



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
INSTITUTO DE FÍSICA – IF



MATHEUS VINICIUS DA SILVA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS E ELÉTRICAS DE
NANOCRISTAIS DE SIMONKOLEITE E SEU NANOCOMPÓSITO COM
NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO**

Maceió – AL, 2022

MATHEUS VINICIUS DA SILVA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS E ELÉTRICAS DE
NANOCRISTAIS DE SIMONKOLEITE E SEU NANOCOMPÓSITO COM
NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Física (IF) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciatura em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Anielle Christine
Almeida Silva

Maceió – AL, 2022

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586e	<p>Silva, Matheus Vinicius da. Estudo das propriedades fotocatalíticas e elétricas de nanocristais de Simonkollite e seu nanocompósito com nanocristais de óxido de zinco / Matheus Vinicius da Silva. – 2022. 32 f. : il.</p> <p>Orientadora: Anielle Christine Almeida Silva. Monografia (Trabalho de conclusão de curso em Física: licenciatura) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2022.</p> <p>Bibliografia: f. 27-32.</p> <p>1. Simonkollite (Nanocristal). 2. Nanocompósitos. 3. Óxido de zinco. 4. Fotocatálise. 5. Sulfanilamida. 6. Propriedades elétricas. 7. Sensores químicos. 8. Sinergismo farmacológico. I. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 661.847.2</p>
-------	---

RESUMO

Nanocristais de simonkolleite (SM) apresentam diversas propriedades eletrônicas, fotocatalíticas e biológicas interessantes, tais como efeito supercapacitor e atividades antitumorais e antimicrobianas. O sinergismo deste nanocristal com nanocristais de óxido de zinco (ZnO) potencializou algumas propriedades biológicas interessantes, demonstrado recentemente pelo nosso grupo, contudo ainda não se tem estudos na área fotocatalítica e em sensores eletroquímicos. Diante disto, neste trabalho foi investigado as propriedades fotocatalíticas e elétricas de nanocristais de SM e seu nanocompósito com nanocristais de ZnO. As propriedades fotocatalíticas dos nanomateriais foram avaliadas frente à degradação do medicamento sulfanilamida, sob a radiação ultravioleta em termos de produção de espécies oxidativas via medidas de espectroscopia de absorção no UV-VIS. Com base nos resultados foi verificado que o nanocompósito SM/ZnO apresentou a maior eficiência da degradação do medicamento sulfanilamida. As propriedades elétricas dos nanomateriais foram investigadas via sensores eletroquímicos utilizando voltametria cíclica, em que os nanocristais de SM apresentaram as melhores respostas eletroquímicas. Diante disso, demonstramos que os nanocristais de SM são mais apropriados para sensores eletroquímicos e o nanocompósito de SM/ZnO mais fotocatalítico na degradação do medicamento sulfanilamida.

Palavras-chave: Simonkolleite, nanocompósito, nanomateriais, ZnO, fotocatalise, sulfanilamida, propriedades elétricas, sensores eletroquímicos, sinergismo.

ABSTRACT

Simonkollite (SM) nanocrystals have several interesting electronic, photocatalytic and biological properties, such as supercapacitor effect and antitumor and antimicrobial activities. The synergism of this nanocrystal with zinc oxide (ZnO) nanocrystals potentiated some interesting biological properties, recently demonstrated by the our group, however there are still no studies in the photocatalytic area and in electrochemical sensors. In view of this, this work investigated the photocatalytic and electrical properties of SM nanocrystals and its nanocomposite with ZnO nanocrystals. The photocatalytic properties of nanomaterials were evaluated against the degradation of the sulfanilamide drug under ultraviolet radiation in terms of production of oxidative species via UV-VIS absorption spectroscopy measurements. Based on the results, it was verified that the SM/ZnO nanocomposite presented the highest degradation efficiency of the sulfanilamide drug. The electrical properties of nanomaterials were investigated via electrochemical sensors using cyclic voltammetry, in which SM nanocrystals showed the best electrochemical responses. In view of this, we demonstrate that SM nanocrystals are more appropriate for electrochemical sensors and the SM/ZnO nanocomposite is more photocatalytic in the degradation of the sulfanilamide drug.

Keywords: Simonkollite, nanocomposite, nanomaterials, ZnO, photocatalysis, sulfanilamide, electrical properties, electrochemical sensors, synergism.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a minha mãe Ivanilda e meu pai Jarbas, sem eles esse futuro não estaria garantido, mostrando desde minha infância que os estudos eram muito importantes e que sem ele você não é nada. Hoje sei o tamanho dessas palavras, principalmente para pessoas de seu tempo. Acredito que conhecimento é poder e futuro, e sem eles não vamos longe, viva a educação, viva a igualdade social.

Em seguida quero agradecer a Karolina, uma grande amiga, companheira e acima de tudo foi onde conheci o amor. Soube com ela o que era a ciência e pesquisa, sua importância na sociedade e sonhar com um mundo maior. Foi por causa dela que estou terminando meu curso hoje, ela me mostrou facetas que nem mesmo pude enxergar e com um barco da curiosidade pude navegar e me encantar com seu mar de conhecimento.

A minha orientadora quero agradecer pelas oportunidades e por acreditar em mim, ela é uma grande mulher que investiu pesadamente em seus alunos e fez eles acreditarem em si mesmo, deu lugar onde outros não deu. Assim fico eternamente grato por ser solícita e bem humorada, que sempre seja assim e ativa em seus estudos e pesquisas.

Ao LEAp por me fornecer os materiais e meios para a realização do meu trabalho.

Ao Professor Dr. Leandro Duarte por ser um ótimo profissional, além disso foi quem me auxiliou a ser um ótimo pesquisador da química e também um grande amigo que levarei para a vida.

Também não posso deixar aqui o meu agradecimento a toda comunidade acadêmica que me auxiliou, desde os serviços gerais que me dava um belo bom dia, aos professores que se dedicaram a tirar dúvidas e discutir questões que não entravam na minha mente. Meu eterno obrigado por vocês existirem.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura Cristalina do Simonkolleite ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$).	9
Figura 2: Estrutura cristalina do ZnO na fase Hexagonal Wurtzita	10
Figura 3: (a) Imagens de MEV e (b) difratogramas de DRX dos nanocristais de SM e do nanocompósito SM/ZnO.	11
Figura 4: Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.	16
Figura 5: Diagrama de um espectrofotômetro com feixe único.	18
Figura 6: Esquematização do procedimento experimental utilizado no estudo fotocatalítico do simonkoleite tratado a 250°C na degradação da sulfanilamida.	19
Figura 7: a) Configuração de um sistema que envolve três eletrodos. b) Demonstração de um voltamograma cíclico para um sistema reversível de $K_3Fe(CN)_6$ a 6 mmol L ⁻¹ e KNO_3 a 1 mmol.L ⁻¹ .	20
Figura 8: Espectro de absorção da sulfanilamida. Reação utilizando (a) Simonkolleite e (b) Nanocomposito SM/ZnO, nos tempos -30 a 90 minutos.	23
Figura 9: Curva de calibração da sulfanilamida.	24
Figura 10: Decaimento da concentração da sulfanilamida utilizando o nanocompósito SM/ZnO. a) ultravioleta + H_2O_2 e b) H_2O_2 .	24
Figura 11: Voltamograma dos sensores eletroquímicos sem modificação e modificados com simonkolleite e o nanocompósito SM/ZnO.	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: As propriedades físico-químicas do antibiótico sulfanilamida com base em 25°C.	13
---	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
1.1. NANOTECNOLOGIA	8
1.2. NANOMATERIAIS	8
1.3. NANOCRISTAIS DE SIMONKOLEITE	9
1.4. NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO	10
1.5. NANOCOMPÓSITO SIMONKOLLEITE E ÓXIDO DE ZINCO	11
1.6. PROPRIEDADE FOTOCATALÍTICAS	12
1.7. PROPRIEDADES ELÉTRICAS VIA SENSORES ELETROQUÍMICOS	14
2. OBJETIVOS	15
2.1. OBJETIVO GERAL	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. METODOLOGIA	16
3.1.1. EFEITO FOTOCATALÍTICO	16
3.1.2. ESPECTROSCOPIA UV-VIS	17
3.1.3. EFEITO FOTOCATALÍTICO DE NANOMATERIAIS	18
3.1.4. VOLTAMETRIA CÍCLICA	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
4.1. PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DOS NANOCRISTAIS E NANOCOMPÓSITO	22
4.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS NANOCRISTAIS E NANOCOMPÓSITO	25
5. CONCLUSÕES	26
6. PERSPECTIVAS	26
7. REFERÊNCIAS	27

1. INTRODUÇÃO

1.1. NANOTECNOLOGIA

O termo nanotecnologia remete desde 1959 quando o pesquisador Richard P. Feynman em uma de suas palestras mostrou a ideia tecnológica de miniaturizar ao extremo, bem antes da palavra chip, adicionando sobre as dificuldades em se manipular e controlar objetos em uma escala tão pequena, e toda essa fala até virou um artigo científico. Ele salienta que poderíamos criar objetos átomo por átomo e molécula por molécula. Alguns anos a frente, cientistas provaram suas ideias, ao qual fez o governo criar o “Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology” para cuidar de tais assuntos devidos à tamanha importância que se ganhou na virada dos anos 2000. (BASTOS, 2006, FERREIRA, 2005)

A nanotecnologia é a técnica de manipular as moléculas e átomos de maneira individual para produzir materiais nanoestruturados e micro objetos com aplicações no mundo real. A aplicabilidade da nanotecnologia é ampla em sistemas físicos, químicos e biológicos, variando sua área de escala desde o átomo até nanômetros, como também a integração das nanoestruturas em sistemas mais complexos. Além disso, aplica-se a vários setores da indústria mundial e com potencial para criar novos materiais, como no campo da fabricação de nanossistemas, onde prevê os desenvolvimentos de ferramentas experimentais e computacionais. Por exemplo, sistemas nanoeletromecânicos como sensores, sistemas nano-mecatrônicos e nanofluidos, nos quais é possível controlar e ativar individualmente cada função na nanoescala e ter efeitos na macroescala. (BASTOS, 2006, MILLER, 2005). Assim, os nanomateriais são ferramentas revolucionárias na área tecnológica.

