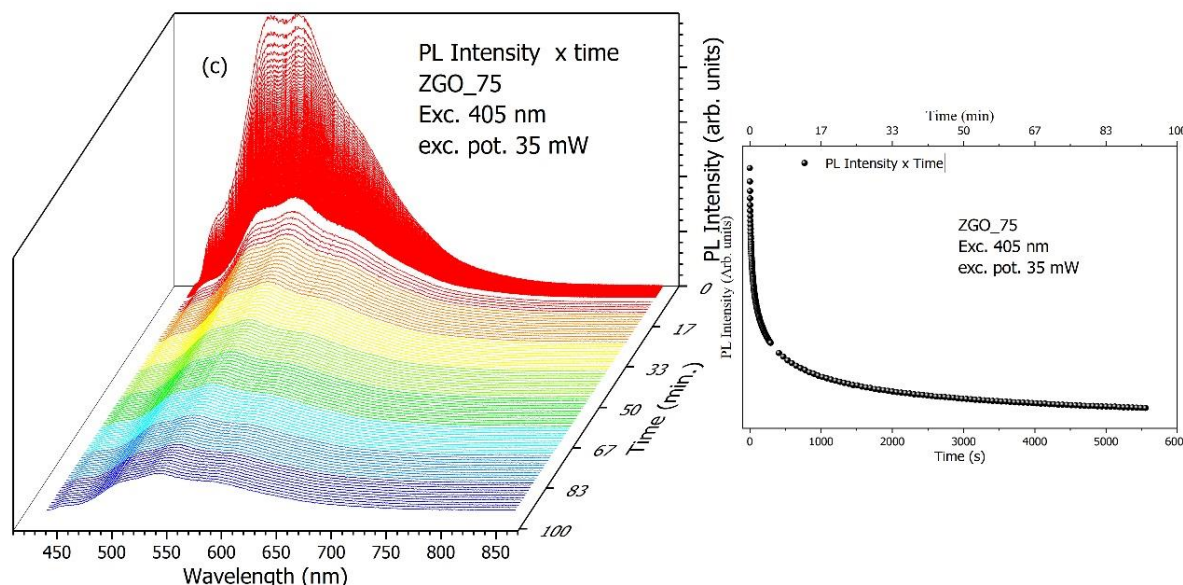
A espectroscopia PL indica recombinação entre elétrons da banda de condução e buracos da banda de valência. Para investigar o efeito de passivação, utilizamos análise de fotoluminescência para investigar as amostras de ZGO à temperatura ambiente. Perfis de profundidade foram adquiridos utilizando PL para obter o comportamento de foto-oxidação do EG na superfície das amostras.

O decaimento da intensidade PL, indicativo de efeitos de passivação, foi analisado usando um ajuste duplo exponencial (**Figura 3.12 (a-c)**). Este ajuste é responsável pelos processos de recombinação de superfície radiativa e não radiativa envolvendo EG, bem como pela recombinação intrínseca dentro do próprio material ZGO. Além disso, a exposição prolongada ao laser pareceu aumentar a recombinação radiativa. Durante longos períodos, amostras com elevado teor de EG demonstraram oxidação superficial, diminuindo a influência das camadas de EG adsorvidas.

Estas observações destacam a influência significativa das condições de síntese, particularmente o conteúdo de EG, na dinâmica da fotoluminescência e no decaimento da intensidade de PL das amostras de ZGO. A intensidade excepcionalmente observada na amostra ZGO-50 ressalta seu potencial para aplicações onde tempos prolongados de recombinação de portadores são benéficos. Essa descoberta enfatiza o papel crítico da otimização.

Figura 3.12. PL resolvido no tempo (normalizado) de amostras ZGO (a) ZGO-25, (b) ZGO-50 e (c) ZGO-75. As curvas de decaimento foram ajustadas com componentes duplamente exponenciais.





Para elucidar o mecanismo de degradação do EG adsorvido na superfície do catalisador, foram aplicados seis modelos cinéticos: primeira ordem, segunda ordem, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, modelo de Freundlich modificado e modelo de difusão parabólica (**Figura 3.13(a-f)**). Para investigar a cinética de degradação do EG, examinamos 79 medições realizadas nos primeiros 290 segundos de exposição ao laser nas amostras. Curiosamente, a intensidade da fotoluminescência para cada amostra aumentou proporcionalmente com a concentração de EG utilizada na síntese, sem interferência significativa nas diferenças de intensidade (**Tabela 3.5**).

Tabela 3.5 - Valores de Intensidade no Tempo Inicial e 290 Segundos.

Amostra	ZGO-0	ZGO-25	ZGO-50	ZGO-75
I_0	2.998,6	5.833,4	8.598,6	39.302,0
I_{290}	1.057,6	2.711,4	2.699,6	14.486,8

A cinética de degradação do EG na superfície das partículas foi efetivamente descrita pelos modelos de pseudo segunda ordem e de difusão parabólica, ambos exibindo um valor de r^2 próximo de 1 (**Figura 3.13**). De acordo com o modelo de pseudo segunda ordem, a adsorção de EG na superfície do ZGO envolve principalmente a fisissorção. Posteriormente, a irradiação contínua com aquecimento a laser degrada as moléculas de EG adsorvidas. Além disso, o modelo de difusão parabólica destaca que a etapa limitante da taxa, que envolve a transferência de elétrons, é controlada pela difusão de moléculas de EG para os sítios ativos na superfície do ZGO.

Neste estudo, investigamos a foto-oxidação do EG adsorvido na superfície do ZGO sob irradiação UV-visível (comprimento de onda de excitação: 405 nm). A análise sugere que o mecanismo de fotooxidação envolve a transferência de elétrons presos e buracos para

oxigênio e etilenoglicol, respectivamente. A produção de espécies hidroxila (OH^-) durante a irradiação e a adsorção competitiva de produtos de reação na superfície do ZGO também foram examinadas (**Figura 3.9(g-h)**). A oxidação fotocatalítica de corantes usando ZGO em uma solução sob luz visível ocorre principalmente através de reações com intermediários de superfície de oxidação de água ou redução de oxigênio para azul de metileno, e interações diretas com espécies hidroxila para rodamina B.

Sob exposição à luz UV, os buracos gerados (h^+) são rapidamente capturados na superfície do ZGO e posteriormente reagem com as espécies adsorvidas. As variações observadas na intensidade da fotoluminescência (PL) (**Tabela 3.5**) sugerem que a oxidação do EG durante a fotólise do flash a laser de 405 nm é em grande parte atribuível a processos de recombinação de carga envolvendo elétrons presos.

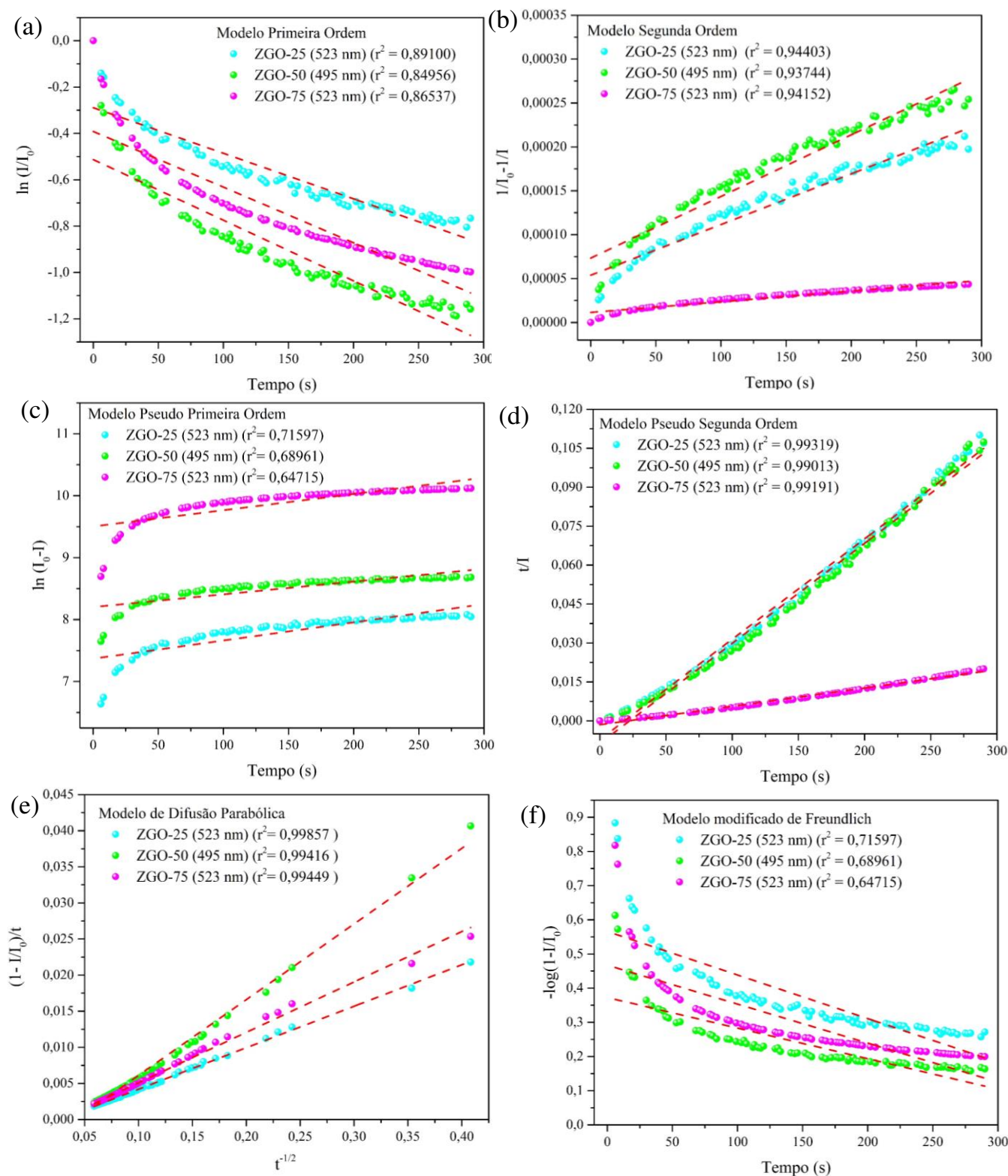
A fotooxidação do etilenoglicol na presença de um semicondutor ativado por luz UV envolve uma série de reações químicas interligadas. Inicialmente, a irradiação do semicondutor com luz UV de energia suficiente promove a geração de pares elétron-buraco (e^-/h^+). Os elétrons fotogerados podem então reagir com oxigênio molecular (O_2) adsorvido na superfície do semicondutor, resultando na formação do ânion superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$). Simultaneamente, os buracos (h^+) reagem com moléculas de água (H_2O) adsorvidas, gerando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Os radicais $\bullet\text{OH}$ gerados são altamente reativos e desempenham um papel crucial na oxidação do etilenoglicol. A reação simplificada da oxidação do etilenoglicol pode ser representada como:



Essa oxidação resulta na formação de produtos intermediários, como aldeídos e ácidos carboxílicos, e pode eventualmente levar à mineralização completa do composto em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). Além disso, reações em cascata podem ocorrer, onde produtos oxidados adicionais se formam, aumentando a complexidade do sistema e a eficiência na degradação dos contaminantes.

