

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE DE ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADO VIA
MÉTODO POLIOL, SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL
E AVALIAÇÃO DE SUA AÇÃO ANTIMICROBIANA EM
MEMBRANAS CERÂMICAS**

Dionisio da Silva Biron

Porto Alegre – RS

2020

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGE3M

**SÍNTESE DE ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADO VIA
MÉTODO POLIOL, SUA CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL
E AVALIAÇÃO DE SUA AÇÃO ANTIMICROBIANA EM
MEMBRANAS CERÂMICAS**

Dionisio da Silva Biron

Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias

Tese de Doutorado

Porto Alegre – RS

2020

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia do Materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Profa. Dra. Venina dos Santos

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marco Di Luccio

Profa. Dra. Isabel Tassaró

Profa. Dra. Annelise Kopp Alves

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, no qual deposito a minha fé desde o princípio de minha existência.

A minha mãe, Marli, pela vida que me proporcionou e, pelo amor, carinho e afeto incondicional. E, a toda minha família pelo apoio.

Aos meus professores e orientadores Dr. Carlos Pérez Bergmann e Dra. Venina dos Santos. Agradeço por acreditarem nesta pesquisa e por trilharem este caminho comigo.

A Aline, pelo apoio e incentivo. Agradeço pela paciência, que foi incomparável.

A professora Dra. Claudia Wollheim, pelo espaço cedido no LMC e auxílio técnico na realização dos ensaios microbiológicos.

As técnicas Joicele Duarte e Josiane Maria Dalla Santa Favero pelo apoio e contribuição durante a realização deste trabalho.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro, possibilitando a realização deste trabalho.

Por fim, e de fato, este trabalho não teria sido concluído sem a colaboração e o estímulo de diversas pessoas. Portanto, deixo aqui e a todos os meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE TABELAS	14
LISTA DE SÍMBOLOS	15
LISTA DE ABREVIACÕES	16
RESUMO	17
ABSTRACT	19
1 INTRODUÇÃO	20
2 OBJETIVOS	22
2.1 OBJETIVO GERAL.....	22
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1 PROPRIEDADES DO ZNO	23
3.1.1 <i>Propriedade antibacteriana</i>	25
3.1.2 <i>Propriedades antifúngicas</i>	27
3.2 MÉTODO POLIOL.....	29
3.2.1 <i>Vantagens do método polioliol</i>	31
3.2.2 <i>Efeito da concentração do precursor</i>	32
3.2.3 <i>Efeito da temperatura de tratamento térmico pós-síntese</i>	34
3.3 NANOTECNOLOGIA NO TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES.....	36
3.4 MEMBRANAS IMPREGNADAS COM PARTÍCULAS NANOESTRUTURADAS	39
3.4.1 <i>Processos de separação por membranas (PSM)</i>	39
3.4.1.1 <i>Membrana</i>	39
3.4.1.2 <i>Processo de microfiltração</i>	41
3.4.2 <i>Membranas cerâmicas revestidas com partículas nanoestruturadas</i>	43
4 MATERIAIS E MÉTODOS	47

4.1 MATERIAIS	47
4.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE ZnO.....	50
4.2.1 Método I: uso de acetato de zinco dihidratado como precursor	50
4.2.2 Método II: uso de nitrato de zinco hexahidratado como precursor	51
4.2.3 Etapas da formação estequiométrica do ZnO pelo método poliol.....	53
4.2.4 Membranas cerâmicas revestidas com ZnO	55
4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	57
4.3.1 Determinação da cristalinidade e fases presentes.....	57
4.3.2 Determinação da banda de absorção e band gap	59
4.3.3 Composição, análise morfológica e distribuição de tamanho de partículas.....	59
4.3.4 Estabilidade térmica	60
4.3.5 Área superficial e volume de poro	61
4.3.6 Avaliação da deposição do ZnO nas membranas cerâmicas.....	61
4.3.7 Caracterização da atividade antimicrobiana	61
4.3.7.1 Zona de inibição	62
4.3.7.2 Concentração mínima inibitória (CMI)	62
4.3.7.3 Unidade e testes de microfiltração.....	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO ZnO.....	68
5.1.1 Cristalinidade e fases presentes.....	68
5.1.2 Absorção molecular no UV-visível e band gap.....	71
5.1.3 Composição, morfologia e distribuição de tamanho de partículas	74
5.1.4 Análise termogravimétrica (ATG).....	84
5.1.5 Área superficial e volume de poro	86
5.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS REVESTIDAS COM ZnO	
88	
5.3 CARACTERIZAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS REVESTIDAS COM ZnO	95
5.3.1 Testes de zona inibição para as amostras ZnO	95
5.3.2 Testes de concentração mínima inibitória (CMI).....	97
5.3.3 Testes de microfiltração com o microrganismo <i>Staphylococcus aureus</i>	100

<i>5.3.4 Quantidade de ZnO presente nas membranas cerâmicas e sua liberação em meio aquoso.....</i>	<i>108</i>
6 CONCLUSÕES.....	110
7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	112
REFERÊNCIAS	113
APÊNDICE A – REFINAMENTOS OBTIDOS PELO MÉTODO RIETVELD	125
APÊNDICE B – RELATÓRIOS DAS ANÁLISES DE BET	138
APÊNDICE C – RESULTADOS DAS ANÁLISE DE ICP.....	186

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação das estruturas cristalinas do ZnO. (a) sal de rocha, (b) blenda de zinco e (c) wurtzita (ÖZGÜR <i>et al.</i> , 2005).	23
Figura 3.2. Número de publicações de ZnO nanoestruturado <i>vs</i> a sua aplicação como antimicrobiano. A pesquisa foi realizada na base de dados da <i>Scopus</i> acesso em 13 de abril de 2020.	25
Figura 3.3. Ilustração dos possíveis mecanismos tóxicos das nanopartículas de ZnO (QI <i>et al.</i> , 2017).	26
Figura 3.4. Rotas de obtenção de materiais nanoestruturados (PONNUCHAMY; JACOB, 2016).	29
Figura 3.5. Número de publicações de trabalhos usando o método poliol na síntese de nanoestruturas <i>vs</i> a obtenção de ZnO por este método. A pesquisa foi realizada na base de dados da <i>Scopus</i> , acesso em 13 de abril de 2020.	30
Figura 3.6. Processo geral, em etapas, do método poliol (FIEVET <i>et al.</i> , 1989).	30
Figura 3.7. Configurações ilustrativas de um agregado e de um aglomerado a partir do cristalito de um material (adaptado da ISO/TS 80004-2:2015, INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2015).	32
Figura 3.8. Imagens por microscopia eletrônica de varredura de partículas de ZnO obtidas pelo método poliol, em dietilenoglicol. Com a concentração de acetato de zinco de (a) 0,025 M, (b) 0,05M e (b) 0,1 M (SHANMUGAM; MUTHU; SUBRAMANIAN, 2016).	33
Figura 3.9. Decréscimos de tamanho de nanopartículas de Ni-Cu com relação ao aumento da concentração dos precursores metálicos (SHAVANDI <i>et al.</i> , 2018).	34
Figura 3.10. Processo de coalescimento de Ostwald (adaptado de Mani e Rayappan, 2014). ..	36
Figura 3.11. Fundamentos dos processos de separação com membranas (WANG <i>et al.</i> , 2011).	40
Figura 3.12. Representação da estrutura de uma membrana cerâmica simétrica com uma camada de ZnO em sua superfície (BIRON; SANTOS; ZENI, 2018).	41

Figura 3.13. Processo de microfiltração convencional (<i>dead-end</i>) e tangencial (<i>cross-flow</i>) (Wang <i>et al.</i> , 2011).....	43
Figura 3.14. Número de publicações de trabalhos relacionados ao uso de ZnO em materiais cerâmicos bem como em membranas cerâmicas. A pesquisa foi realizada na base de dados da <i>Scopus</i> , acesso em 13 de abril de 2020.....	45
Figura 4.1. Procedimento experimental geral adotado neste trabalho.....	47
Figura 4.2. Fotografia das membranas comerciais utilizadas neste estudo: (a) alumina e (b) mulita.....	49
Figura 4.3. Fotografias das dispersões coloidais de ZnO obtidas ao final do processo de 4 h de refluxo. Final do processo de refluxo da síntese NZ050/80 (a) e (b) dispersão coloidal de ZnO pronta para o processo de centrifugação, síntese AZ125/80.	52
Figura 4.4. Fotografia da dispersão coloidal de óxido de zinco após o processo de centrifugação.	53
Figura 4.5. Etapas de formação estequiométrica do ZnO pelo método poliálcool modificado, método I (SHANMUGAM; MUTHU; SUBRAMANIAN, 2016).....	54
Figura 4.6. Etapas de formação estequiométrica do ZnO pelo método poliálcool modificado, método II (FIEVET <i>et al.</i> , 1989; SHANMUGAM; MUTHU; SUBRAMANIAN, 2016).....	55
Figura 4.7. Mecanismos de reações da ligação do APTES na membrana cerâmica de mulita e do ZnO na estrutura molecular do APTES. O APTES atua como ponte de ligação, fazendo ligações de Si-O-Si (LV <i>et al.</i> , 2009).	56
Figura 4.8. Mecanismos de reações da ligação do APTES na membrana cerâmica de alumina e do ZnO na estrutura molecular do APTES. O APTES atua como ponte de ligação, fazendo ligações de Si-O (LV <i>et al.</i> , 2009; PINHEIRO <i>et al.</i> , 2015).	57
Figura 4.9. Alargamento instrumental do silício FWHM em relação ao ângulo 2θ	58
Figura 4.10. Fotografia e representação esquemática do sistema de microfiltração utilizado neste estudo (BIRON <i>et al.</i> , 2015).	65
Figura 4.11. Procedimento de diluição em água salina para as amostras coletadas da alimentação e do permeado, durante os testes de microfiltração.	67

Figura 5.1. Difractogramas obtidos por DRX das diferentes amostras em pó das nanopartículas de óxido de zinco. (a) Método I (80 °C), (b) Método I (600 °C), (c) Método II (80 °C) e (b) Método II (600 °C).	69
Figura 5.2. Tamanho do cristalito em relação à concentração do precursor, sendo AZ o acetato de zinco e NZ o nitrato de zinco, com secagem a 80 °C e tratamento térmico a 600 °C. O tamanho dos círculos é representado na escala das nanoestruturas com um intuito comparativo.	69
Figura 5.3. Espectros no UV-visível para as amostras de ZnO nas diferentes concentrações dos sais precursores, tratadas termicamente a 600 °C. (a) AZ050/600, (b) NZ050/600, (c) AZ125/600, (d) NZ125/600, (e) AZ250/600 e (f) NZ250/600.....	72
Figura 5.4. Espectros no UV-visível para as amostras de ZnO nas diferentes concentrações dos sais precursores, com temperatura de secagem a 80 °C. (a) AZ050/80, (b) NZ050/80, (c) AZ125/80, (d) NZ125/80, (e) AZ250/80 e (f) NZ250/80.	73
Figura 5.5. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra AZ050/600.	75
Figura 5.6. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra AZ125/600.	76
Figura 5.7. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra AZ250/600.	76
Figura 5.8. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra NZ050/600.	77
Figura 5.9. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra NZ125/600.	77
Figura 5.10. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra NZ250/600.	78
Figura 5.11. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra AZ050/80.	78
Figura 5.12. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra AZ125/80.	79

Figura 5.13. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra AZ250/80.	79
Figura 5.14. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra NZ050/80.	80
Figura 5.15. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra NZ125/80.	80
Figura 5.16. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra NZ250/80.	81
Figura 5.17. Resultado da microscopia eletrônica de transmissão para a amostra NZ250/80, na magnificação de (a) 100 kx e (b) 500 kx e (c) histograma de distribuição das partículas de ZnO.	82
Figura 5.18. Espectros obtidos por espectroscopia FTIR: (a) e (b) amostras obtidas pelo método I com temperatura de secagem a 80 °C e tratamento térmico a 600 °C, respectivamente e, (c) e (d) amostras obtidas pelo método II com temperatura de secagem a 80 °C e tratamento térmico a 600 °C, respectivamente.	83
Figura 5.19. Análise termogravimétrica das amostras obtidas pelo método I e II com temperatura de secagem a 80 °C. (a) AZ050/80, (b) AZ125/80, (c) AZ250/80, (d) NZ050/80, (e) NZ125/80 e (f) NZ250/80.	85
Figura 5.20. Imagens da superfície interna de uma amostra da membrana cerâmica de mulita sem e com revestimento de ZnO obtidas por microscopia eletrônica de varredura, magnificação de 10 kx. Óxido de zinco nanoestruturado oriundo da amostra NZ250/80.	89
Figura 5.21. Imagens ampliadas da superfície interna de uma amostra da membrana cerâmica de mulita com revestimento de ZnO obtidas por microscopia eletrônica de varredura, magnificação de 50 e 200 kx, respectivamente. Óxido de zinco nanoestruturado oriundo da amostra NZ250/80.	90
Figura 5.22. Imagens da superfície interna da composição mapeada de uma amostra da membrana cerâmica de mulita sem e com revestimento de ZnO, sendo o óxido de zinco nanoestruturado oriundo da amostra NZ250/80, obtidas pela espectroscopia de raios X por dispersão de energia.	91

Figura 5.23. Imagens da superfície interna de uma amostra da membrana cerâmica de alumina sem e com revestimento de ZnO obtidas por microscopia eletrônica de varredura, magnificação de 3 kx, respectivamente. Óxido de zinco nanoestruturado oriundo da amostra NZ250/80....	92
Figura 5.24. Imagens ampliadas da superfície interna de uma amostra da membrana cerâmica de alumina com revestimento de ZnO obtidas por microscopia eletrônica de varredura, magnificação de 50 e 200 kx, respectivamente. Óxido de zinco nanoestruturado oriundo da amostra NZ250/80.	92
Figura 5.25. Imagens da superfície interna da composição mapeada de uma amostra da membrana cerâmica de alumina sem e com revestimento de ZnO, óxido de zinco nanoestruturado oriundo da amostra NZ250/80, obtidas pela espectroscopia de raios X por dispersão de energia.....	93
Figura 5.26. Zona de inibição causada pelas amostras de óxido de zinco nanoestruturado com temperatura de secagem a 80 °C e tratamento térmico a 600 °C. Os ensaios foram realizados em triplicatas e para o microrganismo <i>Staphylococcus aureus</i>	96
Figura 5.27. Resultado do teste de concentração mínima inibitória, para as amostras sintetizadas pelo método I, contra a <i>Staphylococcus aureus</i> . As amostras com temperatura de secagem a 80 °C foram utilizadas neste teste. A11 - 100 µL de caldo e 5 µL da suspensão bacteriana e A12-100 µL de caldo, 100 µL água destilada e 5 µL de suspensão bacteriana.....	98
Figura 5.28. Resultado do teste de concentração mínima inibitória, para as amostras sintetizadas pelo método II, contra a <i>Staphylococcus aureus</i> . As amostras com temperatura de secagem a 80 °C foram utilizadas neste teste. A11 - 100 µL de caldo e 5 µL da suspensão bacteriana e A12-100 µL de caldo, 100 µL água destilada e 5 µL de suspensão bacteriana.....	99
Figura 5.29. Resultado do teste de plaqueamento microbiológico preliminar realizado com a água destilada contaminada com <i>Staphylococcus aureus</i> . O ensaio foi realizado em triplicata, antes dos ensaios, para a verificação e validação do método proposto.	100
Figura 5.30. Resultado da contagem de unidades formadoras de colônias da bactéria <i>Staphylococcus aureus</i> , para as membranas sem e com revestimento de ZnO bem como para o ensaio preliminar de padronização. A00 – amostra da alimentação no início do processo, A30 – amostra da alimentação após 30 min, A60 – amostra da alimentação após 60 min, P30 – amostra do permeado após 30 min, P60 – amostra do permeado após 60 min.	101

Figura 5.31. Resultado do teste de plaqueamento microbiológico realizado com a água destilada contaminada com *Staphylococcus aureus*, para a membrana de mulita sem a presença de ZnO. A00 – amostra da alimentação no início do processo, A30 – amostra da alimentação após 30 min, A60 – amostra da alimentação após 60 min, P30 – amostra do permeado após 30 min, P60 – amostra do permeado após 60 min. 103

Figura 5.32. Resultado do teste de plaqueamento microbiológico realizado com a água destilada contaminada com *Staphylococcus aureus*, para a membrana de mulita com a presença de ZnO. A00 – amostra da alimentação no início do processo, A30 – amostra da alimentação após 30 min, A60 – amostra da alimentação após 60 min, P30 – amostra do permeado após 30 min, P60 – amostra do permeado após 60 min. 104

Figura 5.33. Resultado do teste de plaqueamento microbiológico realizado com a água destilada contaminada com *Staphylococcus aureus*, para a membrana de alumina sem a presença de ZnO. A00 – amostra da alimentação no início do processo, A30 – amostra da alimentação após 30 min, A60 – amostra da alimentação após 60 min, P30 – amostra do permeado após 30 min, P60 – amostra do permeado após 60 min. 105

Figura 5.34. Resultado do teste de plaqueamento microbiológico realizado com a água destilada contaminada com *Staphylococcus aureus*, para a membrana de alumina com a presença de ZnO. A00 – amostra da alimentação no início do processo, A30 – amostra da alimentação após 30 min, A60 – amostra da alimentação após 60 min, P30 – amostra do permeado após 30 min, P60 – amostra do permeado após 60 min. 106

Figura 5.35. Comportamento do fluxo de permeado em relação ao tempo do processo de microfiltração. Testes realizados com água destilada contaminada com *Staphylococcus aureus*, com pressão transmembrana aplicada de 100 kPa..... 107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Efeito do tratamento térmico no tamanho do cristalito de ZnO (AHMAD <i>et al.</i> , 2019).....	35
Tabela 4.1. Reagentes utilizados na obtenção das nanopartículas de óxido de zinco.	48
Tabela 4.2. Dimensões das membranas cerâmicas utilizadas neste estudo.....	49
Tabela 4.3. Sínteses e composições realizadas nesta pesquisa.....	50
Tabela 4.4. Quantidade de ZnO em gramas obtido após o processo de secagem a 80°C.	53
Tabela 4.5. Condições utilizadas na obtenção dos difratogramas de DRX das amostras em pó das nanopartículas de óxido de zinco.	58
Tabela 4.6. Concentrações das soluções diluídas de ZnO para os testes de concentração mínima inibitória.	63
Tabela 5.1. Resultados do volume de poro e área superficial obtidas pelo método de BET para as diferentes amostras do ZnO nanoestruturado.....	86
Tabela 5.2. Tamanho médio das partículas e do cristalito apresentado por cada síntese, para cada tipo de análise.....	88
Tabela 5.3. Atividade antimicrobiana do óxido de zinco nanoestruturado para as diferentes amostras sintetizadas contra o microrganismo <i>Staphylococcus aureus</i> . Teste de zona de inibição realizado pelo método de difusão em meio sólido a partir de orifícios. Sendo os brancos: C1 – somente água destilada e C2 – sem conteúdo*.....	97
Tabela 5.4. Resultados de eficiência antimicrobiana contra <i>Staphylococcus aureus</i> , para cada membrana, sem e com ZnO em sua microestrutura. Para o cálculo foi considerado o valor inicial na alimentação e o valor final do permeado.	108
Tabela 5.5. Quantidade de ZnO presente nas membranas cerâmicas e, no meio aquoso após a ultrassonificação.	109

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	graus celsius
μ	micro
C	velocidade da luz
cm	centímetro
Da	dalton
E _g	<i>gap</i> de energia
eV	elétronvolt
g	gramas
h	constante de Planck
k	fator de forma adimensional
k	quilo
kV	quilovolt
L	litro
m	metro
min	minuto
m	mili
n	nano
Pa	pascal
s	segundo
β	alargamento do pico de Bragg
θ	ângulo teta
λ	lambda, comprimento de onda

LISTA DE ABREVIACOES

APTES	3-aminopropiltriethoxisilano
AZ	acetato de zinco
CLSI	<i>clinical and laboratory standards institute</i>
CMI	concentração mínima inibitória
DRX	difracção de raios X
EDS	<i>energy dispersive spectroscopy</i>
EG	etileno glicol
<i>FWHM</i>	<i>full width at half maximum</i> , largura a meia altura
ICP-OES	<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
ICSD	<i>inorganic crystal structure database</i>
MA	membrana de alumina
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MM	membrana de alumina
NNI	<i>national nanotechnology initiative</i>
NZ	nitrato de zinco
PSM	processo de separação por membranas
PVA	poli(lcool vinílico)
UFC	unidades formadoras de colnias
UV	ultravioleta
Vis	visível

RESUMO

Este trabalho investigou a síntese de óxido de zinco (ZnO) nanoestruturado pelo método do poli-ol, utilizando como precursores o acetato de zinco e o nitrato de zinco. Para tal, foi proposto o uso de diferentes condições de processo, concentração do precursor e temperatura de tratamento térmico pós-síntese. Foram utilizadas concentrações de 50, 125 e 250 mmol L⁻¹ para cada precursor em estudo e a influência de um tratamento térmico a 600 °C foi avaliada. O ZnO nanoestruturado foi caracterizado por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção molecular no UV-visível (UV-vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de dispersão de energia (EDS), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (ATG) e a área superficial específica foi determinada pela técnica de BET. Foi possível obter nanopartículas de ZnO com morfologias quase esféricas e tamanhos entre 20 e 182 nm. A partir dos resultados mais promissores de tamanho de partícula e de eficiência antimicrobiana, membranas cerâmicas comerciais de alumina e mulita foram revestidas com o ZnO nanoestruturado sintetizado adotando um método de deposição com o uso do aminosilano APTES como molécula de conexão entre cerâmica e ZnO. A caracterização das membranas cerâmicas contendo ZnO foi realizada por MEV, EDS e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). As membranas com e sem ZnO em sua microestrutura foram aplicadas em testes de microfiltração, com o objetivo de avaliar a capacidade antimicrobiana. Como resultados, as amostras sem tratamento térmico de ZnO apresentaram tamanhos de partículas entre 20 e 80 nm e, quando essas foram tratadas termicamente a 600 °C, apresentaram tamanhos de 96 a 182 nm. Nos testes de atividade antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus*, as amostras de ZnO em solução aquosa apresentaram valores de halo de inibição de até 10,6 mm e, concentração mínima inibitória $\leq 244 \mu\text{g mL}^{-1}$. Nos testes de microfiltração, quanto aos suportes cerâmicos (ainda sem ZnO), a membrana de alumina apresentou eficiência de 45% na desinfecção da água, enquanto a de mulita apresentou 35%. Após o revestimento com nanopartículas de ZnO, ambas as membranas apresentaram eficiências superiores a 99% na desinfecção da *S. aureus*. Os resultados obtidos justificam a aplicação de ZnO revestindo membranas cerâmicas, tanto de alumina como de

mulita, para a aplicação em microfiltração visando a desinfecção de águas contaminadas com *S. aureus*.

Palavras-chave: óxido de zinco, método poliol, membranas cerâmicas, antimicrobiano.

ABSTRACT

This work investigated the synthesis of nanostructured zinc oxide (ZnO) by the polyol method, using zinc acetate and zinc nitrate as precursors. In this work the use of different process conditions, precursor concentration and post-synthesis heat treatment temperature are proposed. Concentrations of 50, 125 and 250 mmol L⁻¹ were used for each precursor under study and the influence of a heat treatment at 600 °C on them was evaluated. The nanostructured ZnO was characterized by X-ray diffraction (XRD), UV-visible molecular absorption spectroscopy (UV-vis), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersion spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA) and the specific surface area was determined by the BET technique. It was possible to obtain ZnO nanoparticles with almost spherical morphologies and sizes between 20 and 182 nm. Based on the most promising results of the particle size and antimicrobial efficiency, commercial ceramic membranes of alumina and mullite were coated with the synthesized nanostructured ZnO, using APTES as the connection molecule between ceramic and ZnO. The characterization of the ceramic membranes containing ZnO nanostructured was performed by SEM, EDS and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The membranes with and without ZnO in their microstructure, were applied in microfiltration tests, with the objective of evaluating the antimicrobial capacity. ZnO samples without heat treatment presented particle sizes between 20 and 80 nm and, after receiving a heat treatment at 600 °C presented sizes between 96 and 182 nm. In the antimicrobial tests against *Staphylococcus aureus*, ZnO solution samples showed a zone of inhibition up until 10.6 mm and minimum inhibitory concentration $\leq 244 \mu\text{g mL}^{-1}$. The alumina membrane presented efficiency of 45% in water disinfection, while the mullite ceramic presented 35%. After the coating with ZnO nanoparticles, both membranes presented an efficiency over 99% for *S. aureus* removal. The results obtained justify the application of ZnO coating ceramic membranes, in both alumina and mullite forms, for application in microfiltration aiming the waters disinfection contaminated with *S. aureus*.

Keywords: zinc oxide, polyol method, ceramic membranes, antimicrobial.

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é aplicada em diversas áreas tais como no tratamento da água e de efluentes, células fotovoltaicas, indústria têxtil e entre outras (ATTIA *et al.*, 2017; CHACRA *et al.*, 2018; DAZA *et al.*, 2017; ELNOBY *et al.*, 2018). Dentre diversos materiais em nanoescala como as nanofibras e nanotubos, um dos mais importantes e estudados são as nanopartículas, das quais pode-se destacar as de prata, ferro, ouro, óxido de zinco e óxido de cobre. As nanopartículas de óxido de zinco se destacam por apresentarem propriedades diferentes aos seus tamanhos macro e micro e por possuírem um custo mais acessível quando comparadas às demais.

Nanopartículas de óxido de zinco apresentam diversas propriedades que as tornam interessantes. Dentre essas, sua ação antimicrobiana lhes conferem o potencial efetivo de combater tanto as bactérias gram-negativas quanto as bactérias gram-positivas (ANITHA *et al.*, 2012; ELM I *et al.*, 2014; SHAMAILA *et al.*, 2016; SULTANA *et al.*, 2015). Quanto menor o tamanho da partícula de óxido de zinco maior será a sua interação com os microrganismos. Além disso, essas nanopartículas são consideradas não tóxicas e biocompatíveis com células humanas.

A obtenção de nanopartículas de ZnO pode ser realizada por diversos métodos, como por exemplo a decomposição térmica (BASKOUTAS *et al.*, 2007), sol-gel (BEKKARI *et al.*, 2017), co-precipitação (KATIYAR; KUMAR; SRIVASTAVA, 2018), hidrotérmico (KUMARESAN *et al.*, 2017), mecanoquímico (MOBALLEGH *et al.*, 2007) e biossíntese (KHATAMI *et al.*, 2018). O método poliol é considerado versátil, realizado em fase líquida e, utiliza álcoois de alto ponto de ebulição (FIEVET *et al.*, 1989). Esse método apresenta como principal característica o uso de polióis com altas temperaturas de ebulição, podendo chegar a 320 °C (FICAI; GRUMEZESCU, 2017). Para a maioria dos métodos empregados, o sistema nanoparticulado obtido tende a se aglomerar. Isso se deve à elevada área superficial específica e à alta energia superficial das nanoestruturas. Além disso, apesar da água ser o solvente mais utilizado no processo de síntese, sua presença também pode ser um obstáculo na promoção do sistema desejado de nanopartículas, pois promove a formação de aglomerados mais difíceis de desfazer. Portanto, a remoção de água ou o uso de outro solvente (como o uso de polióis) na

síntese pode ser capaz de evitar a aglomeração das nanopartículas de ZnO e promover uma solução coloidal mais estável (BIRON; SANTOS; BERGMANN, 2020).

O efeito antimicrobiano do ZnO permite o seu uso como revestimento em diversos materiais, como por exemplo em membranas, visando o seu uso na desinfecção da água. Com objetivo de conferir aos materiais que compõem as membranas propriedades interessantes para cada tipo de processo. Membranas compostas de materiais cerâmicos podem receber um revestimento de nanopartículas de óxido de zinco que proporcionará um caráter antimicrobiano. Essa propriedade permite às membranas realizar a separação de impurezas e diminuir o crescimento microbiológico.

De acordo com a base de dados *Scopus*, nos últimos dez anos houve um aumento de quase 25% no número de pesquisas relacionadas a nanotecnologia e nanociência. O óxido de zinco, como material nanoestruturado e em nanopartículas, apresentou um aumento de 70% em pesquisas neste período e, quase 93% como material antimicrobiano. Todavia, poucos trabalhos estão relacionados com o uso do ZnO como revestimento em suportes cerâmicos, visando o aprimoramento das propriedades antimicrobianas. Na mesma base dados foram encontrados um total de 60 trabalhos relacionados ao uso de ZnO em membranas compostas de materiais cerâmicos. Todavia, nenhum destes estudos apresentou como proposta o uso do ZnO como material de revestimento em membranas cerâmicas visando a desinfecção da água, objetivos propostos nesta tese.

Diante deste contexto, o estudo das propriedades das nanopartículas em diferentes condições de processo são fundamentais para proporcionar uma aplicação adequada as mesmas, bem como encontrar os melhores parâmetros frente a um processo de produção, visando seu uso em membranas cerâmicas como agente antimicrobiano.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral é obter óxido de zinco nanoestruturado via método poliol, caracterizar sua microestrutura e avaliar sua ação como agente antimicrobiano em membranas cerâmicas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo geral são propostos os seguintes objetivos específicos:

- sintetizar o óxido de zinco nanoestruturado por meio do método poliol e caracterizá-lo por diferentes técnicas;
- avaliar as variáveis do processo: concentração do precursor e temperatura de tratamento térmico pós-síntese;
- revestir e caracterizar as membranas comerciais com as nanopartículas de óxido de zinco;
- testar o efeito antimicrobiano do ZnO nanoestruturado e das membranas cerâmicas comerciais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, é apresentada uma contextualização do tema do trabalho, seguido de uma revisão da literatura sobre as propriedades do óxido de zinco, com enfoque em suas propriedades antimicrobianas, o método poli-ol para a síntese do ZnO nanoestruturado, a nanotecnologia no tratamento de águas e efluentes, processos de separação por membranas e, por fim, membranas impregnadas com nanopartículas.

3.1 PROPRIEDADES DO ZnO

O óxido de zinco (ZnO) é um composto químico de cor branca em temperatura ambiente e com coloração amarelada quando submetido a temperaturas elevadas. É pouco solúvel em água, porém muito solúvel em ácidos. O ZnO apresenta diversas aplicações, desde inibidor do crescimento de fungos em tintas até em usos dermatológicos e medicinais (KLINGSHIRN *et al.*, 2010). É um material cerâmico semicondutor do tipo *n*, pertencente ao grupo II-VI da tabela periódica. Na natureza, é encontrado na forma mineral, denominada zincita e pode apresentar-se em três estruturas cristalinas distintas: sal de rocha, blenda e wurtzita, conforme Figura 3.1. Nas condições normais de temperatura e pressão, a fase termodinamicamente estável é a wurtzita (ÖZGÜR *et al.*, 2005; WANG, 2004).

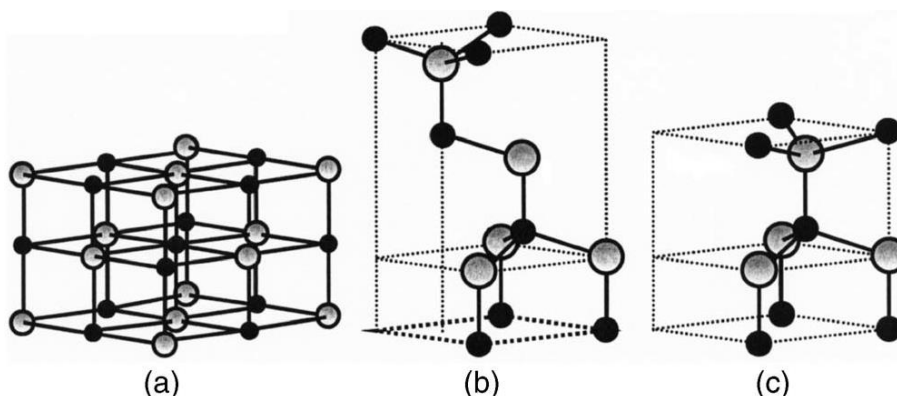


Figura 3.1. Representação das estruturas cristalinas do ZnO. (a) sal de rocha, (b) blenda de zinco e (c) wurtzita (ÖZGÜR *et al.*, 2005).

A maioria dos semicondutores de compostos binários do grupo II-VI cristaliza na estrutura cúbica blenda de zinco ou wurtzita hexagonal, onde cada íon é cercado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro e vice-versa. Essa coordenação tetraédrica é típica da ligação covalente sp^3 , mas esses materiais também têm um caráter iônico substancial (ÖZGÜR *et al.*, 2005).

O ZnO é um material que apresenta propriedades múltiplas semicondutoras, piezoelétricas e piroelétricas. Os materiais nanoestruturados de ZnO receberam um interesse significativo devido ao seu desempenho nas áreas da eletrônica, óptica e fotônica. Com um intervalo de banda larga de 3,37 eV, é perfeitamente adequado para aplicações optoeletrônicas devido aos comprimentos de onda curtos. A energia de ligação de alta excitação de 60 meV permite uma emissão excitônica eficiente à temperatura ambiente e pode ser desejável para aplicações fotônica (ÖZGÜR *et al.*, 2005).

De acordo com os resultados de busca apresentados pela base de dados *Scopus*, do ano 1990 a 2019, aproximadamente 33 mil pesquisas estão relacionadas ao uso ou a obtenção do ZnO nanoestruturado, conforme Figura 3.2. As palavras-chave usadas para esta pesquisa foram *Nanostructured ZnO* ou *ZnO nanoparticles*. Diversas dessas pesquisas apresentam o uso promissor do óxido de zinco em inúmeras áreas. Além disso, em torno de 6% das pesquisas estão relacionadas ao uso do ZnO como antimicrobiano.

O ZnO é um promissor antimicrobiano devido à sua estabilidade térmica, alta atividade e excelente biocompatibilidade. O óxido de zinco apresenta uma eficiência em um amplo espectro de microrganismos, podendo ser utilizado para combater tanto bactérias quanto fungos. Quanto menor o tamanho da partícula de óxido de zinco maior será a sua interação com os microrganismos. Além disso, as nanopartículas são consideradas atóxicas e biocompatíveis com células humanas. Apesar de diversos estudos demonstrando o seu potencial antimicrobiano, os seus mecanismos de ação ainda não são totalmente compreendidos (QI *et al.*, 2017).