1.2. NANOMATERIAIS

Materiais em escala nanométrica apresentam elevada razão superfície volume, o que gera uma maior reatividade, além disso, suas propriedades físicas, químicas e biológicas podem ser sintonizadas em função do tamanho e forma. (ALVIN, 2022) (BORGES, 2021) Com o avanço da área nanotecnológica, o desenvolvimento de materiais em escala nanométrica com propriedades únicas vem se tornado um ramo bastante estudado. (ZÓIA, 2018) Outro ramo de estudo em crescimento na área de nanomateriais é o estudo do sinergismo entre nanomateriais podendo ser inorgânicos, orgânicos ou a base de carbono.

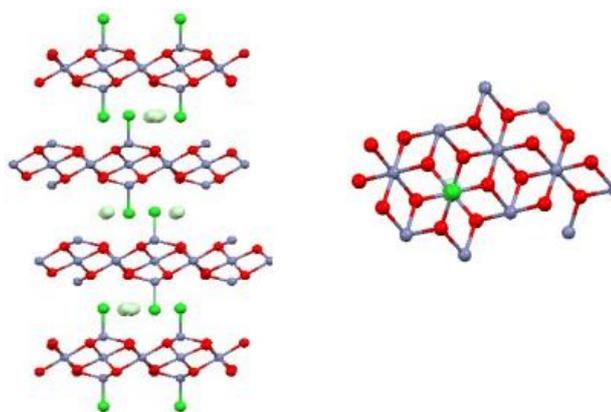
O nosso grupo vem demonstrando que o sinergismo entre nanomateriais possibilita a intensificação de propriedades físicas, químicas e biológicas, por exemplo, o aumento na

corrente elétrica em função da concentração de pontos quânticos de CdSe/CdS acoplados a óxido de grafeno (NASCIMENTO, 2021), intensificação de propriedades antimicrobianas de nanocristais de óxido de zinco (ZnO) com óxido de prata (AgO) e o aumento da biocompatibilidade de nanocristais de óxido de zinco dopado com cobre e óxido de cobre. (OLIVEIRA, 2021, SANTOS, 2021, SOUSA, 2019). Portanto, diante dessas diversas vantagens do sinergismo de nanomateriais, neste trabalho investigamos as propriedades fotocatalíticas e elétricas de nanocristais de simonkollite e o seu sinergismo com nanocristais de ZnO.

1.3. NANOCRISTAIS DE SIMONKOLEITE

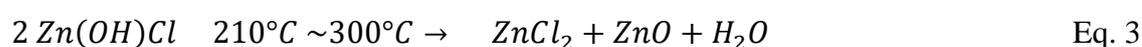
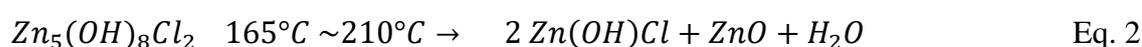
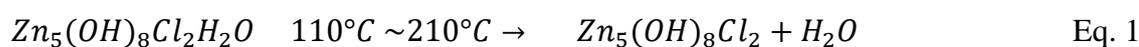
O hidróxido de cloreto de zinco monohidratado, de fórmula química $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, bastante conhecido como Simonkollite (SM), é um mineral secundário formado pelo produto da corrosão do zinco na forma de cristais de plaquetas micro hexagonal com uma perfeita clivagem paralela na direção (001), ao qual é demonstrado na **Figura 1** logo abaixo, ele se encontra em sua forma natural na europa oriental, especificamente na região alemã de Michelsdorf (FILHO, 2013. COSTA, 2019).

Figura 1: Estrutura Cristalina do Simonkollite ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$).



Fonte: FILHO, 2013.

A depender da temperatura ocorre transformações químicas do Simonkollite



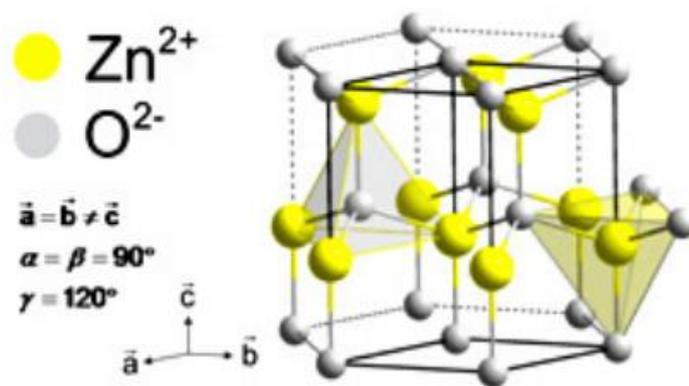
Na faixa entre $110^\circ C$ e $165^\circ C$ ocorre a reação de desidratação (**eq. 1**), formando

hidroxicloreto de zinco e água. Entre 165°C e 210°C, ocorre a oxidação parcial do hidroxicloreto de zinco, formando óxido de zinco e água (eq.2). Em 210°C a 300°C, há a decomposição total do hidroxicloreto de zinco em cloreto de zinco, óxido de zinco e água (eq. 3).

1.4. NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor com o band gap de 3,3 eV e abundante na natureza. Em escala nanométrica o ZnO apresenta diversas aplicações, tais como, na área de catálise, sensor de gás super sensível e detecção de agrotóxicos (WAN, 2004; ULLA, 2008; VALLE, 2021.) Além disso, o nosso grupo tem demonstrado que as nanopartículas cristalinas (nanocristais) são mais biocompatíveis do que as nanopartículas amorfas, além de seus efeitos antitumorais e antimicrobianos. (REIS, 2015., FONSECA, 2019., SOUSA, 2014., SANTOS, 2021.)

Figura 2: Estrutura cristalina do ZnO na fase Hexagonal Wurtzita



Fonte: BATISTA, 2020

O ZnO pode apresentar três tipos diferentes de sua estrutura cristalina, sendo elas: cúbica (NaCl), que é obtida em uma pressão muito alta (9,0 Gpa a 13,8 GPa); a cúbica (Blenda de Zinco), que tem o potencial de ser estabilizada por crescimento epitaxial em substratos cúbicos; e a hexagonal (Wurtzita), que é termicamente mais estável em condições ambientes. Na estrutura Wurtzita, mostrada na **Figura 2**, é uma rede hexagonal simples, ou seja, uma base composta por dois tipos de átomos, com parâmetros de rede $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$, pertencente ao grupo espacial C_{6v}^4 ou $P6_3mc$ e classe cristalográfica $6mm$. (BATISTA, 2020.)