A **Figura 3.13** demonstra que o EG é efetivamente degradado na superfície do ZGO sob irradiação de luz UV e visível. O processo destaca a eficácia do ZGO como fotocatalisador na promoção da degradação de orgânicos compostos via geração de ERO, tornando-o um candidato promissor para aplicações de remediação ambiental, bem como para possível aplicação na produção de biocombustíveis.

Figura 3.13. Modelo cinético da degradação de ZGO (a) primeira ordem, (b) segunda ordem, (c) pseudo-primeira ordem, (d) pseudo-segunda ordem, (e) Freundlich modificado e (f) modelos de difusão parabólica.



3.4 CONCLUSÕES

Nanobastões Zn_2GeO_4 (ZGO) foram sintetizados a partir de óxido de germânio (IV) e nitrato de zinco em uma mistura solvente de água e etilenoglicol (EG) via reação hidrotérmica a 140°C por 120 minutos. O ZGO de fase pura foi obtido com sucesso para amostras preparadas com 0%, 25%, 50% e 75% de EG, exibindo o tipo de estrutura romboédrica fenacita. Porém, a amostra preparada com 100% de EG apresentou composição de fases mistas. Os tamanhos dos cristalitos diminuíram com o aumento da concentração de EG, acompanhados pela redução da cristalinidade.

Além disso, o potencial zeta diminuiu aproximadamente -25 mV com o aumento da concentração de EG, partindo de um potencial inicial de -14 mV para as amostras de ZGO dispersas em água. Todas as amostras consistiam em partículas semelhantes a bastonetes, com tamanho dependendo visivelmente da concentração de EG, conforme indicado pela análise DLS, mostrando uma redução gradual de tamanho com concentrações mais altas de EG.

A análise da distribuição do tamanho dos poros, volume dos poros e área superficial utilizando os métodos BJH e BET revelou que as amostras exibiam agregados não rígidos com poros fissurados. Especificamente, o ZGO-75 apresentou uma área superficial BET alta de $59,80\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, enquanto o ZGO-25 teve a menor entre as amostras com $18,75\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

A análise FTIR confirmou a presença de etilenoglicol nas amostras, identificado por bandas em 1383 cm^{-1} e um ombro em $1037 - 1081\text{ cm}^{-1}$ correspondendo ao etilenoglicol em seu estado líquido. A espectroscopia Raman apoiou ainda mais essas descobertas, mostrando bandas em torno de ~ 2.780 e $\sim 2.880\text{ cm}^{-1}$ indicativas de modos de estiramento do grupo CH_2 do etilenoglicol em seu estado líquido.

A espectroscopia de fotoluminescência foi empregada para estudar a degradação cinética do etilenoglicol adsorvido em amostras de ZGO. Os resultados sugerem captura eficiente de elétrons/buracos fotogerados por centros profundos, com baixas taxas de liberação, provavelmente devido a distorções estruturais no ambiente local ao redor dos defeitos, influenciando a intensidade do campo cristalino. Nosso estudo demonstra claramente que o EG sofre degradação na superfície do ZGO sob irradiação de luz UV e visível. As descobertas indicam que a degradação fotocatalítica do EG - um composto orgânico adsorvido na superfície do ZGO - ocorre através de intermediários de superfície associados à redução de oxigênio ou processos de oxidação de água.

Em aplicações fotocatalíticas, a amostra ZGO-0 exibiu atividade excepcional, alcançando mais de 99% de descoloração do azul de metileno (AM) e mais de 64% de descoloração das soluções de rodamina B após 120 minutos de irradiação luminosa. A

normalização da constante de taxa de descoloração por área superficial específica (k/S_{BET}) indicou que a atividade fotocatalítica intrínseca diminuiu segundo o aumento da concentração de etilenoglicol para ambos os corantes.

A amostra ZGO-50 destacou-se como a formulação com menor EMA e RMSE em ambas as reações, indicando alta precisão e estabilidade na fotocatalise tanto do azul de metileno quanto da rodamina B. No entanto, os valores mais altos de R^2 foram registrados em diferentes amostras para cada corante, sugerindo que a interação entre o tipo de corante e as características estruturais do semicondutor afetam o ajuste dos dados experimentais ao modelo teórico. Essa análise revela que o desempenho fotocatalítico e a precisão dos resultados dependem de múltiplos fatores, incluindo a composição da amostra e a natureza do corante.

Para elucidar o papel das espécies reativas de oxigênio (ERO) como intermediários no mecanismo fotocatalítico, as reações de descoloração foram repetidas na presença de sequestradores de ERO. Para a descoloração do corante AM, a presença do eliminador indicou uma diminuição da inibição dos radicais hidroxila com concentrações mais altas de EG em todas as amostras. Por outro lado, para a descoloração do corante RhB, foi observado comportamento oposto.

Os cálculos dos primeiros princípios melhoram significativamente a interpretação dos nossos resultados experimentais, fornecendo insights mais profundos sobre as modificações estruturais, químicas e eletrônicas do ZGO. Este estudo ressalta a utilidade das simulações teóricas na elucidação das condições experimentais e demonstra que as previsões teóricas estão em forte concordância com os dados experimentais. Além disso, o estudo estabelece uma correlação robusta entre os modelos teóricos e a atividade fotocatalítica observada, destacando a eficácia da combinação de abordagens computacionais e experimentais no avanço da ciência dos materiais.

REFERENCIAS

- ADEOLA, A. O.; ABIODUN, B. A.; ADENUGA, D. O.; NOMNGONGO, P. N. Adsorptive and Photocatalytic Remediation of Hazardous Organic Chemical Pollutants in Aqueous Medium: A Review. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 248, p. 104019, 2022.
- AHMAD, K.; GHATAK, H. R.; AHUJA S.M. A Review on Photocatalytic Remediation of Environmental Pollutants and H₂ Production through Water Splitting: A Sustainable Approach. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, p. 100893, 2020.
- AL-NUAIM, M. A.; ALWASITI, A. A.; SHNAIN, Z. Y. The Photocatalytic Process in the Treatment of Polluted Water. **Chemical Papers**, v. 77, n. 2, p. 677–701, 2023.
- ALAHMADI, N. Recent Progress in Photocatalytic Removal of Environmental Pollution Hazards in Water Using Nanostructured Materials. **Separations**, v. 9, n. 10, p. 264, 2022.
- AMORIN, L. H.; SUZUKI, V. Y.; DE PAULA, N. H.; DUARTE, J. L.; DA SILVA, M. A. T.; TAFT, C. A.; LA PORTA, F. A. Electronic, Structural, Optical, and Photocatalytic Properties of Graphitic Carbon Nitride. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 34, p. 13647–53, 2019.
- ASHOKA, S.; NAGARAJU, G.; THARAMANI, C.N.; CHANDRAPPA G.T. Ethylene Glycol Assisted Hydrothermal Synthesis of Flower like ZnO Architectures. **Materials Letters**, v. 63, n. 11, p. 873–76, 2009.
- BANNWARTH, C.; CALDEWEYHER, E.; EHLERT, S.; HANSEN, A.; PRACHT, P.; SEIBERT, J.; SPICHER, S.; GRIMME, S. Extended tight-binding Quantum Chemistry Methods. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 11, n. 2, p. 1 - 40, 2021.
- BECKE, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.
- BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993.
- BENATTO, V.G.; DE JESUS, J.P.A.; DE CASTRO, A.A.; ASSIS, L.C.; RAMALHO, T.C.; LA PORTA, F.A. Prospects of ZnS and ZnO as Smart Semiconductor Materials in Light-Activated Antimicrobial Coatings for Mitigation of Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus-2 Infection. **Materials Today Communications**, v. 34, p. 105192, 2023.
- BISH, D. L.; Post, J. E.. Quantitative Mineralogical Analysis Using the Rietveld Full-Pattern Fitting Method. **American Mineralogist**, v. 78, n. 9–10, p. 932–940, 1993.
- BOPPANA, V. B. R.; HOULD, N. D.; LOBO, R. F. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of Novel Zinc Germanate Nano-Materials. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 5, p: 1054–62, 2011.
- BOYJOO, Y.; SUN, H.; LIU, J.; PAREEK, V. K.; WANG, S. A Review on Photocatalysis for Air Treatment: From Catalyst Development to Reactor Design. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 537–59, 2017.