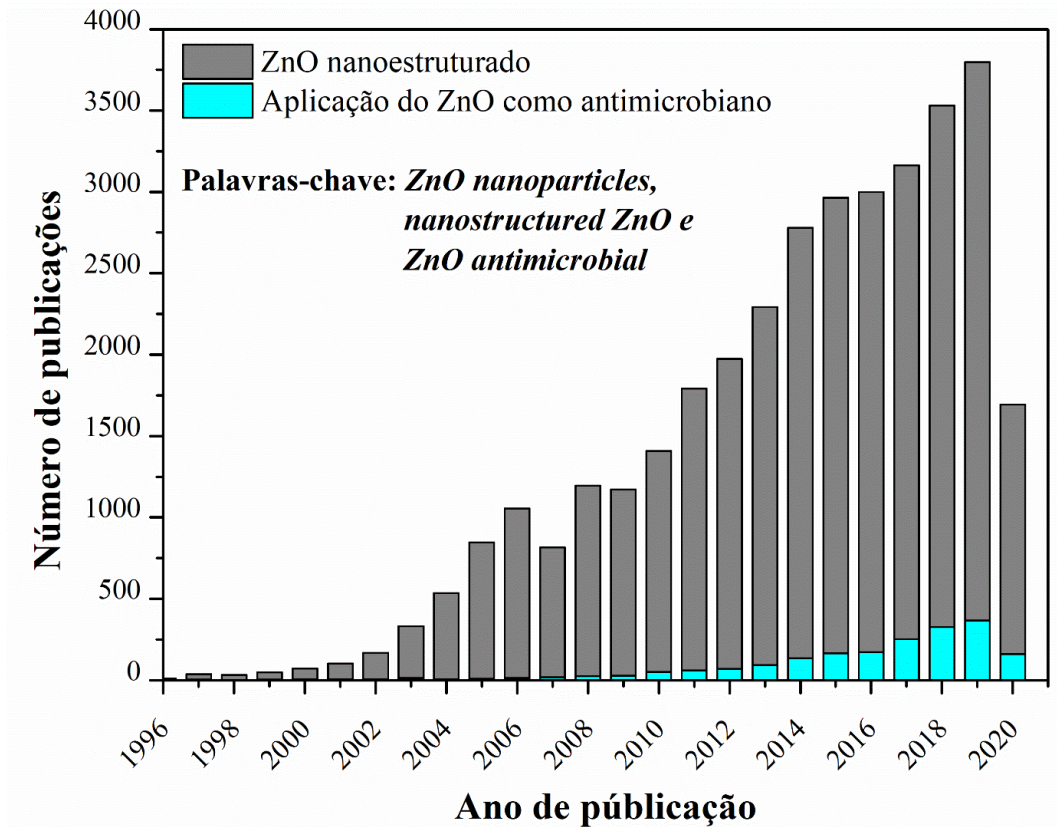


Figura 3.2. Número de publicações de ZnO nanoestruturado vs a sua aplicação como antimicrobiano. A pesquisa foi realizada na base de dados da *Scopus* acesso em 13 de abril de 2020.

3.1.1 Propriedade antibacteriana

As nanopartículas de óxido de zinco (NPZnO) apresentam efeitos antibacterianos tanto para as bactérias gram-negativas quanto para as bactérias gram-positivas. De acordo com Djurišić *et al.* (2015), os mecanismos dos efeitos antibacterianos nos remetem a quatro aspectos: liberação de espécies reativas de oxigênio (a), liberação de íons de Zn^{2+} (b), disfunção na membrana bacteriana (c) e internalização das nanopartículas (d), mecanismos apresentados na Figura 3.3.

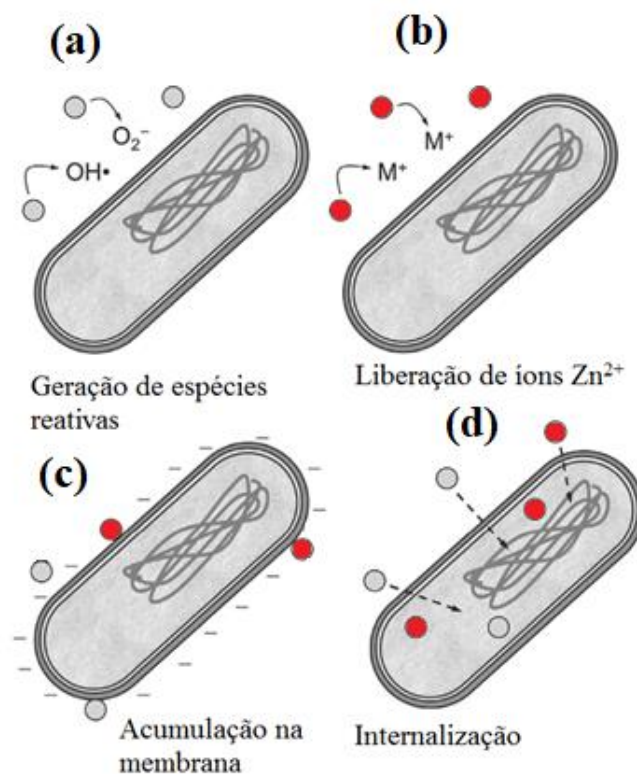


Figura 3.3. Ilustração dos possíveis mecanismos tóxicos das nanopartículas de ZnO (QI *et al.*, 2017).

Quando liberadas em água, as nanopartículas de ZnO, principalmente na presença de iluminação, promovem o surgimento de Espécies Reativas de Oxigênio (ERO's) (HO^{\bullet} e $O_2^{\bullet -}$), Figura 3.3 (a). Para alguns autores, os ERO's são os responsáveis pelo rompimento da camada bacteriana e exposição do seu conteúdo celular para o meio, o que promoveria a morte do microrganismo (ANAND *et al.*, 2019; HAJIPOUR *et al.*, 2012; LI; LIN; ZHU, 2013). Além disso, as nanopartículas ao entrarem no meio líquido liberam íons Zn^{2+} , os quais são responsáveis pela inativação das bactérias, conforme Figura 3.3 (b). Tanto os ERO's quanto os íons de zinco tendem a acumular-se na parede celular do microrganismo, segundo a Figura 3.3 (c). Essa interação eletrostática promove a interrupção dos processos celulares e, conseqüentemente a ruptura da membrana celular. Além da perda de material celular, ocorre a internalização dos ERO's, dos íons de zinco bem como das nanopartículas de zinco, visto na Figura 3.3 (d), esses íons causarão interação completa com material genético do microrganismo.

Os íons de Zn^{2+} desempenham um papel importante na produção de sinais iônicos entre várias células e organoides citoplasmáticos intercelulares. A homeostase dos íons metálicos é importante para a vida bacteriana, pois eles estão envolvidos na acomodação de várias funções

de substituição, como desidrogenase, cofator e agentes catalíticos, bem como agente estabilizador estrutural para enzimas e proteínas de ligação ao DNA. No entanto, excesso de metal ou íons metálicos são venenosos para as células bacterianas. Portanto, algumas bactérias formaram mecanismos para regular a entrada e a efluxão de íons metálicos, incluindo o Zn^{2+} , para manter uma concentração estável de íons intracelulares. O contato do pó de ZnO com as bactérias faz com que o Zn^{2+} se libere lentamente, o que pode destruir a citomembrana quando em contato com o microrganismo. Como os íons de zinco têm capacidade de oxidação, os íons de Zn^{2+} não apenas reagem com os grupos funcionais orgânicos (tioglucósido, carboxil e hidroxil), mas também se combinam com a célula bacteriana e as proteínas da membrana. Os íons metálicos entram na célula bacteriana e danificam seu sistema de transferência de elétrons ocasionando a parada da função de expressão gênica de enzimas e proteínas. Com isso, pode-se concluir que a atividade antibacteriana do ZnO é o efeito sinérgico da fotocatalise e da dissolução de partículas do óxido metálico. A produção de espécies reativas de oxigênio geralmente requer condições de luz, mas o mecanismo de dissolução de íons metálicos pode funcionar sem luz (LIU et al., 2019).

Na literatura, diversos estudos retratam com sucesso o uso de nanopartículas de óxido de zinco no combate a microrganismos patogênicos ao homem, além de demonstrarem eficiências superiores aos antibióticos utilizados. Sultana *et al.* (2015) obtiveram uma zona de inibição de nanopartículas de óxido de zinco superiores ao antibiótico tetraciclina. O antibiótico testado tetraciclina apresentou zona de inibição de 9 e 8 mm, para a *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, respectivamente. Enquanto que as NPZnO apresentaram valores de 17 e 14 mm, respectivamente para os mesmos microrganismos.

3.1.2 Propriedades antifúngicas

Em diversos estudos, o óxido de zinco nanoestruturado também é aplicado ao combate de diversos fungos potencialmente indesejáveis ao homem. O fungo *Erythricium salmonicolor* é um exemplo, o qual é responsável pela doença conhecida como “mal rosado”, que causa o amarelecimento e murchamento de folhas, caules e frutos, levando à morte da planta. Esse fungo é encontrado em cafezais, sendo responsável por diversos estragos e perda de produtividade. Arciniegas-Grijalba *et al.* (2017), aplicaram NPZnO no tratamento deste fungo e compararam os resultados com um fungicida comercial. Os autores obtiveram um percentual de inibição de crescimento do fungo de 72,7% para um fungicida comercial, cuja a dosagem

foi de 23,41 mmol L⁻¹ e, quando foi aplicada uma dosagem de 9 mmol L⁻¹ de NPZnO foi alcançado uma eficiência de inibição de 84,5%.

Botrytis cinerea e *Penicillium expansum* são outros fungos que ocasionam problemas nas plantações de frutos e vegetais, promovendo uma perda econômica. O primeiro, também conhecido como “podridão cinzenta”, é responsável pela perda de frutos e vegetais. A sua propagação é favorecida por ambientes de alta umidade, em regiões de elevada precipitação pluviométrica. O segundo, comumente denominado fungo azul, pode ser encontrado em frutas como as laranjas e maçãs e é responsável por perdas pós-colheita. Esses fungos citados podem ser evitados pelo uso de fungicidas ou, como proposto por He *et al.* (2011), com o uso do óxido de zinco. No estudo destes autores, foi verificado que em concentrações acima de 3 mmol L⁻¹ é possível inibir consideravelmente o crescimento desses fungos, utilizando nanopartículas de óxido de zinco de aproximadamente 70 nm.

Apesar dos diversos estudos apresentados na literatura, os mecanismos antifúngicos ainda não são totalmente compreendidos, todavia, o mecanismo de combate aos fungos está relacionado às mudanças estruturais do microrganismo. Na maior parte dos casos, os fungos sofrem alteração ou perda de hifas e conídios (HE *et al.*, 2011). Além desses mecanismos, os mesmos apresentados no subcapítulo 3.1.1 se aplicam para fungos.

Essas propriedades são otimizadas quando o material se encontra na escala nanométrica. Nanoestruturas, de diferentes tipos de materiais, vêm ganhando destaque devido às suas características, pois além das propriedades antimicrobianas e antifúngicas, suas aplicações se estendem à área de eletrônicos, farmacêutica, odontológica, têxtil, de tintas, sensores, materiais multifuncionais, coloides estruturados e no tratamento de águas e efluentes (SCHMID, 2008). Essas também podem ser usadas nos processos de fabricação e na manipulação da superfície. Diante esse cenário, há um interesse crescente na síntese de novos nanomateriais usando várias rotas diferentes, conforme Figura 3.4, com contribuições inovadoras.

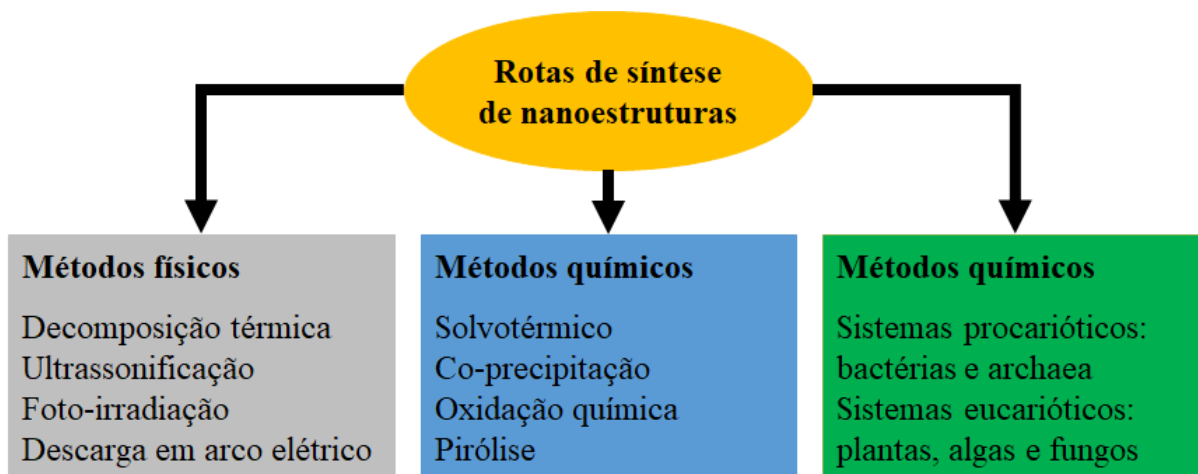


Figura 3.4. Rotas de obtenção de materiais nanoestruturados (PONNUCHAMY; JACOB, 2016).

3.2 MÉTODO POLIOL

Diversos métodos promissores têm sido utilizados para a obtenção de diferentes metais e óxidos metálicos nanoestruturados com diferentes morfologias. Entre esses, encontra-se o método solvotérmico com uso de polióis (método polioliol), que é considerado versátil, realizado em fase líquida, e que utiliza álcoois de alta ponto de ebulição e multivalentes para produzir as nanopartículas (FICAI; GRUMEZESCU, 2017). O método polioliol foi implementado pela primeira vez em 1989 no trabalho de Fievet e colaboradores (FIEVET *et al.*, 1989) e o seu uso como método de obtenção de materiais nanoestruturados teve um crescimento exponencial desde então. A evolução desse crescimento está representada na Figura 3.5. O uso do método polioliol na obtenção de ZnO nanoestruturado, um dos objetivos deste trabalho, representa 3% das pesquisas envolvendo este método e tem sido usado principalmente a partir de 2012.

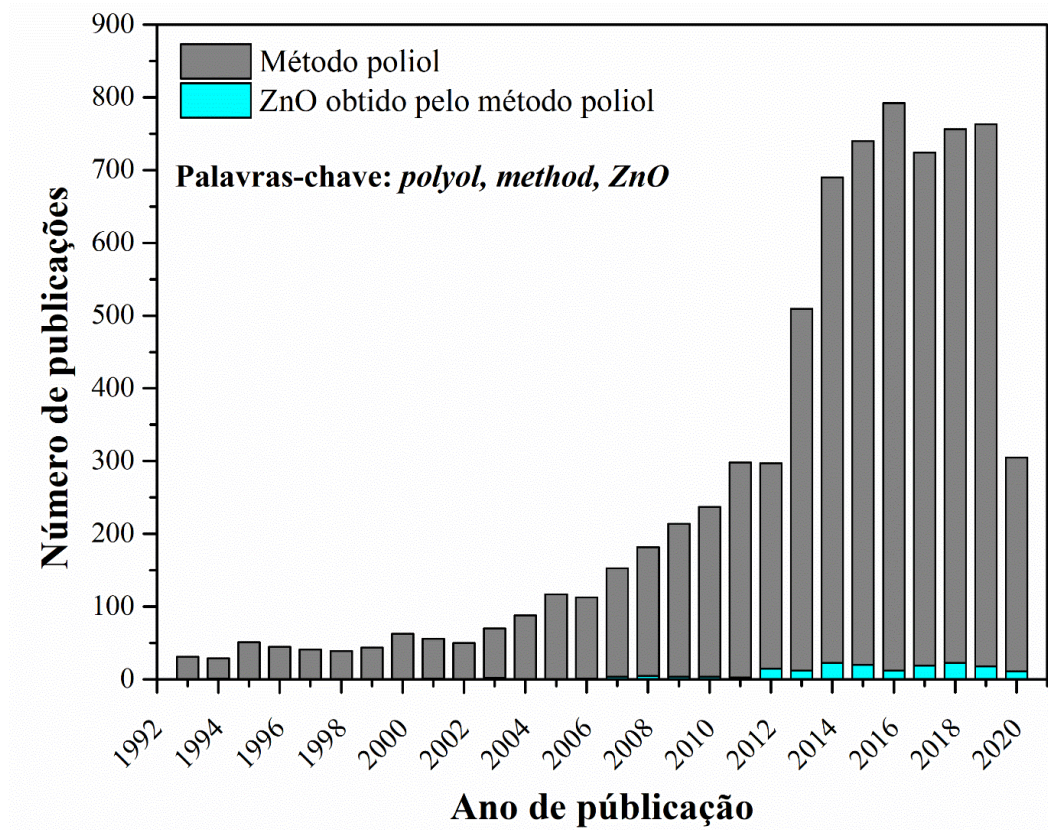


Figura 3.5. Número de publicações de trabalhos usando o método poliol na síntese de nanoestruturas vs a obtenção de ZnO por este método. A pesquisa foi realizada na base de dados da *Scopus*, acesso em 13 de abril de 2020.

No estudo de Fievet *et al.* (1989), os autores descrevem o método poliol como uma reação que ocorre por meio de quatro etapas. Primeiramente, ocorre a dissolução do precursor sólido em um poliol líquido, podendo ser um sal de cobalto, níquel, cobre e outros metais preciosos. Na sequência, acontece a redução em solução, obtendo-se pequenas partículas do metal ou óxido metálico. Na terceira etapa, ocorre a nucleação homogênea, seguida da quarta etapa, que é o crescimento das nanoestruturas na solução. A Figura 3.6 descreve de forma resumida as etapas do método poliol.

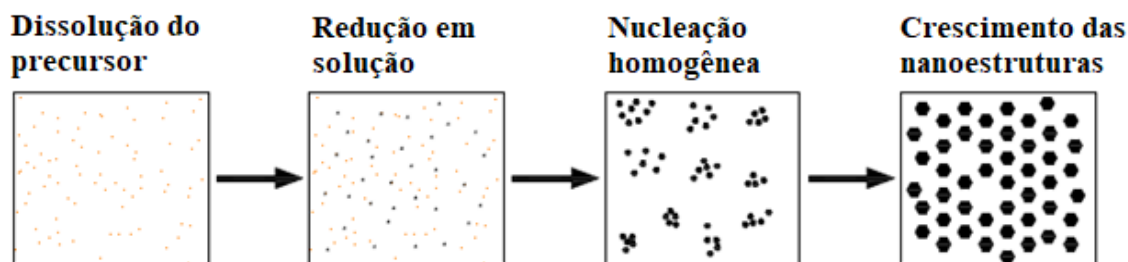


Figura 3.6. Processo geral, em etapas, do método poliol (FIEVET *et al.*, 1989).

O processo experimental consiste em aquecer uma suspensão dos precursores em uma solução básica de polioliol, a uma temperatura próxima ao ponto de ebulição. As partículas livres formadas são recuperadas por centrifugação e lavadas com etanol. E, dependendo das condições experimentais é possível obter diferentes composições químicas, tamanhos de partículas e formas (VÁZQUEZ, 2015).

Diversos polióis são utilizados como solventes e redutores neste método. Os principais são o etileno glicol, dietileno glicol, trietilenoglicol, tetraetileno glicol, glicerol, propilenoglicol e butilenoglicol, cujos pontos de ebulição são 197,3, 245, 285, 328, 290, 187,6 e 204 ° C, respectivamente (CARROLL *et al.*, 2011; CHIENG; LOO, 2012; DEAN, 1999; GRISARU *et al.*, 2004; LV *et al.*, 2009; MEZNI *et al.*, 2012).

3.2.1 Vantagens do método polioliol

O método polioliol proporciona diversas vantagens considerando alguns aspectos. Com o ponto de ebulição elevado, é possível realizar sínteses em temperaturas de até 320 °C sem a necessidade de operar em altas pressões ou em autoclave. A capacidade dos polióis de solubilizar os materiais precursores, permite o uso de sais metálicos baratos e simples. A capacidade quelante do polioliol é um fator benéfico para o controle de características chave, como a nucleação, crescimento e aglomeração das partículas. Esse é um importante fator para a síntese de materiais nanoestruturados, pois quando aglomeradas as nanoestruturas perdem área superficial (Figura 3.7). Essa característica não é interessante do ponto de vista prático, visto que muitas vezes é a escala nanométrica que garante as propriedades almejadas do material. A seleção do polioliol para a preparação de nanopartículas é altamente dependente de dois aspectos, o ponto de ebulição e o potencial de redução do polioliol (EGGERSDORFER; PRATSINIS, 2014; FICAI; GRUMEZESCU, 2017).

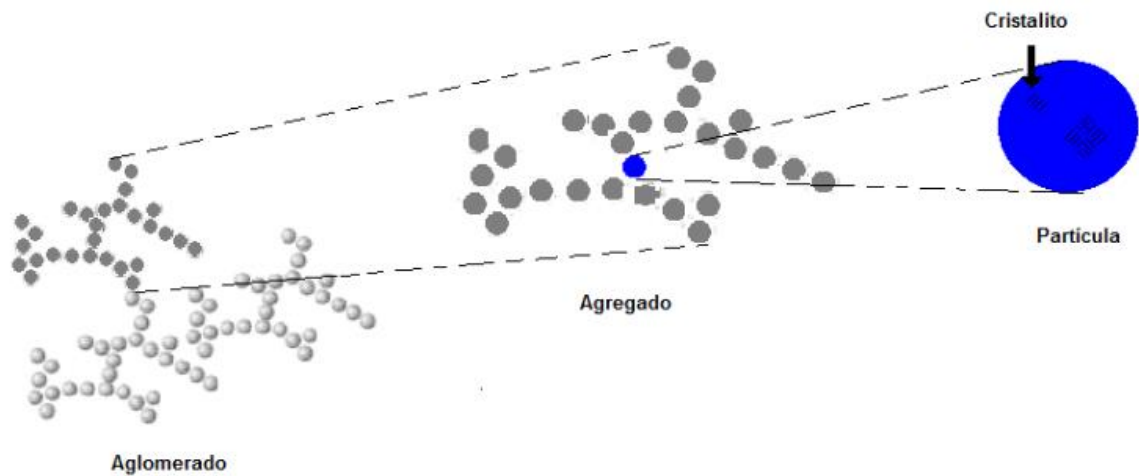


Figura 3.7. Configurações ilustrativas de um agregado e de um aglomerado a partir do cristalito de um material (adaptado da ISO/TS 80004-2:2015, INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2015).

3.2.2 Efeito da concentração do precursor

Assim como para outros métodos de obtenção de nanopartículas, no método poli-ol, a concentração do precursor influencia nas propriedades finais das nanopartículas, sendo possível obter diferentes morfologias, tamanhos e distribuições. Para Shanmugam e colaboradores (2016), dependendo da concentração do acetato de zinco, em uma solução contendo dietileno glicol, é possível obter partículas de ZnO com morfologias que apresentam variações. Nesse estudo, mostra que à medida que a concentração de acetato de zinco aumenta de 0,025 M para 0,1 M, as nanopartículas de ZnO se agregam e tendem a formar microesferas cada vez mais densamente compactadas e maiores (Figura 3.8.).

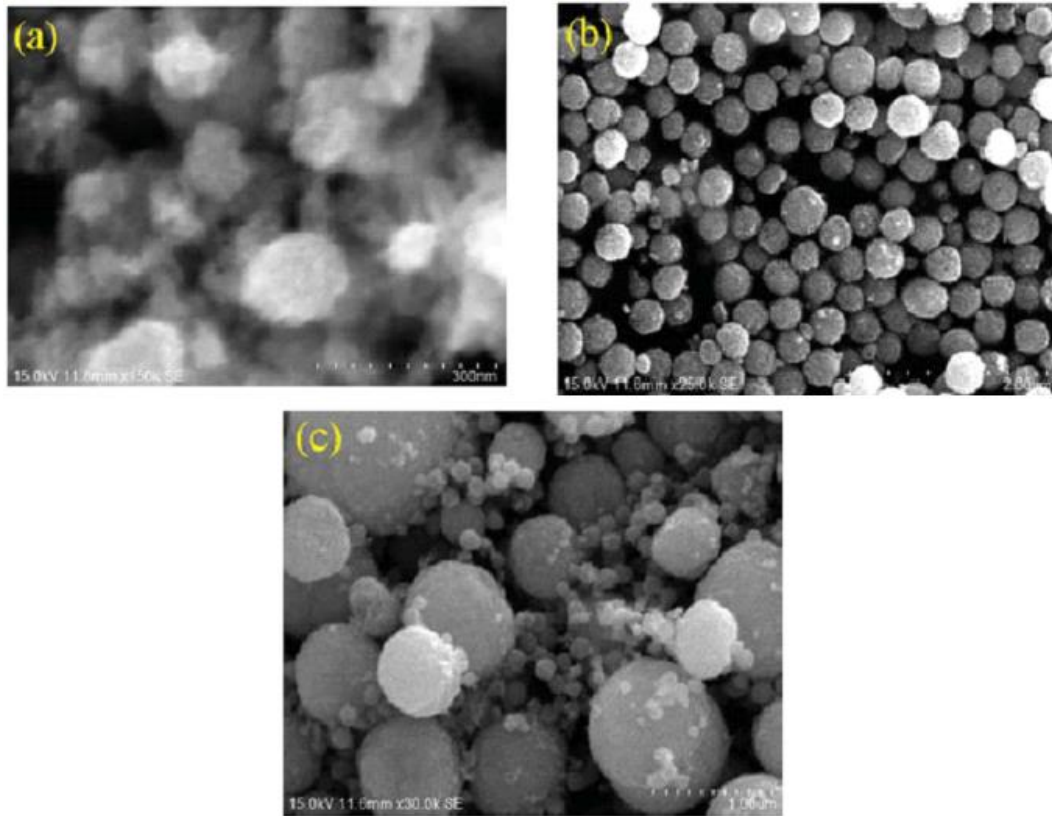


Figura 3.8. Imagens por microscopia eletrônica de varredura de partículas de ZnO obtidas pelo método poli-ol, em dietilenoglicol. Com a concentração de acetato de zinco de (a) 0,025 M, (b) 0,05M e (b) 0,1 M (SHANMUGAM; MUTHU; SUBRAMANIAN, 2016).

A queda observada no tamanho de partículas com o aumento da quantidade do solvente pode ser explicada pela diminuição da concentração de espécies de crescimento na reação. Em um volume baixo de solvente, a concentração dos precursores na solução é alta. A concentração dos precursores disponíveis na interface dos núcleos é próxima à da solução em massa. Assim, a distância de difusão é menor, o que leva a uma maior transferência de massa e, portanto, a uma maior taxa de crescimento do cristalito. Essa condição permite que nanopartículas maiores se formem durante o mesmo período de reação (DEHSARI *et al.*, 2017).

No trabalho apresentado por Amirthavalli e colaboradores, foi observada essa mesma tendência. A pesquisa revelou um aumento considerável do tamanho do cristalito quando aumentaram a quantidade do sal precursor de zinco na solução aquosa de brometo de cetiltrimetilamônio (AMIRTHAVALLI; MANIKANDAN; PRINCE, 2018).

Por outro lado, no estudo apresentado por He *et al.* (2011) foram obtidas nanopartículas de Ni-Cu, utilizando como poliol o etileno glicol. Nessa pesquisa, os autores sintetizaram partículas em diferentes concentrações dos sais precursores de níquel e cobre (0,1, 0,2, 0,3 e 0,4 mol L⁻¹). Foi demonstrado que o aumento na concentração dos precursores diminuiu o tamanho das partículas (Figura 3.9).

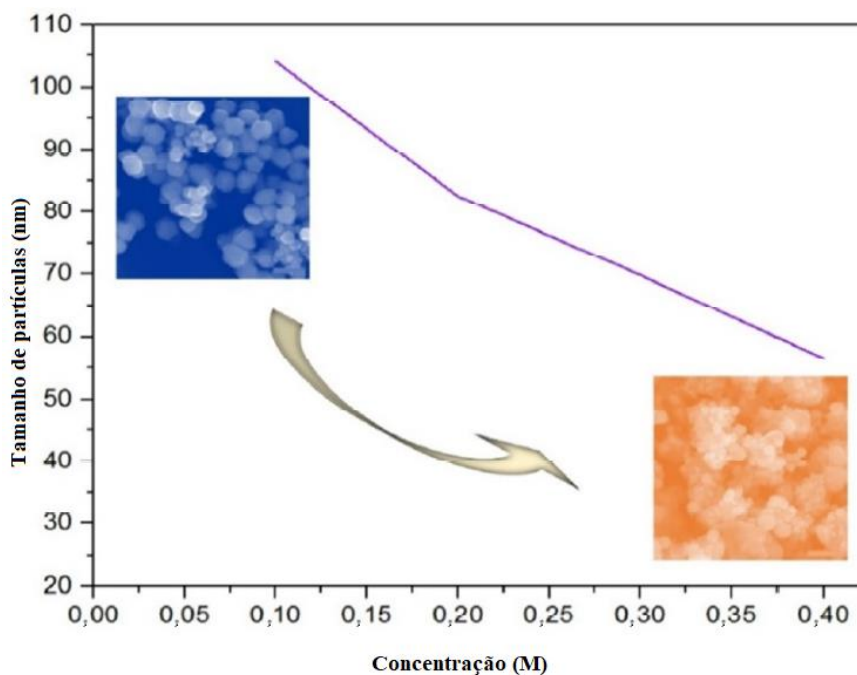


Figura 3.9. Decréscimos de tamanho de nanopartículas de Ni-Cu com relação ao aumento da concentração dos precursores metálicos (SHAVANDI *et al.*, 2018).

Na alta concentração dos precursores metálicos, uma grande quantidade de metais elementares foi produzida no processo inicial. Nesta situação, em que um estado supersaturado alto foi criado, resulta na nucleação e formação de pequenas nanopartículas primárias. Por outro lado, em baixa concentração de precursores, o crescimento de nanopartículas primárias faz com que grandes nanopartículas se formem (SHAVANDI *et al.*, 2018).

3.2.3 Efeito da temperatura de tratamento térmico pós-síntese

Em geral, o aumento da temperatura de tratamento térmico pós-síntese influencia no aumento do tamanho das nanopartículas, entretanto, favorece na estabilização homogênea das

partículas (FICAI; GRUMEZESCU, 2017). No estudo apresentado por Ahmad e colaboradores (2018), foi verificado um aumento no tamanho do cristalito de ZnO em relação ao aumento da temperatura de tratamento pós-síntese, conforme a Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Efeito do tratamento térmico no tamanho do cristalito de ZnO (AHMAD *et al.*, 2019).

Temperatura de tratamento térmico (°C)	Tamanho do cristalito (nm)
100	22
400	43
650	76
850	98

Pourrahimi *et al.* (2015) apresentaram em seu estudo a obtenção de ZnO a partir dos sais precursores de acetato de zinco dihidratado e nitrato de zinco hexahidratado, utilizando o método de precipitação aquosa. Neste estudo, foi realizado o tratamento térmico pós-síntese das partículas de ZnO obtidas e foi verificado um aumento no seu tamanho quando comparado com as partículas antes do tratamento térmico. Quando utilizado o acetato de zinco como precursor, foi alcançado um tamanho do cristalito de 22 nm e, após a síntese a 600 °C o tamanho do cristalito ficou em torno de 34 nm. O mesmo ocorreu quando utilizado o nitrato de zinco, sendo o tamanho do cristalito de 22 nm antes e 25 nm após o tratamento térmico.

Este aumento no tamanho das nanoestruturas é reportado como sendo uma consequência da redução da energia livre devido à diminuição da área interfacial com o meio, fenômeno físico também conhecido como coalescimento de Ostwald. Devido a temperatura aplicada ocorreu uma diminuição do precipitado, o qual coalesceu e, conseqüentemente, ocorreu o aumento do tamanho, conforme ilustrado na Figura 3.10 (MANI; RAYAPPAN, 2014).

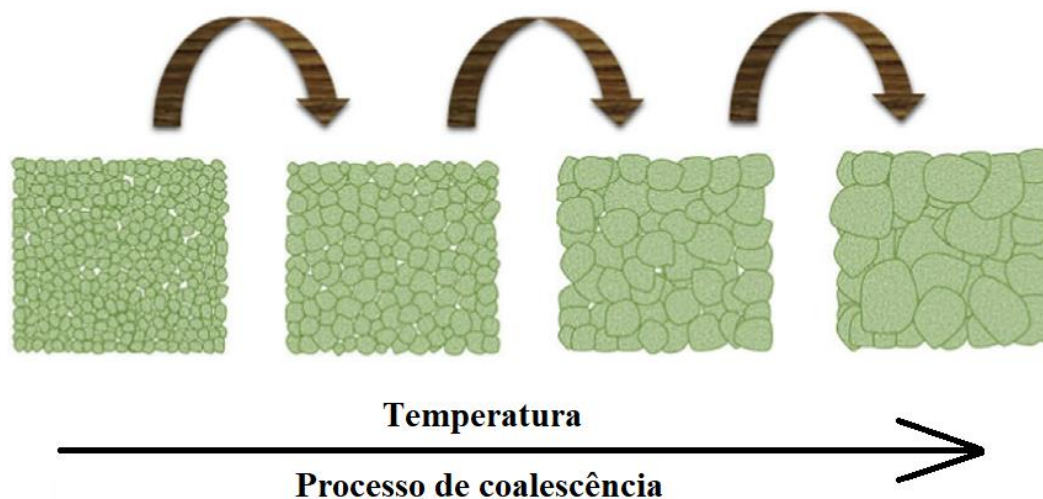


Figura 3.10. Processo de coalescimento de Ostwald (adaptado de Mani e Rayappan, 2014).