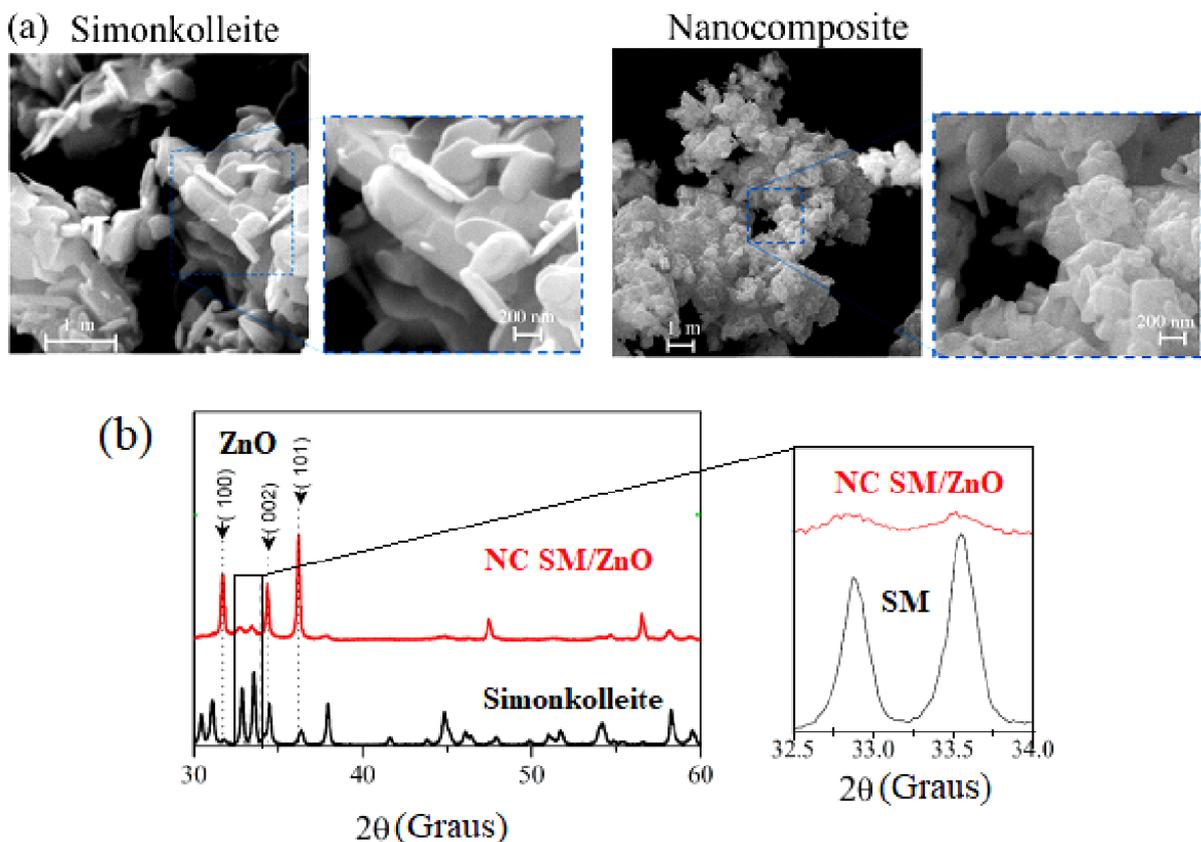
1.5. NANOCOMPÓSITO SIMONKOLLEITE E ÓXIDO DE ZINCO

Nosso grupo recentemente demonstrou que o sinergismo entre nanocristais de simonkolleite e nanocristais de ZnO formando o nanocompósito SM/ZnO apresentou as melhores propriedades antitumorais, antimicrobianas e biocompatibilidade em relação aos nanocristais de SM e ZnO separadamente. (SILVA, 2021; COSTA, 2019)

As propriedades morfológicas e estruturais dos nanocristais de SM e do nanocompósito de SM/ZnO foram investigadas utilizando difração de Raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostradas na **Figura 3**. Informações adicionais de outras caracterizações estão contidas na referência de SILVA et al. 2021.

Nas imagens de MEV mostradas na **Figura 3(a)** observa-se a morfologia dos materiais, com morfologia planar (simonkolleite) e com o compósito com morfologia planar e esférica (nanocomposite), sendo ambos em escala nanométrica.

Figura 3: (a) Imagens de MEV e (b) difratogramas de DRX dos nanocristais de SM e do nanocompósito SM/ZnO.



Fonte: SILVA, 2021

Os difratogramas de DRX dos nanomateriais são mostrados na **Figura 3(b)**. No difratogramas de DRX em preto observa os picos de difração característicos de nanocristais de simonkolleite $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (JCPDS No. 07-0155) confirmando a formação de nanocristais de SM. No difratograma de DRX em vermelho observa-se picos de difração adicionais ao do SM, sendo característicos aos padrões de nanocristais de ZnO com estrutura wurtzita (JCPDS 36-1451), confirmando a formação do nanocompósito SM/ZnO contendo 63,6% de ZnO e 36,4% de SM. Mais detalhes veja a referência do grupo (SILVA, 2021).

Diante da ausência de trabalhos que investigam as propriedades fotocatalíticas e elétricas dos nanocristais de SM e seu nanocompósito com nanocristais de ZnO, neste trabalho estaremos investigando essas propriedades.

Nos próximos tópicos será comentado a motivação e procedimentos experimentais adotados para investigar as propriedades fotocatalíticas e elétricas de materiais.

1.6. PROPRIEDADE FOTOCATALÍTICAS

A fim de investigar as propriedades fotocatalíticas dos nanomateriais é essencial o entendimento dos Processos Oxidativos Avançados. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma boa alternativa para degradar compostos complexos, desenvolvendo novos materiais catalíticos de baixo custo, diminuindo o tempo de tratamento dos tradicionais processos (ARAÚJO, 2016).

Com o aumento da população mundial teve-se uma demanda maior na produção de alimentos, fármacos e produtos de limpeza e têxtil. Como consequência, o descarte irregular de contaminantes como hormônios, fármacos, e também substâncias inorgânicas como metais tóxicos, nitritos, amônia, entre outros, onde sua remoção do solo, ar e água é dificultada.

A preocupação crescente em relação à descontaminação e ao reuso da água, principalmente nas regiões onde a quantidade de água é limitada, gera o desenvolvimento de tecnologias que possam trazer soluções para garantir a qualidade dos efluentes para o reuso. Assim, a fim de degradar estes compostos presentes na água se faz necessário o desenvolvimento de materiais com propriedades catalíticas.

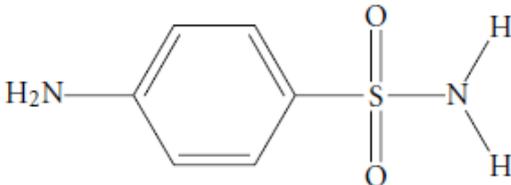
Nos Processos Oxidativos Avançado (POAs), a tecnologia de adsorção está entre uma das principais, sendo ecologicamente correta para o uso, com baixo custo de projeto e operação, além de ser eficaz quando comparado a outras técnicas observadas na literatura (SILVA, 2022). Neste trabalho estaremos utilizando esta metodologia para investigar as propriedades fotocatalíticas dos nanomateriais.

Diante da variedade de produtos que podem ser encontrados na água, neste trabalho escolhemos o medicamento sulfanilamida, uma vez é amplamente utilizado no tratamento de várias infecções tanto humanas como de animais, ao fato de que não há uma fiscalização em relação ao seu descarte, o estudo de um nanomaterial eficiente é de grande motivação.

A sulfanilamida (SAA) faz parte da classe das sulfonamidas, sendo bastante encontrada em medicamentos antimicrobianos. O seu uso é indicado para o tratamento de infecções urinárias, intestinais, respiratórias e também no tratamento de animais na área da veterinária. A sulfanilamida age como um inibidor que compete diretamente com a enzima bacteriana *sintetase de dihidroperato*, a qual é responsável por catalisar a síntese do ácido fólico, essencial para a síntese do DNA e RNA da bactéria. Além disso, a sulfanilamida foi o primeiro composto desta classe a ser sintetizado, sendo desenvolvido no ano de 1908 por Paul Gelmo.

Na **Tabela 1** mostra a estrutura, fórmula química, composto e peso molecular, além de propriedades físico-químicas, tais como sua solubilidade em água, *Sa*, ponto de fusão, *Pf*, densidade, *d*, e o coeficiente de partição n-octanol-água, *Kow* (VASCONCELOS, 2017, MASSARIOL, 2019).

Tabela 1: As propriedades físico-químicas do antibiótico sulfanilamida com base em 25°C.

Composto e Peso molecular	Fórmula molecular e estrutural	Propriedades físico-químicas
Sulfanilamida (SAA) 172,20 g mol ⁻¹	$C_6H_8N_2O_2S$ 	$\log Kow = -0,62$ $Sa = 7500 \text{ mg L}^{-1}$ $pKa1 = 2,27$ $pKa2 = 10,99$ $Pf = 165,5^\circ\text{C}$ $d = 1,08 \text{ g/cm}^3$

Fonte: Massariol, 2019.

A sulfanilamida é uma molécula contendo o grupo funcional sulfonamida ligado a uma anilina, assim ela pode ser sintetizada através da anilina, dividida em quatro etapas. Primeiro, a anilina é acetilada para proteger o grupo amina facilmente oxidável. Logo em seguida, é sulfonada com ácido clorossulfônico seguido da adição de amônia para formar o grupo sulfonamida. Em seguida, é aquecida com HCl aquoso para remover o grupo de proteção, assim

formando a estrutura demonstrada na tabela 1. (GARRET, 2010)

No Brasil não há um órgão que fiscalize a presença de contaminantes emergentes no ambiente hídrico, assim como não há pesquisas oficiais com o mesmo objetivo, não há estudos que tenham como objetivo especificar normas e modificações no sistema de tratamento de água. Como forma de fiscalização, a União Europeia determinou normas e diretrizes, em específico para fármacos de uso veterinário e quais seriam os níveis a serem considerados como um contaminante em solos e efluentes. (VASCONCELOS, 2017, MASSARIOL, 2019). Assim, como a sulfanilamida é amplamente utilizada o seu descarte de forma irregular gera preocupação. Diante disso, neste trabalho estaremos avaliando o poder fotocatalítico dos nanomateriais frente à degradação do medicamento sulfanilamida. No próximo tópico estaremos comentando sobre as propriedades elétricas e procedimentos para realizar essas medidas, lembrando da ausência de trabalhos que investigam o efeito sinérgico dos nanocristais de SM com nanocristais de ZnO.