- BREDOW, T.; JUG, K.; EVARESTOV, R. A. Electronic and magnetic structure of ScMnO_3 . **Physica Status Solidi (b)**, v. 243, n. 2, p. R10–R12, 2006.
- BUTUN, S.; DEMIRCI, S.; YASAR, A. O.; SAGBAS, S.; AKTAS, N.; SAHINER, N. 0D, 1D, 2D, and 3D Soft and Hard Templates for Catalysis. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 177, p. 317–57, 2017.
- CAI, A.; WANG, Q.; CHANG, Y.; WANG, X. Graphitic Carbon Nitride Decorated with S,N Co-Doped Graphene Quantum Dots for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 692, p. 183–89, 2017.
- CAMARGO, L. P.; LUCILHA, A. C.; GOMES, G. A. B.; LIBERATTI, V. R.; ANDRELLO, A. C.; DA SILVA, P. R. C.; DALL'ANTONIA, L. H. Copper Pyrovanadate Electrodes Prepared by Combustion Synthesis: Evaluation of Photoelectroactivity. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 24, n. 8, p. 1935–50, 2020.
- CHE RAMLI, Z. A.; ASIM, N.; ISAHAK, W. N. R. W.; EMDADI, Z.; AHMAD-LUDIN, N.; YARMO, M. A.; SOPIAN, K. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under UV Light Irradiation on Prepared Carbonaceous TiO_2 . **The Scientific World Journal**, v. 2014, article ID 415136, p. 1–8, 2014.
- CHEN, X.; RAN, X.; LU, Y.; FENG, C. Synthesis and Electrochemical Properties of Zinc Germanate Nanowires as Novel Anode Material for Lithium-Ion Battery. **Ionics**, v. 27, n. 10, p. 4177–84, 2021.
- CHITHAMBO, M. L. **An Introduction to Time-Resolved Optically Stimulated Luminescence**. Iop Concise Physics. 2018.
- CHOI, S. H.; KIM, J. H.; CHOI, Y. J.; KANG, Y.C. One-Pot Aerosol Synthesis of Carbon Nanotube- Zn_2GeO_4 Composite Microspheres for Enhanced Lithium-Ion Storage Properties. **Electrochimica Acta**, v. 190, p. 766–74, 2016.
- CONTI, M. C. M. D.; CAMARGO, L. P.; FABRIS, G. S.; DA SILVA, P. R. C.; SANTANA, R. DE; FERNANDES, R. V.; DALL'ANTONIA, L. H.; VANDRESEN, F.; SAMBRANO, J. R.; LA PORTA, F. A.. Hydrothermal Growth of Zn_2GeO_4 Nanorods for Optical and (Photo)Catalytic Applications: An Experimental and Theoretical Study. **Materials Today Chemistry**, v. 41, p. 102313, 2024.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R.. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3 rd ed. Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall. 2001
- DE JESUS, J. P. A.; SANTOS, A. C. L.; PINTO, F. M.; TAFT, C. A.; LA PORTA, F. A. Review: Theoretical and Experimental Investigation of the Intrinsic Properties of Zn_2GeO_4 Nanocrystals. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 7, p. 4552–68, 2021.
- DEGEN, T.; SADKI, M.; BRON, E.; KÖNIG, U.; NÉNERT, G. The HighScore Suite. **Powder Diffraction**, v. 29, n. S2, p. S13–18, 2014.
- DENG, Y.; LI, Z.; TANG, R.; OUYANG, K.; LIAO, C.; FANG, Y.; DING, C.; YANG, L.; SU, L.; GONG, D. What Will Happen When Microorganisms 'Meet' Photocatalysts and Photocatalysis? **Environmental Science: Nano**, v. 7, n. 3, p. 702–23, 2020.

- DJURIŠIĆ, A. B.; He, Y.; Ng, S. M. V. Visible-Light Photocatalysts: Prospects and Challenges. **APL Materials**, v. 8, n. 3, 2020.
- DOLADO, J.; Martínez-Casado, R.; Hidalgo, P.; Gutierrez, R.; Dianat, A.; Cuniberti, G.; Domínguez-Adame, F.; Díaz, E.; Méndez, B. Understanding the UV Luminescence of Zinc Germanate: The Role of Native Defects. **Acta Materialia**, v. 196, p. 626–34, 2020.
- ELSTNER, M.; POREZAG, D.; JUNGnickel, G.; ELSNER, J.; HAUGK, M.; FRAUENHEIM, T.; SUHAI, S.; SEIFERT, G. Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method for Simulations of Complex Materials Properties. **Physical Review B**, v. 58, n. 11, p. 7260–68, 1998.
- ERBA, A.; DESMARAIS, J. K.; CASASSA, S.; CIVALLERI, B.; DONÀ, L.; BUSH, I. J.; SEARLE, B. et al. CRYSTAL23: A Program for Computational Solid State Physics and Chemistry. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 19, n. 20, p. 6891-6932, 2022.
- FELDMANN, C.; MATSCHULO, S.; AHLERT, S. Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Mg(OH)₂ and MgO. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 17, p. 7076–80, 2007.
- FENG, J.K.; LAI, M.O.; LU, L. Zn₂GeO₄ Nanorods Synthesized by Low-Temperature Hydrothermal Growth for High-Capacity Anode of Lithium Battery. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 3, p: 287–89, 2011.
- FERRARI, M.; LUTTEROTTI, L. Method for the Simultaneous Determination of Anisotropic Residual Stresses and Texture by X-Ray Diffraction. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 11, p. 7246–55, 1994.
- FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry Due to Axial Divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, n. 6, p. 892–900, 1994.
- GENG, Q.; WANG, H.; CHEN, R.; CHEN, L.; LI, K.; DONG, F. Advances and Challenges of Photocatalytic Technology for Air Purification. **National Science Open**, v. 1, n. 2, p. 20220025, 2022.
- GHAfARIAN-ZAHMATKESH, H.; JAVANBAKHT, M.; GHAEMI, M. Ethylene Glycol-Assisted Hydrothermal Synthesis and Characterization of Bow-Tie-like Lithium Iron Phosphate Nanocrystals for Lithium-Ion Batteries. **Journal of Power Sources**, v. 284, p. 339–48, 2015.
- GONTRANI, L.; TAGLIATESTA, P.; AGRESTI, A.; PEScETELLI, S.; CARBONE, M. New Insights into the Structure of Glycols and Derivatives: A Comparative X-Ray Diffraction, Raman and Molecular Dynamics Study of Ethane-1,2-Diol, 2-Methoxyethan-1-ol and 1,2-Dimethoxy Ethane. **Crystals**, v. 10, n. 11, p. 1011, 2020.
- GRIMME, S.; BANNWARTH, C.; SHUSHKOV, P. A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All Spd-Block Elements (Z = 1–86). **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 13, n. 5, p. 1989–2009, 2017.

- HALL, S. R.; ALLEN, F. H.; BROWN, I. D. The Crystallographic Information File (CIF): A New Standard Archive File for Crystallography. **Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography**, v. 47, n. 6, p. 655–85, 1991.
- HARRIS, G.B. X. Quantitative Measurement of Preferred Orientation in Rolled Uranium Bars. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 43, n. 336, p. 113–23, 1952.
- HASSANZADEH-TABRIZI, S.A. Precise Calculation of Crystallite Size of Nanomaterials: A Review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 968, p. 171914, 2023.
- HE, F.; JEON, W.; CHOI, W. Photocatalytic Air Purification Mimicking the Self-Cleaning Process of the Atmosphere. **Nature Communications**, v. 12, n. 1, p. 2528, 2021.
- HEBBAR, K. R. **Basic of Diffraction and Its Application**. New Dehli: I.K. International Publishing House Pvt. Ltd. 2007.
- HERMANS, P. H.; WEIDINGER, A. Quantitative X-Ray Investigations on the Crystallinity of Cellulose Fibers. A Background Analysis. **Journal of Applied Physics**, v. 19, n. 5, p. 491–506, 1948.
- HIDALGO, P.; LÓPEZ, A.; MÉNDEZ, B.; PIQUERAS, J. Synthesis and Optical Properties of Zn₂GeO₄ Microrods. **Acta Materialia**, v. 104, p. 84–90, 2016.
- HOLZWARTH, U.; GIBSON, N. The Scherrer Equation versus the ‘Debye-Scherrer Equation.’ **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 9, p. 534–534, 2011.
- HOURAHINE, B.; ARADI, B.; BLUM, V.; BONAFÉ, F.; BUCCHERI, A.; CAMACHO, C.; CEVALLOS, C. et al. DFTB+, a Software Package for Efficient Approximate Density Functional Theory Based Atomistic Simulations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 12, p. 124101, 2020.
- HUANG, J.; DING, K.; HOU, Y.; WANG, X.; FU, X. Synthesis and Photocatalytic Activity of Zn₂GeO₄ Nanorods for the Degradation of Organic Pollutants in Water. **ChemSusChem**, v. 1, n. 12, p. 1011–19, 2008a.
- HUANG, J.; WANG, X.; HOU, Y.; CHEN, X.; WU, L.; FU, X. Degradation of Benzene over a Zinc Germanate Photocatalyst under Ambient Conditions. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 19, p. 7387–91, 2008b.
- IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189–218, 2013.
- JAFFE, J. E.; HESS, A. C. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. **Physical Review B**, v. 48, n. 11, p. 7903–7909, 1993.
- JANSEN, E.; SCHÄFER, W.; WILL, G. R Values in Analysis of Powder Diffraction Data Using Rietveld Refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, n. 4, p. 492–96, 1994.
- JUMIDALI, M. M.; SULIEMAN, K. M.; HASHIM, M. R. Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO/Zn₂GeO₄ Porous-like Thin Film and Wires. **Applied Surface Science**,

v. 257, n. 11, p. 4890–95, 2011.

- JUMIDALI, M. M., HASHIM, M.R.; AL-HEUSEEN, K. Analysis of the Properties of Germanium/Zinc Silicate Film Growth through a Simple Thermal Evaporation Technique for Hydrogen Gas Sensing and Deep UV Photodetector Application. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 5, p. 1360–64, 2013.
- KEANE, D. A.; MCGUIGAN, K. G.; IBÁÑEZ, P. F.; POLO-LÓPEZ, M. I.; BYRNE, J. A.; DUNLOP, P. S. M.; O'SHEA, K; DIONYSIOS, D. D.; PILLAI, S. C. Solar Photocatalysis for Water Disinfection: Materials and Reactor Design. **Catalysis Science Technology**, v. 4, n. 5, p. 1211–26, 2014.
- LA PORTA, F. A.; ANDRÉS, J.; LI, M. S.; SAMBRANO, J. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Zinc Blende versus Wurtzite ZnS Nanoparticles: Control of the Phase and Optical Properties by Tetrabutylammonium Hydroxide. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 37, p. 20127–37, 2014a.
- LA PORTA, F. A.; ANDRÉS, J.; VISMARA, M. V. G.; GRAEFF, C. F. O.; SAMBRANO, J. R.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Correlation between Structural and Electronic Order–Disorder Effects and Optical Properties in ZnO Nanocrystals. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 47, p. 10164–74, 2014.
- LARANJEIRA, J.A.S.; AZEVEDO, S.A.; MARTINS, N. F.; LA PORTA, F. A.; LONGO, E.; SAMBRANO, J. R. Insights into the Role of Surface Properties on the Optical, Electronic and Nanoparticles Morphology of Scheelite BaMoO₄. **Surfaces and Interfaces**, v. 46, p. 103894, 2024.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.
- LI, X.; YU, J.; JARONIEC, M. Hierarchical Photocatalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 9, p. 2603–36, 2016.
- LI, Y.; ZHAO, A.; CHEN, C.; ZHANG, C.; ZHANG, J.; JIA, G. Controllable Synthesis and Morphology-Dependent Photoluminescence Properties of Well-Defined One-Dimensional Zn₂GeO₄:Mn²⁺ Nanostructures. **Dyes and Pigments**, v. 150, p. 267–74, 2018.
- LIANG, J.; CAO, Y.; LIN, H.; ZHANG, S.; HUANG, C.; WANG, X. A Template-Free Solution Route for the Synthesis of Well-Formed One-Dimensional Zn₂GeO₄ Nanocrystals and Its Photocatalytic Behavior. **Inorganic Chemistry**, v. 52, n. 12, p. 6916–22, 2013a.
- LIANG, J.; XU, J.; LONG, J.; ZHANG, Z.; WANG, X. Self-Assembled Micro/Nano-Structured Zn₂GeO₄ Hollow Spheres: Direct Synthesis and Enhanced Photocatalytic Activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 36, p. 10622, 2013b.
- LIAO, C. H.; HUANG, C. W.; CHEN, J. Y.; CHIU, C. H.; TSAI, T. C.; LU, K. C.; LU, M. Y.; WU, W. W. Optoelectronic Properties of Single-Crystalline Zn₂GeO₄ Nanowires. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 15, p. 8194–99, 2014.