3.3 NANOTECNOLOGIA NO TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES

Em um contexto geral, o tratamento da água consiste em processá-la para que essa atinja padrões de qualidade em acordo com as agências reguladoras e o usuário final. O tratamento da água envolve na maior parte dos casos a sua potabilidade para o consumo humano. Diversos processos são utilizados para obter-se uma qualidade desejável a esta água, tais como coagulação e floculação seguido da sedimentação, filtração e desinfecção. Esses procedimentos convencionais citados são considerados na maioria das plantas de tratamento da água, entretanto, em muitos casos, esses procedimentos não alcançam os objetivos do tratamento, o que favorece a busca por tecnologias atualizadas e mais eficazes. Por outro lado, o tratamento de efluentes consiste em tratar águas residuárias que apresentem periculosidade para o seu descarte em corpos de água receptores ou o seu reaproveitamento em um processo específico (ponto de reúso). Os procedimentos de tratamento de efluentes são diversos e têm por objetivo, na maioria dos casos, depurar a carga orgânica presente e eliminar, quando necessário, nutrientes e metais pesados (DI BERNARDO; PAZ, 2009a; METCALF & EDDY, 2013).

Dito isso, novas tecnologias de tratamento, seja de água ou efluentes, estão sendo desenvolvidas e avaliadas constantemente e, a nanotecnologia é uma alternativa promissora que já é aplicada nestes processos de maneira eficiente. A nanotecnologia pode ser aplicada em processos de adsorção, uma vez que materiais em nanoescala apresentam uma grande área superficial, o que permite um contato maior entre os contaminantes orgânicos e inorgânicos e

o material adsorvente. A eficiência dos adsorventes convencionais é geralmente limitada pela baixa área superficial, pela falta de seletividade e cinética de adsorção. Os nanoadsorventes apresentam, além de uma área específica extremamente alta, sítios de adsorção, curta distância de difusão intrapartícula, tamanho homogêneo de poro e interação química na superfície (QU; ALVAREZ; LI, 2013).

Outras pesquisas demonstram o uso eficiente de nanotubos de carbono na adsorção de pesticidas e produtos farmacêuticos. No trabalho de Dehghani *et al.* (2017), os autores avaliaram a remoção de 57% do pesticida malation da água utilizando nanotubos de carbono de parede múltipla. Nesse trabalho, foi verificado o impacto de várias condições experimentais, como pH, quantidade de adsorvente, concentração do pesticida, tempo de contato e temperatura. Estes parâmetros foram otimizados para alcançar a remoção máxima do malation (100%) (DEHGHANI *et al.*, 2017). Em um estudo anterior, a adsorção dos herbicidas diuron e diclobenil, na presença de chumbo, foram avaliadas em nanotubos de carbono de parede múltipla (CHEN *et al.*, 2011). Shan *et al.* (2018) verificaram a remoção dos fármacos carbamazepina e a tetraciclina usando nanotubos de carbono, por adsorção. Este estudo demonstrou o potencial de aplicação de nanoadsorventes na remoção de produtos farmacêuticos presentes na água ou águas residuárias. Os parâmetros como tempo de exposição, temperatura e pH da solução, quantidade de adsorvente e adsorvido são cruciais para uma boa eficiência de remoção de pesticidas e fármacos, sendo preferível um controle otimizado destes (NCIBI; SILLANPÄÄ, 2017).

Além de pesticidas e fármacos, os metais pesados são frequentemente removidos pelo processo de adsorção. O mercúrio (Hg), o chumbo (Pb), o cromo (Cr) e o cádmio (Cd) são considerados como os quatro dos metais pesados mais envolvidos, pois não apresentam biodegradabilidade, são bioacumulativos e extremamente perigosos. Estes metais, mesmo em concentrações baixas, são ameaças graves à saúde de plantas, animais e humanos (XU *et al.*, 2018). Trabalhos como os de Albakri *et al.* (2018), Bhanjana *et al.* (2017), Moghaddam; Pakizeh (2015) e Xu *et al.* (2011) demonstraram o uso de nanoadsorventes visando a remoção destes metais.

Estudos evidenciaram o uso do grafeno em nanoescala na remoção de contaminantes da água. No trabalho de Al-Khateeb; Almotiry; Salam (2014) foi apresentado um estudo de remoção de aspirina, paracetamol e cafeína, como exemplos de poluentes farmacêuticos perigosos, usando o nanografeno. Neste estudo, os autores verificaram uma eficiência de

adsorção máxima de 63,5, 87,6 e 94,3%, para a aspirina, paracetamol e cafeína, respectivamente, para um tempo de contato de 10 min. No estudo de Chacra *et al.* (2018), os autores estudaram o uso de grafeno em nanoescala na remoção de óleo emulsificado da água de produção. A eficiência de remoção do óleo emulsificado, nos parâmetros ótimos, excedeu 80% e, a eficiência de remoção foi identificada como sendo maior quando a salinidade da água foi elevada. Segundo Nigiz (2018), grafeno em nanoplacas pode ser incorporado em membranas e aplicado na dessalinização da água do mar, podendo atingir valores de remoção de sal maiores que 99,89%.

Outro aspecto relevante, é uso de nanopartículas com caráter antimicrobiano, que podem proporcionar a desinfecção da água e efluentes. Diversos metais e óxidos metálicos são amplamente usados em nanoescala com esse objetivo, como por exemplo a prata, ouro, óxido de cobre e óxido de zinco.

Shamaila *et al.* (2016) apresentaram um estudo do efeito antimicrobiano de nanopartículas de ouro contra diversos microrganismos patogênicos ao homem. De acordo com eles, uma dose de $2,7 \mu\text{g mL}^{-1}$ de nanopartículas de ouro pode proporcionar a redução do crescimento da *E. coli* em 6,2%, enquanto que a redução de crescimento da *S. aureus* foi de 22,4%.

Mpenyana-Monyatsi *et al.* (2012) depositaram nanopartículas de prata em diversos materiais utilizados no tratamento da água, com baixo custo e com potencial de aplicação na desinfecção de águas subterrâneas. As nanopartículas de prata foram depositadas em zeólita, areia, fibra de vidro e em resinas de troca iônica (catiônica e aniônica), em diferentes concentrações. A resina catiônica apresentou os melhores resultados, valores que ultrapassaram a eficiência de 99%.

Biron *et al.* (2018) revestiram membranas cerâmicas tubulares comerciais com cobre e aplicaram da desinfecção da água. Como os resultados, os autores alcançaram valores de eficiência acima de 99% e zona de inibição de até 11,67 mm, contra a *Escherichia coli*.

Elmi *et al.* (2014) avaliaram a atividade antibacteriana de nanopartículas de óxido de zinco contra a *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli* e *Staphylococcus epidermidis*, em um efluente municipal. As nanopartículas foram obtidas por dois métodos distintos, o mecanoquímico e o sol-gel. Como resultado, os autores obtiveram zonas de inibição entre 10 e 21 mm, contra os microrganismos citados.

Por fim, diversas outras possibilidades de aplicações da nanotecnologia no tratamento da água e/ou efluente podem ser feitas, visando a sua descontaminação. Uma proposta promissora consiste no revestimento de membranas com uma camada antimicrobiana que agrega propriedades que visam não apenas a melhoria da estrutura do material, como também definem novas características.

3.4 MEMBRANAS IMPREGNADAS COM PARTÍCULAS NANOESTRUTURADAS

Nanopartículas estão sendo adicionadas em membranas poliméricas e cerâmicas com o intuito de proporcionar características diferenciadas. Com suas propriedades iniciais modificadas, estas membranas podem apresentar maior eficiência e durabilidade, além de lhes conferir caráter antimicrobiano e *anti-fouling* (BIRON *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2018; LV *et al.*, 2009; WOO; YUN; KWAK, 2018).

3.4.1 Processos de separação por membranas (PSM)

Os PSM consistem em uma tecnologia que tem ganhado destaque ao longo dos últimos anos, sendo desenvolvida e projetada para realizar separações físicas ou físico-químicas (BAKER, 2012). Os PSM, quando comparados aos processos convencionais, apresentam maior economia de energia, maior seletividade, separação de compostos termolábeis e simplicidade de operação e escalonamento. Todavia, Wang *et al.* (2011) destacam a perda de desempenho, devido à colmatagem da membrana, como principal desafio, pois este problema impacta em custos de limpeza e substituição da membrana. A deposição de material orgânico e microbiológico, denominado de *fouling*, é responsável pela perda do fluxo de permeado e não é facilmente removido por acréscimo de pressão ou por retrolavagem. Assim, há a necessidade de aprimorar os materiais que compõem estas membranas e, o uso da nanotecnologia tem de se destacado por apresentar resultados promissores.

3.4.1.1 Membrana

A membrana pode ser considerada uma barreira/fase permeável ou semipermeável que restringe total ou parcialmente espécies de um determinado tamanho (Figura 3.11), podendo estas membranas serem poliméricas, inorgânicas ou compósitas (BASILE; CASSANO;

RASTOGI, 2015; OYAMA; STAGG-WILLIAMS, 2011). Esta membrana, ou barreira, controla a taxa relativa de transporte de várias espécies através dela, proporcionando um produto (permeado) deficiente de um certo componente e um segundo produto (rejeitado) concentrado deste componente. A performance da membrana é determinada por dois principais fatores, fluxo e retenção ou seletividade (RAVANCHI; KAGHAZCHI; KARGARI, 2009).

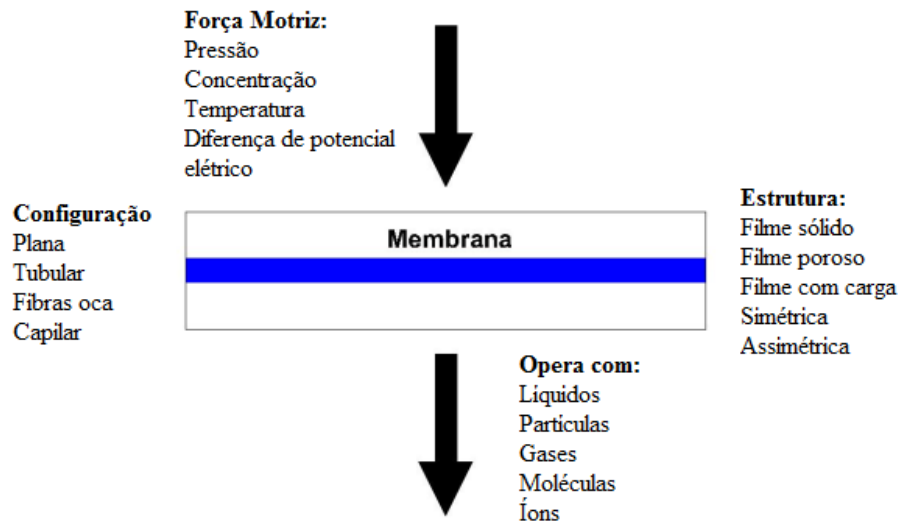


Figura 3.11. Fundamentos dos processos de separação com membranas (WANG *et al.*, 2011).

As membranas podem ser classificadas em duas categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que se encontra em contato com a solução a ser separada é que define a utilização de uma membrana porosa ou densa. Independentemente de a membrana ser densa ou porosa, esta pode ser isotrópica ou anisotrópica. As membranas isotrópicas (simétricas) apresentam as mesmas características ao longo de sua espessura, ou seja, possuem diâmetro de poro regular em toda sua espessura. Devido às consideráveis perdas de carga e à sensibilidade aos ataques de microrganismos, membranas isotrópicas são pouco utilizadas em aplicações industriais (RAVANCHI; KAGHAZCHI; KARGARI, 2009; SCOTT, 1995).

Em geral, membranas cerâmicas comerciais podem ser encontradas sob duas formas, discos ou tubulares. A estrutura típica de uma membrana cerâmica simétrica com poros com uma camada de ZnO em sua superfície pode ser visualizada na Figura 3.12.

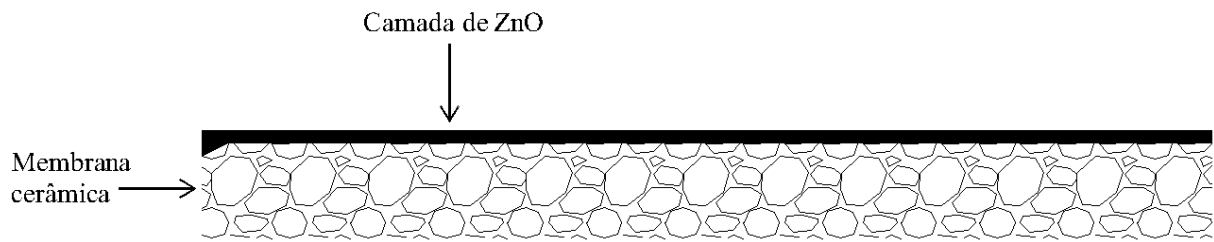


Figura 3.12. Representação da estrutura de uma membrana cerâmica simétrica com uma camada de ZnO em sua superfície (BIRON; SANTOS; ZENI, 2018).

As vantagens das membranas cerâmicas em relação às membranas poliméricas estão, entre outras, na sua resistência a agentes químicos, alta resistência mecânica e térmica e no seu uso a uma ampla faixa de pH (BIRON; SANTOS; ZENI, 2018). Entretanto, estes materiais apresentam custos elevados e não apresentam seletividade considerável (acima de 85%) a solutos com baixa massa molar (abaixo de 20 kDa).

3.4.1.2 Processo de microfiltração

As membranas podem ser utilizadas para satisfazer inúmeros processos de separação na indústria. Estas separações podem ser dispostas em duas grandes áreas; nas quais há a necessidade de separar duas fases, como exemplo água e óleo, ou quando as espécies estão dissolvidas em uma fase, como exemplo cloreto de sódio na água (SCOTT, 1995).

Os PSM têm sido utilizados nos mais diferentes tipos de indústrias (petroquímica, farmacêutica, laticínios, alimentos e etc.) e suas principais aplicações são (PABBY; RIZVI; SASTRE, 2015):

- i. Microfiltração (MF): ocorre a filtração de partículas com dimensões de micrômetros de líquidos e gases;
- ii. Ultrafiltração (UF): remoção de macromoléculas e coloides de líquidos;
- iii. Pervaporação (PV): separação de líquidos miscíveis;
- iv. Permeação de gases e vapores (GP e VP): separação seletiva de misturas de gases e misturas de gases e vapores;
- v. Diálise (D): separação de sais e utilizada no tratamento de pacientes com problemas renais (rim artificial);
- vi. Eletrodialise (ED): transporte seletivo de espécies iônicas e aniônicas;

- vii. Nanofiltração (NF): - purificação de proteínas, separação de compostos orgânicos e sais divalentes;
- viii. Osmose inversa (OI): remoção teórica completa de todas as espécies presentes em um meio líquido (água), onde somente a água permanecerá no permeado.

O processo de microfiltração (MF) é, em geral, utilizado em sistemas de tratamento de água. A MF pode ser utilizada no tratamento de águas subterrâneas e águas superficiais, podendo ser uma unidade de tratamento após um filtro de areia, por exemplo. A microfiltração é frequentemente utilizada como pré-tratamento que antecede um processo de osmose inversa (OI) em uma planta de tratamento de água ou efluentes (BASILE; CASSANO; RASTOGI, 2015).

A MF é um processo que utiliza um gradiente de pressão como força motriz, associado a uma *top layer* microporosa permeável (membrana) que visa a remoção de partículas. Neste processo, a membrana é submetida a um gradiente de pressão, geralmente não ultrapassa 300 kPa, que conduz o solvente e as pequenas espécies através de seus poros, enquanto as moléculas maiores ficam retidas (BIRON; SANTOS; ZENI, 2018). Desta forma, a vazão é dividida em duas: a do concentrado, que é rejeitada pela superfície da membrana, e o permeado, que passa pelos poros da membrana de microfiltração.

Existem dois tipos de microfiltração utilizados em processos industriais, a tangencial (*cross-flow*) e a perpendicular (*dead-end*), conforme Figura 3.13. A microfiltração tangencial é um processo de filtração, no qual a solução escoia paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. No entanto, no processo perpendicular, a vazão da alimentação flui perpendicularmente à superfície da membrana e as partículas concentradas se acumulam nesta, formando uma camada de filtrado sólido (SCOTT, 1995).

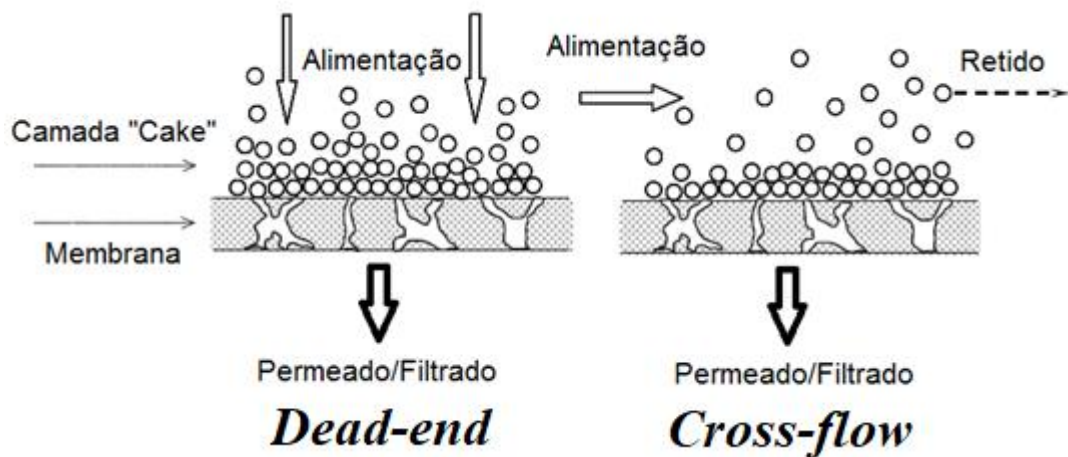


Figura 3.13. Processo de microfiltração convencional (*dead-end*) e tangencial (*cross-flow*) (Wang *et al.*, 2011).

Para líquidos com alta concentração de sólidos, é indicado a microfiltração tangencial, enquanto a microfiltração perpendicular é indicada para líquidos com baixa concentração de sólidos. Em um processo de microfiltração, tangencial ou perpendicular, pode ocorrer uma diminuição do fluxo de permeado da membrana que é causada pela constrição do tamanho dos poros ou bloqueio dos poros devido a deposição de partículas e células presentes no meio líquido. Na microfiltração tangencial a alimentação é bombeada de forma interupta com velocidade de alimentação e pressão transmembrana a serem determinados pela necessidade do processo. Em geral, baixas velocidades de alimentação evitam uma rápida formação da camada de polarização e o aumento da pressão transmembrana proporciona um aumento da camada de polarização (OYAMA; STAGG-WILLIAMS, 2011; WANG *et al.*, 2011). Nos processos de microfiltração tangencial, ocorre uma redução da formação da camada de polarização, tornando o fluxo de permeado constante por um período mais longo.

3.4.2 Membranas cerâmicas revestidas com partículas nanoestruturadas

As membranas cerâmicas, por meio de diversos métodos, podem ser revestidas com nanopartículas e usadas em diversos processo de tratamento. As nanopartículas podem ser de Ag, CuO, ZnO e entre outras. Devido às propriedades intrínsecas dessas partículas em nanoescala, as membranas cerâmicas podem apresentar propriedades que se diferem das convencionais.

Lv *et al.* (2009) desenvolveram um filtro cerâmico composto de diatomita revestido com nanopartículas de prata. O material foi aplicado em um processo simples de filtração, visando a desinfecção microbiológica, sendo a *E. coli* o microrganismo utilizado. No final dos testes propostos, os autores alcançaram a remoção completa do microrganismo e uma zona de inibição de até 10 mm.

Geralmente, nanopartículas de prata são a principal escolha como agente antimicrobiano para revestimento de superfícies de materiais, entretanto alternativas estão sendo propostas, como o uso de Cu (BIRON *et al.*, 2018), CuO (NASROLLAHI *et al.*, 2019) ou ZnO (WENTEN *et al.*, 2020). Choudhury *et al.* (2018) apresentam em seu estudo uma membrana cerâmica tubular de microfiltração revestida, pelo método de imersão, com nanopartículas de CuO. O objetivo dos autores foi a aplicação da membrana compósita na remoção do cromo VI de uma água contaminada. Como resultado, foi alcançado até 88% de remoção do cromo VI e, devido à espessa camada de CuO formada, a membrana passou a apresentar comportamento de uma membrana de ultrafiltração, sendo que seu fluxo diminuiu em até 80% para uma pressão transmembrana de 100 kPa. A presença de CuO em membranas de polietersulfona também atua na hidrofobicidade, nas propriedades antincrustantes e no fluxo de água devido à inserção de grupos hidroxila das nanopartículas de CuO na superfície da membrana (NASROLLAHI *et al.*, 2019).

Todavia, poucos estudos são relatados na literatura que propõem estes materiais como revestimentos em membranas, visando a desinfecção da água contaminada com microrganismos. A Figura 3.14 apresenta o resultado da pesquisa realizada na base de dados *Scopus* de trabalhos relacionados ao uso de ZnO em materiais cerâmicos. Cabe salientar, que nenhum desses trabalhos apresenta o mesmo escopo dado neste atual estudo.

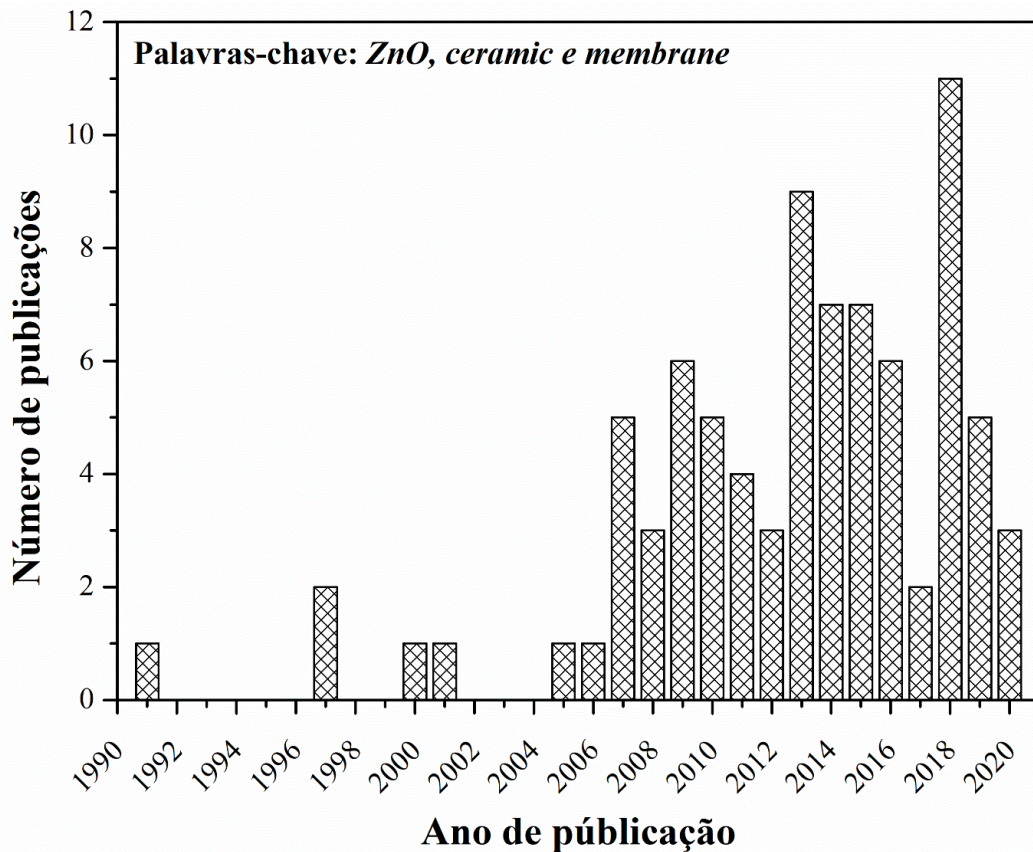


Figura 3.14. Número de publicações de trabalhos relacionados ao uso de ZnO em materiais cerâmicos bem como em membranas cerâmicas. A pesquisa foi realizada na base de dados da *Scopus*, acesso em 13 de abril de 2020.

Anitha *et al.* (2012) obtiveram uma membrana polimérica nanocomposta de acetato de celulose e ZnO. Este estudo revelou um combate ao crescimento de microrganismos como *E. coli* e *S. aureus*, prevalecendo uma zona de inibição de 27 e 24 mm, respectivamente. Além disso ocorreu uma diminuição da incrustação microbiológica sobre a membrana, o que em geral pode evitar a descontinuidade do fluxo durante um processo de separação por membranas (ANITHA *et al.*, 2012).

Revestimentos compósitos também são estudados. Zhou *et al.* (2012) prepararam o revestimento compósito de ZnO e mulita por meio da técnica de pulverização com plasma de baixa potência em atmosfera. A técnica permitiu a deposição do revestimento em diferentes substratos com composição de até 80% de ZnO, porém o processo garantiu um tamanho em escala micrométrica, com valores entre 40 e 90 μm , o que pode acarretar uma perda na eficiência de desativação dos processos metabólicos dos microrganismos indesejáveis. Essa mesma proposta é apresentada por Yusuf *et al.* (2020) que aplicou o revestimento compósito

contra a *E. coli*. De acordo com o estudo, a presença do ZnO exibiu efeitos inibitórios e antimicrobianos contra o patógeno, desestabilizando as membranas bacterianas ao entrar em contato direto com as bactérias, porém a eficiência bactericida foi de no máximo 68% com a maior concentração de ZnO no compósito. No estudo de Huang e colaboradores, o compósito de ZnO e filtros cerâmicos alcançou valores de eficiência bactericida de 99% no combate da *E. coli*. Assim sendo, confirma-se que a presença do ZnO aumenta a atividade antibacteriana e pode fornecer uma abordagem segura e econômica para resolver os problemas de água potável em pequenas comunidades rurais e remotas de regiões em desenvolvimento (HUANG *et al.*, 2018).

Em outro estudo, Wang e colaboradores adicionaram nanoestruturas de ZnO em membranas cerâmicas de fibra oca. Nesse estudo, o uso de ZnO proporcionou um material superhidrofóbico com características interessantes para a aplicação em processos de destilação a vácuo. A retenção NaCl para as membranas preparadas foi maior que 99,99% quando aplicadas no tratamento de águas salinas com concentração de 200 mg L⁻¹ de cloreto de sódio. A presença de ZnO reduziu o fluxo de permeado das membranas, porém garantiu uma significativa redução da condutividade da água analisada (WANG *et al.*, 2019). Logo, além do combate a microrganismos patogênicos, a presença de ZnO nanoestruturado pode também favorecer a remoção de outras impurezas da água, como os sais em águas salinas.

No trabalho apresentado por Wenten *et al.* (2020), os autores prepararam uma membrana de polipropileno de fibra oca revestida com ZnO. As partículas de ZnO atuaram na hidrofobicidade da membrana aumentando a sua permeabilidade à água pura. De acordo com os autores, a presença de ZnO também atuou como antincrustante durante o processo de filtração.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais utilizados e os métodos empregados para a obtenção e caracterização do óxido de zinco nanoestruturado via método poliol. Ainda, é apresentada a metodologia usada para obtenção e caracterização das membranas cerâmicas revertidas com ZnO, bem como a sua caracterização microbiológica. A Figura 4.1 apresenta o fluxograma experimental, com as etapas realizadas neste trabalho.

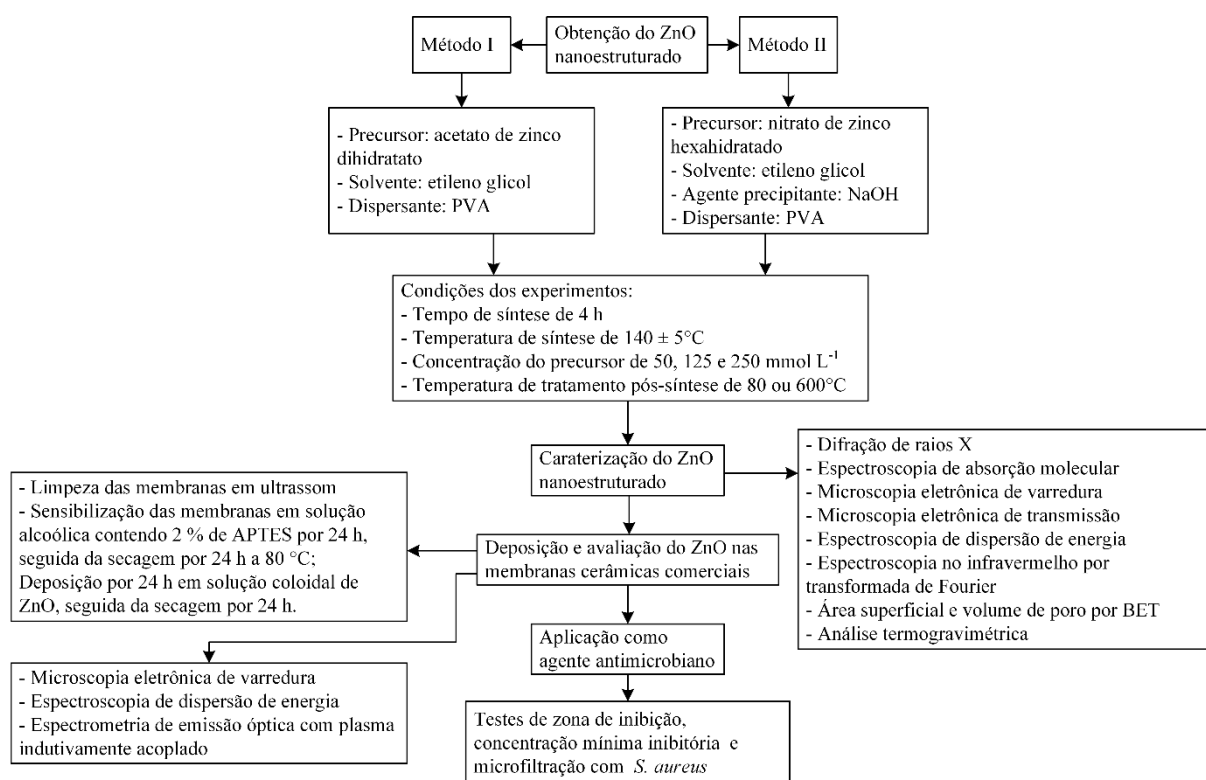


Figura 4.1. Procedimento experimental geral adotado neste trabalho.

4.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados neste trabalho foram o acetato de zinco dihidratado (AZ, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de zinco hexahidratado (NZ, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como sais metálicos precursores, etileno glicol anidro (EG, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) como solvente e agente redutor durante a síntese, poli(álcool vinílico) (PVA, MM = 70 kDa) como agente dispersante,

hidróxido de sódio como agente precipitante, 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES, $C_9H_{23}NO_3Si$) e álcool etílico para limpeza e suspensão das nanopartículas de óxido de zinco obtidas, bem como para o preparo da solução alcoólica de APTES. Ainda, neste trabalho foi utilizada somente água ultrapura do tipo I (obtida em um sistema Milli-Q®) para obter as suspensões coloidais de óxido zinco. A Tabela 4.1 apresenta os reagentes, sua pureza, fornecedor e a função na síntese.

Tabela 4.1. Reagentes utilizados na obtenção das nanopartículas de óxido de zinco.

Reagente	Pureza (%)	Fornecedor	Função
AZ	99	SYNTH	precursor da síntese
NZ	99	INLAB	precursor da síntese
EG	99,8	SIGMA-ALDRICH	solvente/agente redutor
NaOH	97	DINÂMICA	agente precipitante
PVA	-	VETEC	agente dispersante
APTES	99	SIGMA-ALDRICH	ligante cerâmica-ZnO
Álcool etílico	70	SERRAQUÍMICA	limpeza
Álcool etílico	99,8	VETEC	suspensão do ZnO e solução de APTES

As membranas cerâmicas de mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SO_2$) e alumina ($\alpha-Al_2O_3$) foram fornecidas pela empresa Tecnicer Tecnologia Cerâmica (São Carlos – SP), apresentadas na Figura 4.2. Estes materiais apresentam estrutura simétrica, tubular e microporosa com diâmetro de poro médio de 0,6 e 0,4 μm , respectivamente. As membranas apresentam sua camada seletiva na sua superfície interna. A caracterização destas membranas por porosimetria de mercúrio foram realizadas em um estudo anterior (BIRON, 2016). A Tabela 4.2 mostra as informações das dimensões das membranas utilizadas neste trabalho.

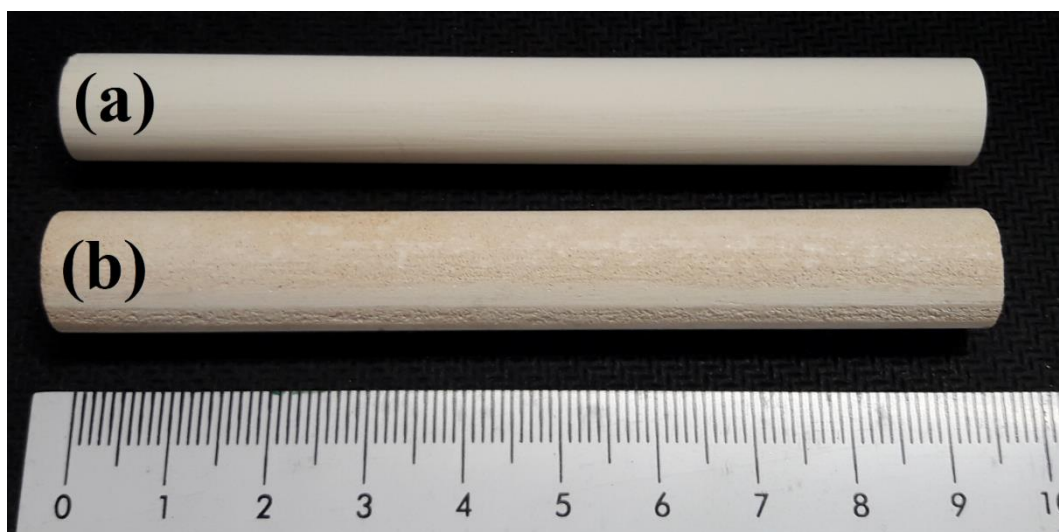


Figura 4.2. Fotografia das membranas comerciais utilizadas neste estudo: (a) alumina e (b) mulita.

Tabela 4.2. Dimensões das membranas cerâmicas utilizadas neste estudo.