1.7. PROPRIEDADES ELÉTRICAS VIA SENSORES ELETROQUÍMICOS

Sensores são eletrodos modificados quimicamente e que possuem espécies ativas que são imobilizadas na sua superfície. A fim de reconhecer de forma específica um analito, devemos modificar um eletrodo de trabalho adicionando diferentes tipos de materiais e compará-los para analisar suas diferenças e vantagens em diversas análises. Tendo em vista a necessidade crescente da melhora no desempenho dos eletrodos, estão sendo elaboradas diversas aplicações e estudos que demonstram uma melhora significativa nas técnicas eletroanalíticas. Observa-se ainda que a combinação de dois ou mais materiais para a modificação dos eletrodos melhora seu desempenho analítico. (ZHAO, 2017, FRANÇA, 2020).

Os nanomateriais são amplamente utilizados em desenvolvimento de sensores eletroquímicos devido um aumento na área de trabalho, melhora da eficiência, e além de favorecer a interação com biomoléculas, demonstrado recentemente pelo nosso grupo ALVIN, 2022 e SILVA, 2022. Assim, um eletrodo quimicamente modificado com nanomateriais pode gerar uma melhora em seu desempenho naquela área em que está sendo focado, como exemplo, uma mais rápida detecção com varreduras menores, ou uma menor resistividade elétrica.

Além disso, pode potencializar a interação eletroquímica do sensor com um analito, ocorrendo um aumento da transferência de elétrons entre as espécies comprometidas, resultando um aumento do sinal da corrente elétrica e da sensibilidade, produzindo uma resposta melhor quando comparado aos eletrodos sem qualquer modificação (GONÇALVES, 2019. PACHECO, 2013).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

- Investigar as propriedades fotocatalíticas e elétricas de nanocristais de simonkolleite e do seu nanocompósito com nanocristais de óxido de zinco.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar as propriedades fotocatalíticas dos nanocristais e do nanocompósito frente ao emergente de sulfanilamida.
- Investigar as propriedades elétricas dos nanocristais e do nanocompósito via sensores eletroquímicos utilizando a técnica de voltametria cíclica.

3. METODOLOGIA

Os nanomateriais utilizados neste trabalho são correspondentes do trabalho publicado recentemente pelo nosso grupo, sendo já sintetizados e caracterizados. (SILVA, 2021)

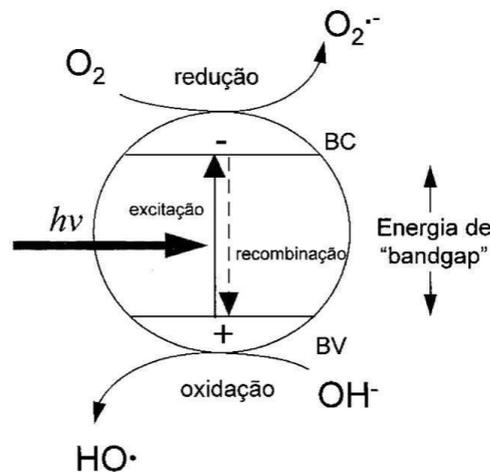
As propriedades fotocatalíticas dos nanocristais de SM e do nanocompósito SM/ZnO foram avaliadas em termos de produção de espécies oxidativas para degradação de sulfanilamida. As reações químicas foram conduzidas em reator contendo radiação UV. Esses ensaios foram realizados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada.

As propriedades elétricas dos nanocristais de SM e do nanocompósito SM/ZnO em sensores eletroquímicos foram investigadas absorvendo os nanomateriais no sensor e posteriormente realizando as medidas de voltametria cíclica. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Laboratório de Eletroquímica e Microsistemas de Análise.

3.1.1. EFEITO FOTOCATALÍTICO

A fotocatalise heterogênea vem atraindo interesse de pesquisadores devido à sua potencialidade de aplicação como método de degradação de poluentes. O método envolve transições eletrônicas de absorção e emissão com a absorção da radiação ultravioleta. A **Figura 4** mostra um esquema ilustrativo da estrutura eletrônica de banda de um semicondutor, sendo banda de valência (BV) e banda de condução (BC) e a região proibida para elétrons entre elas é chamada de “bandgap”.

Figura 4: Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.



Fonte: Nogueira, 1998.

Quando o material absorve na região do ultravioleta, significa que a energia do *band gap* do material está nesta faixa de radiação. Assim, o material absorve essa radiação, ocorrendo transições eletrônicas de absorção onde o elétron (-) está localizado na BC e o buraco (+) na BV. O buraco gera um potencial positivo sendo suficiente **para gerar radicais HO· a partir da interação com as moléculas de água adsorvidas na superfície do material**, as quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico.

A vantagem da utilização da catálise heterogênea é a remoção do catalisador utilizado no reator, diminuindo a carga de produtos químicos dissolvidos no meio e possibilitando sua reutilização. O efeito fotocatalítico dos nanocristais foi estudado em termos de produção de espécies oxidativas para degradação de poluentes orgânicos. Para tal, as reações foram conduzidas em reator contendo radiação UV (NOGUEIRA, 1998.).

3.1.2. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

A espectroscopia de absorção óptica no UV-VIS consiste da medição da absorção de radiação eletromagnética nas regiões do visível e ultravioleta por espécies químicas (moléculas ou íons), podendo ser em solução ou em pó (GALO, 2019. SKOOG, 2002. HARRIS, 2005).

Diversas áreas de pesquisa utilizam esta técnica, tais como, física, química, bioquímica, farmacológica, dentre outras. Além disso, um variedade de análises podem ser realizadas, por exemplo, a caracterização físico-química de reações químicas e bioquímicas, descrevendo os mecanismos e cinéticas de reações biológicas mais complexas, na pesquisa de novos agentes farmacológicos até a investigação de propriedades ópticas-eletrônicas de filmes finos de novos materiais. Sendo uma das principais técnicas analíticas para determinar quantitativamente as espécies químicas, devido a uma instrumentação relativamente simples, com baixo custo de análise e as diversas aplicações em que pode ser empregada.

Os aparelhos que fazem as medições espectrofotométricas são chamados de espectrofotômetros e várias configurações estão disponíveis para a obtenção dessas medições. Em alguns casos, a baixa resolução espectral muda o nome da técnica de espectrofotometria para fotometria, como quando os filtros são utilizados para a seleção da faixa de radiação incidente. O espectrofotômetro de feixe único é um equipamento que opera com um único feixe de radiação, saindo da fonte direto ao detector, passando pelo sistema de seleção de comprimento de onda e pela amostra, ou vice-versa, mostrado **Figura 5**.

Figura 5: Diagrama de um espectrofotômetro com feixe único.



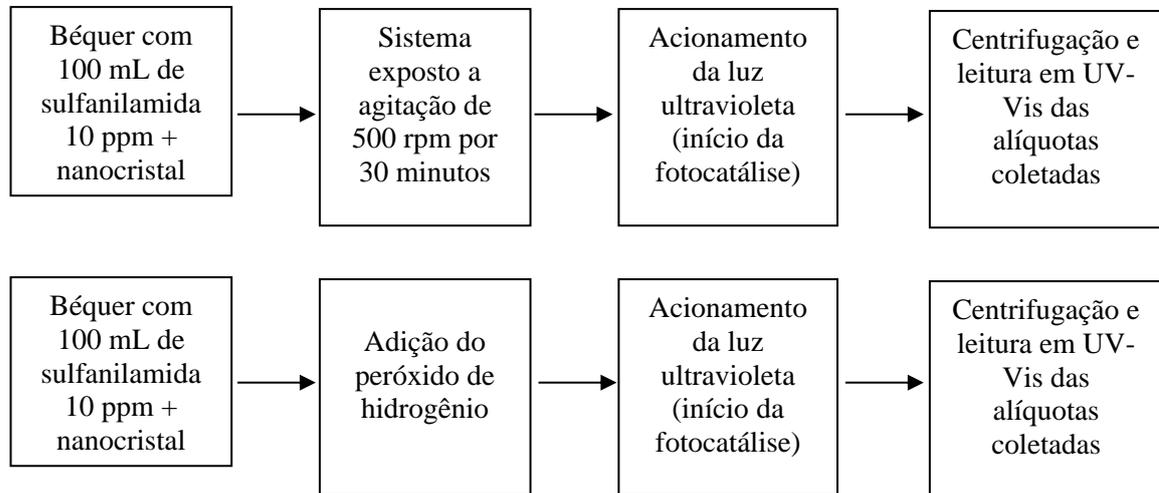
Fonte: Autor, 2022.