- LIPPENS, B; BOER, J. H. Studies on Pore Systems in Catalysts V. The t Method. **Journal of Catalysis**, v. 4, n. 3, p. 319–23, 1965.
- LIU, Z.; JING, X.; WANG, L. Luminescence of Native Defects in Zn_2GeO_4 . **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 6, p. H500, 2007.
- LIU, Q.; ZHOU, Y.; KOU, J.; CHEN, X.; TIAN, Z.; GAO, J.; YAN, S.; ZOU, Z. High-Yield Synthesis of Ultralong and Ultrathin Zn_2GeO_4 Nanoribbons toward Improved Photocatalytic Reduction of CO_2 into Renewable Hydrocarbon Fuel. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 41, p. 14385–87, 2010.
- LIU, Q.; ZHOU, Y.; TIAN, Z.; CHEN, X.; GAO, J.; ZOU, Z. Zn_2GeO_4 Crystal Splitting toward Sheaf-like, Hyperbranched Nanostructures and Photocatalytic Reduction of CO_2 into CH_4 under Visible Light after Nitridation. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 5, p. 2033–38, 2012.
- LU, J.; LI, D.; LI, L.; CHAI, Y.; LI, M.; YANG, S.; LIANG, J. Cobalt-Doped Zn_2GeO_4 Nanorods Assembled into Hollow Spheres as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 14, p. 5926–34, 2018.
- MARQUES, V. S.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; ALCÂNTARA, A. F. P.; ORLANDI, M. O.; MORAES, E.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; SIU LI, M.; SANTOS, M. R. M. C. Effect of Different Solvent Ratios (Water/Ethylene Glycol) on the Growth Process of $CaMoO_4$ Crystals and Their Optical Properties. **Crystal Growth & Design**, v. 10, n. 11, p. 4752–68, 2010.
- MATSUURA, H.; MIYAZAWA, T. Infrared Spectra and Molecular Vibrations of Ethylene Glycol and Deuterated Derivatives. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 40, n. 1, p. 85–94, 1967.
- MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–76, 2011.
- MONSHI, A.; FOROUGH, M. R.; MONSHI, M. R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 02, n. 03, p. 154–60, 2012.
- MUKHLISH, M. Z. B.; NAJNIN, F.; RAHMAN, M M.; UDDIN, M. J. Photocatalytic Degradation of Different Dyes Using TiO_2 with High Surface Area: A Kinetic Study. **Journal of Scientific Research**, v. 5, n. 2, p. 301–14, 2013.
- PEI, L.Z.; YANG, Y.; YANG, L.J.; FAN, C.G.; YUAN, C.Z.; ZHANG, Q. F. Large-Scale Synthesis and the Roles of Growth Conditions on the Formation of Zn_2GeO_4 Nanorods. **Solid State Communications**, v. 151, n. 14–15, p. 1036–41, 2011.
- PEI, L. Z.; WANG, S.; JIANG, Y. X.; XIE, Y. K.; LI, Y.; GUO, Y. H. Single Crystalline Sr Germanate Nanowires and Their Photocatalytic Performance for the Degradation of Methyl Blue. **CrystEngComm**, v. 15, n. 38, p. 7815, 2013.
- PELLISSARI, M. R. DA S.; CAMARGO, L. P.; PONTES, F. M. L.; DALL'ANTONIA, L. H.

Synthesis and Deposition of Bismuth Oxychloride with a Rose-type Flower Shape and Photoelectroactivity Evaluation in the Methyl Orange Discoloration Reaction. **Coloration Technology**, v. 139, n. 6, p. 742–57, 2023.

- PEREIRA, W. da S.; Sczancoski, J. C.; Calderon, Y. N. C.; Mastelaro, V. R.; Botelho, G.; Machado, T. R.; Leite, E. R.; Longo, E. Influence of Cu Substitution on the Structural Ordering, Photocatalytic Activity and Photoluminescence Emission of AgCuPO₄ Powders. **Applied Surface Science**, v. 440, p. 61–72, 2018.
- POST, J.E.; BISH, D.L. Rietveld Refinement of Crystal Structures Using Powder X-Ray Diffraction Data. In **Modern Powder Diffraction**, v. 20, p. 277–308. De Gruyter. 1989.
- QIAN, L.; CHEN, J. F.; LI, Y. H.; WU, L.; WANG, H. F.; CHEN, A. P.; HU, P.; ZHENG, L. R.; YANG, H.G. Orange Zinc Germanate with Metallic Ge-Ge Bonds as a Chromophore-Like Center for Visible-Light-Driven Water Splitting. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 39, p. 11467–71, 2015.
- QU, Y.; DUAN, X. Progress, Challenge and Perspective of Heterogeneous Photocatalysts. **Chemical Society Reviews Journal**, v. 42, n. 7, p. 2568–80, 2013.
- SARAVANAN, A.; KUMAR, P. S.; JEEVANANTHAM, S.; KARISHMA, S; KIRUTHIKA, A.R. Photocatalytic Disinfection of Micro-Organisms: Mechanisms and Applications. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 101909, 2021.
- SATO, J.; KOBAYASHI, H.; IKARASHI, K.; SAITO, N.; NISHIYAMA, H.; INOUE, Y.. Photocatalytic Activity for Water Decomposition of RuO₂-Dispersed Zn₂GeO₄ with d 10 Configuration. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 14, p. 4369–75, 2004.
- SHARMA, S.; KUMAR, R.; RAIZADA, P.; AHAMAD, T.; ALSHEHRI, S. M.; NGUYEN, V. H.; THAKUR, S. et al. An Overview on Recent Progress in Photocatalytic Air Purification: Metal-Based and Metal-Free Photocatalysis. **Environmental Research**, v. 214, p. 113995, 2022..
- SOPHIA, G.; BARANEK, P.; SARRAZIN, C.; RERAT, M.; DOVESI, R. Systematic influence of atomic substitution on the phase diagram of ABO₃ ferroelectric perovskites, **Unpublished Work**, 2014.
- SUZUKI, V. Y.; AMORIN, L. H. C.; LIMA, N. M.; MACHADO, E. G.; CARVALHO, P. E.; CASTRO, S. B. R.; SOUZA ALVES, C. C. et al. Characterization of the Structural, Optical, Photocatalytic and in Vitro and in Vivo Anti-Inflammatory Properties of Mn²⁺ Doped Zn₂GeO₄ Nanorods. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 27, p. 8216–25, 2019a.
- SUZUKI, V.Y.; DE PAULA, N.H.; GONÇALVES, R.; LI, M.S.; PEREIRA, E.C.; LONGO, E.; LA PORTA, F.A. Exploring Effects of Microwave-Assisted Thermal Annealing on Optical Properties of Zn₂GeO₄ Nanostructured Films. **Materials Science and Engineering: B**, v. 246, p. 7–12, 2019b.
- SUZUKI, V. Y.; AMORIN, L. H. C; DE PAULA, N.H.; ALBUQUERQUE, A.R.; SIU LI, M.; SAMBRANO, J.R.; LONGO, E.; LA PORTA, F.A. New Insights into the Nature of the Bandgap of CuGeO₃ Nanofibers: Synthesis, Electronic Structure, and Optical and Photocatalytic Properties. **Materials Today Communications**, v. 26, p. 101701, 2021.

- SUZUKI, V. Y.; AMORIN, L. H. C, FABRIS, F. S. L.; DEY, S.; SAMBRANO, J.R.; COHEN, H.; ORON, D.; LA PORTA, F.A. Enhanced Photocatalytic and Photoluminescence Properties Resulting from Type-I Band Alignment in the Zn₂GeO₄/g-C₃N₄ Nanocomposites. **Catalysts**, v. 12, n. 692, p. 1-13, 2022.
- SWANSON, H.E.; COOK, M.I.; EVANS, E.H.; DEGROOT, J.H. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. **National Bureau of Standards (U.S.)**, Circular n. 539, n. 10, p. 56 - 57, 1960.
- TAKAHASHI, Y.; ANDO, M.; IWASAKI, K.; MASAI, H.; FUJIWARA, T. Defect Activation in Willemite-Type Zn₂GeO₄ by Nanocrystallization. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 7, p. 071906, 2010.
- TAKESHITA, S.; HONDA, J.; ISOBE, T.; SAWAYAMA, T.; NIIKURA, S. Size-Tunable Solvothermal Synthesis of Zn₂GeO₄:Mn²⁺ Nanophosphor in Water/Diethylene Glycol System. **Crystal Growth & Design**, n. 10, v. 10, p. 4494 – 41500, 2010.
- . Solvothermal Synthesis of Zn₂GeO₄:Mn²⁺ Nanophosphor in Water/Diethylene Glycol System. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 189, p. 112–16, 2012.
- TARET, P. Etude infra-rouge des orthosilicates et des orthogermanates Une nouvelle methode d'interprétation des spectres. **Spectrochimica Acta**, v. 18, n. 4, p. 467–483, 1962.
- TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Physica Status Solidi B**, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.
- TENG, F.; SANTHANAGOPALAN, S.; LEMMENS, R.; GENG, X.; PATEL, P.; MENG, D. D. In Situ Growth of LiFePO₄ Nanorod Arrays under Hydrothermal Condition. **Solid State Sciences**, v. 12, n. 5, p. 952–55, 2010.
- THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld Refinement of Debye–Scherrer Synchrotron X-Ray Data from Al₂O₃. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 2, p. 79–83, 1987.
- TSAI, M.-Y.; HUANG, S.-H.; PERNG, T.-P. Low temperature synthesis of Zn₂GeO₄ nanorods and their photoluminescence. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 322–327, 2013.
- VENDRAMINI, D. DA S.; BENATTO, V. G.; ASHTIANI, A. M.; LA PORTA, F. A. Photocatalytic Applications of SnO₂ and Ag₂O-Decorated SnO₂ Coatings on Cement Paste. **Catalysts**, v. 13, n. 12, p. 1479, 2023.
- WANG, J.; YAN, C.; MAGDASSI, S.; LEE, P.S. Zn₂GeO₄ Nanowires as Efficient Electron Injection Material for Electroluminescent Devices. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 15, p. 6793–6796, 2013.
- WASEDA, Y.; MURAMATSU, A. **Morphology Control of Materials and Nanoparticles**. Vol. 64. Springer Series in Materials Science. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 2004.
- WILL, G. **Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data**. 1st edition,

Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.