Dimensões	Alumina (MA)	Mulita (MM)
Comprimento (cm)	9,7	9,7
Espessura da parede (cm)	0,16	0,15
Diâmetro interno (cm)	0,8	0,8
Área útil (cm ²)	17,72	24,38
Diâmetro de poro (µm)	0,4	0,6

Para os ensaios microbiológicos, foram utilizados Agar e caldo Muller Hilton da marca KASVI, para o meio sólido e líquido, respectivamente. Cloreto de sódio a 9% (m/v) foi utilizado para fornecer um meio aquoso estável para os microrganismos testados. Placas de Petri descartáveis de 150 mm de diâmetro (marca JPROLAB) foram utilizadas para os testes em meio sólido. Ainda, foram utilizadas microplacas estéreis de 96 micropoços (marca CRALPLAST) com fundo em forma de “U”. Para verificar a presença de bactérias, nas microplacas, foi usado o cloreto de 2,3,5-trifeniltetrazólio (TTC) da marca Sigma-Aldrich (2% v/v).

4.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE ZnO

Como mencionado, foram utilizados o acetato de zinco dihidratado e nitrato de zinco hexahidratado como precursores na preparação das NPs de ZnO, designados de Método I (AZ) e Método II (NZ), respectivamente.

As nanopartículas de óxido de zinco foram obtidas a partir da adaptação do método poli-ol modificado desenvolvido por Chieng e Loo (2012). Cabe salientar que as duas sínteses foram realizadas em três concentrações diferentes, 50, 125 e 250 mmol L⁻¹. A Tabela 4.3 apresenta de forma resumida as sínteses realizadas.

Tabela 4.3. Sínteses e composições realizadas nesta pesquisa.

Método	Sal precursor	Concentração (mmol L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Síntese
I	Acetato de zinco	50	80	AZ050/80
		125	80	AZ125/80
		250	80	AZ250/80
II	Nitrato de zinco	50	80	NZ050/80
		125	80	NZ125/80
		250	80	NZ250/80
I	Acetato de zinco	50	600	AZ050/600
		125	600	AZ125/600
		250	600	AZ250/600
II	Nitrato de zinco	50	600	NZ050/600
		125	600	NZ125/600
		250	600	NZ250/600

4.2.1 Método I: uso de acetato de zinco dihidratado como precursor

(a) Síntese AZ050: foram dissolvidos 3,2930 g de acetato de zinco dihidratado em 150 mL de etileno glicol. Em outro béquer, 0,3 g de PVA foi colocado em 150 mL de EG. Em seguida, em um balão de fundo redondo, já contendo a solução de PVA com etileno glicol, foi adicionada a solução de acetato de zinco preparada anteriormente. Essa mistura foi aquecida, sob refluxo, a 140 ± 5 °C durante 4 h.

(b) Síntese AZ125: foram dissolvidos 2,7441 g de acetato de zinco dihidratado em 50 mL de etileno glicol. Em outro béquer, 0,1 g de PVA foi colocado em 50 mL de EG. Em seguida, em um balão de fundo redondo, já contendo a solução de PVA com etileno glicol, foi adicionada a solução de acetato de zinco preparada anteriormente. Essa mistura foi aquecida, sob refluxo, a 140 ± 5 °C durante 4 h.

(c) Síntese AZ250: foram dissolvidos 2,7441 g acetato de zinco dihidratado em 25 mL de etileno glicol. Em outro béquer, 0,05 g de PVA foi colocado em 25 mL de EG. Em seguida, em um balão de fundo redondo, já contendo a solução de PVA com etileno glicol, foi adicionada a solução de acetato de zinco preparada anteriormente. Essa mistura foi aquecida, sob refluxo, a 140 ± 5 °C durante 4 h.

4.2.2 Método II: uso de nitrato de zinco hexahidratado como precursor

(d) Síntese NZ050: foram dissolvidos 4,4622 g nitrato de zinco hexahidratado em 150 mL de etileno glicol. Em outro béquer, 1,2 g de NaOH foram dissolvidos em 150 mL de EG. Após, 0,3 g de PVA foi colocado na solução de EG contendo o nitrato de zinco. Em seguida, em um balão de fundo redondo, já contendo a solução de PVA com etileno glicol e $Zn(NO_3)_2$, foi adicionada a solução de NaOH preparada anteriormente. Essa mistura foi aquecida, sob refluxo, a 140 ± 5 °C durante 4 h.

(e) Síntese NZ125: foram dissolvidos 3,7182 g nitrato de zinco hexahidratado em 50 mL de etileno glicol. Em outro béquer, 1 g de NaOH foi dissolvido em 50 mL de EG. Após, 0,1 g de PVA foi colocado na solução de EG contendo o nitrato de zinco. Em seguida, em um balão de fundo redondo, já contendo a solução de PVA com etileno glicol e $Zn(NO_3)_2$, foi adicionada a solução de NaOH preparada anteriormente. Essa mistura foi aquecida, sob refluxo, a 140 ± 5 °C durante 4 h.

f) Síntese NZ250: Foram dissolvidos 3,7182 g nitrato de zinco hexahidratado em 25 mL de etileno glicol. Em outro béquer, 1 g de NaOH foi dissolvido em 25 mL de EG. Após, 0,05 g de PVA foi acrescido na solução de EG contendo o nitrato de zinco. Em seguida, em um balão de fundo redondo, já contendo a solução de PVA com etileno glicol e $Zn(NO_3)_2$, foi adicionada a solução de NaOH preparada anteriormente. Essa mistura foi aquecida, sob refluxo, a 140 ± 5 °C durante 4 h.

Após o término do processo de refluxo, foi obtida uma dispersão de coloração branca como pode ser visto na Figura 4.3. Ao final de cada síntese, as dispersões coloidais foram centrifugadas em uma centrífuga da marca SIGMA 2-16KL por 15 min a 8000 rpm para separar o ZnO obtido, ilustrado fotograficamente na Figura 4.4. O sólido obtido foi lavado com etanol comercial e em seguida foi centrifugado novamente. Após, os pós obtidos foram submetidos à secagem por 24 h a 80 °C. Além disso, foi analisada a influência do tratamento térmico a 600 °C durante 4 h com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O tratamento térmico foi usado com o propósito de diminuir resíduos orgânicos e conferir maior estabilidade às nanoestruturas, metodologia já aplicada nos trabalhos de Erazo, Mosquera e Rodríguez-Paéz (2019) e de Pourrahimi *et al.* (2015). A secagem bem como o tratamento térmico foram realizados em um Forno Mufla da marca JUNG LF 0612. Por fim, as amostras foram armazenadas separadamente em eppendorf para posterior caracterização.

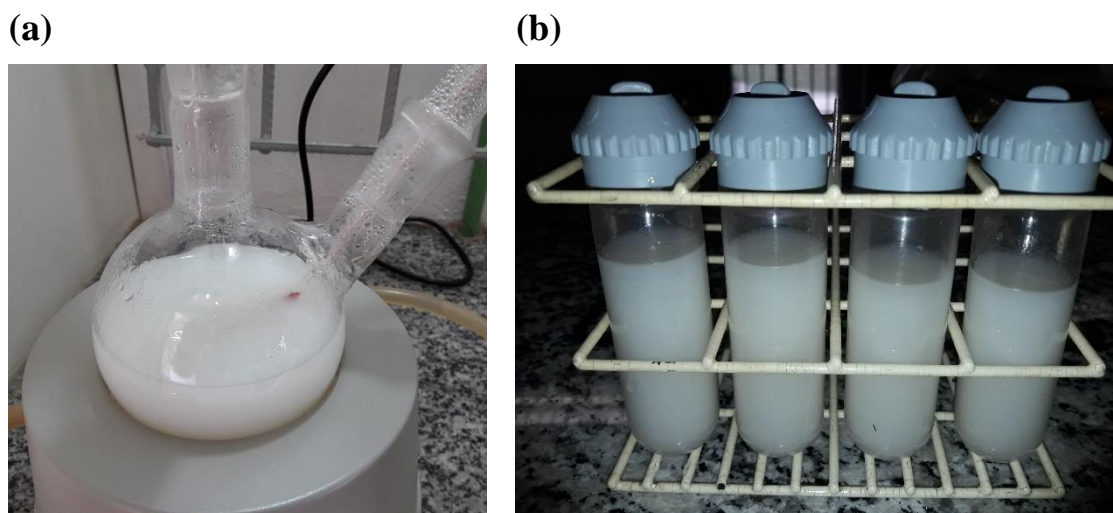


Figura 4.3. Fotografias das dispersões coloidais de ZnO obtidas ao final do processo de 4 h de refluxo. Final do processo de refluxo da síntese NZ050/80 (a) e (b) dispersão coloidal de ZnO pronta para o processo de centrifugação, síntese AZ125/80.



Figura 4.4. Fotografia da dispersão coloidal de óxido de zinco após o processo de centrifugação.

A quantidade em massa do pó de ZnO foi pesada e comparada com o seu valor teórico, considerando uma reação estequiométrica ideal. Os valores obtidos podem ser visualizados na Tabela 4.4 bem como a eficiência de recuperação do ZnO após a síntese e a secagem a 80 °C.

Tabela 4.4. Quantidade de ZnO em gramas obtido após o processo de secagem a 80°C.

Síntese	Massa medida (g)	Massa teórica (g)	Eficiência de recuperação do ZnO (%)
AZ050/80	0,71	0,81	88
AZ125/80	0,76	1,08	70
AZ250/80	0,90	1,08	83
NZ050/80	0,79	0,81	97
NZ125/80	0,77	1,02	75
NZ250/80	0,82	1,02	80

4.2.3 Etapas da formação estequiométrica do ZnO pelo método poli-ol

Para o método I, é esperada a formação de diversos subprodutos até a formação do ZnO nanoestruturado, conforme o fluxograma da Figura 4.5. Em uma reação simples de hidrólise, o acetato de zinco reage com água formando hidroxiacetato de zinco e ácido acético como subprodutos. Após a formação de hidroxiacetato de zinco, esse pode ter como subprodutos o

óxido de zinco e o hidróxido de zinco, pelos processos de decomposição térmica e hidrólise. Por fim, o hidróxido de zinco formado é decomposto em óxido de zinco por desidratação, restando somente o produto de interesse (PRABUKUMAR; BHAT, 2018; SHANMUGAM; MUTHU; SUBRAMANIAN, 2016).

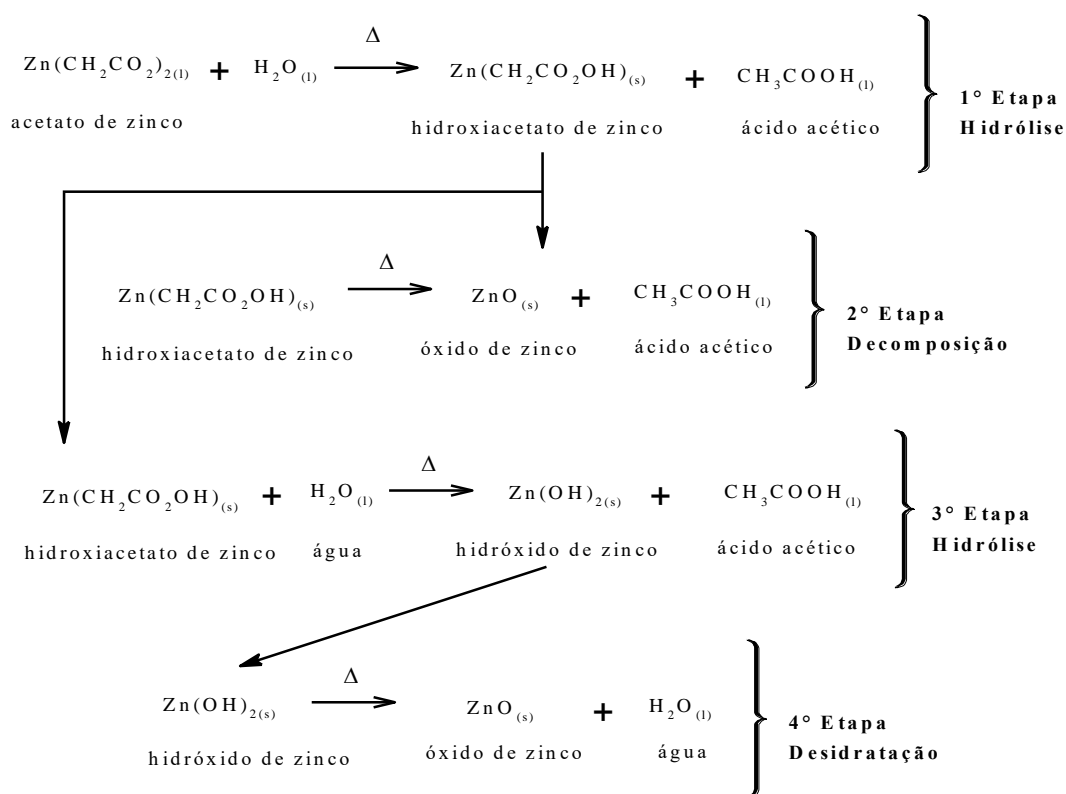


Figura 4.5. Etapas de formação estequiométrica do ZnO pelo método poliol modificado, método I (SHANMUGAM; MUTHU; SUBRAMANIAN, 2016).

No método II, o uso de $\text{Zn(NO}_3\text{)}_2$ combinado com NaOH garante um processo simples para a síntese de ZnO em nanoescala. Ao remover a adição de NaOH das etapas, verificou-se que a formação de ZnO não ocorre. Assim, o NaOH tem como função facilitar a obtenção de nanoestruturas, garantindo a formação em estágio inicial de Zn(OH)_2 . A Figura 4.6 mostra algumas etapas da síntese.

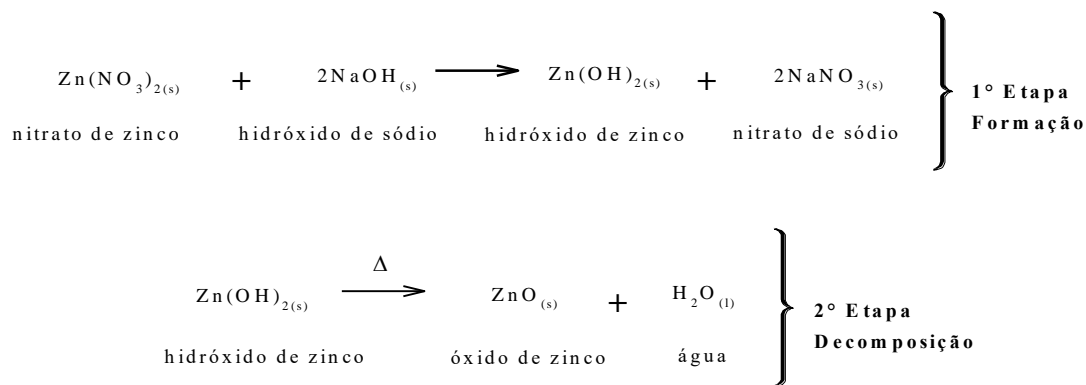


Figura 4.6. Etapas de formação estequiométrica do ZnO pelo método poliol modificado, método II (FIEVET *et al.*, 1989; SHANMUGAM; MUTHU; SUBRAMANIAN, 2016).

Nesta síntese, a primeira formação diz respeito à dupla troca que ocorre entre $\text{Zn(NO}_3)_2$ e NaOH (a 23°C), formando Zn(OH)_2 . Durante o processo de refluxo, a solução permanece aquecida por 4 h, quando ocorre a decomposição do etileno glicol em acetaldeído e água. A segunda decomposição refere-se à formação de partículas de ZnO , que ocorreram devido ao aquecimento da solução, que decompôs o hidróxido de zinco em óxido de zinco nanoparticulado.

4.2.4 Membranas cerâmicas revestidas com ZnO

Para realizar o revestimento das membranas cerâmicas comerciais com o ZnO nanoestruturado foi utilizado o método proposto por Lv *et al.* (2009) com adaptações. Primeiramente, as membranas cerâmicas foram limpas com água ultrapura do tipo I (obtida em um sistema Milli-Q®) em ultrassom (marca UNIQUE, modelo USC 1400-A) por 30 min a 40 Hz. Em seguida, a água com sujidade foi removida e descartada e, novamente as membranas foram colocadas em contato com água ultrapura em ultrassom por mais 30 min. Depois de retirar o excesso de água, foi realizada a funcionalização da microestrutura das membranas com grupos amino por imersão dos espécimes em solução de álcool etílico (99,8%) com 2% de APTES por 24 h a 23°C . Posteriormente, as membranas foram secas em estufa durante 24 h a 80°C , para permitir a condensação das moléculas de APTES. Por seguinte, foi aplicado o revestimento do ZnO coloidal nas membranas por meio do contato da solução com o material cerâmico, durante 24 h. O excesso de solução coloidal foi removido e os corpos cerâmicos foram secos em estufa por 24 h a 80°C . Por fim, as membranas foram caracterizadas e aplicadas nos testes de microfiltração, para a avaliação antimicrobiana do material híbrido.

As prováveis reações que ocorrem nas membranas de mulita e alumina podem ser visualizadas na Figura 4.7 e Figura 4.8, respectivamente.

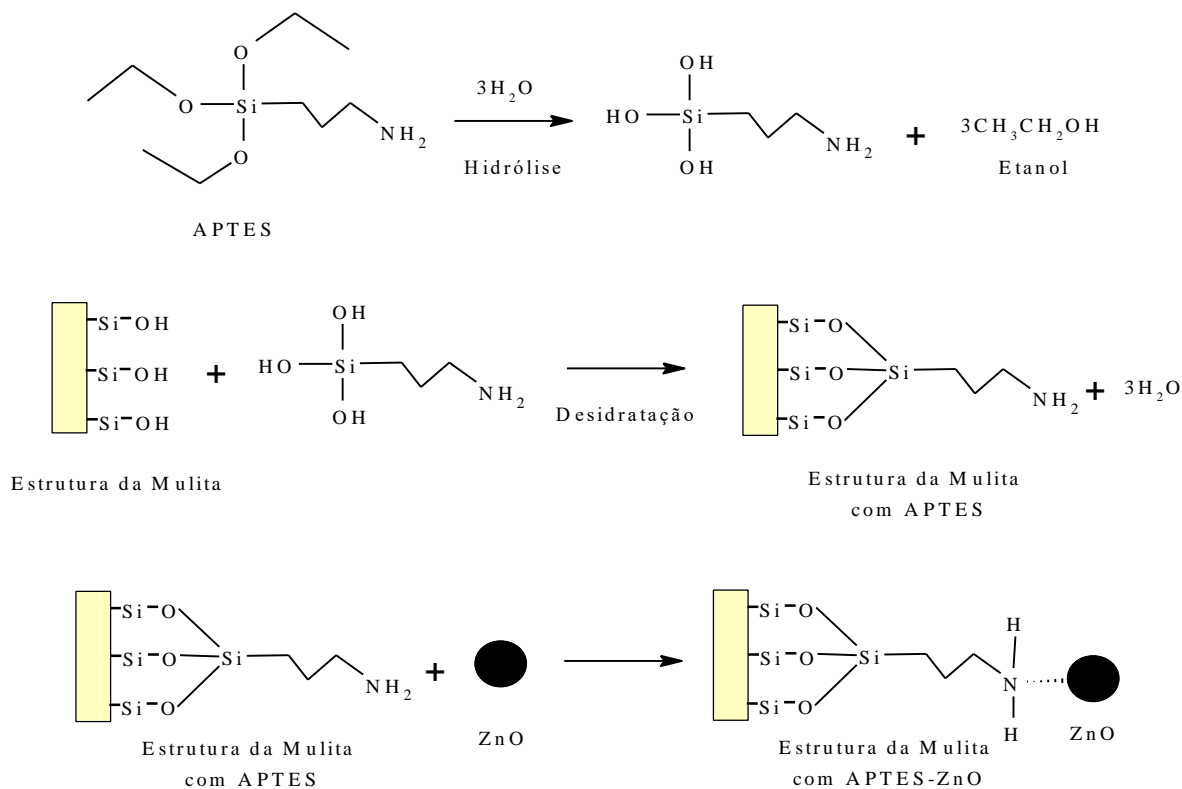


Figura 4.7. Mecanismos de reações da ligação do APTES na membrana cerâmica de mulita e do ZnO na estrutura molecular do APTES. O APTES atua como ponte de ligação, fazendo ligações de Si-O-Si (LV *et al.*, 2009).

De acordo com Pinheiro *et al.* (2015), nos trialcóxissilanos a ligação covalente ocorre a partir da hidrólise dos grupos Si-OR ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) formando grupos Si-OH e um álcool como produto (metanol, CH_3OH ou etanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Os grupos Si-OH interagem com os grupos OH da superfície do óxido metálico, formando ligações M-O-Si no substrato por meio de uma reação de condensação. Após a reação ser concluída, uma camada de moléculas de APTES é assim fixada à superfície dos corpos cerâmicos porosos. Os grupos de NH_2 podem interagir com as moléculas de ZnO através de ligações covalentes e de hidrogênio (ZHOU; HOU, 2019). Quando as cerâmicas modificadas com APTES são imersas na solução coloidal de ZnO, o grupo NH_2 na molécula do APTES liga-se com as partículas de ZnO, formando uma estrutura cerâmica-APTES-ZnO.

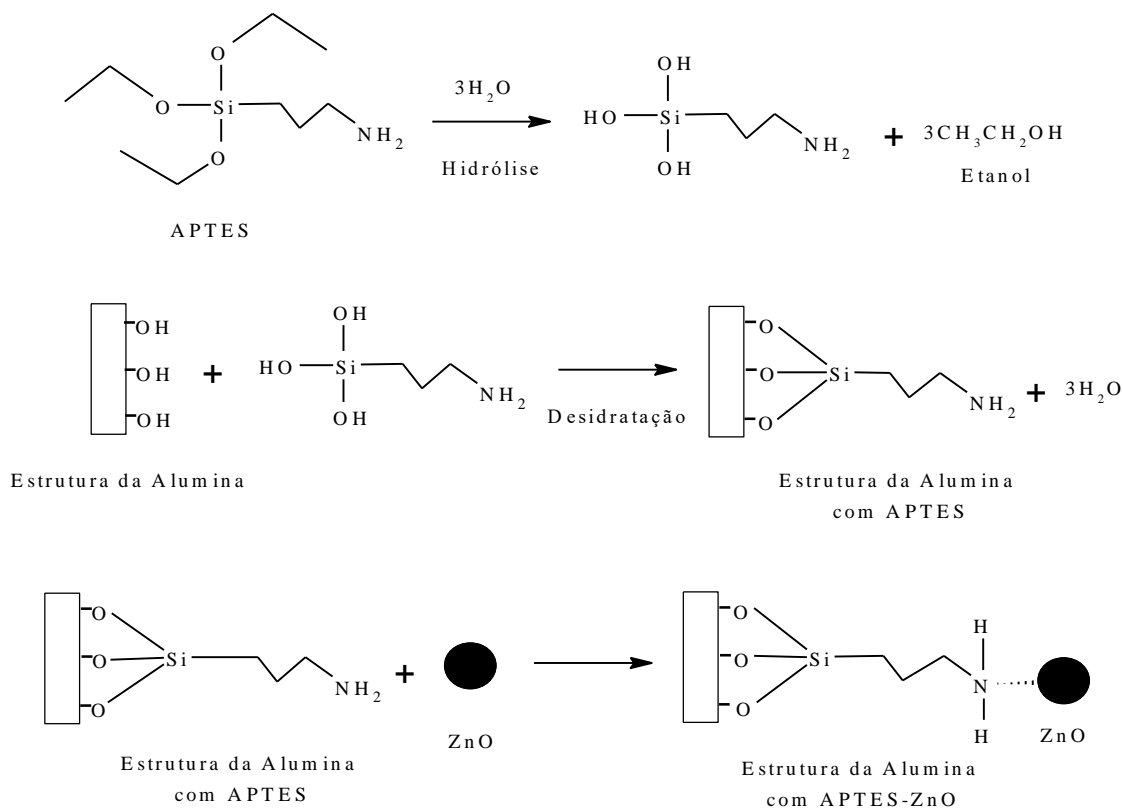


Figura 4.8. Mecanismos de reações da ligação do APTES na membrana cerâmica de alumina e do ZnO na estrutura molecular do APTES. O APTES atua como ponte de ligação, fazendo ligações de Si-O (LV *et al.*, 2009; PINHEIRO *et al.*, 2015).

4.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Determinação da cristalinidade e fases presentes

As amostras em pó das nanopartículas de óxido de zinco foram analisadas no difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC) da UCS. As condições de análise utilizadas podem ser visualizadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Condições utilizadas na obtenção dos difratogramas de DRX das amostras em pó das nanopartículas de óxido de zinco.

Parâmetro	Valor
Passo angular	0,05°
Intervalo angular	10 a 90°
Tempo de integração	4 segundos por ângulo
Velocidade de varredura	2° por minuto

Ao obter os difratogramas de DRX de cada amostra, com os picos característicos, foi possível determinar o tamanho do cristalito. O padrão de silício, que acompanha o equipamento, foi utilizado para determinar o alargamento instrumental, conforme Figura 4.9. O refinamento dos difratogramas obtidos foi realizado pelo método Rietveld com o *software* Fullprof, versão julho de 2017. Os resultados do refinamento podem ser vistos no APÊNDICE A – REFINAMENTOS OBTIDOS PELO MÉTODO RIETVELD. A equação de ajuste correspondente (regressão polinomial) é $y = A + Bx + Cx^2 + Dx^3$, sendo que y representa a ampliação em FWHM (*full width at half maximum*, largura a meia altura) e x é o ângulo em $^{\circ}2\theta$. E a , b , c e d são as constantes com seus respectivos valores.

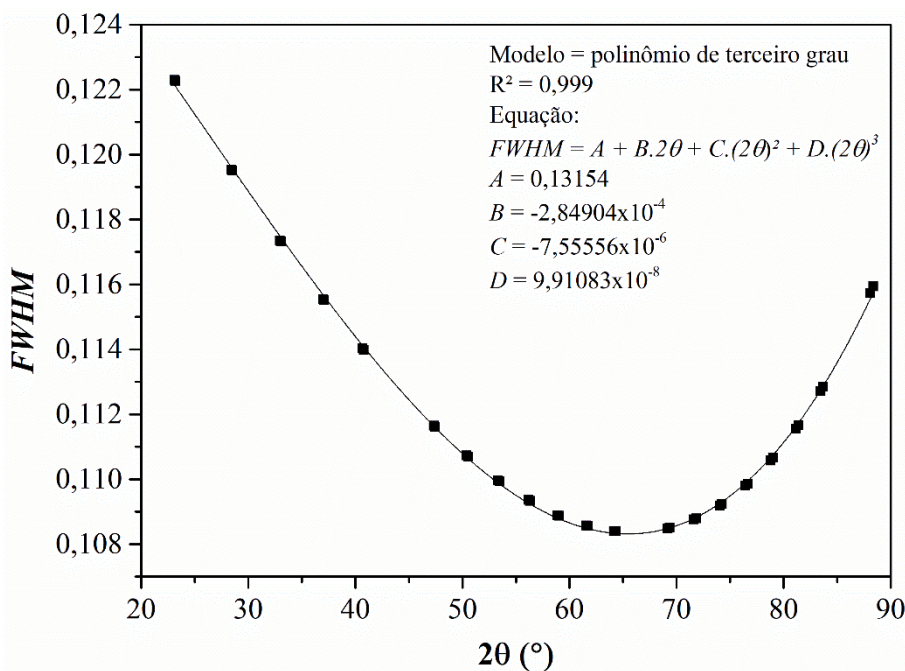


Figura 4.9. Alargamento instrumental do silício FWHM em relação ao ângulo 2θ .

O tamanho do cristalito foi calculado de acordo com equação de Scherrer (Equação 4.1).

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad \text{Equação 4.1}$$

Sendo: d é o tamanho do cristalito (nm); k é o fator de forma adimensional (0,9) (SULTANA *et al.*, 2015)); λ é o comprimento de onda dos raios X (0,15406 nm); β é o alargamento do pico de Bragg ($\beta^2 = \beta_{\text{sample}}^2 - \beta_{\text{instrumental}}^2$); θ é o ângulo de Bragg.

Cabe salientar que, para determinar o tamanho do cristalito foram utilizados os 3 planos cristalográficos com maior intensidade, sendo eles (1 0 0), (0 0 2) e (1 0 1) do ZnO. O valor do tamanho do cristalito obtido é a média destes valores.

4.3.2 Determinação da banda de absorção e *band gap*

As dispersões contendo as nanopartículas de óxido de zinco foram analisadas em um espectrofotômetro Genesys ultravioleta, 10 mV, Termo Spectronic (UV-Visível) no LAMEM-UCS, na faixa de comprimento de onda situada entre 200 e 800 nm, utilizando-se uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 10 mm. Para tal, foram preparadas amostras na concentração de 100 mg L⁻¹, em água ultrapura do tipo I. Além de analisar a banda de absorção máxima apresentada por cada amostra, foi realizado cálculo do *band gap* de acordo com a Equação 4.2.

$$Eg(eV) = \frac{h \cdot C}{\lambda} \quad \text{Equação 4.2}$$

Sendo: h é constante de Planck ($4,14 \times 10^{-15}$ eV s); C é a velocidade da luz ($2,99 \times 10^8$ m s⁻¹); λ é o comprimento de onda da banda de absorção (m).

4.3.3 Composição, análise morfológica e distribuição de tamanho de partículas

As imagens do óxido de zinco nanoestruturado foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), em um microscópio

eletrônico de varredura de emissão de campo TESCAN MIRA3 e em um microscópio eletrônico de transmissão JEM-1200 EX II, respectivamente. Acoplado a um detector de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), o microscópio eletrônico de varredura foi operado a uma voltagem de 15 kV. Neste mesmo equipamento, foi realizada a análise da composição de cada amostra por EDS. As amostras em pó do ZnO nanoestruturado foram fixadas em uma fita de carbono em um *stub* de alumínio. Em seguida, as amostras em pó foram revestidas por pulverização catódica com uma fina camada de carbono antes da sua análise. As amostras analisadas por MET foram ultrassonificadas por 10 min na concentração de 50 mg L⁻¹ em álcool etílico absoluto 99,8% (VETEC). Em seguida, uma gota de cada solução coloidal de ZnO foi inserida em seu respectivo *grid* de cobre com filme de Formvar de 200 mesh. Após a remoção de excesso do meio líquido com filtro de papel os *grids* foram secos por 24 h em um dessecador a 23 °C.

As distribuições do tamanho de partículas, apresentadas pelos pós de óxido de zinco de cada síntese, foram obtidas a partir das imagens de obtidas por MEV e MET com o *software* ImageJ versão 1.50b.

As composições das amostras em pó do ZnO foram verificadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A análise foi realizada no equipamento Nicolet iS10 – modelo Thermo Scientific no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (LPOL-UCS), obtida no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

4.3.4 Estabilidade térmica

As análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas no LPOL-UCS. Os testes foram conduzidos utilizando uma termobalança da marca TGA Shimadzu-50. As alíquotas de aproximadamente 10 mg das amostras AZ050/80, AZ125/80, AZ250/80, NZ050/80, NZ125/80 e NZ250/80 foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio, 50 mL min⁻¹ em uma faixa de temperatura de 25 a 900 °C.

4.3.5 Área superficial e volume de poro

A área superficial e o volume de poro das diferentes amostras do ZnO nanoestruturado foram determinadas em um analisador de área superficial e tamanho de poros da marca Quantachrome Instruments, modelo Nova 1200e, no Laboratório de Energia e Bioprocessos da Universidade de Caxias do Sul. As amostras foram desgaseificadas a 80 °C por 20 h antes da análise. A área superficial específica foi determinada pelo método de BET (Brunauer, Emmett e Teller).

4.3.6 Avaliação da deposição do ZnO nas membranas cerâmicas

A presença de ZnO na superfície interna das membranas cerâmicas foi avaliada com um microscópio eletrônica de varredura de emissão de campo TESCAN MIRA3. A composição das membranas cerâmicas de alumina e mulita, com e sem a presença de ZnO, foi mapeada por EDS. As membranas foram fraturadas e metalizadas por pulverização catódica com uma fina camada de carbono.

Para verificar a concentração aproximada de ZnO presente nas membranas cerâmicas, foi utilizado um equipamento de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), no Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais (LAPAM) da UCS. Para realizar a análise, as amostras do material cerâmico contendo ZnO foram maceradas em um gral/pistilo. Em seguida, foi realizada a digestão em ácido nítrico para a liberação completa do Zn das amostras. Ainda, foi realizada a análise da quantidade de Zn que é liberada em contato com o meio aquoso. Conforme a metodologia de Lv *et al.* (2009), as amostras das membranas cerâmicas contendo ZnO foram adicionadas, separadamente, em 100 mL de água ultrapura do tipo I e, em seguida, foi realizada a ultrassonificação (marca UNIQUE, modelo USC 1400-A) por 15 min a 40 Hz.

4.3.7 Caracterização da atividade antimicrobiana

Neste estudo, foram realizados testes de zona de inibição, concentração mínima inibitória e ensaios de microfiltração para verificar as propriedades antimicrobianas das amostras de ZnO e das membranas revestidas com ZnO nanoestruturado. Para tal, foi utilizado como microrganismo indicador de contaminação microbiológica o *Staphylococcus aureus*

(ATCC 25923). Cabe salientar, que antes de proceder com os ensaios descritos a seguir, testes preliminares em diferentes condições foram realizados. Os ensaios microbiológicos foram realizados no Laboratório de Microbiologia Clínica – LMC da UCS, sob auxílio técnico especializado e seguindo normas internas do laboratório.

4.3.7.1 Zona de inibição

De forma geral, o teste antimicrobiano é realizado para determinar qual antibiótico tem mais eficiência contra infecções bacterianas. As respostas de sensibilidade ou resistência dos microrganismos em relação aos compostos antimicrobianos são comparadas. Neste estudo, a capacidade antimicrobiana foi verificada contra a bactéria gram-positiva *S. aureus*, para as diferentes amostras de ZnO nanoestruturado, pelo método quali-quantitativo.