3.1.3. EFEITO FOTOCATALÍTICO DE NANOMATERIAIS

As propriedades fotocatalíticas foram avaliadas utilizando os nanocristais de SM e o nanocompósito SM/ZnO como catalisadores para degradação de poluentes emergentes. Os testes foram divididos em duas etapas (**Figura 6**). Na primeira etapa foi utilizado os nanocristais de SM em um sistema de reação que consistiu em expor 100 mL do poluente com concentração de 10 ppm, juntamente com 0,01 g do nanocristal, a luz ultravioleta por 1 hora e 30 minutos em agitação. Inicialmente, foi utilizado o p-nitrofenol como contaminante, que é um composto orgânico sintético aplicado à indústria de pesticidas e fungicidas. No entanto, não foram obtidos resultados significativos com relação a sua remoção. Sendo assim, as reações foram repetidas substituindo o p-nitrofenol pela sulfanilamida, que é um antibiótico que contém um grupo funcional sulfanilamida em sua molécula. Este grupo funcional possui grande importância clínica, estando presente em outros antibióticos amplamente utilizados.

Seguindo o mesmo sistema de reação empregado anteriormente, foi utilizado 0,01g de SM para 100 mL de sulfanilamida a 10 ppm. O sistema foi mantido em agitação por 30 minutos sem o uso da luz ultravioleta para que fosse estudada a absorção do poluente na superfície do nanocristal. Passado esse tempo, a luz ultravioleta foi acionada por 1 hora e 30 minutos, com coletas de alíquotas nos tempos de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60 e 90 minutos. O material coletado em cada intervalo de tempo foi centrifugado por 10 minutos em 3000 rpm, e o sobrenadante foi analisado em espectrofotômetro UV-Vis. O procedimento foi utilizado também para o nanocompósito SM/ZnO.

Figura 6: Esquemática do procedimento experimental utilizado no estudo fotocatalítico dos nanomateriais na degradação da sulfanilamida.



Fonte: Autor, 2022

Na segunda etapa foi avaliada a degradação do poluente combinando a utilização da luz ultravioleta, o nanocrystal e peróxido de hidrogênio, agente oxidante. O sistema de reação segue o mesmo procedimento da primeira etapa, sendo adicionado peróxido de hidrogênio juntamente com a ativação da luz ultravioleta. Foi avaliada também a influência da variação do agente oxidante no decaimento da concentração do poluente.

3.1.4. VOLTAMETRIA CÍCLICA

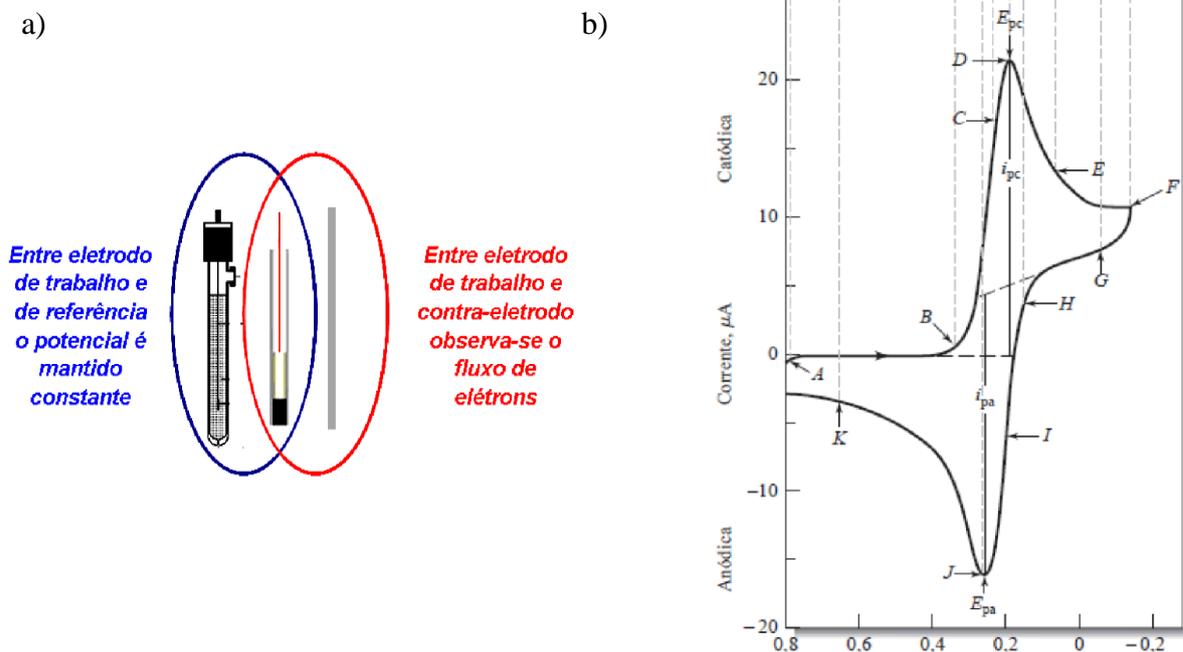
A voltametria consiste nos fenômenos elétricos que estão localizados perante a interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. A cela eletroquímica, onde são feitas as análises, é operada com uma corrente elétrica presente, medida em função de um potencial aplicado de forma controlada. Sendo assim, é chamada de técnica dinâmica.

A fim de evitar distorções nos voltamogramas, gráficos gerados nessa técnica, frequentemente se utiliza uma cela de três eletrodos, demonstrado na **Figura 7 (a)**, onde tem o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e o eletrodo auxiliar, sendo este último comumente composto de materiais como ouro, platina, carbono e etc. O terceiro eletrodo é necessário para manter o potencial constante durante as medições do aparelho. As medidas voltamétricas são realizadas no potenciostato (GONÇALVES, 2019. PACHECO, 2013).

Nesta técnica o parâmetro ajustado é o potencial (E) e o parâmetro medido é a corrente resultante (i), ou seja, $i = f(E)$. O registro da corrente em função do potencial é denominado voltamograma e a magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxirredução, pode ser relacionada com a quantidade de analito presente na interface do eletrodo e conseqüentemente, na cela eletroquímica.

No eletrodo de trabalho, o potencial que é aplicado atua como o iniciador da reação eletroquímica. É com o controle dele que possibilita que o composto na solução possa ser oxidada ou reduzida na superfície do eletrodo. No decorrer que o potencial se torna negativo, o eletrodo se torna uma fonte de elétrons favorecendo a redução das espécies na interface solução-eletrodo. No caso de um potencial positivo a oxidação das espécies será favorecida. Por isso que quando se faz uma varredura de potencial no sentido negativo usa-se a denominação de varredura catódica, enquanto que uma varredura de potencial no sentido positivo é a varredura anódica.

Figura 7: a) Configuração de um sistema que envolve três eletrodos. b) Demonstração de um voltamograma cíclico para um sistema reversível de $K_3Fe(CN)_6$ a 6 mmol.L⁻¹ e KNO_3 a 1 mmol.L⁻¹.



Fonte: PACHECO, 2013. SKOOG, 2006.

A corrente elétrica aparece porque quando o potencial aplicado atinge um valor específico que favorece a reação de oxirredução do analito. Se essa corrente elétrica é proporcional à quantidade das espécies que reagem, pode-se fazer uso desse fenômeno do ponto de vista analítico quantitativo.

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica utilizada com a função de obter informações quantitativas e qualitativas de uma reação eletroquímica. Esta técnica fornece de maneira rápida informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e reações químicas acopladas a processos adsorptivos. O perfil do voltamograma, que é obtido após a análise, depende do tipo de mecanismo redox que o composto analisado sofre no eletrodo, esta informação é de extrema importância em estudos mecanísticos. Por sua facilidade de aplicação e interpretação, a técnica acaba sendo bastante utilizada por não analíticos. A **Figura 7 b)** demonstra um voltamograma reversível

Existem dois componentes principais que determinam as reações que ocorrem no eletrodo: a transferência difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo, e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo. Em alguns casos ainda podem ocorrer reações químicas acopladas a algum destes processos. Para estabelecermos essa relação em uma reação que ocorre com velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface, reação reversível, utilizamos a equação de Nernst, pois como a cinética da reação de transferência de carga é rápida ($Ks > 10^{-1} cm s^{-1}$) apenas a etapa de transferência de massa irá ditar as regras do processo. A corrente do pico (em ampéres) neste caso é dada por: (GONÇALVES, 2019. PACHECO, 2013, BRITO, 2011).

$$i_{pc} = (2,69 \times 10^5) n^{2/3} A D_0^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad \text{Eq. 4}$$

onde,

n é o número de elétrons envolvidos no processo

A é a área do eletrodo (cm^2)

C_0 é a concentração da espécie em solução ($mol cm^{-3}$)

D_0 é o coeficiente de difusão ($cm^2 s^{-1}$)

v é a velocidade de varredura (Vs^{-1})

Neste trabalho as medidas eletroquímicas ocorreram dentro de uma gaiola de Faraday, onde utiliza-se 200 μ L de FF/KCl ($K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$) à 1 mmol L⁻¹, em solução de KCl 0,5 mmol L⁻¹, como eletrólito para avaliar o sinal eletroquímico do eletrodo modificado com

nanocristais de simonkolleite e os nanocompósitos SM/ZnO, através da técnica de voltametria cíclica, com um equipamento de potenciostato/galvanostato de modelo Autolab PGSTAT128N equipado com módulo FRA2.X (Ecochemie, Utrecht, Holanda). Para realizar as medições utilizou-se o potencial na faixa de -0,6 a 0,6V com uma velocidade de varredura de 100 mVs^{-1} , aplicado na presença do par $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ à 1 mmol L^{-1} , em solução de KCL $0,5 \text{ mmolL}^{-1}$, utilizados como sondas redox.