WILLIAMSON, G.K; Hall, W.H. X-Ray Line Broadening from Filled Aluminium and Wolfram. **Acta Metallurgica**, v. 1, n. 1, p. 22–31, 1953.

WU, S.; MA, Q.; HE, F. High Conductivity Electrolyte: Zn_2GeO_4 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 7, p. 2046–49, 2013.

WU, S.; WANG, Z.; OUYANG, X.; LIN, Z. Core–shell Zn_2GeO_4 nanorods and their size-dependent photoluminescence properties. **Nanoscale**, v. 5, n. 24, 12335–12341, 2013.

WULFF, G. XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen. Zeitschrift Für Kristallographie - **Crystalline Materials**, v. 34, p. 1-6, 1901.

XIAO, X.; LIU, X.; ZHAO, H.; CHEN, D.; LIU, F.; XIANG, J.; HU, Z.; LI, Y. Facile Shape Control of Co_3O_4 and the Effect of the Crystal Plane on Electrochemical Performance. **Advanced Materials**, v. 24, n. 42, p. 5762–66, 2012.

XIE, Z.-Y.; LU, H.-L.; ZHANG, Y.; SUN, Q.-Q.; ZHOU, P.; DING, S.-J.; ZHANG, D. W. The electronic structures and optical properties of Zn_2GeO_4 with native defects. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 619, p. 368 – 371, 2015.

XU, C.; ANUSUYADEVI, P.R.; AYMONTIER, C.; LUQUE, R.; MARRE, S. Nanostructured Materials for Photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 14, p. 3868–3902, 2019.

YAMAGUCHI, O.; HIDAKA, J.; HIROTA, K. Formation and Characterization of Alkoxy-Derived Zn_2GeO_4 . **Journal of Materials Science Letters**, v. 10, n. 24, p. 1471–74, 1991.

YAN, C.; SINGH, N.; LEE, P. S. Wide-Bandgap Zn_2GeO_4 Nanowire Networks as Efficient Ultraviolet Photodetectors with Fast Response and Recovery Time. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 5, p. 053108, 2010.

ZHANG, L.; CAO, X.-F.; MA, Y.-L.; CHEN, X.-T.; XUE, Z.-L. Microwave-assisted preparation and photocatalytic properties of Zn_2GeO_4 nanorod bundles. **CrystEngComm**, n. 12, v. 10, p. 3201- 3206, 2010.

ZHANG, N.; OUYANG, S.; LI, P.; ZHANG, Y.; XI, G.; KAKO, T.; YE, J. Ion-Exchange Synthesis of a Micro/Mesoporous Zn_2GeO_4 Photocatalyst at Room Temperature for Photoreduction of CO_2 . **Chemical Communications**, v. 47, n. 7, p. 2041, 2011.

ZHANG, Y., ZHANG, N.; TANG, Z. R.; XU, Y. J. Graphene Transforms Wide Band Gap ZnS to a Visible Light Photocatalyst. The New Role of Graphene as a Macromolecular Photosensitizer. **ACS Nano**, v. 6, n. 11, p. 9777–89, 2012.

ZHAO, Y.; YANG, S.; ZHU, J.; JI, G.; PENG, F. The study of oxygen ion motion in Zn_2GeO_4 by Raman spectroscopy. **Solid State Ionics**, n. 274, p. 12 – 16, 2015.

ZHOU, Y. X.; YAO, H. B.; ZHANG, Q.; GONG, J. Y.; LIU, S. J.; YU, S. H. Hierarchical $FeWO_4$ Microcrystals: Solvothermal Synthesis and Their Photocatalytic and Magnetic Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 1082–90, 2009.

ZHU, S.; WANG, D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 23, p. 1700841, 2017.

ZOU, L.; SUN, Z.; LI, Q.; YANG, E.; YANG, M.; ZHANG, J.; SUN, Z. et al. UV Light Treatment (278 Nm) for Detoxification of Aflatoxins and Application in Edible and Medicinal Herb Coix Seed. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 59, n. 6, p. 3723–34, 2024.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho permitiu a análise de nanobastões de Zn_2GeO_4 sintetizados por diferentes rotas, incluindo hidrotérmica e solvotérmica. Relatamos a síntese escalonável de nanobastões de ZGO de alta pureza e morfologia bem definida, evidenciando seu potencial para aplicações ópticas e (foto)catalíticas. Diversas técnicas analíticas, como PXRD, MEV, EDS, DLS, BET, NMR, FTIR, espectroscopia RAMAN e UV-vis, PL DFT, foram empregadas para explorar as propriedades dependentes da superfície dos nanobastões.

As hipóteses levantadas no início do trabalho foram satisfatoriamente respondidas, conforme detalhado abaixo:

(i) As variações nas propriedades ópticas e fotocatalíticas dos nanobastões de Zn_2GeO_4 sintetizados com diferentes precursores de zinco estão relacionadas à presença de vacâncias de oxigênio na superfície, as quais influenciam a eficiência da fotodegradação de contaminantes orgânicos, como o azul de metileno.

(ii) A concentração de etilenoglicol durante a síntese dos nanobastões de Zn_2GeO_4 afeta diretamente a morfologia, o tamanho das partículas e as propriedades estruturais, resultando em uma maior área de superfície específica. Isso, por sua vez, aumenta a atividade fotocatalítica e a geração de espécies reativas de oxigênio.

(iii) Os resíduos gerados durante a fotocatalise do azul de metileno com Zn_2GeO_4 demonstram baixo impacto fitotóxico na germinação de sementes de alface (*Lactuca sativa*), indicando que os produtos da degradação são menos prejudiciais ao meio ambiente.

(iv) Os cálculos realizados pela teoria do funcional da densidade sugerem que as características eletrônicas e geométricas dos nanobastões de Zn_2GeO_4 influenciam suas propriedades ópticas e fotocatalíticas, estabelecendo uma correlação entre a estrutura cristalina e a eficiência na degradação de contaminantes. A obtenção do design do material, levando em consideração os planos e terminações expostas, ressalta a importância de avaliar o Zn_2GeO_4 de uma maneira que reflita sua morfologia real, em contraste com a análise de materiais em estado *bulk*, que muitas vezes se relaciona apenas com propriedades internas do material. Essa abordagem mais detalhada fornece insights valiosos sobre como as características da superfície e a estrutura cristalina afetam a atividade fotocatalítica e a eficiência na degradação de poluentes.

(v) A presença de etilenoglicol como solvente durante a síntese de Zn_2GeO_4 não apenas modifica as propriedades estruturais dos nanobastões, mas também impacta a cinética da

fotocatálise, possivelmente facilitando a formação de radicais hidroxila mais ativos em ambientes aquosos. No contexto do nosso estudo, a presença de etilenoglicol na superfície do Zn_2GeO_4 faz com que o material se comporte como um sistema modificado. Contudo, essa mesma presença pode resultar em uma diminuição da eficiência fotocatalítica do Zn_2GeO_4 , possivelmente devido à formação de subprodutos que interferem na atividade reativa do sistema. Essa interação entre o etilenoglicol e a superfície do Zn_2GeO_4 pode ser crucial para entender as nuances na atividade fotocatalítica do material.

(vi) A presença de vacâncias de oxigênio na superfície dos nanobastões de Zn_2GeO_4 aumenta a eficiência do processo fotocatalítico, facilitando a geração de espécies reativas de oxigênio (EROs) durante a irradiação com luz UV. Essa geração de EROs, especialmente radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e ânions superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), é essencial para a degradação de contaminantes orgânicos, como o azul de metileno e rodamina B, em meio aquoso. A eficiência do processo fotocatalítico é diretamente proporcional à densidade de vacâncias de oxigênio permitindo uma maior interação entre os radicais gerados e os contaminantes.

(vii) A acidez superficial dos nanobastões de Zn_2GeO_4 , caracterizada pela presença de sítios ácidos de Lewis, influencia diretamente sua atividade catalítica em reações de síntese de compostos orgânicos, como isoxazol-5(4H)-onas. Os sítios ácidos de Lewis na superfície do Zn_2GeO_4 promovem a adsorção de reagentes polares e a protonação de intermediários reativos, aumentando a reatividade e a taxa de conversão dos substratos. A eficiência catalítica é potencializada pela estrutura dos nanobastões, que proporciona uma maior área de superfície e, conseqüentemente, mais sítios ativos para a interação com os reagentes.

Portanto, a partir desta perspectiva, estudos futuros continuarão a explorar as funcionalidades do Zn_2GeO_4 , com ênfase na obtenção de novas morfologias, bem como o preparo de estruturas dopadas e heteroestruturadas, que poderá contribuir para o desenvolvimento sustentável de novos materiais avançados para tecnologias emergentes.

5. PUBLICAÇÕES

Author Proof

Emerging Metal-Halide Perovskite Materials for Enhanced Solar Cells and Light-Emitting Applications



Felipe Moreira Pinto, Mary Carmen Mate Durek de Conti, Swayandipta Dey, Esteban Velilla, Carlton Anthony Taft, and Felipe de LA Porta

0 Metal-halide perovskite materials have fascinating physical properties, which have
 1 attracted significant attention for their potential use in many emerging optoelec-
 2 tronic technologies. These scientific efforts, in turn, led to a remarkable increase in
 3 a few years of their power conversion efficiency (PCE) as well as external quantum
 4 efficiencies (EQE) of these emerging metal-halide perovskite-based devices. Further-
 5 more, solution-based methods have widely been developed to simple manufacturing
 6 of such multi-functional materials with controlled particle shape and size and, in
 7 additional, offer excellent opportunities to improve their physical properties at a
 8 relatively low cost. This chapter compiled the current progress in understanding the

F. M. Pinto
 Engineering Department, Federal University of Lavras, Lavras, Brazil

M. C. M. D. de Conti · F. de LA Porta (✉)
 State University of Londrina, Rodovia Celso Garcia Cid, 445, km 380, Londrina, Paraná
 86057-970, Brazil
 e-mail: felipelaporta@utfpr.edu.br

M. C. M. D. de Conti
 Federal Technological University of Paraná, Nature Sciences Academic, Avenida Alberto
 Carazzai, 1640 CEP, Cornélio Procópio, PR 86300-000, Brazil

S. Dey
 Department of Applied Physics, Institute for Complex Molecular Systems (ICMS), Eindhoven
 University of Technology, Postbus 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

E. Velilla
 Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales—CIDEMAT, Universidad de
 Antioquia, Medellín, Colombia