Os ensaios de zona de inibição foram realizados de acordo com os procedimentos disponíveis pela *Clinical and Laboratory Standards Institute* (CLSI, 2003a), com modificações. Para proceder com este ensaio, aproximadamente 15 a 20 mL de solução concentrada de Agar Triptona de Soja (TSA) (marca KASVI) foram vertidos em placa de Petri descartáveis esterilizadas com 150 mm de diâmetro e deixados esfriar por determinado tempo para solidificar e secar. A cultura microbiana foi padronizada para a turbidez padrão de 0,5 McFarland, que é de aproximadamente $1-2 \times 10^8$ células. Em seguida, a cultura foi espalhada uniformemente, por 3 vezes em 3 direções diferentes, sobre o Agar usando um swab esterilizado. Após, foram feitos 8 orifícios equidistantes com aproximadamente 6 mm cada. Depois disso, 100 μ L de solução coloidal ZnO de cada amostra, com concentração de 2 mg L^{-1} , foram adicionadas nos orifícios. Por fim, as placas foram incubadas a $35 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Após a incubação, cada placa foi examinada juntamente com o controle negativo (somente água destilada) e o positivo (sem conteúdo). Os diâmetros das zonas de inibição foram medidos, incluindo o diâmetro do disco. As zonas foram medidas usando uma régua, que é mantida na parte de trás da placa de Petri. Todos os testes foram feitos em triplicatas.

4.3.7.2 Concentração mínima inibitória (CMI)

O teste de CMI foi realizado com o propósito de verificar a quantidade de ZnO necessária para inibir e/ou causar a morte dos microrganismos. O teste descrito a seguir foi realizado em triplicata para as amostras AZ050/80, AZ125/80, AZ250/80, NZ050/80,

NZ125/80 e NZ250/80. As amostras com pós-tratamento de 600 °C não foram analisadas por terem apresentado pouca eficiência nos testes de zona de inibição.

A determinação do CMI foi realizada pelo método descrito por *Clinical and Laboratory Standards Institute* (CLSI, 2003b), com algumas modificações. Foram preparadas soluções padrão de ZnO de cada amostra nas concentrações de 2000 µg mL⁻¹ em água destilada, com homogeneização feita por ultrassom (marca UNIQUE, modelo USC 1400-A). As condições de análise para este estudo foram determinadas a partir de testes preliminares.

As diluições para se obter as diferentes concentrações partiram da solução padrão. Foram realizadas 6 diluições, conforme mostra a Tabela 4.6. O ensaio foi realizado em microplacas estéreis de 96 micropoços (marca CRALPLAST) com fundo em forma de “U”, distribuídos em 8 linhas nomeadas de A até H e 12 colunas. Para proceder com o método, colocou-se 100 µL de caldo Mueller Hinton (marca KASVI) em cada um dos micropoços em teste, seguido de 100 µL da solução mais concentrada de cada amostra de ZnO na linha A, diminuindo a concentração nas linhas posteriores em ordem decrescente, B, C, D, E e F. Cabe salientar que para cada microplaca foram testadas no máximo 3 amostras, juntamente com os controles, colunas 11 e 12. As colunas 1, 2 e 3 representaram as triplicatas para a primeira amostra, colunas 4, 5 e 6 para a segunda amostra e colunas 7, 8 e 9 para a terceira amostra. Feito isso, adicionou-se 5 µL de suspensão microbiana com concentração de 10⁸ UFC mL⁻¹.

Tabela 4.6. Concentrações das soluções diluídas de ZnO para os testes de concentração mínima inibitória.

Linha	Concentração do padrão e das amostras diluídas (µg mL ⁻¹)	Concentração final nos micropoços (µg mL ⁻¹)
A	2000	975,6
B	1000	487,8
C	500	243,9
D	250	121,9
E	100	48,7
F	50	24,39

Como mencionado, nas colunas 11 e 12 e linhas A, B e C foram reservadas para os controles 1 e 2. Na coluna 11 (controle positivo), foram inseridos 100 µL de caldo e 5 µL da suspensão bacteriana, de modo a atestar que a concentração do meio de cultura não age como

inibidor do crescimento bacteriano. E, na coluna 12 (controle negativo), foram adicionados 100 µL de caldo, 100 µL água destilada e 5 µL de suspensão bacteriana, com o propósito de verificar que a água destilada também não estava inibindo o crescimento microbiano. Os micropoços da coluna 10 e das linhas G e H não foram utilizados nesta análise.

As microplacas foram incubadas em estufa microbiológica, sob temperatura de 35 ± 2 °C por 24 h. Após decorrido este período, foram adicionados em cada micropoço 20 µL de TTC, agente que promove a coloração, possibilitando a visualização do crescimento bacteriano. Por fim, as microplacas foram levadas para a estufa bacteriológica por mais 2 h, sendo então, retiradas para visualização da coloração.

4.3.7.3 *Unidade e testes de microfiltração*

Todos os testes e as análises de microfiltração foram realizados no LAMEM da UCS em um sistema de bancada (Figura 4.10). O sistema é composto por um tanque de alimentação de 1 litro, um sistema de bombeamento (modelo 8075-111-313) com uma bomba de diafragma com três câmaras de deslocamento positivo da *Positive Displacement* e um motor da *Permanent Magnet* P/N 11-155-05. A vazão de trabalho utilizada foi de $0,93 \text{ L min}^{-1}$ com número de Reynolds teórico (calculado) de 2.630.

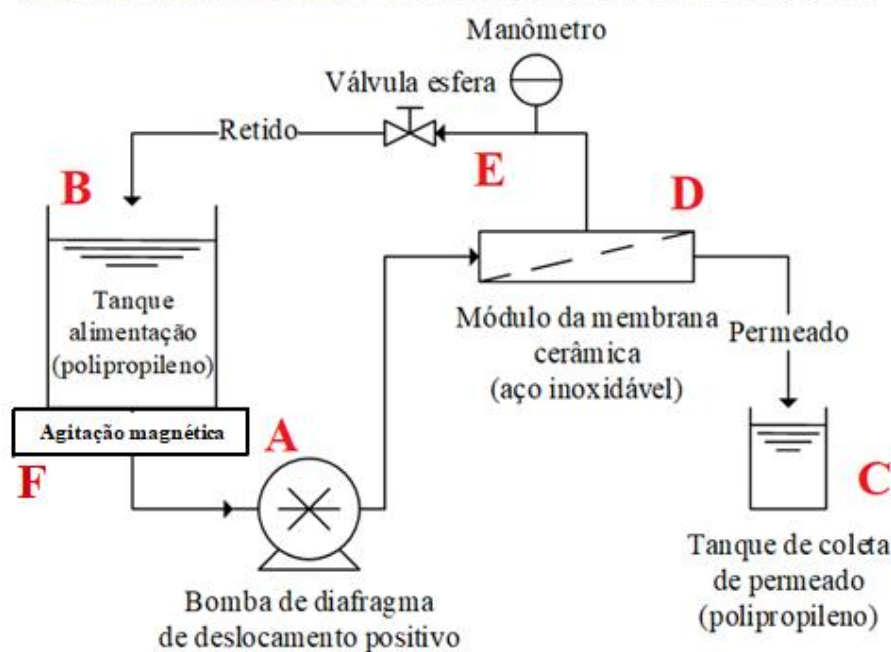
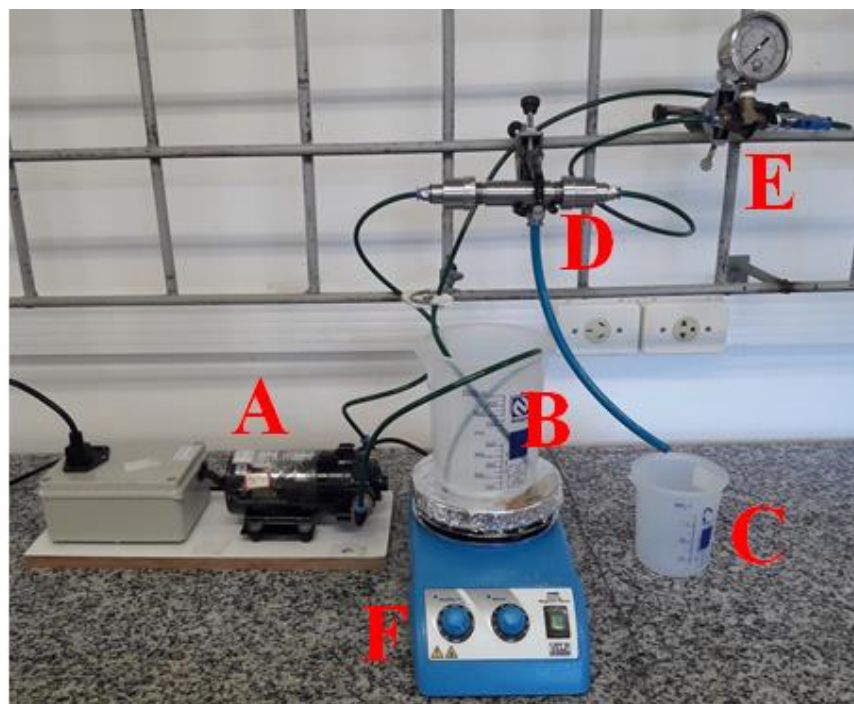


Figura 4.10. Fotografia e representação esquemática do sistema de microfiltração utilizado neste estudo (BIRON *et al.*, 2015).

Inicialmente, foi realizada a limpeza do sistema de microfiltração com uma solução de água destilada contendo detergente multienzimático (marca Kelldrin) (0,2% v/v) por 30 min. Após, foi realizada a desinfecção com uma solução de hipoclorito de sódio (0,2% v/v) por 30 min. Água destilada sem nenhum agente foi circulada no sistema durante 30 min. Em seguida, a água destilada foi removida e o processo refeito novamente. Por fim, foi circulada

no sistema água destilada autoclavada (121 °C por 15 min) durante 30 min com o intuito de promover um ambiente estéril e sem agente antimicrobiano. Esse procedimento de limpeza foi utilizado para todos os testes envolvendo os microrganismos antes e após o processo de microfiltração.

Para o preparo da solução de água destilada contaminada com *Staphylococcus aureus* – referente a alimentação – partiu-se de uma solução padrão na escala 0,5 McFarland. Duzentos microlitros desta solução foram adicionados em 10 mL de solução de caldo nutriente Mueller Hinton (9 g L⁻¹). Após, esta foi em estufa incubadora por 24 h à temperatura de 35 ± 2 °C. A solução de caldo nutriente enriquecida de microrganismo foi adicionada em 1000 mL de água autoclavada contendo cloreto de sódio com concentração de 9 g L⁻¹. O cloreto de sódio tem por intuito favorecer um meio estável para o armazenamento do microrganismo. Este meio não deve ser hipotônico devido ao fenômeno de turgescência, o qual ocasionaria a morte de bactérias (LIGHTFOOT; MAIER, 2003). Os testes foram realizados sob agitação magnética para promover a dispersão da bactéria no meio aquoso.

Nos ensaios de microfiltração, as membranas foram testadas a uma pressão de 100 kPa por 1 h. Durante este procedimento, foram coletadas amostras da alimentação no tempo zero, 30 e 60 min e do permeado em 30 e 60 min para realizar os testes de plaqueamento e contagem de células. Os experimentos foram realizados com as membranas cerâmicas impregnadas e não impregnadas com ZnO.

Para o plaqueamento e contagem das unidades formadoras de colônias (UFC), foi realizado o processo de diluição das amostras da alimentação e do permeado, de acordo com a Figura 4.11. Água destilada contendo NaCl (9 g L⁻¹) foi distribuída em frascos âmbar, sendo 9 mL para cada frasco. Os 30 frascos preparados, para cada processo de microfiltração, foram esterilizados em autoclave e armazenados a 5 °C para preservação. Para cada amostra coletada, foram utilizados 6 frascos para o procedimento de diluição. As placas de Petri de 90 mm foram semeadas com o auxílio de swabs esterilizados e incubadas por 24 h a 35 ± 2 °C.

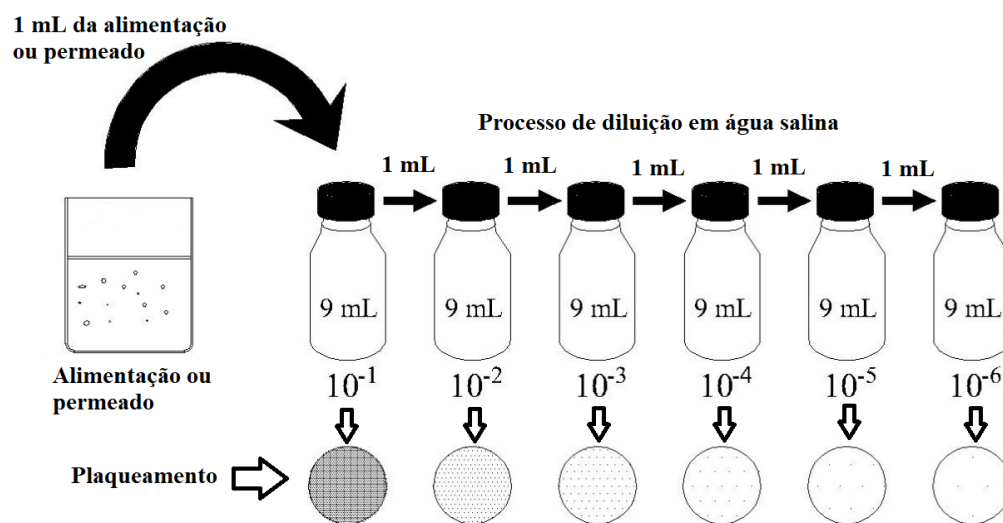


Figura 4.11. Procedimento de diluição em água salina para as amostras coletadas da alimentação e do permeado, durante os testes de microfiltração.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos e a discussão em cada etapa desta pesquisa, sendo subdivididos em obtenção e caracterização microestrutural do ZnO, obtenção e caracterização das membranas revestidas com ZnO e caracterização antimicrobiana das membranas cerâmicas revestidas com ZnO contra *Staphylococcus aureus*.

5.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO ZnO

5.1.1 Cristalinidade e fases presentes

Os difratogramas de DRX para as amostras neste estudo podem ser visualizados na Figura 5.1. Como é possível notar, em todas as sínteses, nos diferentes métodos, todos os picos estão relacionados à fase da wurtzita hexagonal do óxido de zinco, com grupo espacial $P6_3mc$. De acordo com o difratograma do padrão ICSD 180050, nenhum outro pico de qualquer outra fase foi observado, mostrando que as nanoestruturas de óxido de zinco de wurtzita monofásicas foram obtidas em todas as sínteses. Os tamanhos dos cristalitos obtidos para cada síntese podem ser visualizados na Figura 5.2.

Os picos de difração em $31,7^\circ$, $34,4^\circ$, $36,2^\circ$, $47,5^\circ$, $56,5^\circ$, $62,7^\circ$, $66,4^\circ$, $67,9^\circ$, $69,0^\circ$, $72,5^\circ$, $77,0^\circ$, $81,4^\circ$, $89,5^\circ$ foram respectivamente indexados aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), (104) e (203). Esses resultados são consistentes com os valores apresentados na literatura.

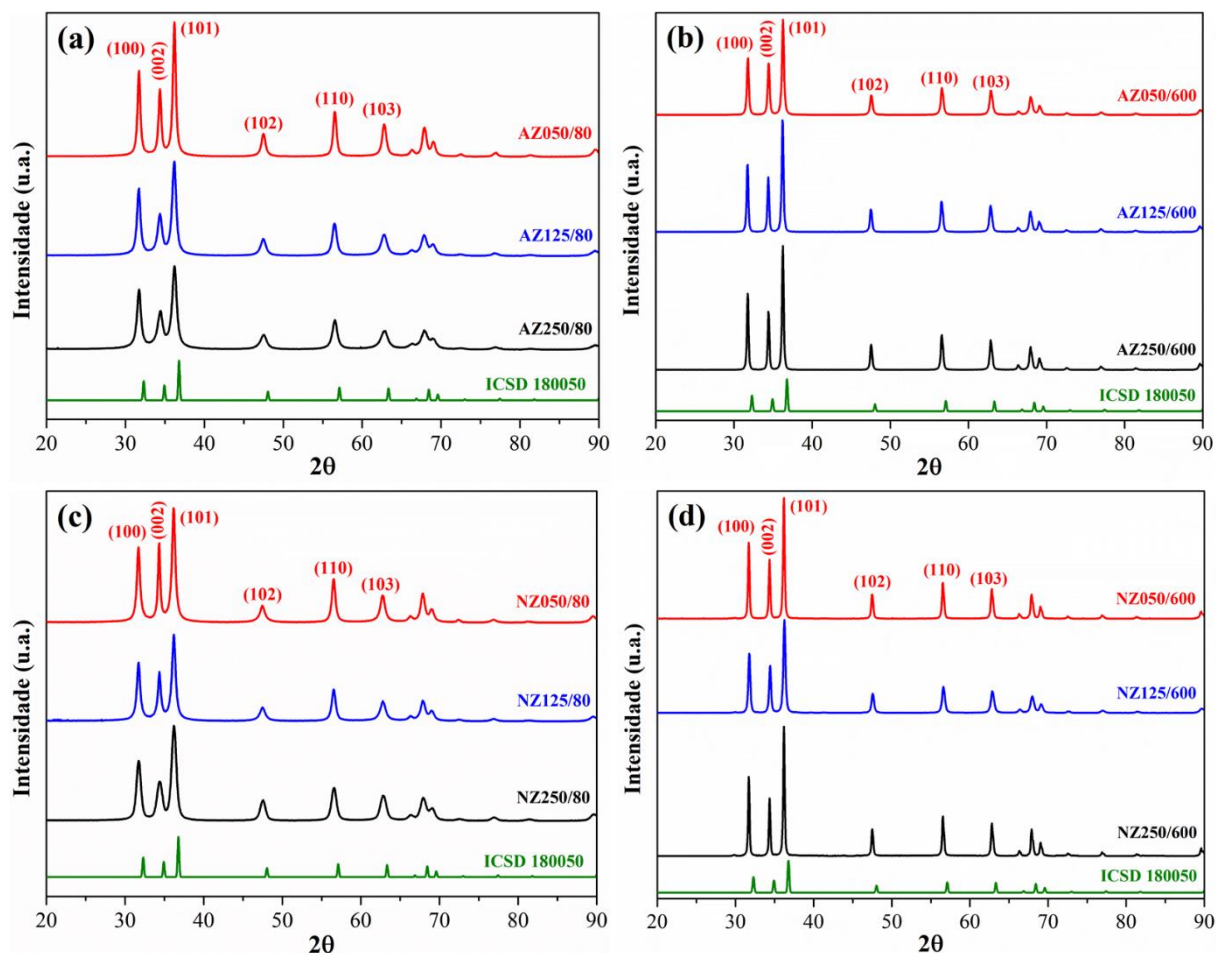


Figura 5.1. Difratoigramas obtidos por DRX das diferentes amostras em pó das nanopartículas de óxido de zinco. (a) Método I (80 °C), (b) Método I (600 °C), (c) Método II (80 °C) e (b) Método II (600 °C).

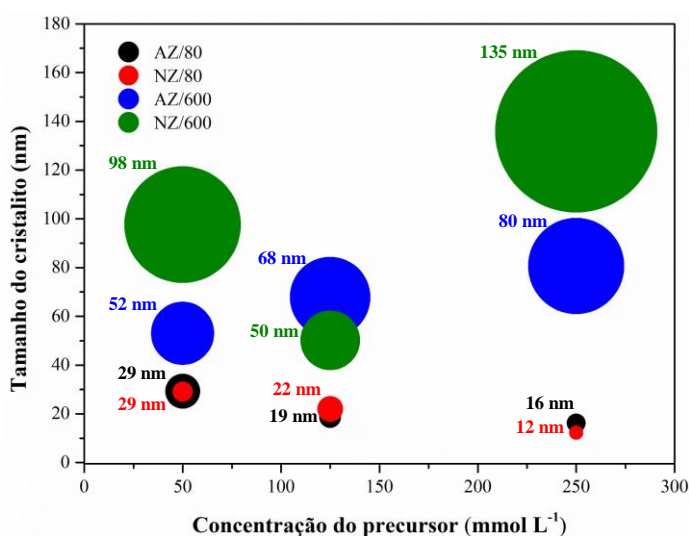


Figura 5.2. Tamanho do cristalito em relação à concentração do precursor, sendo AZ o acetato de zinco e NZ o nitrato de zinco, com secagem a 80 °C e tratamento térmico a 600 °C. O tamanho dos círculos é representado na escala das nanoestruturas com um intuito comparativo.

Os resultados dos padrões de difração de raios X foram similares aos apresentados por outros autores (CHIENG; LOO, 2012; MEZNI et al., 2012; SÁNCHEZ, 2013; SOREN et al., 2018). Para as amostras apenas secas a 80 °C, o tamanho do cristalito diminuiu com o aumento da concentração do precursor. A queda observada no tamanho do cristalito com o aumento da concentração também foi observada por Shavandi e colaboradores (2018). De acordo com o modelo de LaMer, em um mesmo tempo de reação uma concentração maior de precursor favorece a formação de partículas elementares que reduzem o tamanho médio de partículas, pois não é dado tempo suficiente para o crescimento dos núcleos das nanoestruturas. Pelas condições impostas neste trabalho, o estágio de nucleação homogênea, bem como do de crescimento das nanoestruturas, são mais curtos para concentrações maiores do precursor, conforme apresentado na Figura 3.6 (VIAU; FIÉVET-VINCENT; FIÉVET, 1996).

Como pode ser observado, as amostras que foram tratadas termicamente a 600 °C apresentaram aumento no tamanho do cristalito. Essa característica foi observada em outros estudos (AHMAD *et al.*, 2019; ESWAR *et al.*, 2014; KAUSHIK *et al.*, 2019; RAOUFI; RAOUFI, 2009). No estudo apresentado por Raoufi e Raoufi (2009), os autores verificaram que o tamanho médio do cristalito do ZnO aumentou gradativamente com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O tamanho médio do cristalito foi estimado em 14 nm (300 °C), 19 nm (400 °C) e 28 nm (500 °C). O mesmo ocorreu no estudo de Kaushik e colaboradores (2019), cujo o tamanho do cristalito de ZnO foi de 15, 28, 39 e 55 nm, para temperaturas de tratamento térmico de 300, 500, 700 e 900 °C, respectivamente.

Como foi visto, o tamanho do cristalito é influenciado pela temperatura de tratamento térmico. Neste trabalho, o tamanho do cristalito, que estava entre 12,2 (NZ250/80) e 29,3 nm (AZ050/80), aumentou para 135,9 e 53,0 nm quando as amostras foram tratadas termicamente a 600 °C, respectivamente.

Ainda, foi evidenciado um aumento do tamanho do cristalito em relação ao aumento da concentração do precursor. Esse comportamento, que é o contrário das amostras secas a 80 °C, pode estar relacionado aos aglomerados de partículas formadas, que são maiores para as amostras com menores partículas, pois quanto menor o tamanho de partícula maior é a sua instabilidade, o que favorece a maior aglomeração (PHAN; HAES, 2019).

5.1.2 Absorção molecular no UV-visível e *band gap*

As Figura 5.3 e Figura 5.4 mostram os espectros de absorção molecular no UV-visível das nanopartículas de ZnO com tratamento térmico a 600 °C e secagem a 80 °C, respectivamente. Como pode ser observado, uma ampla banda de absorção foi detectada em cada espectro que ficou entre 344 e 380 nm, que é uma banda característica para o ZnO puro (BHATIA; VERMA, 2017; CHIENG; LOO, 2012; FAROOQI; SRIVASTAVA, 2017). A inexistência de nenhum outro pico no espectro confirma que os produtos sintetizados são apenas formados por óxido de zinco. Cada espectro corresponde a uma síntese empregada, totalizando as 12 condições de sínteses já mencionadas no subcapítulo MÉTODOS DE OBTENÇÃO DAS NANOESTRUTURAS DE ZnO.

De acordo com Chieng e Loo (2012), a banda de absorção das nanopartículas de óxido de zinco aumenta quando ocorre o aumento do tamanho da partícula, entretanto, para o método II, com tratamento térmico a 600 °C, isso não ocorreu. Neste caso, é possível notar o mesmo valor de 380 nm para ambas as amostras. Essa característica apresentada pelas nanopartículas é complexa, pois de acordo com Dhang *et al.* (2016), nanopartículas metálicas exibem um fenômeno óptico incomum chamado ressonância de plasma de superfície, devido à oscilação coletiva acumulada dos elétrons de condução na superfície do metal em fase com a radiação eletromagnética incidente. Esta propriedade é dependente do tipo de partícula, tamanho, forma e o ambiente químico. Portanto, somente o tamanho da partícula não é fator crucial para alterar a banda de absorção das nanopartículas.

Nesse contexto, as amostras sem tratamento térmico apresentaram uma banda de absorção no UV-visível inferior quando comparadas às amostras da Figura 5.3. Ainda, é possível notar uma diminuição da banda de absorção em relação à diminuição do tamanho médio de partículas. Como foi visto, esse resultado também está associado à concentração do precursor, sendo possível destacar que o aumento da concentração diminui a banda de absorção uma vez que o tamanho de partícula diminui.

Os resultados obtidos de banda absorção molecular no UV-visível são comparáveis com a literatura disponível (BHATIA; VERMA, 2017; CHIENG; LOO, 2012; FAROOQI; SRIVASTAVA, 2017; MEZNI *et al.*, 2012). No estudo de Bhatia e Verma (2017), os autores obtiveram valores de 382 e 385 nm, diferença imputada ao tamanho de partículas. Em outro estudo, Farooqi e Srivastava (2017) obtiveram valores entre 366 e 370 nm e a mesma tendência

que foi observada neste estudo, ou seja, o aumento do tamanho de partícula aumentou a banda de absorção molecular observada.

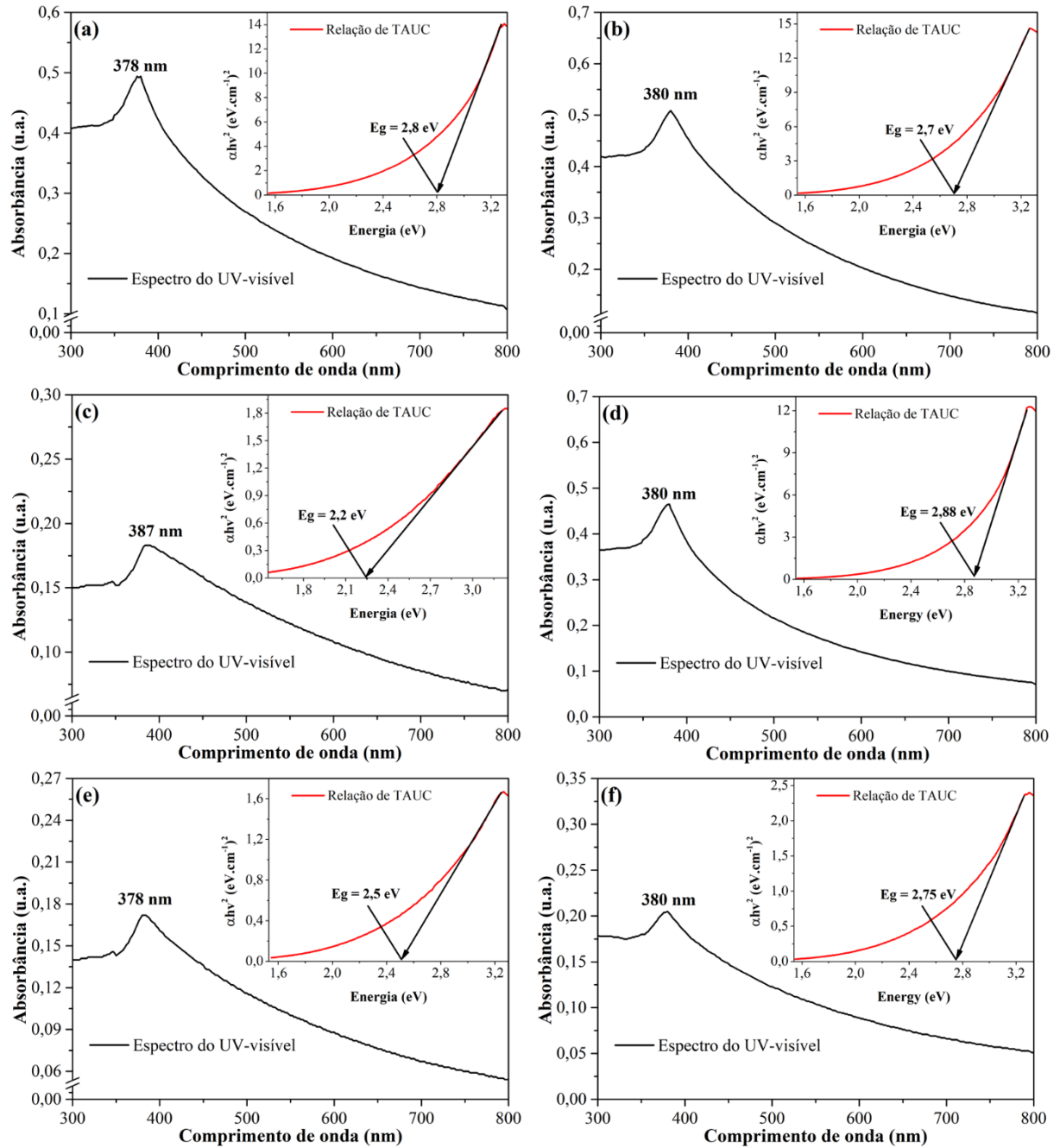


Figura 5.3. Espectros no UV-visível para as amostras de ZnO nas diferentes concentrações dos sais precursores, tratadas termicamente a 600 °C. (a) AZ050/600, (b) NZ050/600, (c) AZ125/600, (d) NZ125/600, (e) AZ250/600 e (f) NZ250/600.

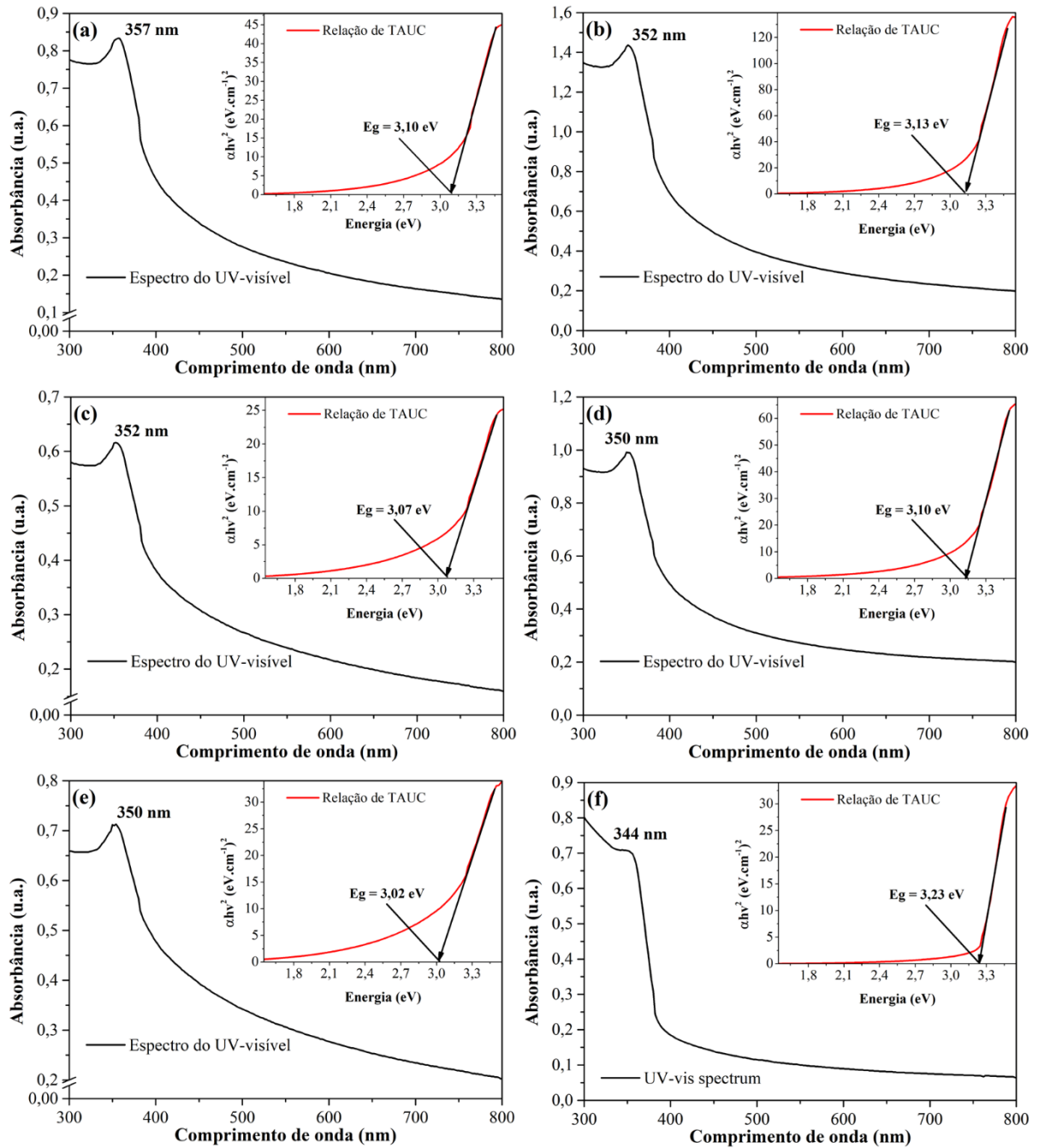


Figura 5.4. Espectros no UV-visível para as amostras de ZnO nas diferentes concentrações dos sais precursores, com temperatura de secagem a 80 °C. (a) AZ050/80, (b) NZ050/80, (c) AZ125/80, (d) NZ125/80, (e) AZ250/80 e (f) NZ250/80.