Utilizou-se sensores eletroquímicos fabricados em papel com uma das facetas laminadas em plástico, onde o formato dos eletrodos foi desenhado a lápis, para obter as medidas eletroquímicas. Os reagentes e insumos utilizados foram: Ferricianeto de potássio (Sigma-Aldrich®, 99%), Ferrocianeto de potássio (Synth®, 99%), Cloreto de Potássio (Sigma-Aldrich®, 99%), água Mili-Q, nanocristais de simonkolleite e os nanocompósitos SM/ZnO.

Os nanocristais de SM e do nanocompósito SM/ZnO foram utilizados para a modificação do sensor, onde foi fabricado o sistema na ordem de três eletrodos: os eletrodos de referência, auxiliar e o de trabalho tem sua base de grafite, no eletrodo de trabalho foi gotejado alíquotas de microlitros da solução de álcool etílico e o dos nanomateriais, em concentrações.

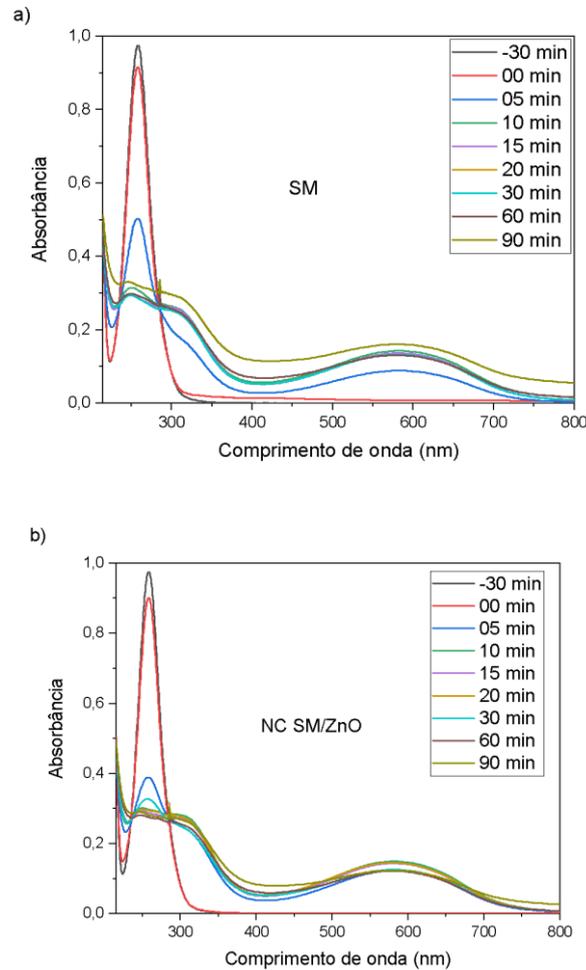
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DOS NANOCRISTAIS E NANOCOMPÓSITO

Os espectros de absorção (AO) do processo de adsorção da sulfanilamida com os nanocristais de simonkolleite e o nanocompósito SM/ZnO em função do tempo de reação, são mostrados na **Figura 8 a e b**, respectivamente.

Vale ressaltar que as soluções foram centrifugadas e filtradas após os experimentos garantindo a leitura apenas da absorção da sulfanilamida. A banda localizada próximo a 250 nm é característica da absorção da sulfanilamida. O tempo -30 min é a solução apenas da sulfanilamida, no tempo 0 min o sistema sulfanilamida-nanomaterial, em que observa uma redução na absorbância da sulfanilamida, ocasionada pela sua adsorção na superfície do nanomaterial.

Figura 8: Espectro de absorção da sulfanilamida. Reação utilizando (a) Simonkolleite e (b) Nanocompósito SM/ZnO, nos tempos -30 a 90 minutos.



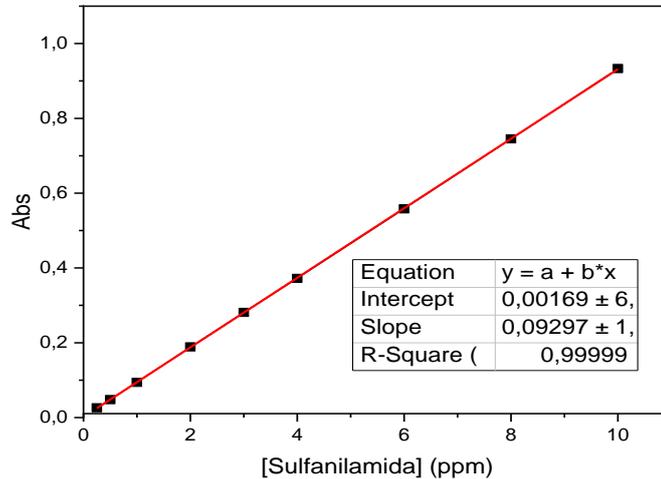
Fonte: Autor, 2022.

Nos espectros de AO nos tempos acima de 0 min são correspondentes aos experimentos com a ação da luz ultravioleta, em que verifica-se a redução da absorbância da sulfanilamida mais acentuada. Observa-se também a formação de duas bandas nos comprimentos de onda de 320 e 584 nm, sendo de dois subprodutos de reação. Esse resultado foi confirmado pela mudança de coloração da solução, passando de translúcida para violeta.

Portanto, comparando os espectros de absorção observou-se que nos cinco primeiros minutos de reação, a absorbância é reduzida em maior proporção com o uso do nanocompósito SM/ZnO, cerca de 56,77%. Nos demais tempos, o uso do nanocompósito também se destaca em relação ao que não passou pelo tratamento, onde a absorbância da sulfanilamida foi reduzida em 69,44%.

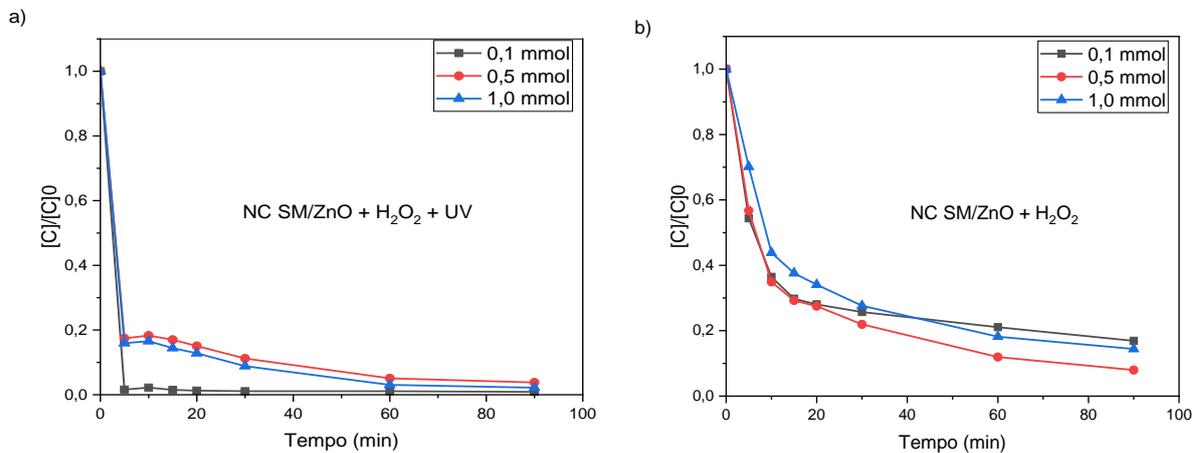
A etapa seguinte consistiu em testar a atividade fotocatalítica do nanocompósito SM/ZnO, combinada com o uso de oxidantes. Para os cálculos de concentração da sulfanilamida, foi construída a curva de calibração a partir de uma solução estoque.

Figura 9: Curva de calibração da sulfanilamida.



Fonte: Autor, 2022.

Figura 10: Decaimento da concentração da sulfanilamida utilizando o nanocompósito SM/ZnO. a) ultravioleta + H₂O₂ e b) H₂O₂.