C. A. Taft
 Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CBPF, Rio de Janeiro, Brazil

F. de LA Porta
 Laboratory of Nanotechnology and Computational Chemistry, Federal Technological University
 of Paraná, Londrina, Brazil



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Today Sustainability

journal homepage: <https://www.journals.elsevier.com/materials-today-sustainability>

An overview into advantages and applications of conventional and unconventional hydro(solvo)thermal approaches for novel advanced materials design

M.C.M.D. de Conti ^{a, b, c, *}, S. Dey ^d, W.E. Pottker ^c, F.A. La Porta ^{a, b}^a Post-Graduation Program in Chemistry, State University of Londrina, Rodovia Celso Garcia Cid, 445, km 380, Londrina, Paraná, 86057-970, Brazil^b Laboratory of Nanotechnology and Computational Chemistry, Federal University of Technology – Paraná, Londrina, Brazil^c Federal University of Technology – Paraná, Nature Sciences Academic, Avenida Alberto Carazzini, 1640 CEP 86300-000, Cornélio Procopio, PR, Brazil^d Department of Applied Physics & Institute for Complex Molecular Systems (ICMS), Eindhoven University of Technology, Postbus 513, 5600 MB Eindhoven, the Netherlands

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 February 2023

Received in revised form

14 June 2023

Accepted 26 June 2023

Available online 19 July 2023

Keywords:

Hydro(solvo)thermal processing

Nucleation and growth stages

Morphologies

Microwave-assisted synthesis

Materials design

ABSTRACT

The hydro(solvo)thermal approaches due to their simplicity and relatively low cost have attracted great attention to novel advanced materials processing with controlled particle sizes and well-defined morphologies, including the desirable obtaining of diverse metastable phases. Furthermore, in this case, such advanced materials obtained by this strategy generally have a high crystallinity structure as the main characteristic, which is interesting for a wide range of technological applications of high performance. This critical review presents the recent progress and challenges in conventional and unconventional hydro(solvo)thermal synthesis of novel advanced materials with desirable functionality and outstanding physicochemical properties designed using such methods. We intend to highlight the preparation of different hierarchical structures, such as: (i) hollow spheres and porous structures; (ii) one-dimensional (1D) materials (such as tubes, wires, and rods); (iii) two-dimensional (2D) materials; and (iv) heterostructured materials (such as decorated, Janus-like, core-shell, and yolk-shell). The choice of these nano/microstructures is based on their promising properties for many emerging applications ranging from optoelectronics to the photo-electro-chemical catalytic field. New chemical insights on the rational design of new advanced materials can also be achieved through detailed knowledge of the effect of processing parameters and how they will affect the structure-composition-morphology of prepared materials. Finally, in this perspective, we believe that this detailed knowledge of the effect of processing parameters and as they will affect the prepared materials structure-composition-morphology is a key step to providing new chemical insights for the rational advanced materials design.

© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Advanced materials, also known as new materials, are usually defined as any nano/microstructured material that provides innovative products and applications of high-performance technological, economic, social and environmental value lies benefit our modern society [1–6]. It is known that the physicochemical properties of the advanced materials are altered by changes in the








physical parameters like particle size, morphology, composition, structure, and imperfections (at short-, medium- and long-range) [7–19]. Fig. 1 illustrates the physical characteristics controlled during the processing of these new materials [1–3,7–9,12–21]. These parameters are, in turn, strongly dependent on processing conditions, which can lead to obtaining advanced materials with more or less defects depending on its desired application [22–25]. Also, it is noteworthy that the available material processing methods usually are relatively simple and have been known for a long time. From this perspective, these widely used synthetic approaches for preparing advanced materials have based on two approaches (i.e., “top-down” and “bottom-up”), as shown in Fig. 1. Particularly, the top-down approach involves breaking down a macroscopic material as a starting point for building desired

* Corresponding author. Post-Graduation Program in Chemistry, State University of Londrina, Rodovia Celso Garcia Cid, 445, km 380, Londrina, Paraná, 86057-970, Brazil.

E-mail address: mary@utfpr.edu.br (M.C.M.D. de Conti).

Review

Recent Advances in Layered MX_2 -Based Materials (M = Mo, W and X = S, Se, Te) for Emerging Optoelectronic and Photo(electro)catalytic Applications

Felipe M. Pinto ¹, Mary C. M. D. de Conti ^{2,3}, Wyllamanny S. Pereira ⁴, Júlio C. Sczancoski ⁵, Marina Medina ⁶, Patricia G. Corradini ^{6,7}, Juliana F. de Brito ^{6,8}, André E. Nogueira ⁹, Márcio S. Góes ¹⁰, Odair P. Ferreira ², Lucia H. Mascaro ⁶, Fernando Wypych ^{11,12} and Felipe A. La Porta ^{2,11,*}

- ¹ Department of Chemical and Materials Engineering, Federal University of Lavras, Lavras 37203-202, Brazil; felipe.moreira@ufla.br
- ² Post-Graduation Program in Chemistry, State University of Londrina, Rodovia Celso Garcia Cid, 445, Km 380, Londrina 86057-970, Brazil; mary@utfpr.edu.br (M.C.M.D.d.C.); opferreira@uel.br (O.P.F.)
- ³ Nature Sciences Academic, Federal University of Technology–Paraná, Avenida Alberto Carazzai, 1640, Cornélio Procopio 86300-000, Brazil
- ⁴ Department of Chemistry, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa 84010-330, Brazil; wyllamanneysp@gmail.com
- ⁵ Department of Physics, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa 84010-330, Brazil; jcsfísica@gmail.com
- ⁶ Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, Rod. Washington Luiz, Km 235, São Carlos 13565-905, Brazil; marina.medina@unesp.br (M.M.); patcorradini@gmail.com (P.G.C.); juliana.f.brito@unesp.br (J.F.d.B.); lmascaro@pq.cnpq.br (L.H.M.)
- ⁷ Laboratório de Análises Químicas e Agroambientais, Fluminense Federal Institute of Education, Science and Technology, Campus Itaperuna, BR 356, Km 3, Itaperuna 28300-000, Brazil
- ⁸ Institute of Chemistry and Alternative Technologies of Detection, Toxicological Evaluation and Removal of Micropollutants and Radioactives (INCT-DATREM), São Paulo State University, Rua Francisco Degni, 55, Bairro Quitandinha, Araraquara 14800-900, Brazil
- ⁹ Department of Chemistry, Division of Fundamental Sciences, Aeronautics Institute of Technology—ITA, São José dos Campos 12228-900, Brazil; andre.nogueira@ita.br
- ¹⁰ Latin American Institute of Life and Nature Sciences, Department of Chemistry, Federal University of Latin American Integration, Av. Tancredo Neves, 6731–Bloco 6, Espaço 3, Sala 10, Foz do Iguaçu 85867-000, Brazil; marcio.goes@unila.edu.br
- ¹¹ Post-Graduation Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Technology–Paraná, Londrina 86036-700, Brazil; wypych@ufpr.br
- ¹² Department of Chemistry, Federal University of Paraná, Curitiba 81531 980, Brazil
- * Correspondence: felipelaporta@utfpr.edu.br; Tel.: +55-(43)-3315-9437



Citation: Pinto, F.M.; de Conti, M.C.M.D.; Pereira, W.S.; Sczancoski, J.C.; Medina, M.; Corradini, P.G.; de Brito, J.F.; Nogueira, A.E.; Góes, M.S.; Ferreira, O.P.; et al. Recent Advances in Layered MX_2 -Based Materials (M = Mo, W and X = S, Se, Te) for Emerging Optoelectronic and Photo(electro)catalytic Applications. *Catalysts* **2024**, *14*, 388. <https://doi.org/10.3390/catal14060388>

Academic Editor: Sen Lin

Received: 7 April 2024

Revised: 31 May 2024

Accepted: 11 June 2024

Published: 17 June 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Transition metal dichalcogenides (TMDCs), represented by MX_2 (where M = Mo, W and X = S, Se, and Te), and more recently, their moiré superlattices (i.e., formed by superimposing layers of TMDCs with different rotation angles) have attracted considerable interest due to their excellent physical properties and unique nanoscale functionalities. Compared to graphene, the literature indicates that TMDCs offer a competitive advantage in optoelectronic technologies, primarily owing to their compositionally controlled non-zero bandgap. These two-dimensional (2D) nanostructured single or multiple layers exhibit remarkable properties that differ from their bulk counterparts. Moreover, stacking different TMDC monolayers also forms heterostructures and introduces unique quantum effects and extraordinary electronic properties, which is particularly promising for next-generation optoelectronic devices and photo(electro)catalytic applications. Therefore, in this review, we also highlight the new possibilities in the formation of 2D/2D heterostructures of MX_2 -based materials with moiré patterns and discuss the main critical challenges related to the synthesis and large-scale applications of layered MX_2 and MX_2 -based composites to spur significant advances in emerging optoelectronic and photo(electro)catalytic applications.

Keywords: 2D materials; MX_2 ; transition metals dichalcogenides; 2D/2D heterostructures



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Today Sustainability

journal homepage: www.journals.elsevier.com/materials-today-sustainability

Carbon dots in the center of the spotlight: A full evaluation of their synthesis and understanding of their fundamental properties and applications

M.C.M.D. de Conti^{a,b}, A.A. de Castro^c, L.C. Assis^c, N.M. Lima^d, A. Escriba^e, E. Nepovimova^f, K. Kuca^{g,*,**}, T.C. Ramalho^c, F.A. La Porta^{a,c,*}

^a Post-Graduation Program in Chemistry, State University of Londrina, Rodovia Celso Garcia Cid, 445, km 380, Londrina, Paraná, 86057-970, Brazil

^b Federal University of Technology – Paraná, Nature Sciences Academic, Avenida Alberto Carassai, 1640 CEP, 86300-000, Cornélio Procopio, PR, Brazil

^c Department of Chemistry, Federal University of Lavras, Lavras, Minas Gerais CEP 37200-000, Brazil

^d Federal University of Goiás, 74690-900, Goiânia – GO, Brazil

^e Post-Graduation Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Technology – Paraná, Avenida dos Pioneiros 3131, CEP, 86036-370, Londrina, PR, Brazil

^f Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Hradec Kralove, Rokytanskeho 62, 500 03, Hradec Králové, Czech Republic

^g Center of Advanced Innovation Technologies, VSB-Technical University of Ostrava, 708 00, Ostrava-Poruba, Czech Republic

ARTICLE INFO

Keywords:

Carbon dots
Drug delivery
Physical properties
Solar cells
Materials synthesis
Biomedical and optoelectronic applications

ABSTRACT

Due to the simplicity of fabricating the carbon dots (CQDs), which allows for scalability and cost-effectiveness, and their fascinating size-dependent physical properties, such functional materials are an enormous promise for many emergent technological applications. This has positioned these functional materials as highly promising candidates for a plethora of cutting-edge technological applications. Notable examples included solar cells, phototherapy, sensing, and environmental applications, which will be addressed in this review underscore their immense promise in emergent technologies. Here, we present a fuller understanding of the synthetic methods and physical properties of CQDs through the rationalization of many experimental and theoretical results. This includes discussions on their optical, electronic, and structural characteristics, elucidating the intricate interplay between these factors. The synthesis-structure-application triad is critically analyzed to draw connections between the fabrication methods, intrinsic properties, and functionality of CQDs. By highlighting the advancements and challenges in each of these domains, we aim to offer a comprehensive overview that can serve as a valuable resource for researchers and practitioners in the field. Finally, we hope that this review can, in principle, direct future experimental and theoretical research related to CQDs, in order to shed some light on the broad spectrum of CQDs applications a priori.