Como é possível visualizar na Figura 5.4, cada espectro de absorção traz o valor de *band gap*. O óxido de zinco é um tipo de semiconductor que tem um amplo *band gap* de 3,37 eV, energia de ligação de excitação de 60 meV e absorção na região do ultravioleta à temperatura ambiente (ONG; NG; MOHAMMAD, 2018). Como é possível visualizar, a *band gap*

apresentada pelas amostras de ZnO sem tratamento térmico de cada síntese está de acordo o previsto na literatura (BHATIA; VERMA, 2017; EFA; IMAE, 2018). Entretanto, as amostras que sofreram tratamento térmico a 600 °C apresentaram valores menores de *band gap*. Esse comportamento está de acordo com o correspondente desvio para o vermelho observado na banda de absorção mencionada (ZAK *et al.*, 2011). No estudo de Zak e colaboradores (2011), os autores também verificaram uma diminuição da *band gap* com o aumento da temperatura de tratamento térmico (consequência do aumento do tamanho de partículas), que foi de 3,31, 3,26 e 3,24 eV para temperaturas de 600, 650 e 750 °C, respectivamente. No estudo de Sánchez (2013), o autor obteve nanoestruturas de ZnO com estrutura cristalina wurtzita por um método de evaporação térmica modificada e verificou que a temperatura de síntese também influencia no valor da *band gap*. Isso mostra que este é um fator dependente no método de síntese e de suas características consequentes.

5.1.3 Composição, morfologia e distribuição de tamanho de partículas

A Figura 5.5 e a Figura 5.16 apresentam os resultados, para todas as amostras, da morfologia e distribuição de tamanho de partículas obtidas por MEV e análise elementar obtida por EDS dos óxidos de zinco nanoestruturados obtidos via o método poliol. Os tamanhos médios das partículas também podem ser visualizados na Tabela 5.2, em uma comparação em relação às outras análises de caracterização utilizadas.

O tamanho de partícula aumentou quando as amostras de ZnO foram tratadas termicamente a 600 °C. Esse comportamento era esperado e foi corroborado pelas outras técnicas de caracterização. Nos estudos apresentados por Yu e Qian (2013) e Al-hada *et al.* (2014), os autores também verificaram que o tratamento térmico modifica as nanoestruturas ZnO, causando um aumento no tamanho das partículas de óxido de zinco e que quanto maior essa temperatura de calcinação, maior a aglomeração das nanoestruturas. Para as amostras sem tratamento térmico, o tamanho médio das partículas foi menor conforme o aumento da concentração do precursor, indicando uma relação inversamente proporcional, o que foi corroborado pelos valores obtidos pelas outras análises.

Quanto à morfologia, com e sem tratamento térmico, as micrografias das amostras obtidas por MEV apresentaram uma morfologia similar entre elas, mas a distribuição do tamanho das partículas é mais heterogênea para as amostras tratadas termicamente. Essa

heterogeneidade é decorrente do próprio tratamento térmico realizado, ocasionando o aumento de tamanho das partículas e um rearranjo microestrutural, devido ao processo de coalescimento das partículas. Resultados similares foram obtidos por Bhatia e Verma (2017), em que as nanopartículas obtidas apresentaram essa mesma variedade de formatos, sendo retangulares, hexagonais e esféricas.

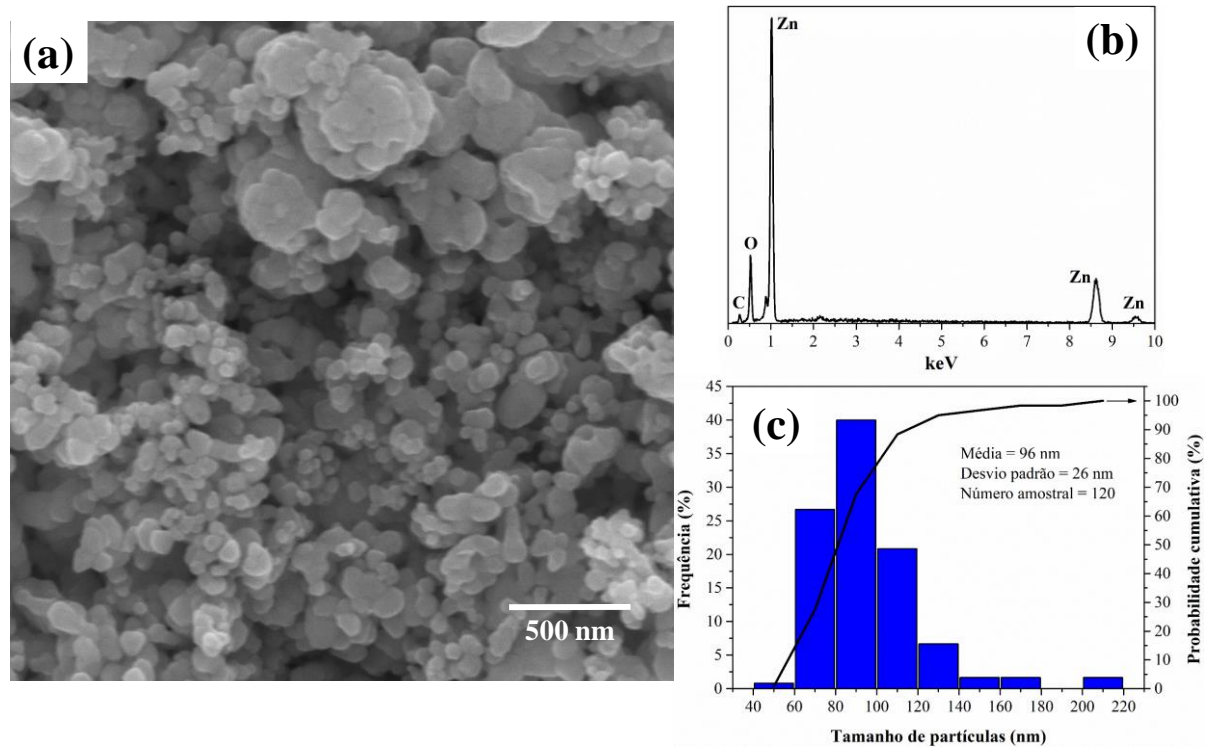


Figura 5.5. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra AZ050/600.

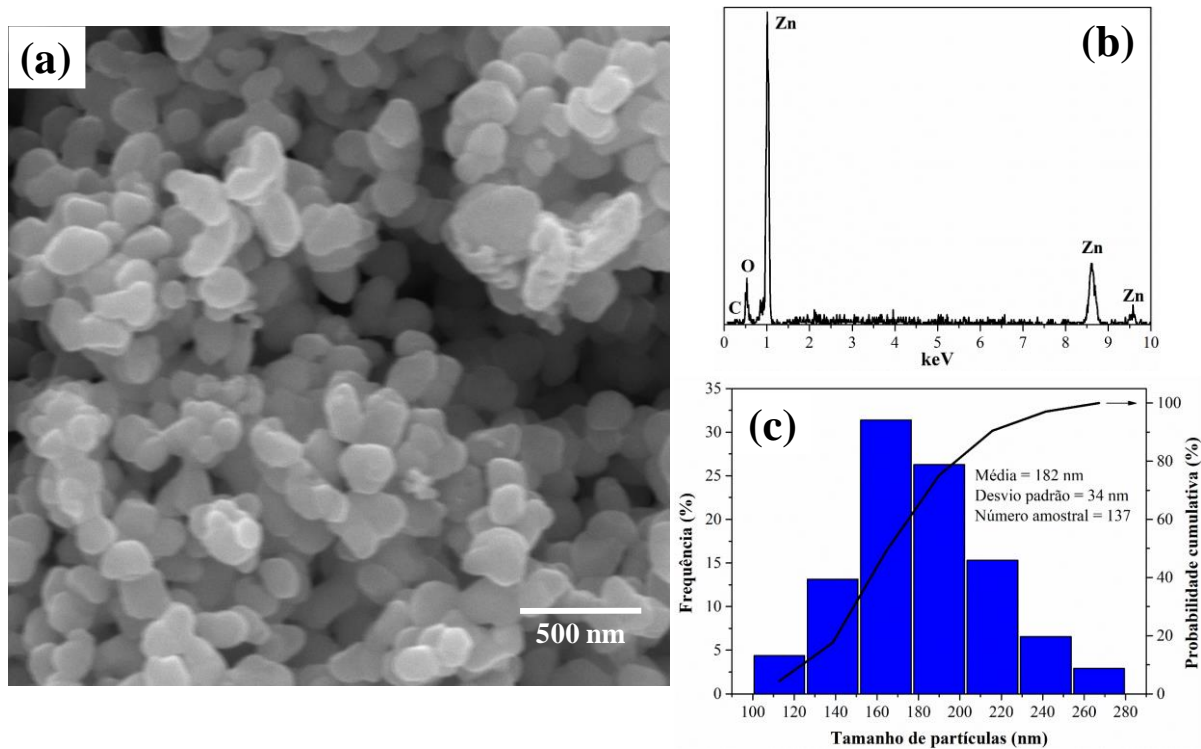


Figura 5.6. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra AZ125/600.

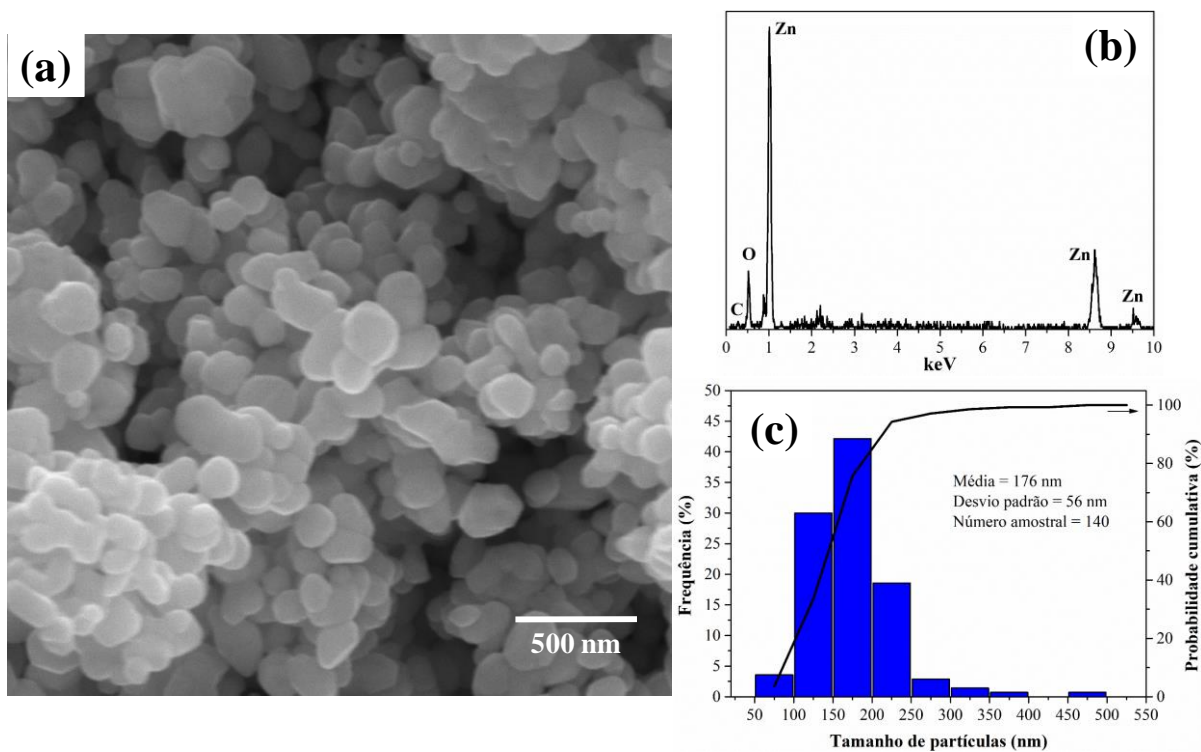


Figura 5.7. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra AZ250/600.

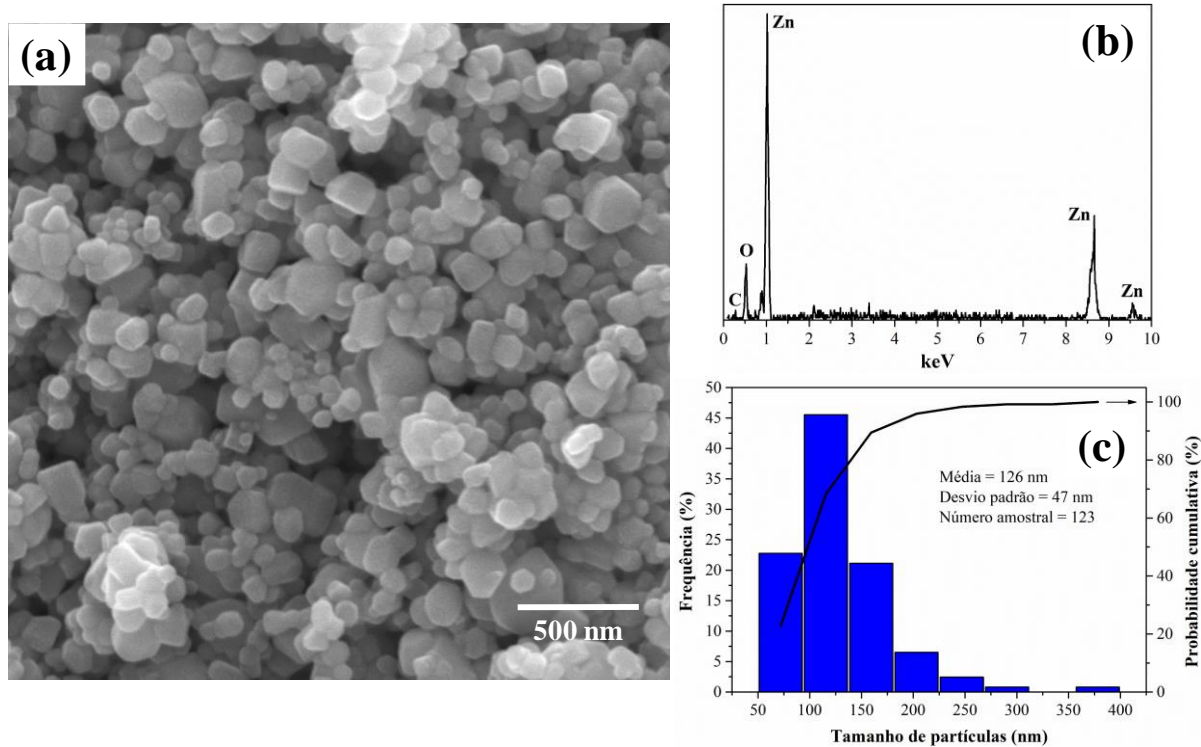


Figura 5.8. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra NZ050/600.

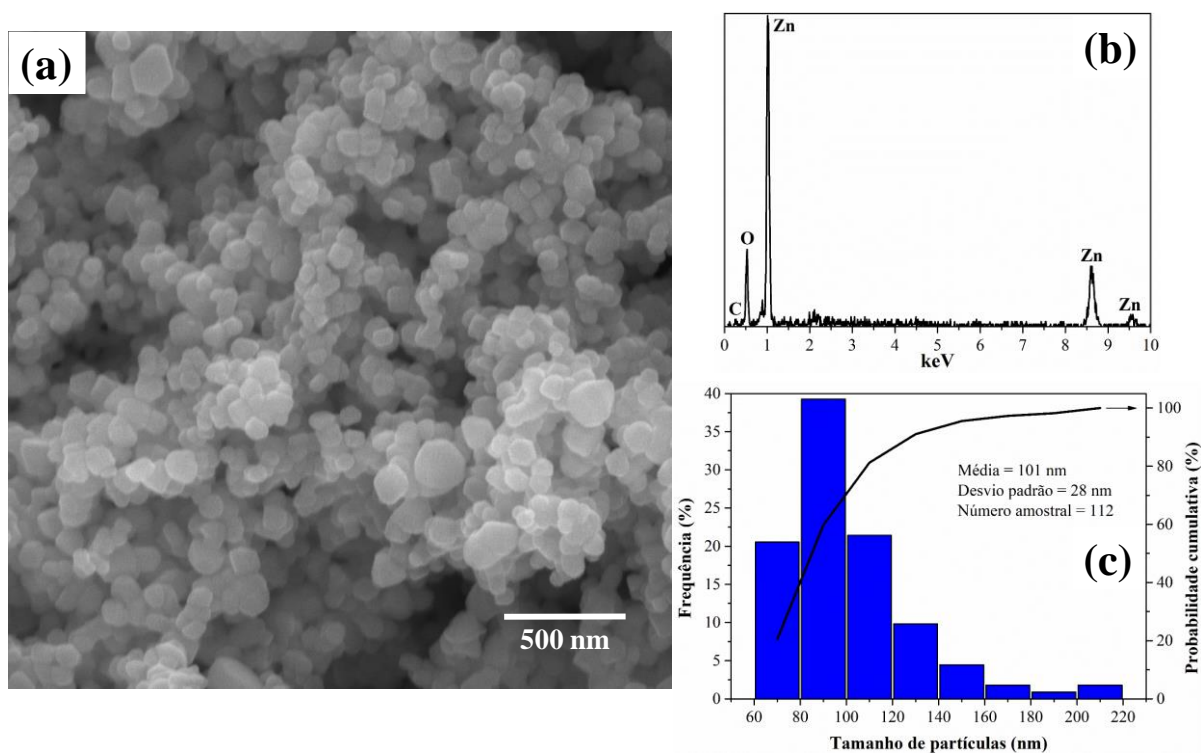


Figura 5.9. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra NZ125/600.

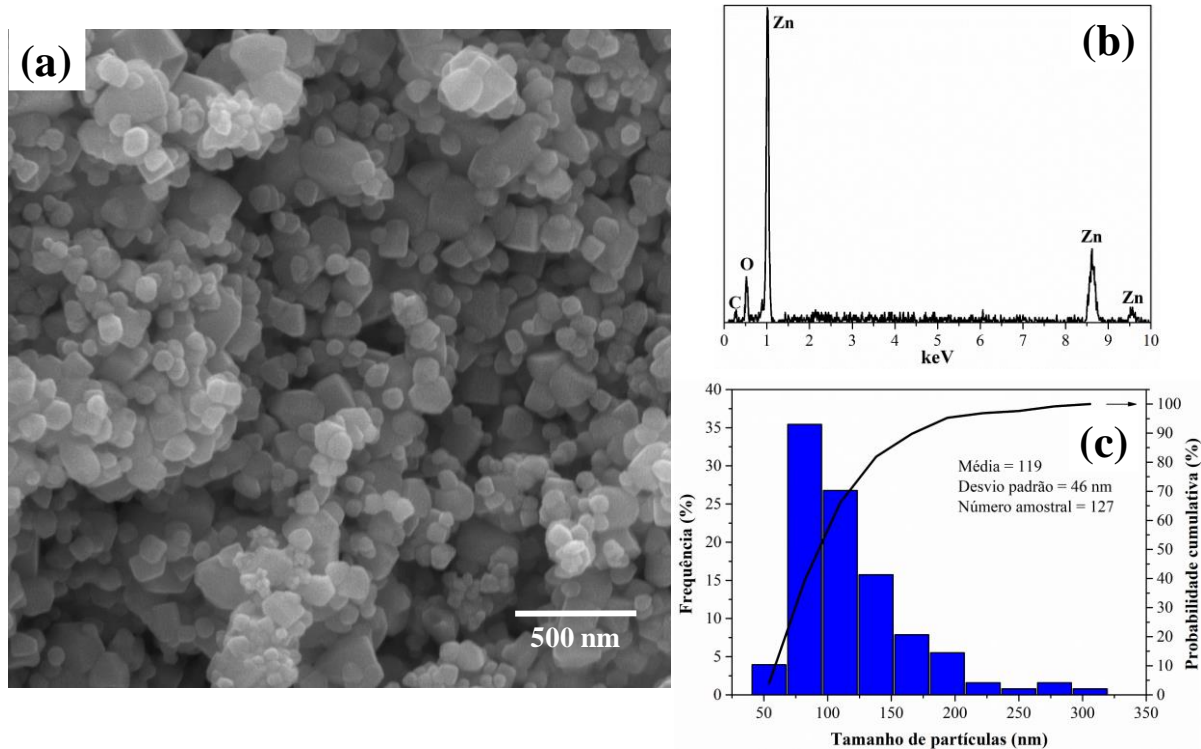


Figura 5.10. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra NZ250/600.

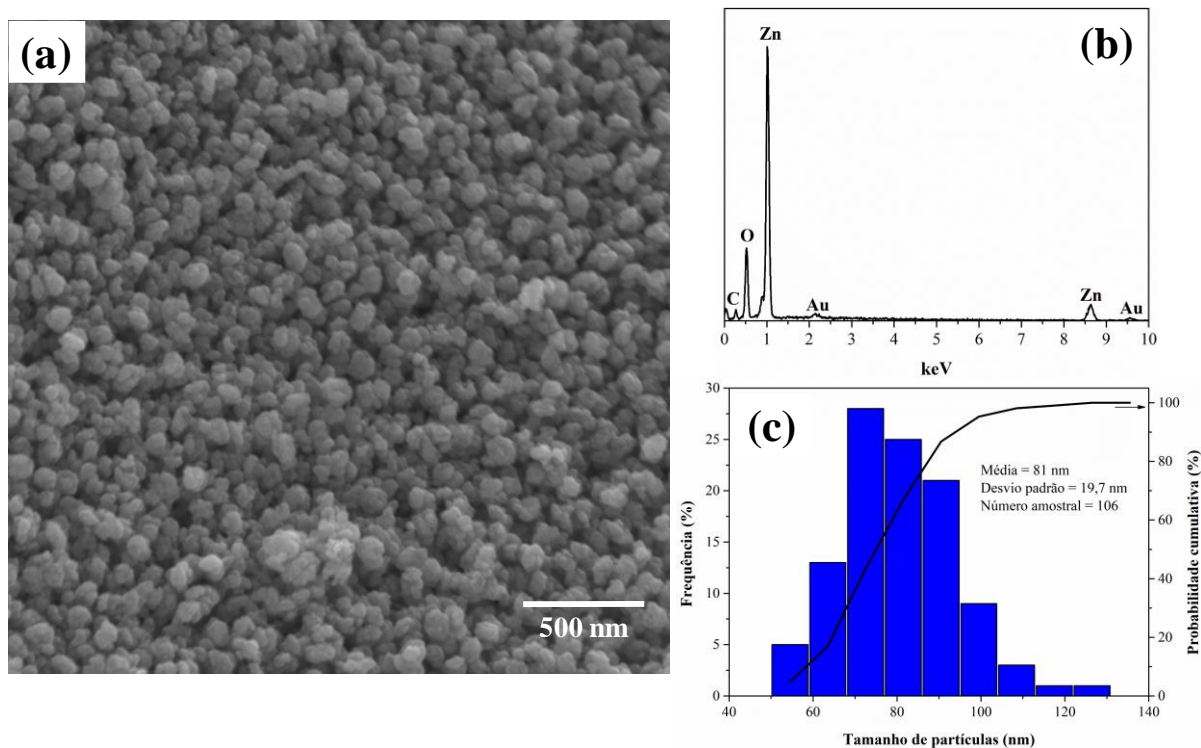


Figura 5.11. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra AZ050/80.

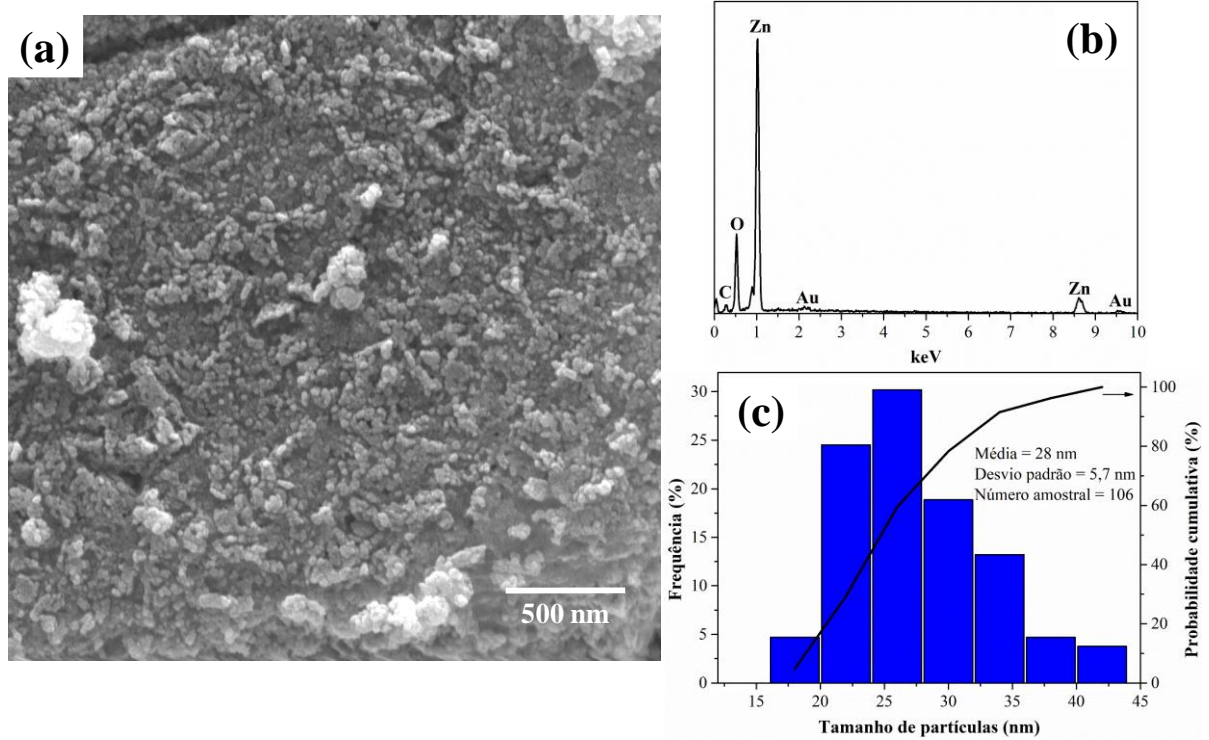


Figura 5.12. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra AZ125/80.

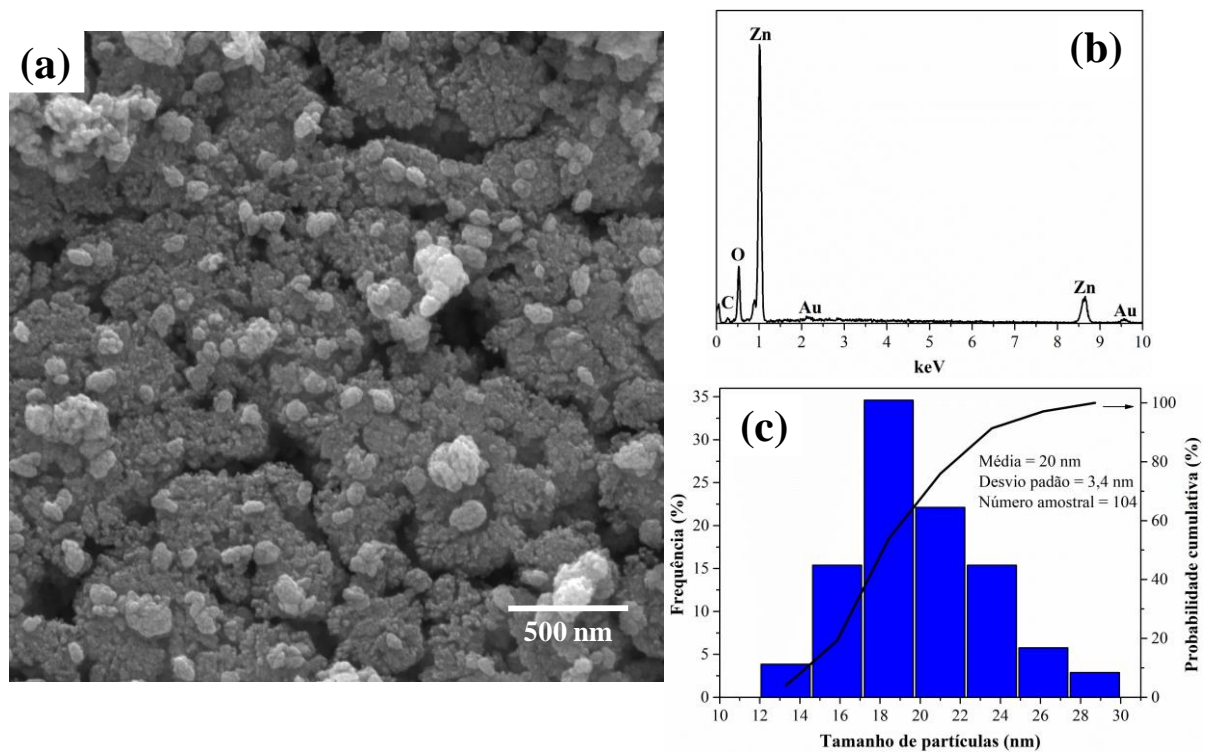


Figura 5.13. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra AZ250/80.

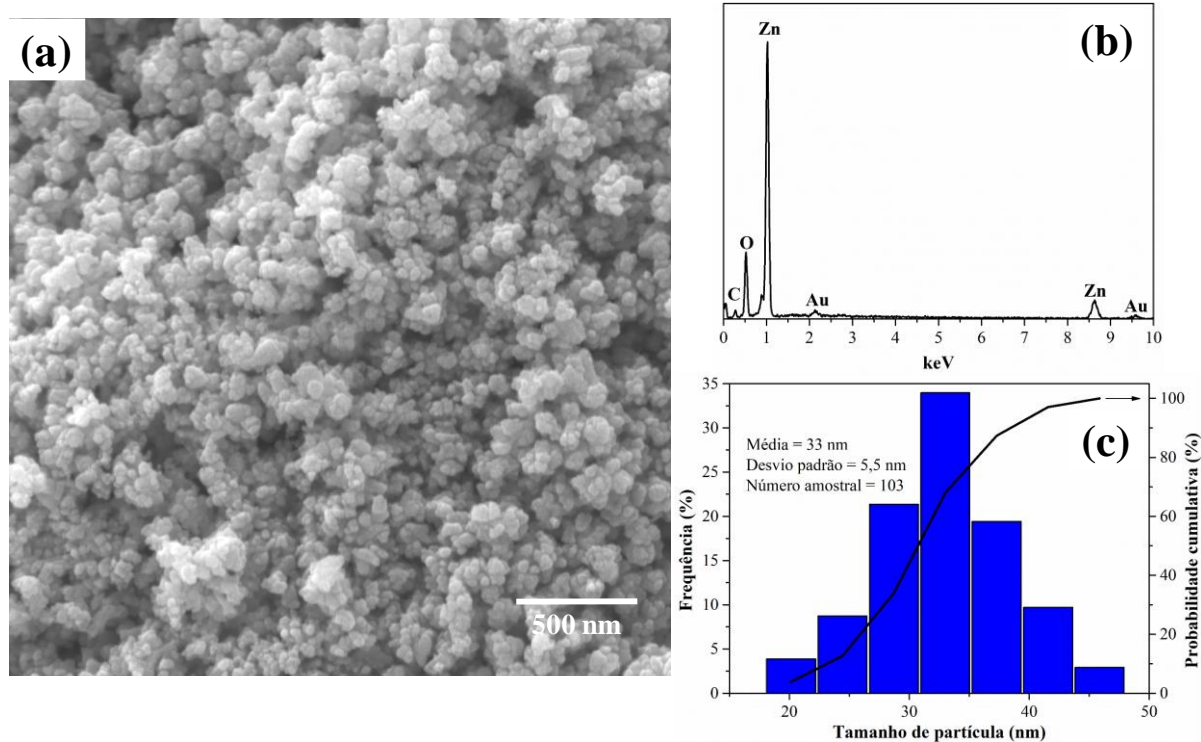


Figura 5.14. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra NZ050/80.

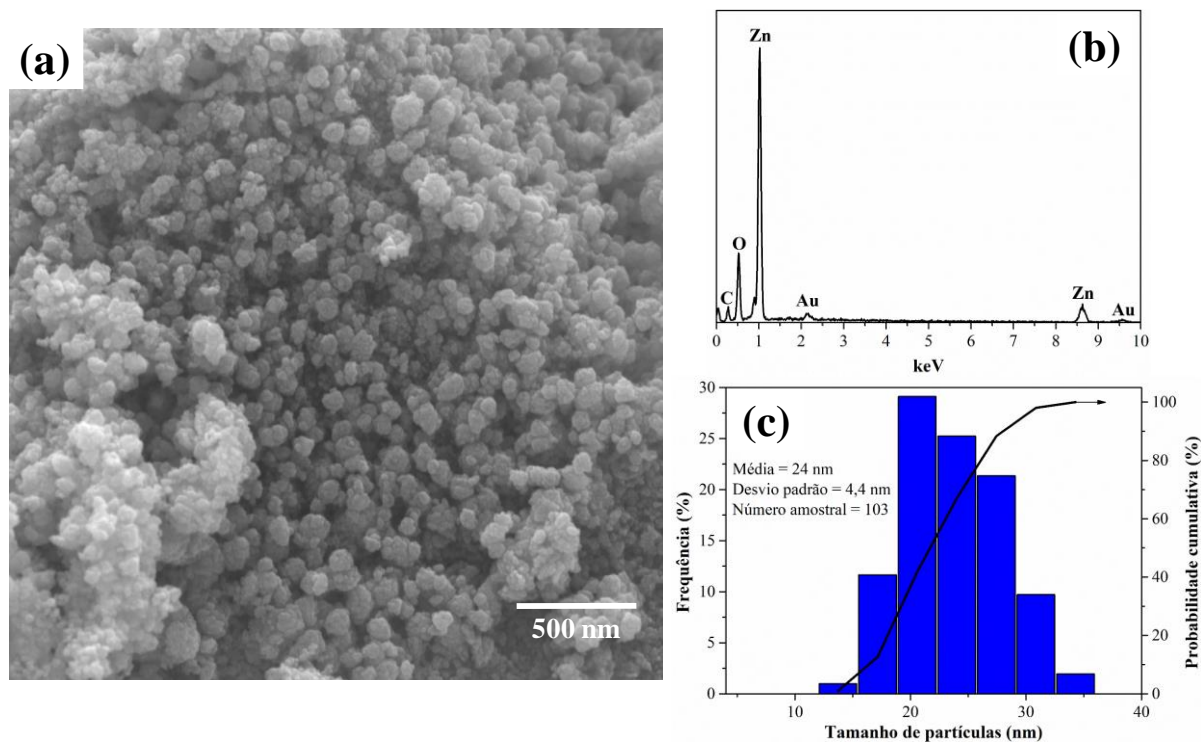


Figura 5.15. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra NZ125/80.