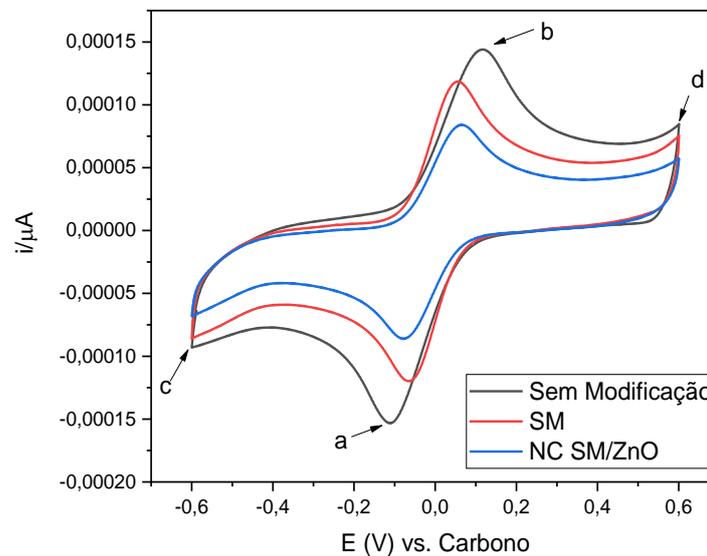
Fonte: Autor, 2022.

Cada ponto do gráfico corresponde a um experimento de fotocatalise. Observa-se a redução da concentração de sulfanilamida utilizando o nanocompósito SM/ZnO, luz ultravioleta e peróxido de hidrogênio 0,1 mmol de 98,41% nos primeiros cinco minutos (**Figura 10a**), enquanto que a redução utilizando somente a luz ultravioleta combinada com peróxido de hidrogênio 0,5 mmol, é de 43,27% nos primeiros cinco minutos (**Figura 10 b**). Já a concentração com 1,0 mmol com 90 minutos de reação, a redução é de 92,02%. Então, o melhor resultado entre as três concentrações de peróxido utilizadas foi de 0,5 mmol.

4.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS NANOCRISTAIS E NANOCOMPÓSITO

Nos voltamogramas, **Figura 11**, observa-se os picos catódicos a), anódicos em (b) o início da reação de oxidação ocorre em (c) até (d), e o de redução de (d) até (c). A comparação entre os sensores eletroquímicos não modificados (em preto) e os que foram modificados com os nanocristais de simonkolleite (em vermelho) e os nanocompósitos SM/ZnO (em azul), verifica-se que os picos anódicos e catódicos dos sensores modificados foram menores que o sensor sem modificação.

Figura 11: Voltamograma dos sensores eletroquímicos sem modificação e modificados com simonkolleite e o nanocompósito SM/ZnO.



Fonte: Autor, 2022.

Isso demonstra que a modificação do eletrodo com o simonkolleite e o nanocompósito SM/ZnO apresentou uma maior resistência na passagem da corrente, devido a absorção de semicondutores na interface do eletrodo de grafite. No sensor modificado com simonkolleite o voltamograma apresentou uma maior amplitude dos picos anódicos e catódicos, quando comparado ao nanocompósito SM/ZnO. Isto se deve a propriedade supercapacitora do simonkolleite diferente do ZnO. Assim, neste caso o sinergismo das nanopartículas não foi efetivo na resposta eletroquímica dos sensores.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi avaliado com sucesso as propriedades fotocatalíticas e elétricas de nanocristais de SM e nanocompósito de SM/ZnO. As propriedades fotocatalíticas foram confirmadas com base nos estudos espectrofotométricos, em que demonstraram que tanto os nanocristais de SM e o nanocompósito SM/ZnO possuem atividade catalisadora na remoção da sulfanilamida utilizando a técnica de fotocatalise, bem como na utilização de peróxido de hidrogênio como agente oxidante combinado a luz ultravioleta. Observou-se que o nanocompósito SM/ZnO com luz ultravioleta e peróxido de hidrogênio a 0,1 mmol possui maior efetividade tanto na decomposição da sulfanilamida quanto no tempo de reação, comparado ao sistema sem luz ultravioleta, utilizando menor concentração de peróxido de hidrogênio, dispensando o uso de grandes volumes em larga escala. Nas propriedades elétricas via sensores eletroquímicos foi confirmado a adsorção dos nanomateriais na superfície do sensor diminuindo a corrente de resposta e que com base nos picos anódicos e catódicos, o sensor eletroquímico com os nanocristais de simokolleite apresentou a melhor resposta eletroquímica em comparação ao nanocompósito Sm/ZnO. Portanto, demonstramos neste trabalho que tanto os nanocristais de SM quanto o nanocompósito de SM/ZnO apresentam suas vantagens a depender da aplicabilidade. Na aplicabilidade da fotocatalise de sulfanilamida o melhor nanomaterial foi o nanocompósito SM/ZnO enquanto nas respostas elétricas em sensores eletroquímicos os nanocristais de SM apresentaram as melhores respostas eletroquímicas.

6. PERSPECTIVAS

- Investigar os efeitos fotocatalíticos dos nanomateriais com outros poluentes emergentes.
- Investigar o efeito fotocatalítico do ZnO na degradação da sulfanilamida e comparar os resultados obtidos neste trabalho.
- Desenvolver um sensor eletroquímico modificado com simonkollite para detecção de biomoléculas em diversas áreas.

7. REFERÊNCIAS

FRANÇA, C. C. L. Aplicações de quantum dots na Eletroquímica: desenvolvimento de sensor e microdispositivo. Dissertação (Doutorado). Programa de pós-graduação em materiais - PPGMATERIAIS. Centro de Tecnologia. Universidade Federal de Alagoas. Maceió, Alagoas. 2020.

CHRISTOPHOLI, L. P. Nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido contendo óxidos metálicos e moléculas orgânicas para aplicações em fotovoltaicos. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em física e astronomia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2020. Curitiba, Paraná.

SILVA, A. C. A.; SILVA, M. J. B.; ROCHA, A. A.; COSTA, MARIA P.C.; MARINHO, JULIANE, Z.; DANTAS, N. O. Synergistic effect of simonkolleite with zinc oxide: Physico-Chemical properties and cytotoxicity in breast cancer cells. *Materials Chemistry and Physics*, v. 266, p. 124548, 2021.

NASCIMENTO, R. F.; SILVA, A. C. A.; SALES, T. O.; SONSIN, A. F.; SILVA, F.; JORGE, E.; SOUZA, S. T.; OLIVEIRA, Y. M.; ABREU, F. C.; DANTAS, N. O. Tuning the Optical and Electrical Properties of rGO-CdSe/CdS Ultrasmall Quantum Dot Nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 125, p. 6805-6811, 2021.

SILVA, R. F. da. A Difração De Raios X: Uma Técnica De Investigação Da Estrutura Cristalina De Materiais. *Rev. Proc. Q.* **2020**, *14*, 73-82.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARGIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. Instituto de Química – UNICAMP. *Química Nova*, 21(1) (1998).

COSTA, M. P. P. C. Efeito da transformação de nanocristais de simonkolleite em óxido de zinco na ação bactericida. 2019. 33 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Biotecnologia) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.

MOMODU, D. Y. Compósitos de espuma de grafeno Simonkolleite e seu desempenho eletroquímico superior. *Electrochimica Acta*, v. 151, p. 591-598. 2015.

MONIEM, S. M. A. Desintoxicação do cromo hexavalente em águas residuais contendo substâncias orgânicas utilizando fotocatalisador simonkolleite-TiO₂. *Segurança de Processo e*

Proteção Ambiental , v. 95, p. 247-254, 2015.

ZARRINDOKHT, E.; PEGAH, C. Atividade antibacteriana de nanopartículas de ZnO em bactérias gram-positivas e gram-negativas. *Revista Africana de Pesquisa em Microbiologia* , v. 5, n. 12, pág. 1368-1373, 2011.

WAN, Q. et al. Características de fabricação e detecção de etanol de sensores de gás de nanofios de ZnO. *Cartas de física aplicada* , v. 84, n. 18, pág. 3654-3656, 2004.

ULLAH, R.; DUTTA, J. Degradação fotocatalítica de corantes orgânicos com nanopartículas de ZnO dopadas com manganês. *Jornal de materiais perigosos*, v. 156, n. 1-3, pág. 194-200, 2008.

ARAÚJO, K. S., ANTONELLI, R.; GAYDECZA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Scielo Brasil*, 2022 Disponível em: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1862>. Acesso em: 17 de outubro de 2022.

SILVA, D. H. S.; PAULINO, J. C. P. L.; ALVEZ, G. F. S.; OLIVEIRA, L. M. T. M.; NAGLIATE, P. C., DUARTE, J. L. S., MEILI, L., TONHOLO, J., ZANTA, C. L. P. S. Effluent treatment using activated carbon adsorbents: a bibliometric analysis of recent literature. *Springer*, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14267-w>. Acesso em: 17 de outubro de 2022.

VASCONCELLOS, M. L. S.; BUFFON, E.; PROFETI, L. P. R.; PROFETI, D.; "Detecção amperométrica de sulfanilamida sobre eletrodo de carbono vítreo modificado com complexo de cobalto", p. 243-247 . In: . São Paulo: Blucher. ISSN 2358-2359, DOI 10.5151/phypro-viii-efa-51. 2017

MASSARIOL, P. S. Estudo da Adsorção do Antibiótico Sulfanilamida em Esmectita Modificada com Na. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Centro de Ciências Agrárias e Engenharias. Universidade Federal do Espírito Santo. Alegre, Espírito Santo. 2019.

GALO A. L.; COLOMBO M. F. (2009). Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 2, 488-492, 2009.