1. Introduction

Carbon dots (denoted as CQDs) are known to be a new type of carbon-based nanoparticles usually prepared with dimensions in the range of 1–10 nm. It has been widely reported that the CQDs have a strong luminescence, especially in the visible region, low cytotoxicity, water dispersibility, biocompatibility, photochemical stability, and so on [1–20]. Since their discovery in 2004, mainly owing to their outstanding physical properties and simplicity of manufacture, these

CQDs can be utilized in different conceivable applications, for example, such as sensors [21,22], optoelectronic devices [23,24], catalysis [25, 26], antibacterial agents [27,28], energy storage materials [29,30], and so on [1–68]. From Fig. 1 (a), it is possible to see the scientific community's interest in these CQDs for a broad spectrum of technological applications. In this review, we introduce the basic principle of the relation of CQDs-based materials synthesis, electronic structure as well as fundamental properties as a strategy to boost their use in solar cells, phototherapy, sensing, and environmental applications. Experimentally,

* Corresponding author. Post-Graduation Program in Chemistry, State University of Londrina, Rodovia Celso Garcia Cid, 445, km 380, Londrina, Paraná, 86057-970, Brazil.

** Corresponding author.

E-mail addresses: kamil.kuca@uhk.cz (K. Kuca), felipelaporta@utfpr.edu.br (F.A. La Porta).

<https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100937>

Received 3 May 2024; Received in revised form 16 July 2024; Accepted 26 July 2024

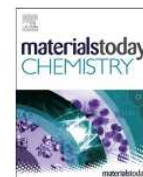
Available online 3 August 2024

2589-2347/© 2024 Elsevier Ltd. All rights reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Today Chemistry

journal homepage: www.journals.elsevier.com/materials-today-chemistry/

Hydrothermal growth of Zn₂GeO₄ nanorods for optical and (Photo) Catalytic applications: An experimental and theoretical study

Mary Carmen Maté Durek de Conti^{a,b,*}, Luan Pereira Camargo^{a,c}, Guilherme da Silva Fabris^{d,e}, Paulo Rogério Catarini da Silva^f, Henrique de Santana^a, Ricardo Vignoto Fernandes^f, Luiz Henrique Dall'Antonia^{a,c}, Fábio Vandresen^g, Julio Ricardo Sambrano^e, Felipe de Almeida La Porta^{a,g,**}

^a Graduate Program in Chemistry, State University of Londrina (UEL), 86057-970, Londrina, PR, Brazil

^b Federal University of Technology - Parana - Campus Cornélio Procópio, Nature Sciences Academic Department, 86300-000, Cornélio Procópio, PR, Brazil

^c National Institute of Science & Technology in Bioanalytic (INCTBio), Campinas, SP, Brazil

^d Graduate Program in Materials Science and Engineering, Federal University of Pelotas, 96010-610, Pelotas, RS, Brazil

^e Modeling and Molecular Simulation Group, São Paulo State University (USP), 17033-360, Bauru, SP, Brazil

^f Department of Physics, State University of Londrina (UEL), 86057-970, Londrina, PR, Brazil

^g Federal University of Technology - Parana - Campus Londrina, Department of Chemistry, 86036-370, Londrina, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Zn₂GeO₄

Nanorods

Hydrothermal synthesis

Wide-bandgap semiconductor

DFT calculations

Optical and (photo)catalyst applications

ABSTRACT

From the material design perspective, we reported a systematic investigation based on theoretical and experimental approaches to explore the physical properties of Zn₂GeO₄ nanorods prepared by hydrothermal method with different zinc precursors for optical and (photo)catalytic applications. All ZGO samples exhibited uniform nanorod morphology with high purity and crystallinity. A negative zeta potential ranging from −13 mV to −16 mV have been observed for these nanorods. Bandgap values indicated variations among samples synthesized with different precursors. The photoluminescence and photocatalytic activities for these nanorods, have been attributed to the presence of oxygen vacancies on the Zn₂GeO₄ surfaces. Experimental evidence suggests that these surface defects favor the formation of hydroxyl radicals identified as primary reactive oxygen species responsible for the methylene blue photodegradation. Toxicity testing of photocatalytic residues showed minimal phytotoxic effect on lettuce seed (*Lactuca sativa*) germination. Additionally, Zn₂GeO₄ was utilized as an acid catalyst for synthesizing isoxazol-5(4H)-ones, resulting in an increase in the yield from 69 % to 92 % by using this catalyst in multicomponent reactions. Lastly, the theoretical efforts outlined in the study aim to enhance the comprehension of the material design with well-defined morphology using realist theoretical models for the Zn₂GeO₄ nanorods for the first time.

1. Introduction

Nanocrystalline zinc germanate, Zn₂GeO₄ (denoted here as ZGO), is an emerging wide bandgap n-type semiconductor material with outstanding functional properties and a direct bandgap of about 4.6 eV [1–6], which has attracted noteworthy interest for a variety of applications. ZGO is renowned for its versatility, serving as an excellent host and facilitating the fabrication of heterostructured nanoparticles. Over the past five years, ZGO (e.g., pure, doped, and/or heterostructured) has demonstrated its versatility across diverse fields. These applications

include photocatalytic activity [7–12], lithium-ion batteries [13–18], sodium-ion batteries [19], hydrogen peroxide sensors [20], deep-ultraviolet photodetectors [21–23], biosensors [24–32] and so on. Furthermore, ZGO has been explored for anti-counterfeiting applications [33], bacterial inhibition [34], and as photosensitizers for producing reactive oxygen species (ROS) to combat skin wound methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* infections [35] and electronic components [36–44]. It is well-known that the ZGO usually adopts a stable phenakite-like structure that consists of a ternary Zn-Ge-O combination of tetrahedral [ZnO₄] and [GeO₄] clusters in the

* Corresponding author. Graduate Program in Chemistry, State University of Londrina (UEL), 86057-970, Londrina, PR, Brazil.

** Corresponding author. Graduate Program in Chemistry, State University of Londrina (UEL), 86057-970, Londrina, PR, Brazil.

E-mail addresses: mary@utfpr.edu.br (M.C.M.D. Conti), felipelaporta@utfpr.edu.br (F.A. La Porta).

<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102313>

Received 13 June 2024; Received in revised form 13 August 2024; Accepted 13 September 2024

2468-5194/© 2024 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

MATERIAL SUPPLEMENTAR

Crescimento Hidrotérmico de Nanobastões Zn_2GeO_4 para Aplicações Ópticas e (Foto) Catalíticas: Um Estudo Experimental e Teórico

Figura 1S – Espectro EDS das amostras (A) ZGO-N, (B) ZGO-C e (C) ZGO-A.

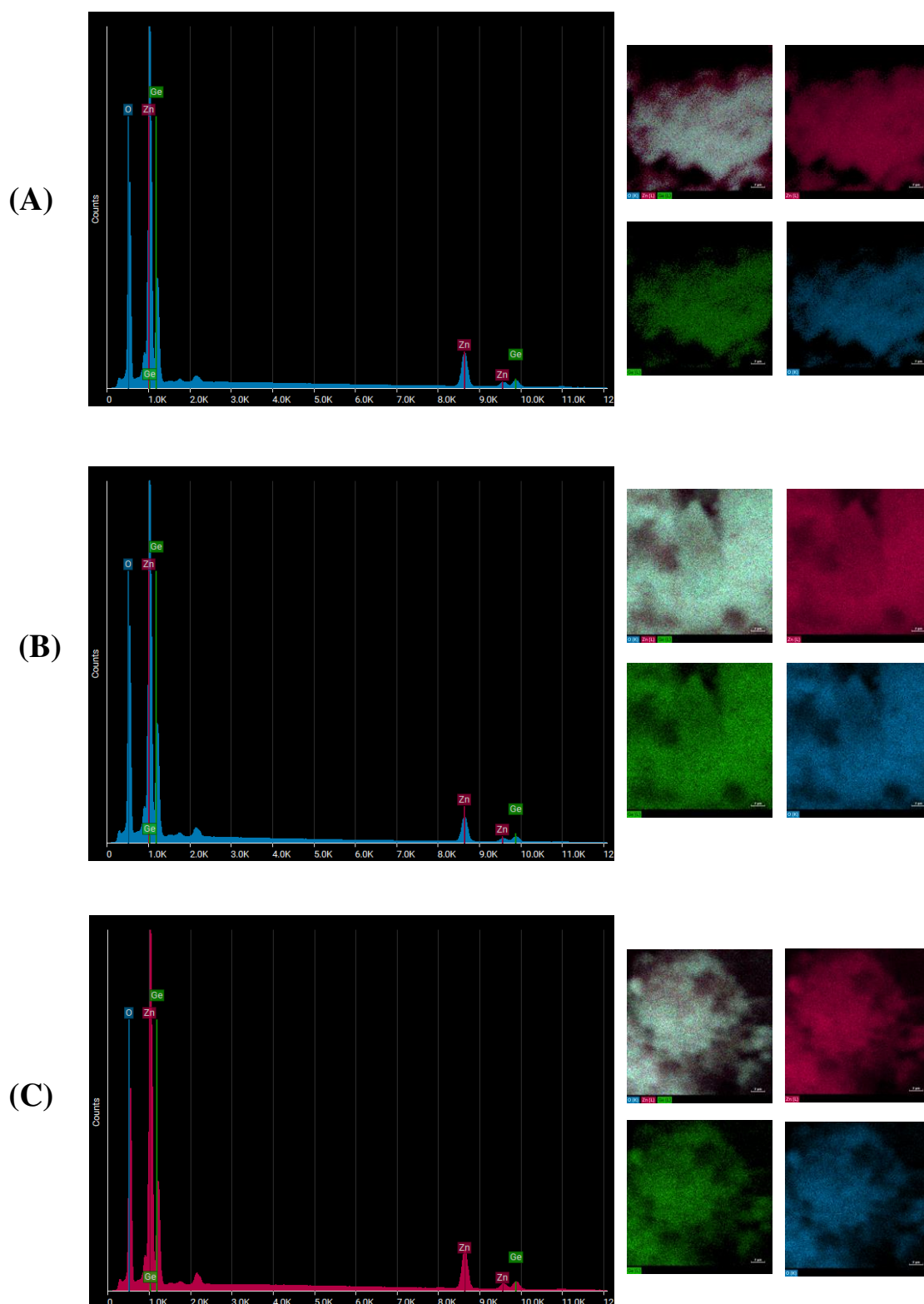


Figura 2S - Rota de síntese dos isoxazóis.