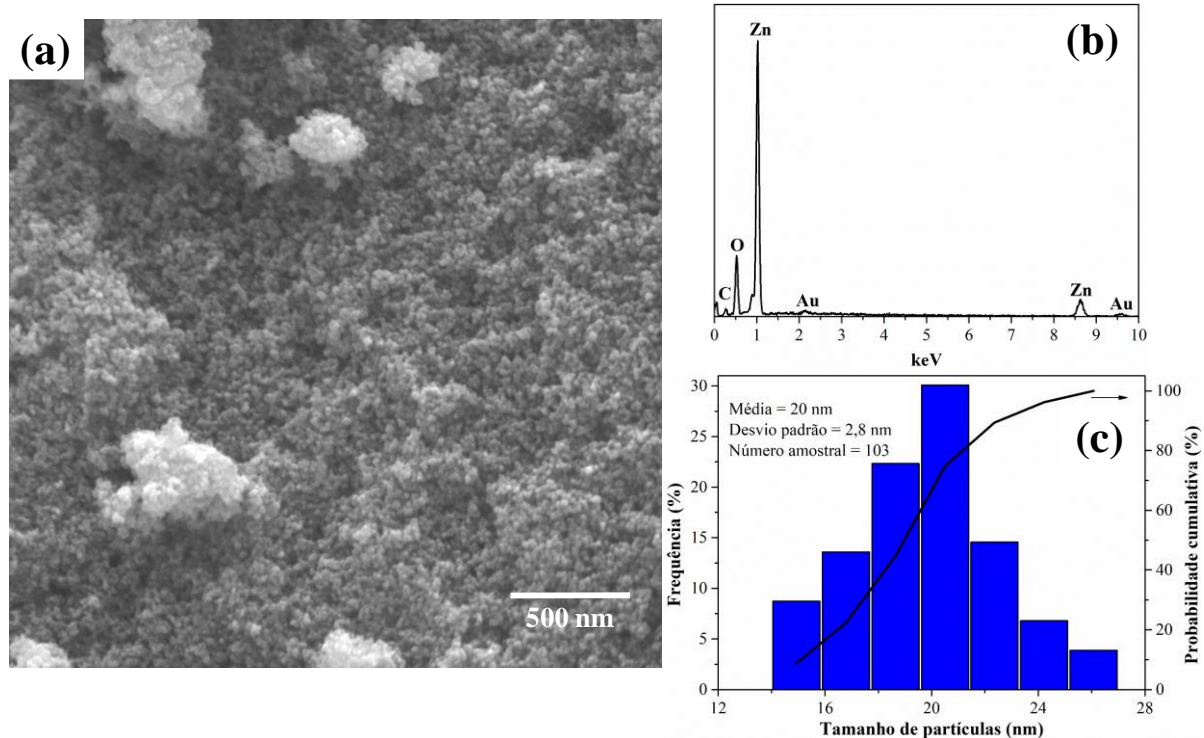


Figura 5.16. Resultados da (a) microscopia eletrônica de varredura (magnificação de 100 kx), (b) EDS e (c) distribuição de tamanho de partículas para a amostra NZ250/80.

Pela análise elementar, todas as amostras apresentaram a presença dos elementos zinco e oxigênio, o que indica a formação do ZnO. A presença de carbono é referente ao processo de revestimento por pulverização catódica com uma fina camada de carbono antes da sua análise.

A Figura 5.17 apresenta o resultado da microscopia eletrônica de transmissão para a amostra NZ250/80. Como resultado foi obtido um tamanho médio de partícula de 13,9 nm e uma distribuição homogênea. Esse resultado foi muito próximo do obtido pela MEV. Essa amostra, apresentou a melhor distribuição, tamanho de partículas e homogeneidade das nanoestruturas.

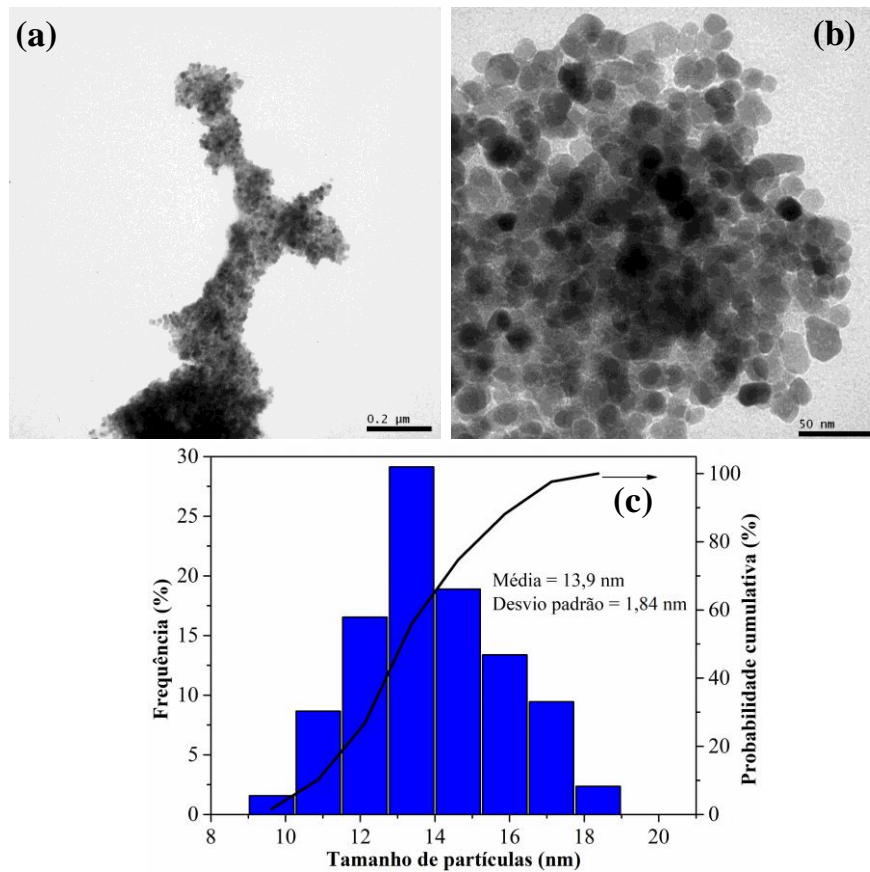


Figura 5.17. Resultado da microscopia eletrônica de transmissão para a amostra NZ250/80, na magnificação de (a) 100 kx e (b) 500 kx e (c) histograma de distribuição das partículas de ZnO.

Os espectros de FTIR dos grupamentos funcionais característicos dos pós sintetizados pelos métodos I e II, com temperatura de secagem a 80 °C e tratadas termicamente a 600 °C, podem ser visualizados na Figura 5.18. Com esta análise, foi possível avaliar os traços de resíduos e possíveis composições dos pós obtidos.

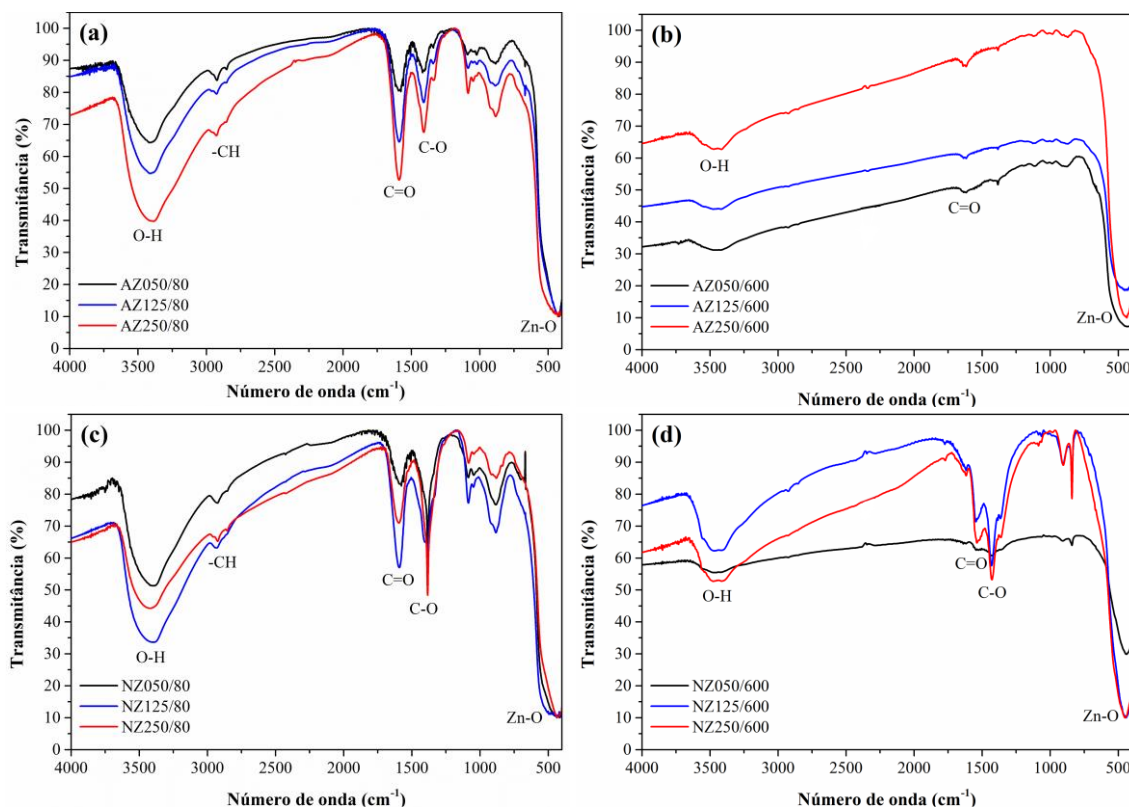


Figura 5.18. Espectros obtidos por espectroscopia FTIR: (a) e (b) amostras obtidas pelo método I com temperatura de secagem a 80 °C e tratamento térmico a 600 °C, respectivamente e, (c) e (d) amostras obtidas pelo método II com temperatura de secagem a 80 °C e tratamento térmico a 600 °C, respectivamente.

Os espectros de FTIR das nanopartículas de ZnO sintetizadas pelos diferentes métodos, com temperatura de secagem a 80 °C, mostraram uma banda característica em aproximadamente 3400 cm^{-1} , que corresponde à vibração de estiramento do grupo funcional hidroxila. Esse grupo funcional está presente possivelmente devido à presença de água e etileno glicol adsorvidos as nanoestruturas do ZnO. Outro forte indício da presença de EG residual é a banda em aproximadamente 2922 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento -CH, mostrando a presença de grupos CH_2 e CH_3 . As bandas em aproximadamente 1590 e 1410 cm^{-1} podem estar relacionadas ao estiramento dos grupos funcionais C=O e C-O, respectivamente, provavelmente devido à presença dos grupos de acetato do PVA (HAN *et al.*, 2019; MAHAMUNI *et al.*, 2019).

Como esperado, as amostras com tratamento térmico pós-síntese a 600 °C mostraram espectros diferentes quando comparadas com as amostras secas a 80 °C: houve uma diminuição considerável nas bandas características dos compostos presentes, devido à evaporação dos

traços residuais dos reagentes presentes. Todavia, para as amostras NZ125/600 e NZ250/600, ainda há uma forte presença dos grupos funcionais de acetato, relacionados ao PVA.

Devido a vibrações interatômicas, os óxidos metálicos geralmente exibem bandas de absorção na região abaixo de 1000 cm^{-1} . Na região do infravermelho, as bandas em torno de $510\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao estiramento da ligação Zn-O (ANŽLOVAR *et al.*, 2012). As diferenças nos tamanhos das partículas podem levar a diferentes números de onda, porém as faixas das frequências apresentadas estão consistentes com a literatura.

5.1.4 Análise termogravimétrica (ATG)

A Figura 5.19 apresenta os resultados das análises termogravimétricas apresentados pelas amostras de ZnO com temperatura de secagem a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, sintetizadas partindo-se dos sais precursores de acetato de zinco e nitrato zinco, em etileno glicol como solvente.

Como pode ser visto, o comportamento foi similar para ambas as amostras, todavia houve baixa perda de massa, menor que 6%. Esse resultado mostra que as amostras de ZnO são estáveis em baixas temperaturas, o que indica estabilidade das nanoestruturas. De acordo com Mahamuni e colaboradores (2019), esse comportamento pode indicar a presença de água e resíduos de etileno glicol que ficaram adsorvidos na superfície das nanoestruturas. Ainda, as sínteses contaram com a adição de PVA como agente dispersante e, resíduos deste componente podem estar aderidos aos pós obtidos no final da síntese.

A perda de massa inicial, entre $25\text{ e }200\text{ }^{\circ}\text{C}$, diz respeito à água e à umidade adsorvidas nas amostras. A segunda faixa, entre $200\text{ e }500\text{ }^{\circ}\text{C}$, está relacionada a combustão dos resíduos de etileno glicol e PVA presentes nas amostras, compostos que foram confirmados nos resultados de FTIR, conforme Figura 5.18 (a) e (c) (HACHANI *et al.*, 2016; KAZAN *et al.*, 2016).

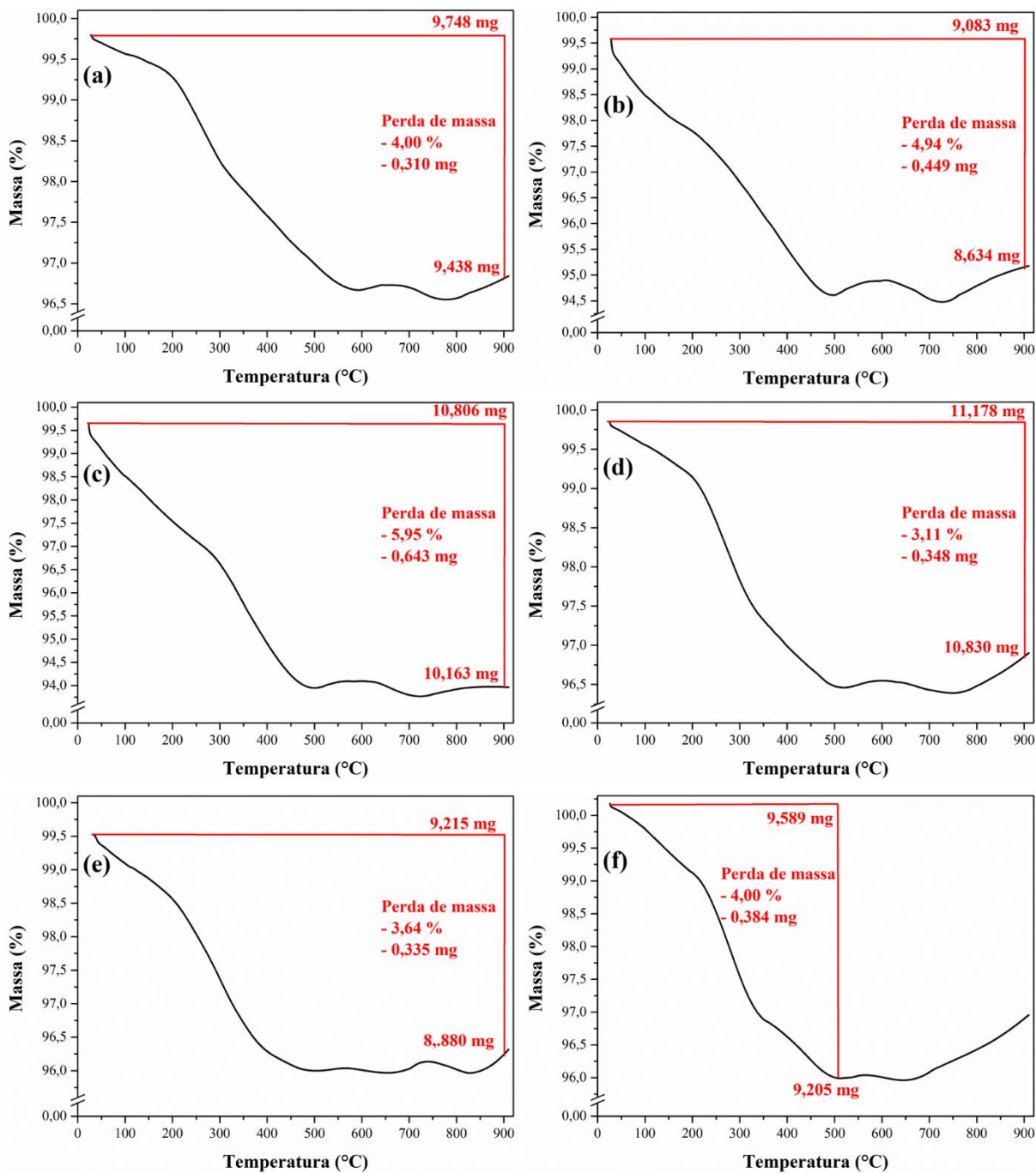


Figura 5.19. Análise termogravimétrica das amostras obtidas pelo método I e II com temperatura de secagem a 80 °C. (a) AZ050/80, (b) AZ125/80, (c) AZ250/80, (d) NZ050/80, (e) NZ125/80 e (f) NZ250/80.

5.1.5 Área superficial e volume de poro

A Tabela 5.1 apresenta os resultados das diferentes propriedades analisadas pela técnica de BET para as diferentes amostras estudadas neste trabalho. As isotermas de adsorção-desorção obtidas podem ser visualizadas no APÊNDICE B – RELATÓRIOS DAS ANÁLISES DE BET.

Tabela 5.1. Resultados do volume de poro e área superficial obtidas pelo método de BET para as diferentes amostras do ZnO nanoestruturado.

Amostras	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)*	Raio médio de poro (nm)	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Diâmetro de partícula por BET (nm)**	R ² ***
AZ050/600	0,04	6,9	11,4	93,1	0,99
AZ125/600	0,03	3,8	16,6	63,7	0,98
AZ250/600	0,01	6,0	4,7	226,1	0,99
NZ050/600	0,02	7,3	6,5	162,3	0,99
NZ125/600	0,03	6,2	10,7	99,1	0,99
NZ250/600	0,03	1,3	4,4	238,3	0,99
AZ050/80	0,19	19,7	19,2	55,1	0,99
AZ125/80	0,16	11,0	29,3	36,1	0,99
AZ250/80	0,16	9,3	34,2	30,9	0,99
NZ050/80	0,19	14,2	27,2	38,9	0,99
NZ125/80	0,23	12,4	36,9	28,6	0,99
NZ250/80	0,31	11,4	54,2	19,5	0,99

*Para poros menores que até 131,7 Å

**Equação: $D_{BET} = \frac{6000}{AS \cdot \rho}$; onde D_{BET} é o diâmetro de partícula, AS é área superficial obtida por BET e ρ é a massa específica do ZnO (5,67 g cm⁻³);

***Coeficiente de correlação da análise de BET.

De acordo com a classificação da IUPAC, todas as isotermas podem ser identificadas como do tipo IV (SING *et al.*, 1985). Além disso, os ciclos das histereses são do tipo H3, indicando que os pós de ZnO são mesoporosos, o que indica diâmetros de poros entre 2 e 50 nm. Houve um aumento gradual no volume adsorvido em baixas pressões relativas, cerca de 0,06 a 0,8, seguido por um aumento acentuado a partir da pressão relativa de 0,8. Comportamento similar foi apresentado no trabalho de outros autores (RAMIMOGHADAM; HUSSEIN; TAUFIQ-YAP, 2013).

O tratamento térmico pós-síntese a 600 °C das amostras resultou em uma queda significativa da área superficial específica. Por exemplo, enquanto que a amostra NZ250/80 apresentou uma área superficial específica de 54,2 m² g⁻¹, a amostra NZ250/600 teve como resultado 4,4 m² g⁻¹. Esse resultado está relacionado ao aumento do tamanho médio das nanoestruturas de ZnO, que foi corroborado pelas imagens de MEV. Além disso, o volume de poro diminuiu em até 90%, resultado da densificação das nanoestruturas. No estudo de Alkahlout (2015), nanopartículas de ZnO foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas e ao atingir uma temperatura de 500 °C, também foi evidenciada a diminuição na área superficial específica das nanoestruturas. O mesmo ocorreu no estudo de Yu e Qian (2013), que sintetizaram ZnO pelo método poliol, aplicando diferentes temperaturas de tratamento térmico. A 400 °C obteve-se uma área superficial de 26,4 m² g⁻¹ que decaiu para 8 m² g⁻¹ quando tratada a 600 °C. Nesse contexto, a amostra NZ250/80 sintetizada neste trabalho apresenta-se com características competitivas devido à sua elevada área superficial específica que é próxima a uma amostra comercial, apresentada no estudo de Yu e Qian (2013), que tinha 60 m² g⁻¹.

Para as amostras secas a 80 °C foi verificado um aumento da área superficial com o aumento da concentração do sal precursor, para ambos os métodos I e II. Essa tendência pode ser atribuída ao tamanho de partícula, pois, como foi visto em outras análises, o tamanho de partícula diminui com o aumento da concentração do acetato de zinco e do nitrato de zinco. Todavia, essa característica não foi encontrada para as amostras tratadas termicamente a 600 °C.

A Tabela 5.2 apresenta um comparativo do tamanho de partícula e de cristalito determinados pelas diferentes técnicas usadas neste estudo. Cabe salientar, que o tamanho de partícula determinado pela análise de BET é uma estimativa, por meio de uma equação empírica, com o propósito de comparação. Como é mostrado, o tratamento térmico aumentou o tamanho tanto do cristalito quanto da partícula e, isto foi evidenciado nas diferentes técnicas. Essa relação entre tamanho de cristalito e área superficial também foi citada por Sánchez (2013) que verificou que por meio de mudanças no processamento do ZnO nanoestruturado, a diminuição do tamanho do cristalito acarretava, conseqüentemente, em uma maior área superficial.

Tabela 5.2. Tamanho médio das partículas e do cristalito apresentado por cada síntese, para cada tipo de análise.

Síntese	BET (nm)	Tamanho do cristalito (nm)	MEV (nm)	MET (nm)
AZ050/600	93,1	53,0	95,8	-
AZ125/600	63,7	67,8	181,8	-
AZ250/600	226,1	80,7	176,3	-
NZ050/600	162,3	97,6	126,2	-
NZ125/600	99,1	50,1	101,0	-
NZ250/600	238,3	135,9	118,7	-
AZ050/80	55,1	29,3	80,7	-
AZ125/80	36,1	18,7	27,6	-
AZ250/80	30,9	16,2	20,0	-
NZ050/80	38,9	29,0	33,0	-
NZ125/80	28,6	22,0	23,8	-
NZ250/80	19,5	12,2	19,8	13,9

5.2 *OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS MEMBRANAS REVESTIDAS COM ZnO*

Conforme os resultados de caracterização obtidos anteriormente, foi possível determinar qual das amostras é a mais promissora para o estudo aplicado neste trabalho. O intuito da caracterização foi encontrar a amostra com menor tamanho de partícula, maior esfericidade e distribuição mais homogênea, para em seguida aplicá-la como revestimento nas membranas cerâmicas comerciais. Assim sendo, a amostra NZ250/80 apresentou as características mais promissoras.

A Figura 5.20 apresenta o resultado da microscopia eletrônica de varredura para a membrana cerâmica de mulita sem e com ZnO em sua microestrutura. As imagens obtidas demonstram uma diferença significativa na morfologia da membrana isenta de ZnO em relação à amostra contendo ZnO. Foi constatada a mesma morfologia apresentada pelas amostras de ZnO caracterizadas no subcapítulo 5.1.3. Ainda, de acordo com a Figura 5.21, que é uma aplicação com magnificação de 50 e 200 kx da superfície interna da membrana com ZnO, a presença das nanoestruturas de ZnO se encontram presentes e aderidas à estrutura do suporte.

As imagens de mapeamento por EDS apresentadas na Figura 5.22 indicam a presença do zinco elementar sobre a superfície do material cerâmico de mulita. De acordo com resultado,

os elementos encontrados no suporte cerâmico foram basicamente o alumínio, oxigênio e silício, além do carbono devido à pulverização catódica. A presença do zinco pode ser vista em toda a estrutura da amostra analisada, o que indica sua dispersão sobre toda a superfície do material suporte. A quantidade de silício foi mais intensa na membrana contendo óxido de zinco devido ao processo de revestimento que utilizou o silano APTES como molécula de ancoragem às nanoestruturas.

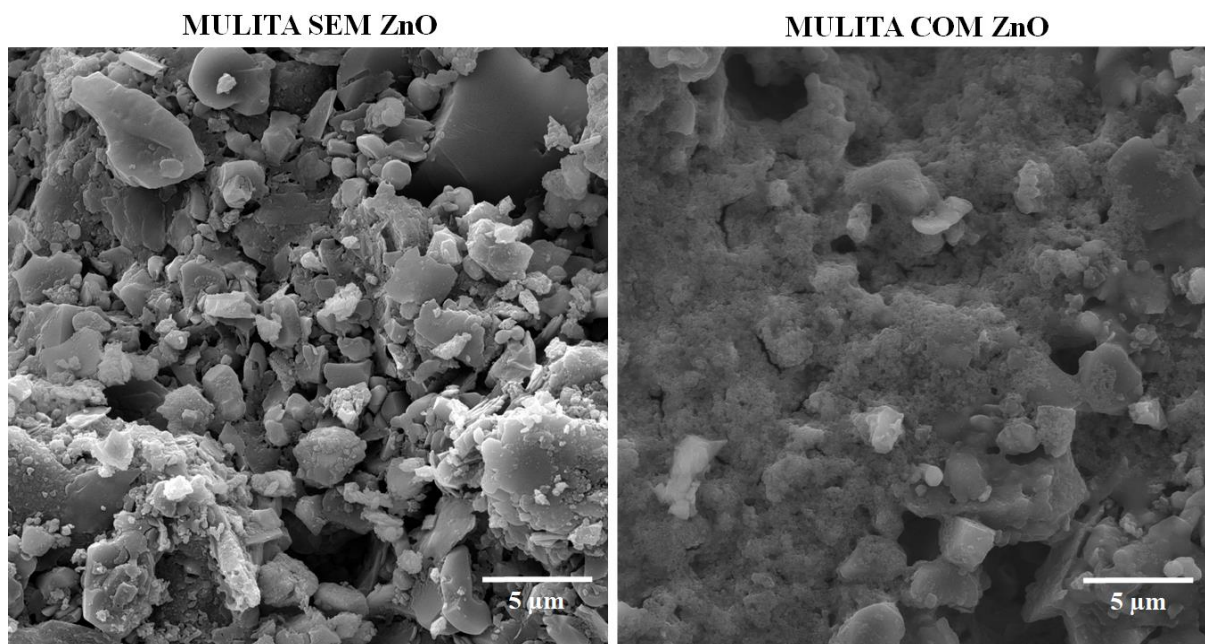


Figura 5.20. Imagens da superfície interna de uma amostra da membrana cerâmica de mulita sem e com revestimento de ZnO obtidas por microscopia eletrônica de varredura, magnificação de 10 kx. Óxido de zinco nanoestruturado oriundo da amostra NZ250/80.

A Figura 5.23 apresenta imagens por MEV da membrana de alumina sem e com ZnO. Como resultado, foi obtida uma camada densa sobre a superfície do suporte de alumina. Com a magnificação de 50 e 200 kx da Figura 5.24, foi possível verificar a presença das nanopartículas de óxido de zinco com a mesma morfologia constatada anteriormente, com tamanho similares. Em comparação com a membrana de mulita, devido a sua estrutura mais homogênea, a membrana de alumina apresentou uma camada mais uniforme de ZnO. As microfissuras que se formaram no filme de ZnO pode ser devido ao processo de secagem de acordo com a metodologia de revestimento aplicada. Além disso, tanto para a membrana de mulita quanto para a membrana de alumina, o processo de imobilização de ZnO não alterou a morfologia esférica das nanopartículas. Assim, pode-se dizer que as membranas obtidas neste

trabalho apresentam uma área específica relativamente alta para um contato direto com alvo-objeto.

Os resultados de espectroscopia de dispersão de energia para a membrana de alumina sem e com ZnO podem ser visualizados na Figura 5.25. O suporte comercial de alumina apresentou em sua composição elementar os elementos alumínio, oxigênio e carbono, oriundo do processo de pulverização catódica antes da análise de MEV. A presença de ZnO pode ser visualizada em toda amostra analisada, uma vez que o zinco elementar se encontra em toda a superfície da membrana. Além disso, pode ser visualizado o silício elementar que não se encontrava presente na membrana comercial e, isso se deve ao APTES adicionado no processo de obtenção da membrana compósita.

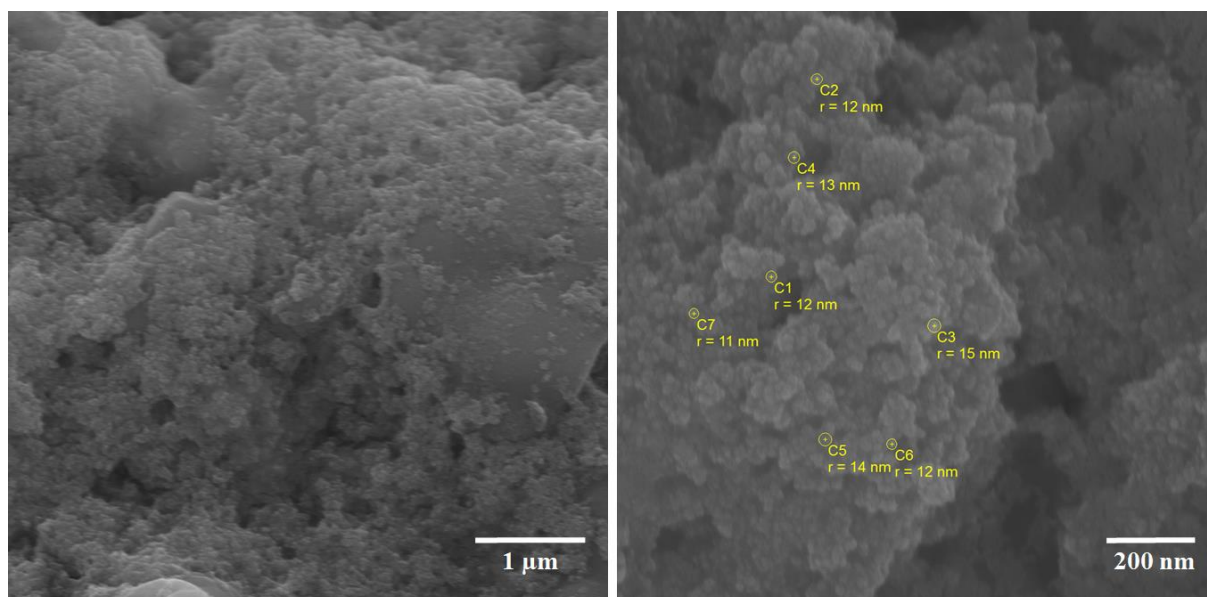
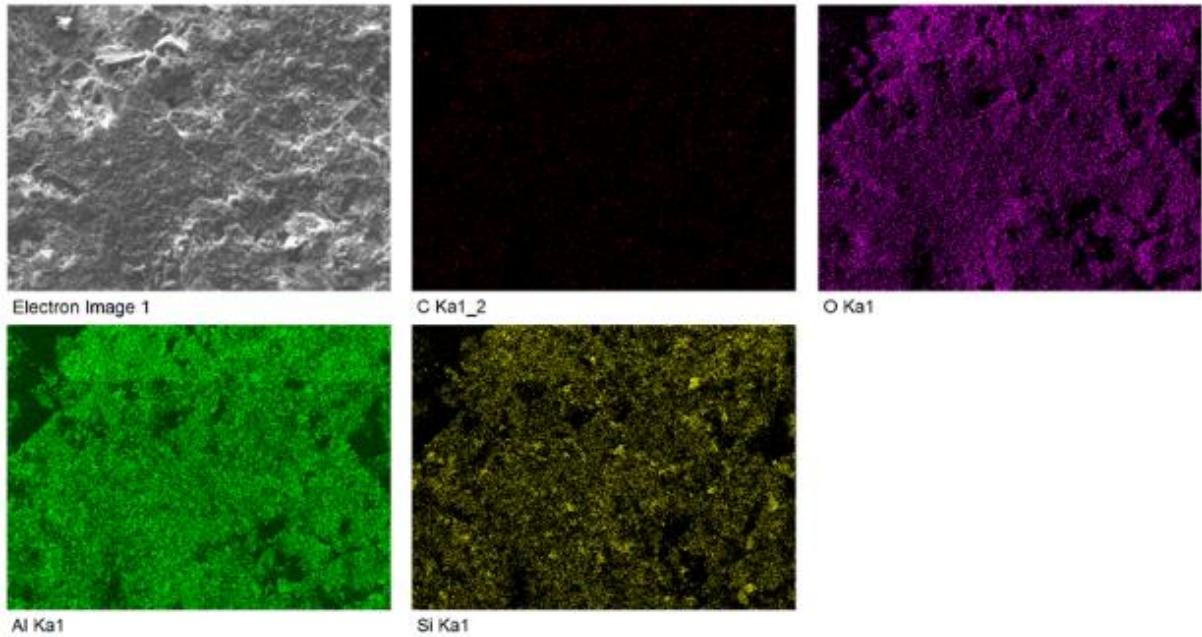


Figura 5.21. Imagens ampliadas da superfície interna de uma amostra da membrana cerâmica de mulita com revestimento de ZnO obtidas por microscopia eletrônica de varredura, magnificação de 50 e 200 kx, respectivamente. Óxido de zinco nanoestruturado oriundo da amostra NZ250/80.