ROJAS H.; CUBILLOS J.; GUERRERO D. (2012). Hidrogenação de p-nitrofenol através do uso de Ir, Ni e Ir-Ni catalisadores suportados em TiO₂. *Revista da Faculdade de Engenharia, UPTC*; 21 (3): 63-72. 2012

GONÇALVES, B. S. (2019). Gerais. Obtenção e caracterização de nanocompósitos TiO₂-OGR para aplicações fotocatalíticas. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas. Belo Horizonte, Minas Gerais. 2019.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. (2019). Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Rev. Virtual Quim.*, 2013, 5 (4), 516-537. 2019.

FILHO, S. R. T. Simulação de estrutura e cálculo de propriedades de Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O e Zn₅(OH)₈(NO)₃.2H₂O utilizando métodos ab initio. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós graduação em Química. Área da Físico-Química. Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, Minas Gerais, 2013.

COSTA, M. P. C. Efeito da Transformação de Nanocristais de Simonkolleite em Óxido de Zinco na Ação Bactericida. Dissertação (Bacharel). Curso de Biotecnologia. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, Minas Gerais. 2019.

HARRIS, D.C., *Análise Química Quantitativa*, 6a Ed, Rio de Janeiro, LTC, 876 pp, 2005.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. *Princípios de Análise Instrumental*, 5a Ed, Bookman, Porto Alegre, 836 pp, 2002.

MARCZENKO, Z. *Spectrophotometric determination of elements*, Ellis Horwood, Chichester, 641 pp, 1976.

BURGESS, C. *Techniques and instrumentation in Analytical Chemistry*. Elsevier, 2017. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(07\)80003-5](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(07)80003-5). Acesso em: 01 de novembro de 2022.

MA, C.; ZHAO, X., HARRIS, M. M.; LIU, J.; WANG, K. X.; CHEN, J. S. Uric Acid as an Electrochemically Active Compound for Sodium-Ion Batteries: Stepwise Na⁺-Storage

Mechanisms of π -Conjugation and Stabilized Carbon Anion. ACS Applied Materials and Interfaces, v. 9, 33934-33940, 2017.

FERREIRA, V.B. Nanotecnologia e sua importância no contexto brasileiro. In: E-science e políticas públicas para ciência, tecnologia e inovação no Brasil. Salvador: EDUFBA, 2018, pp. 97- 106. ISBN: 978-85-232-1865-2. <https://doi.org/10.7476/9788523218652.0007>.

BASTOS, R. M. P. Nanotecnologia: uma revolução no desenvolvimento de novos produtos. Monografia. Curso de Engenharia de Produção. Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, Minas Gerais, 2006.

MILLER, JOHN C., SERRATO, R., KUNDAHL, G., “The Handbook of Nanotechnology: Business, Policy and Intellectual Property Law”, First Edition, New Jersey, Wiley, 2005.

SILVA, A. C. A., ALVIN, E. A., JESUS, L. S., FRANCA, C. C. L., SILVA, GALDINA, M. P., LINS, S. L., MENESES, D., LEMES, R. M., GUERRA, R. O., SILVA, M. V., OLIVEIRA, C. J. F., RODRIGUES JR, V., ETCHEBEHERE, R. M., ABREU, F. C., LUCCA, B. G., PEREIRA, S. A., ROSA, R. C., DANTAS, N. O. NanoBioSensors: From Electrochemical Sensors Improvement to Theranostic Applications. In: Dr. Vahid Asadpour and Dr. Selcan Karakuş. (Org.). Biosignal Processing. 1ed.: IntechOpen, v. , p. 1-37, 2022.

ALVIN, E. A., BORGES, A. V. B., MARTINS, R. P., LEMES, M. R., BARBOSA, R. M., OLIVEIRA, C. J. F., MENESES, D., LUCCA, B. G., DANTAS, N. O., JUNIOR, V. R., BALVEDI, R. P. A., ABREU, F. C., SILVA, V. S., SILVA, A. C. A. Sensor Surface Design with NanoMaterials: A New Platform in the Diagnosis of COVID-19. Biotechnology to Combat COVID-19 [Working Title]. 1ed.: IntechOpen, v. , p. 1-21, 2021.

SILVA, A. C. A., ZÓIA, M. A. P., CORREIA, L. I. V., AZEVEDO, F. V. P. V., PAULA, A. T., MAIA, L. P., CARVALHO, L. S., CARVALHO, L. N., COSTA, M. P. C., GIARETTA, L. C., RODRIGUES, R. S., ÁVILA, V. M., GOULART, L. R., DANTAS, N. O. Biocompatibility of Doped Semiconductors Nanocrystals and Nanocomposites. Cytotoxicity. 1ed.: InTech, v. 9, p. 150-161, 2018.

SILVA, A. C. A., OLIVEIRA, J. M., FLORESTA, L. R. S., SILVA, M. V., DUARTE, J. L. S., SILVA, K. B., EURÍPEDES, A. S. F., BITTAR, V. P., BORGES, A. L. S., FERNANDES, G. L., S. SILVA, A., GUIMARÃES, V. E., S., SILVA, R., ZANTA, C. L.P.S., ANHEZINI, L., DANTAS, N. O. Transition Metals Doped Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and

Applications. Transition Metal Compounds - Synthesis, Properties, and Application. 1ed.: IntechOpen, v. , p. 1-16, 2021.

SILVA, A. C. A., ALVIN, E., SANTOS, F. R. A., MATOS, S. L. M., OLIVEIRA, J. M., SILVA, A. S., GUIMARÃES, E. V., VIEIRA, M. S., SILVA FILHO, E. A., SILVA, R. S., ANHEZINI, L., TEBALDI, N. D., DANTAS, N. O. Doped Semiconductor Nanocrystals: Development and Applications. Nanocrystals [Working Title]. 1ed.: IntechOpen, v. , p. 1-57, 2021.

SOUSA, E. Q., TAVARES, L. N., REZENDE, C. C. D., FERREIRA, L. B., SOARES, C. J., SILVA, A. C. A., GOURLART FILHO, L. R. ; FILICE, L. S. C. ESTUDO DO POTENCIAL MICROBIOLÓGICO DE NANOCRISTAIS HÍBRIDOS DE ZnO DOPADOS COM AgO. A Aplicação do Conhecimento Científico nas Engenharias. 1ed.: Atena Editora, v. , p. 32-41, 2019.

VALLE, A. L., SILVA, A. C. A., DANTAS, N. O., SABINO-SILVA, R., MELO, F. C. C., MOREIRA, C. S., OLIVEIRA, G. S., RODRIGUES, L. P., GOULART, L. R. Application of ZnO Nanocrystals as a Surface-Enhancer FTIR for Glyphosate Detection. Nanomaterials, v. 11, p. 509, 2021.

REIS, E.M., REZENDE, A. A. A., SANTOS, D. V., OLIVERIA, P. F., NICOLELLA, H. D., TAVARES, D. C. , SILVA, A. C. A., DANTAS, N. O., SPANÓ, M. A. Assessment of the genotoxic potential of two zinc oxide SOURCES (amorphous and nanoparticles) using the in VITRO micronucleus test and the IN VIVO wing somatic test. Food and Chemical Toxicology, v. 84, p. 55-63, 2015.

FONSECA, B. B., SILVA, P. L. A. P. A., SILVA, A. C. A., DANTAS, N. O., PAULA, A. T., OLIVIERI, O. C. L., BELETTI, M. E., ROSSI, D. A., GOULART, L. R. Nanocomposite of Ag-Doped ZnO and AgO Nanocrystals as a Preventive Measure to Control Biofilm Formation in Eggshell and Salmonella spp. Entry Into Eggs. Frontiers in Microbiology, v. 10, p. 1-10, 2019.

SOUSA, C. J. A., PEREIRA, M. C., ALMEIDA, R. J., LOYOLA, A. M., SILVA, A. C. A., DANTAS, N. O. Synthesis and characterization of zinc oxide nanocrystals and histologic evaluation of their biocompatibility by means of intraosseous implants. International Endodontic Journal (Print), v. 47, p. 416-424, 2014.

BATISTA, E. A. Sínteses, caracterizações e estudo de propriedades físicas de nanocrists de ZnO dopados com íons metais de transição. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Física. Área da Física da Matéria Condensada. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, 2020.

BRITO, C. L. Antichagásicos Potenciais: Síntese e Estudo do Comportamento Voltamétrico de Bioisómeros do Nitrofural. Tese (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Fármaco e Medicamentos. Área de Insumos Farmacêuticos. Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, 2011.

GARRET, R. Sulfanilamida. Química Nova Interativa, 2010. Disponível em: http://qnint.s bq.org.br/qni/popup_visualizarMolecula.php?id=UPVHs9Y04NhLjtjvGOBL_v-pCd_voY6-ta6r-lLOE_MGmjLxVK_lyihC86oxhw2EW9MRDNu-eAXDiebv-QE6xQ==#:~:text=A%20sulfanilamida%20foi%20sintetizada%20pela,Fisiologia%20e%20Medicina%20em%201957. Acesso em: 5 de dezembro de 2022.