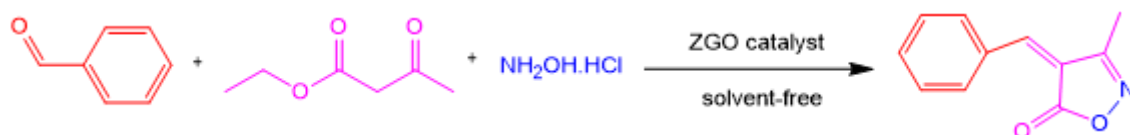
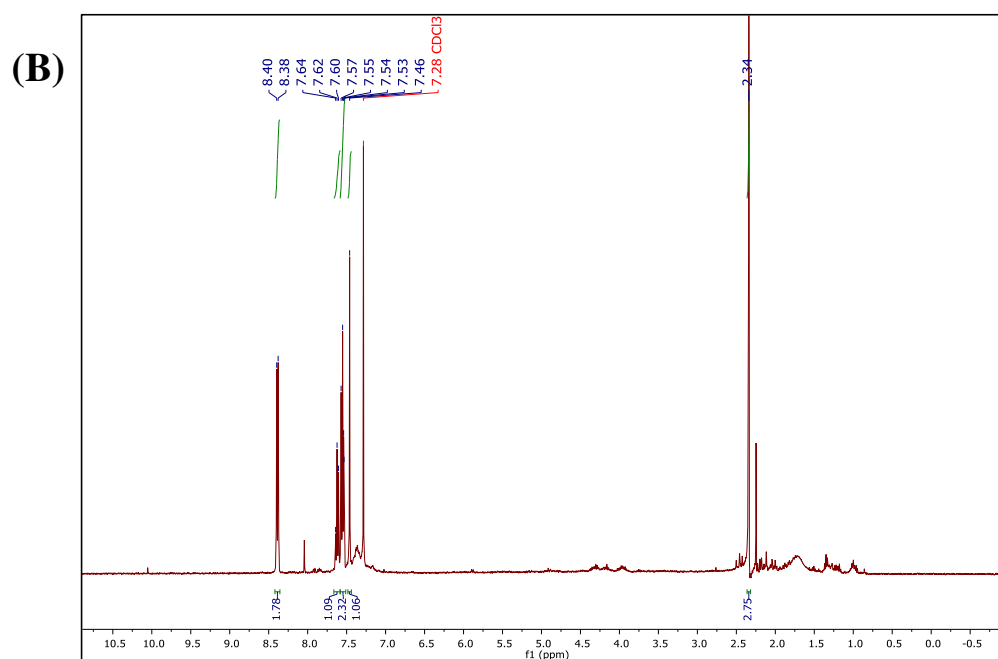
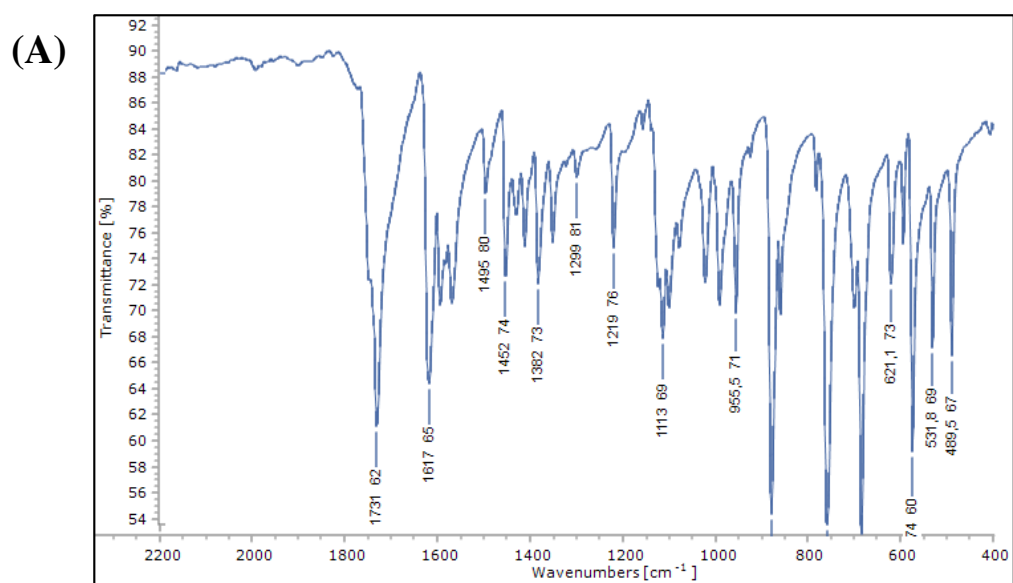


Figura 3S – (A) Picos de IR (ATR), espectro de isoxazol-5-(4H)-ona e (B) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3)



MATERIAL SUPLEMENTAR

Influência do Etilenoglicol em Nanocristais de Zn_2GeO_4 : Propriedades de Superfície, Eficiência Fotocatalítica e Cálculos de DFT. Um Estudo Experimental e Teórico

Figura 1S. Refinamento de Rietveld dos padrões PXRD para nanobastões ZGO preparados usando 100% de concentrações de etilenoglicol.

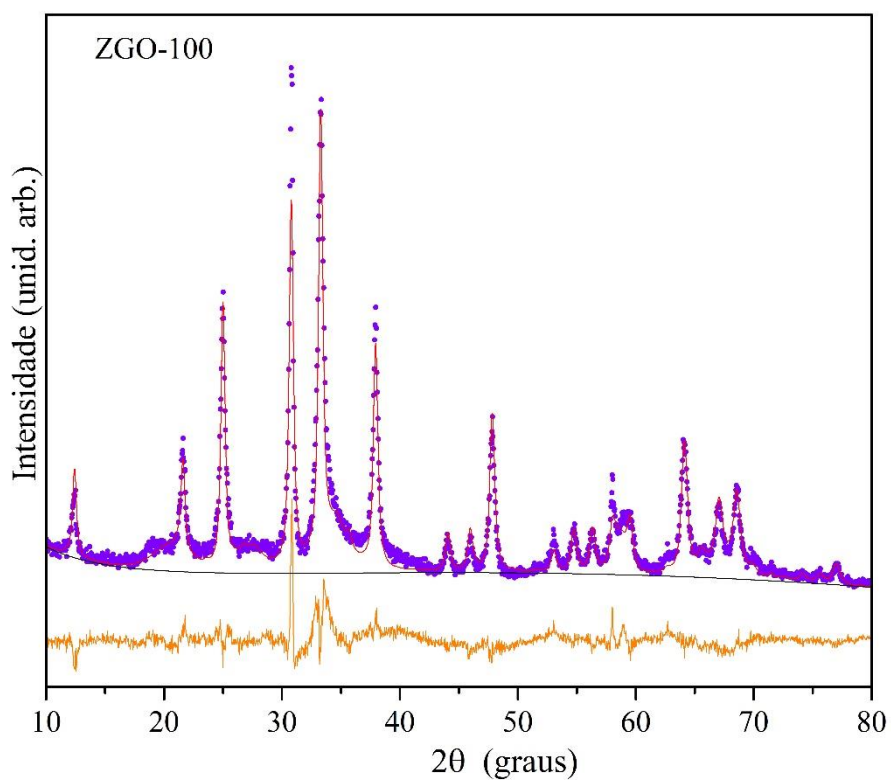


Tabela 1S. Parâmetros de rede experimental (rede celular e comprimento de ligação) determinados através do refinamento de Rietveld dos padrões PXRD para as amostras ZGO sintetizadas usando várias concentrações de dietilenoglicol. As unidades fundamentais do cluster que constituem a rede ZGO, um cluster tetraédrico [GeO₄] e dois clusters tetraédricos [ZnO₄] (ou seja, Zn₁ e Zn₂) ligando-se ao cluster [GeO₄].

Amostras	Parâmetros de rede				Ligação	Ângulo de ligação (Å)	Parâmetros de ajuste			
	a = b (Å)	C (Å)	$\alpha = \beta$ (°)	γ (°)			R _{wp}	R _p	R _b	χ^2
JCPDS card 11-687	14,231	9,530	90	120	Zn ₁ -O (curto)	1,944				
					Zn ₁ -O (longo)	1,994				
					Zn ₂ -O (curto)	1,939				
					Zn ₂ -O (longo)	2,009				
					Ge-O (curto)	1,726				
					Ge-O (longo)	1,765				
ZGO-0	14,224	9,523	90	120	Zn ₁ -O (curto)	1,932	7,597	10,368	14,391	3,588
					Zn ₁ -O (longo)	2,199				
					Zn ₂ -O (curto)	1,695				
					Zn ₂ -O (longo)	1,925				
					Ge-O (curto)	1,779				
					Ge-O (longo)	1,963				
ZGO-25	14,2326	9,5318	90	120	Zn ₁ -O (curto)	1,806	7,413	10,633	14,401	3,775
					Zn ₁ -O (longo)	1,986				
					Zn ₂ -O (curto)	1,935				
					Zn ₂ -O (longo)	2,002				
					Ge-O (curto)	1,687				
					Ge-O (longo)	1,846				
ZGO-50	14,2221	9,5267	90	120	Zn ₁ -O (curto)	1,806	7,462	10,080	13,342	3,197
					Zn ₁ -O (longo)	1,985				
					Zn ₂ -O (curto)	1,934				
					Zn ₂ -O (longo)	2,000				
					Ge-O (curto)	1,688				
					Ge-O (longo)	1,845				
ZGO-75	14,2343	9,5364	90	120	Zn ₁ -O (curto)	1,855	7,439	10,642	13,983	3,533
					Zn ₁ -O (longo)	1,974				
					Zn ₂ -O (curto)	1,912				
					Zn ₂ -O (longo)	2,002				
					Ge-O (curto)	1,693				
					Ge-O (longo)	1,891				

Figura 2S. Gráfico do método Boer t para nanobastões ZGO preparados usando diferentes concentrações de EG. (a) ZGO-0; (b) ZGO-25; (c) ZGO-50; e (d) ZGO-75.