Mulita



Mulita – NZ250/80

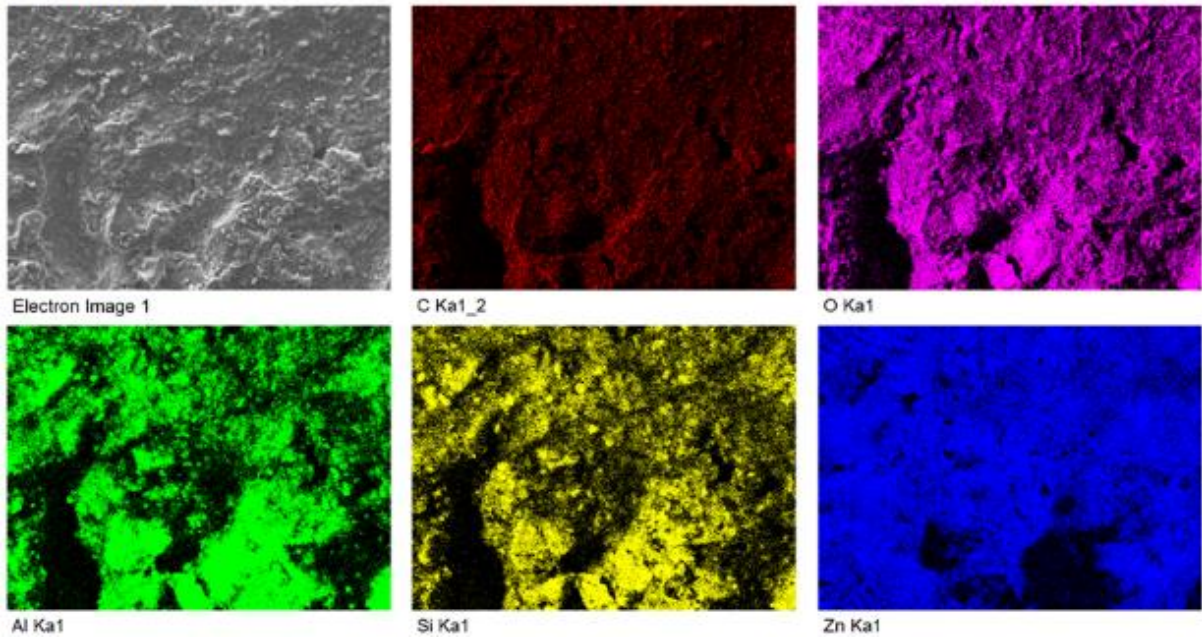


Figura 5.22. Imagens da superfície interna da composição mapeada de uma amostra da membrana cerâmica de mulita sem e com revestimento de ZnO, sendo o óxido de zinco nanoestruturado oriundo da amostra NZ250/80, obtidas pela espectroscopia de raios X por dispersão de energia.

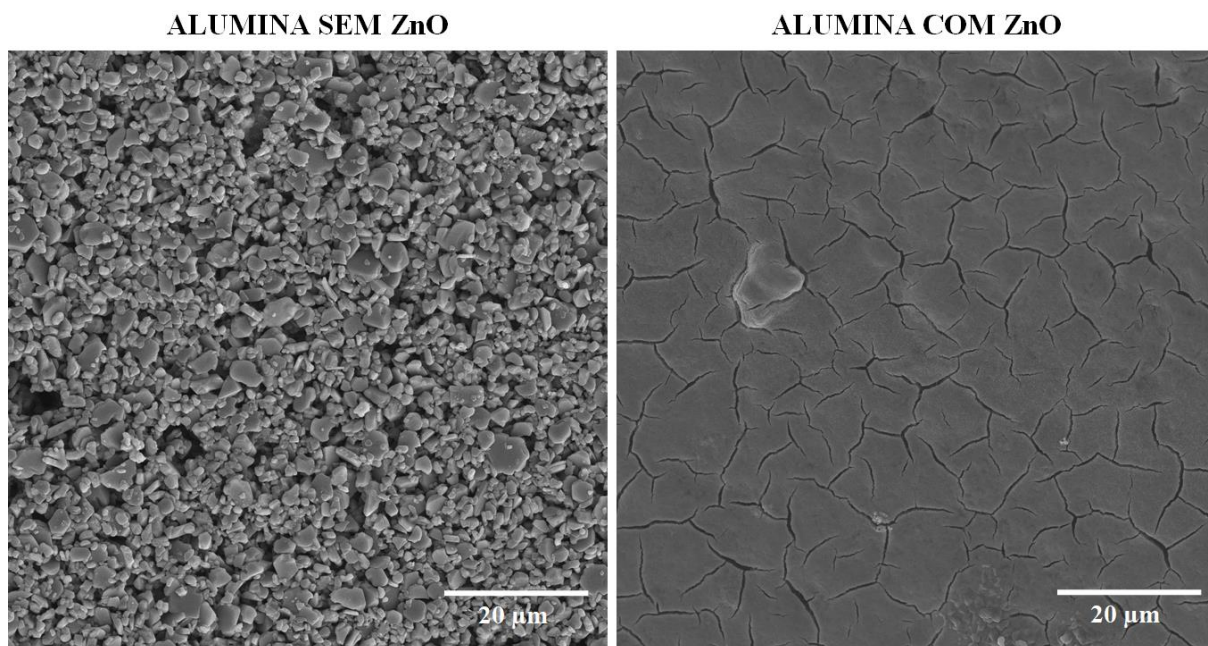


Figura 5.23. Imagens da superfície interna de uma amostra da membrana cerâmica de alumina sem e com revestimento de ZnO obtidas por microscopia eletrônica de varredura, magnificação de 3 kx, respectivamente. Óxido de zinco nanoestruturado oriundo da amostra NZ250/80.

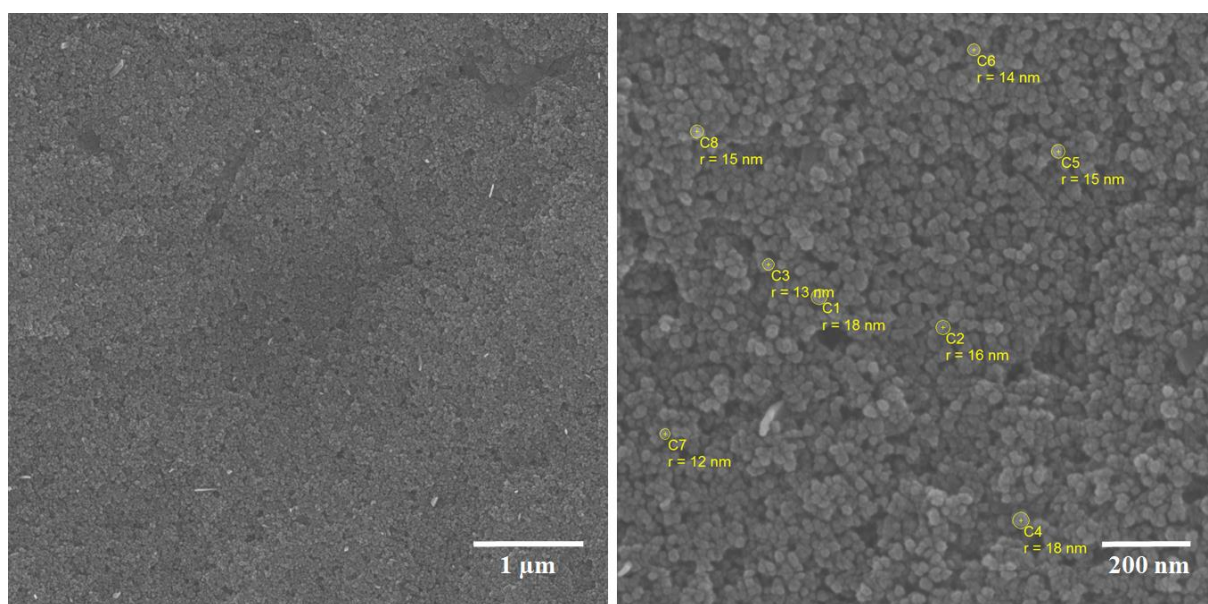
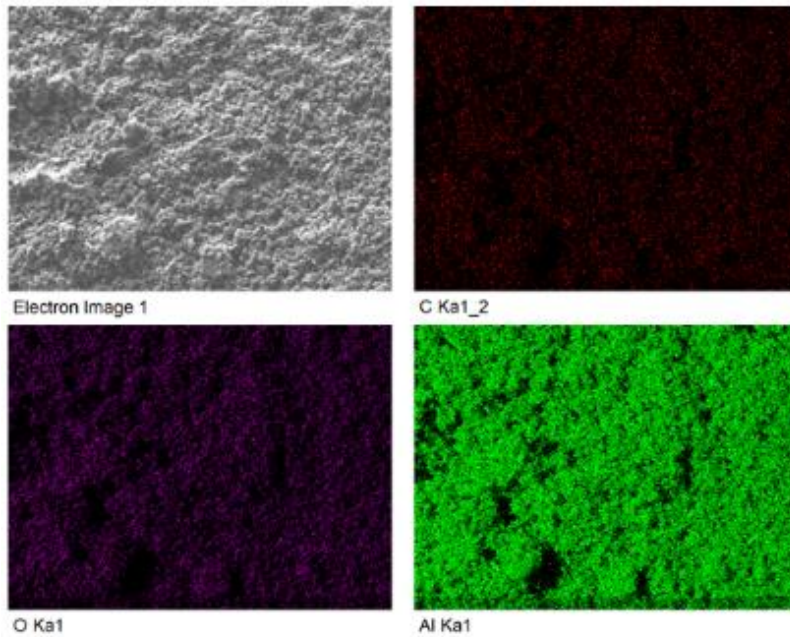


Figura 5.24. Imagens ampliadas da superfície interna de uma amostra da membrana cerâmica de alumina com revestimento de ZnO obtidas por microscopia eletrônica de varredura, magnificação de 50 e 200 kx, respectivamente. Óxido de zinco nanoestruturado oriundo da amostra NZ250/80.

Alumina



Alumina – NZ250/80

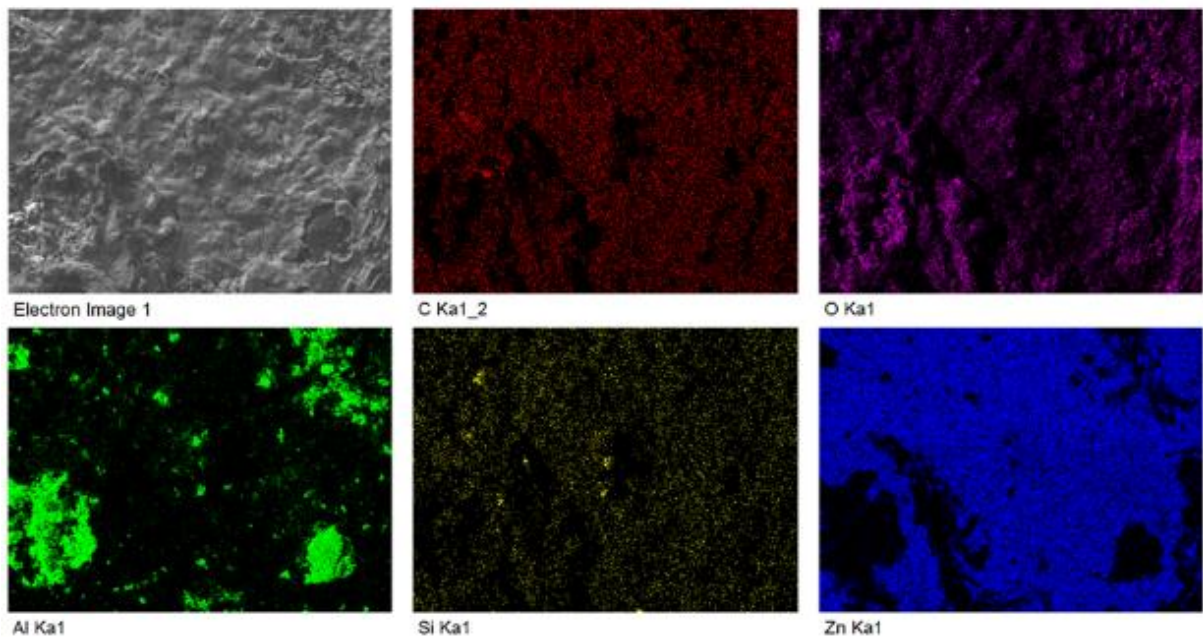


Figura 5.25. Imagens da superfície interna da composição mapeada de uma amostra da membrana cerâmica de alumina sem e com revestimento de ZnO, óxido de zinco nanoestruturado oriundo da amostra NZ250/80, obtidas pela espectroscopia de raios X por dispersão de energia.

Diversos estudos apresentam diferentes métodos de imobilização do ZnO em materiais cerâmicos para diferentes finalidades. Todavia, os estudos adicionam esse óxido metálico na composição do material e não como uma camada distinta. No trabalho apresentado por

Montoya-Quesada *et al.* (2020), por exemplo, os autores estudaram a influência do teor de ZnO nas propriedades de um sistema vitro-cerâmico CaO–SiO₂–Al₂O₃. Em geral, o ZnO melhorou a fluidez do vidro, reduziu a temperatura necessária para a cristalização e afetou positivamente as propriedades mecânicas finais da vitro-cerâmica (MONTROYA-QUESADA *et al.*, 2020).

Materiais cerâmicos compósitos de ZnO-Al₂O₃ de alta densidade também podem ser obtidos partindo de uma mistura de pós de ZnO e Al₂O₃ em um processo de *slip casting*, todavia, o material compósito pode não liberar íons de Zn⁺², quando aplicado em um processo de desinfecção, pois o ZnO pode permanecer aprisionado na estrutura do material (SUN; XIONG; LI, 2010). Assim, o contato direto do alvo com uma camada exposta de ZnO é mais viável quando se trata da descontaminação microbiológica da água.

No trabalho apresentado por Oh *et al.* (2018), os autores desenvolveram um método de imobilização de ZnO, com morfologias de nanobastões e nanofolhas, em suportes cerâmicos de cordierita-mulita multicanais. No processo de imobilização foi utilizado hexametileno tetramina (HMTA) para promover a precipitação direta de Zn²⁺ e assim formar ZnO nanoestruturado diretamente no suporte cerâmico. Este processo tem por desvantagem uma baixa formação de ZnO para uma concentração menor que 0,01 mol L⁻¹ de HMTA, uma vez que a formação de ZnO depende da disponibilidade de grupos OH⁻. Ainda, o método proposto permite a obtenção de nanoestruturas maiores, de até 500 nm de tamanho, o que pode afetar o desempenho do material em diversas aplicações (OH *et al.*, 2018). Nesse contexto, o presente estudo propõe um método de imobilização que garante uma camada de ZnO nanoestruturado com alto grau de pureza, diferentes morfologias e tamanhos, em qualquer material cerâmico que contenha sítios de ligação oxigênio e silício para receber o APTES, tornando a aplicação desse compósito mais promissora em processos de microfiltração, como por exemplo, a desinfecção de água.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS REVESTIDAS COM ZnO

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos dos testes de zona de inibição e concentração mínima inibitória para as diferentes amostras em pó do ZnO sintetizadas neste estudo. Ainda, são apresentados os resultados dos ensaios de microfiltração das membranas comerciais com e sem o revestimento de ZnO.

5.3.1 Testes de zona inibição para as amostras ZnO

A Figura 5.26 apresenta os resultados dos halos de inibição para as diferentes amostras de óxido de zinco em pó. Como pode ser visto, nem todas as amostras apresentaram efeito antimicrobiano contra a *S. aureus*. As amostras com tratamento térmico a 600 °C apresentaram menores zonas de inibição em comparação com as amostras secas a 80 °C chegando até a inibição nula. Essa ineficácia apresentada pode ser atribuída à baixa área superficial específica dessas partículas, bem como de seu elevado tamanho de partícula. As amostras AZ250/600 e NZ250/600, embora com menor área superficial entre as demais amostras, apresentaram uma pequena zona de inibição com elevado desvio padrão porque dos três testes realizados, um apresentou inibição nula.

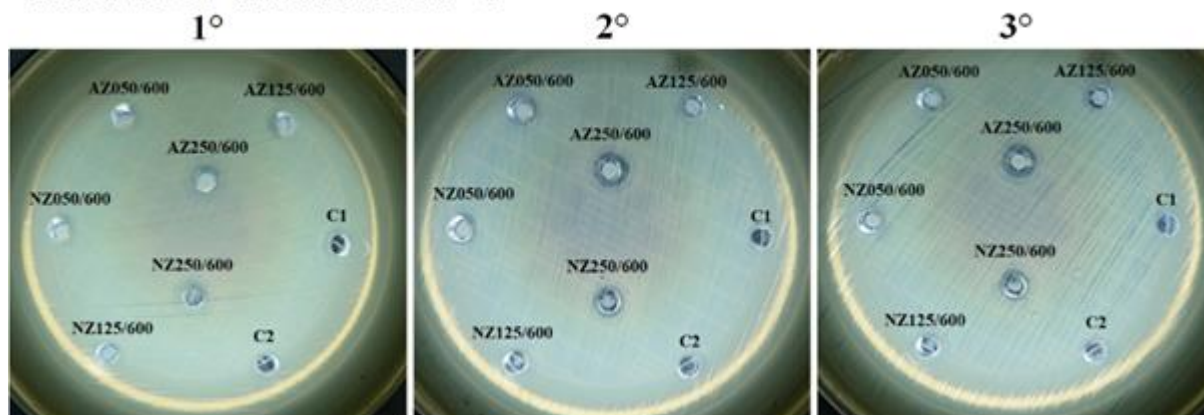
A partir dos resultados obtidos, foi montada a Tabela 5.3, a qual mostra o diâmetro de zona de inibição apresentada por cada amostra em estudo. A zona de inibição média apresentou a tendência de aumentar com a diminuição do tamanho de partículas, como por exemplo, para a amostra NZ050/80 (33 nm) foi de 8,67 mm enquanto que a amostra NZ250/80 (20 nm) foi de 9,08 mm.

Em todas as amostras, os controles C1 e C2 não apresentaram zona de inibição o que indica que não correu interferência no substrato ou da água destilada na inibição do microrganismo. Logo, os resultados indicam que houve difusão das nanoestruturas de ZnO no meio sólido de ágar e que as nanopartículas entraram em contato com o microrganismo.

No estudo apresentado por Rad, Sani e Mohseni (2019), os autores obtiveram uma zona de inibição contra *S. aureus* de 14,5 mm para uma concentração de ZnO de 200 µg mL⁻¹. Esse valor é maior em relação aos apresentados neste estudo, o que pode ser explicado pela maior concentração utilizada de ZnO (2000 µg mL⁻¹), pois de acordo com os autores, uma concentração elevada de óxido de zinco pode levar a uma maior aglomeração, bem como

precipitação das partículas, diminuindo o contato das mesmas com o alvo e consequentemente, diminuindo a zona inibida do microrganismo. Corroborando com isso, os autores testaram concentrações de 100 e 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e alcançaram maiores zonas de inibição, de 19,4 e 22,7 mm, respectivamente (RAD; SANI; MOHSENI, 2019).

Tratamento térmico a 600 °C



Secagem a 80 °C

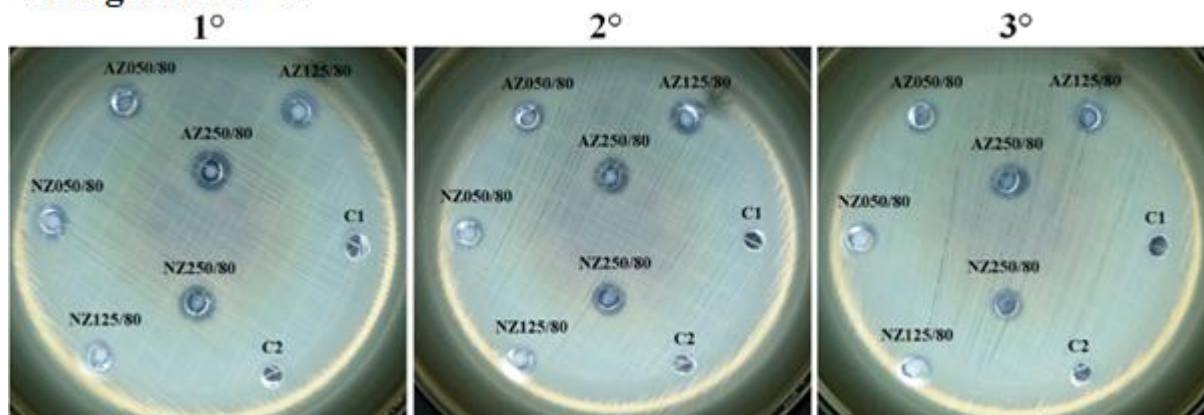


Figura 5.26. Zona de inibição causada pelas amostras de óxido de zinco nanoestruturado com temperatura de secagem a 80 °C e tratamento térmico a 600 °C. Os ensaios foram realizados em triplicatas e para o microrganismo *Staphylococcus aureus*.

Beyene e Ghosh (2019) também estudaram o efeito do ZnO contra *S. aureus*. Eles produziram diferentes nanocompósitos do óxido metálico com hidroxiapatita e verificaram que o aumento da proporção de ZnO em relação à hidroxiapatita acarretou em um aumento da zona de inibição, que atingiu até 16 mm. Assim, os valores apresentados neste trabalho, mostram-se competitivos diante a aplicação proposta, visto que é um material que já provou sua eficiência bactericida contra diversos outros microrganismos patogênicos, como *Staphylococcus aureus*,

Bacillus subtilis, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans* e *Aspergillus niger* (VIJAYAKUMAR *et al.*, 2019).

Tabela 5.3. Atividade antimicrobiana do óxido de zinco nanoestruturado para as diferentes amostras sintetizadas contra o microrganismo *Staphylococcus aureus*. Teste de zona de inibição realizado pelo método de difusão em meio sólido a partir de orifícios. Sendo os brancos: C1 – somente água destilada e C2 – sem conteúdo*.

Amostra de ZnO	Halo de inibição (mm)	Desvio padrão (mm)	Área superficial específica (mm)
AZ050/80	9,30	0,41	19,2
AZ125/80	9,83	0,65	29,3
AZ250/80	10,57	0,62	34,2
NZ050/80	8,67	0,41	27,2
NZ125/80	8,75	0,48	36,9
NZ250/80	9,08	1,23	54,2
AZ050/600	0	0	11,4
AZ125/600	0	0	16,6
AZ250/600	6,16	5,34	4,7
NZ050/600	0	0	6,5
NZ125/600	0	0	10,7
NZ250/600	5,32	4,61	4,4

* Em todas as análises, os controles C1 e C2 não apresentaram zonas de inibição.

5.3.2 Testes de concentração mínima inibitória (CMI)

Os testes de concentração mínima inibitória podem ser visualizados na Figura 5.27 e Figura 5.28. Com base nos resultados de zona inibição, os ensaios de CMI foram realizados apenas para as amostras com temperatura de secagem a 80 °C, pois essas foram mais eficazes para dar continuação ao estudo.

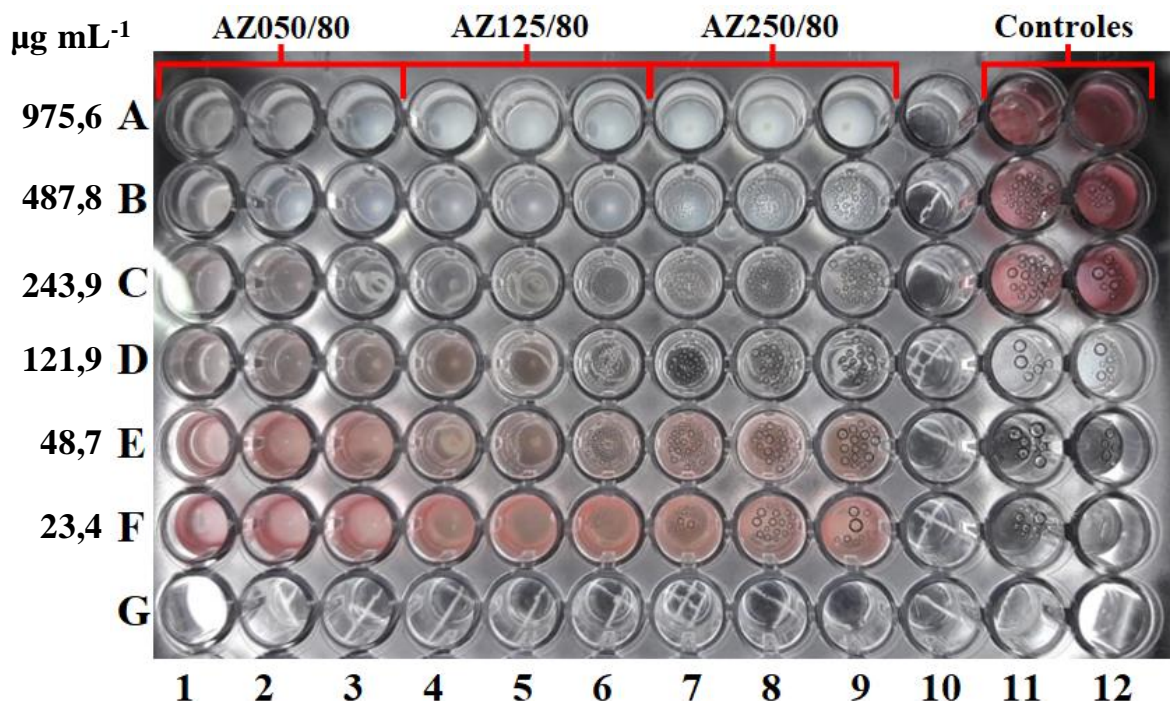


Figura 5.27. Resultado do teste de concentração mínima inibitória, para as amostras sintetizadas pelo método I, contra a *Staphylococcus aureus*. As amostras com temperatura de secagem a 80 °C foram utilizadas neste teste. A11 - 100 µL de caldo e 5 µL da suspensão bacteriana e A12-100 µL de caldo, 100 µL água destilada e 5 µL de suspensão bacteriana.

Os testes de difusão em ágar foram realizados como um teste qualitativo para observar e prever o comportamento antibacteriano do ZnO. O método de difusão tem muitas vantagens sobre outros métodos, como simplicidade, baixo custo, capacidade de testar um alto número de microrganismos e agentes antimicrobianos (DE SOUZA *et al.*, 2019). Todavia, não é capaz de determinar o CMI, pois é difícil de prever como será a difusão do agente antimicrobiano no ágar (BALOUIRI; SADIKI; IBNSOUDA, 2016). Por outro lado, o teste em solução de caldo pode ser considerado uma forma de confirmar e mais preciso que o teste de difusão em Agar, pois as chances de interações entre nanopartículas e bactérias são maiores na fase líquida. É essencial que as partículas de ZnO entrem em contato ou penetrem nas células microbianas para expressar a atividade antibacteriana. Desta forma, os valores de CMI foram estimados com maior precisão pelo método de diluição em caldo.

As amostras AZ125/80 e NZ050/80 apresentaram os menores valores de CMI entre 49 e 122 µg mL⁻¹, respectivamente. Contudo, o restante das amostras apresentou valores maiores, entre 122 e 244 µg mL⁻¹. No trabalho de Da Silva *et al.* (2019), os autores estudaram o efeito antimicrobiano de amostras de ZnO obtidas pelo método sol-gel. Nesse estudo, os valores da

CMI permaneceram entre 45,6 e 416,7 $\mu\text{g mL}^{-1}$, logo, a amostra AZ125/80 da presente tese mostra-se compatível e promissora, visto que a partícula deles foi sintetizada pelo método sol-gel em um processo de duração de 24 h. Este valor é ainda mais satisfatório quando comparado aos resultados de Mohr *et al.* (2017) que determinaram a CMI de nanopartículas de ZnO frente ao microrganismo *S. aureus* e verificaram que o valor se encontrava entre 391,7 e 783,3 $\mu\text{g mL}^{-1}$ utilizando nanoestruturas de ZnO comerciais com área superficial de 85 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Em outro estudo, nanopartículas de ZnO com tamanho de cristalito de 10,7 nm foram testadas como agente antimicrobiano e apresentaram como resultado uma CMI de 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ contra a *S. aureus*. Pode se dizer que este valor é qualitativamente inferior aos resultados apresentados no presente estudo. Todavia, para alcançar um valor de CMI de 7,81 $\mu\text{g mL}^{-1}$, os autores fizeram uso do antibiótico ampicilina combinado com o ZnO otimizando a propriedade antimicrobiana do material (REYES-TORRES *et al.*, 2019).

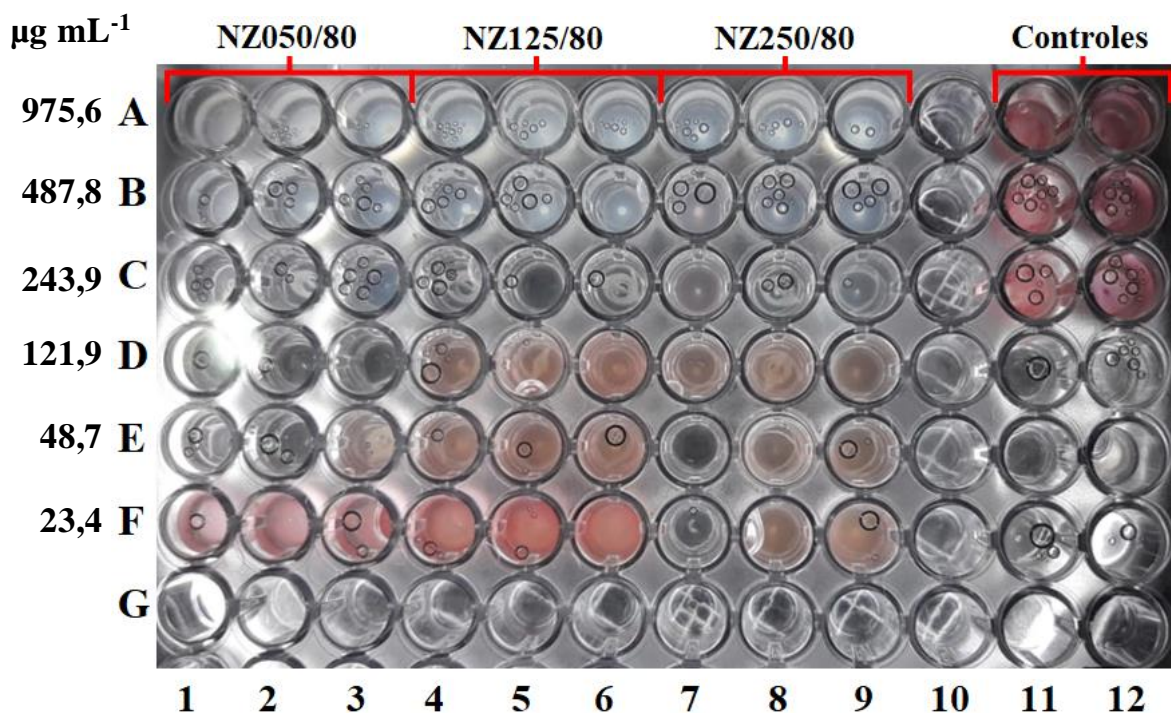


Figura 5.28. Resultado do teste de concentração mínima inibitória, para as amostras sintetizadas pelo método II, contra a *Staphylococcus aureus*. As amostras com temperatura de secagem a 80 °C foram utilizadas neste teste. A11 - 100 μL de caldo e 5 μL da suspensão bacteriana e A12-100 μL de caldo, 100 μL água destilada e 5 μL de suspensão bacteriana.

Como foi verificado, as amostras de ZnO obtidas neste trabalho apresentaram resultados de CMI compatíveis com a literatura. Desta forma, com base nos resultados de zona de inibição, CMI e nas características microestruturas do ZnO reforçou-se o fato do uso da amostra NZ250/80 para proceder com aplicação como revestimento nas membranas comerciais e, aplicá-las nos processos de microfiltração, próximo objetivo deste estudo.

5.3.3 Testes de microfiltração com o microrganismo *Staphylococcus aureus*

A Figura 5.29 mostra o resultado do estudo preliminar de plaqueamento, em triplicata, para o microrganismo *S. aureus* contido na água destilada. Como mencionado, esse estudo teve por objetivo a padronização da concentração do microrganismo presente na água. A concentração média foi de $2,8 \times 10^5$ UFC mL⁻¹.

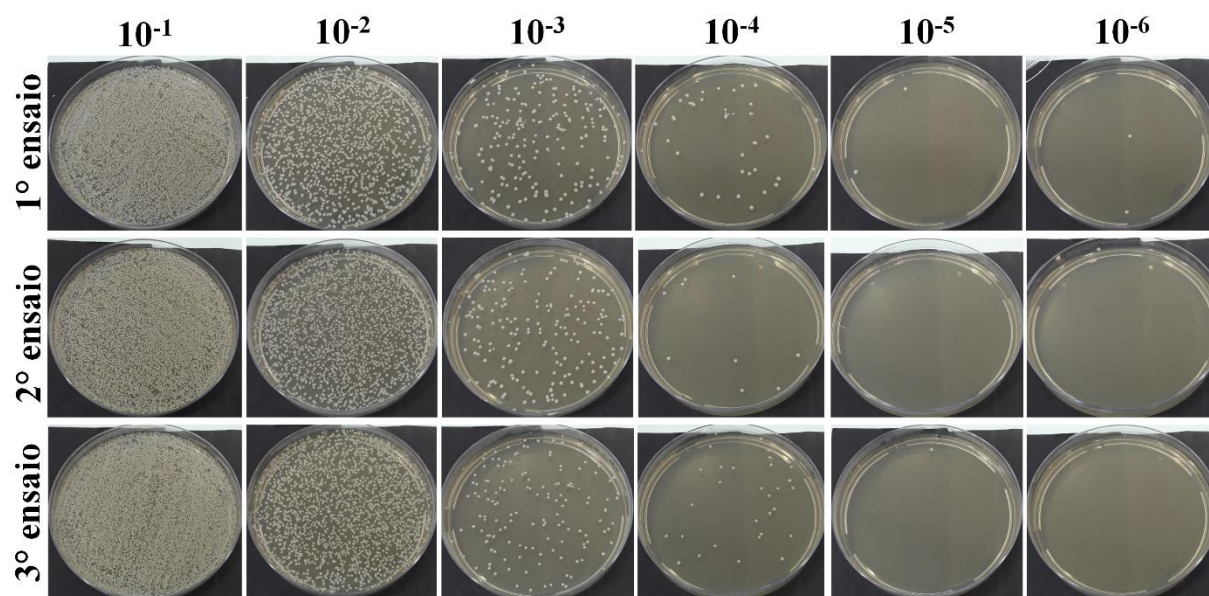


Figura 5.29. Resultado do teste de plaqueamento microbiológico preliminar realizado com a água destilada contaminada com *Staphylococcus aureus*. O ensaio foi realizado em triplicata, antes dos ensaios, para a verificação e validação do método proposto.

A Figura 5.30 mostra o resultado, em escala logarítmica, da contagem de unidades formadoras de colônias da bactéria *S. aureus*, para as membranas sem e com revestimento de ZnO, bem como para o ensaio preliminar de padronização.

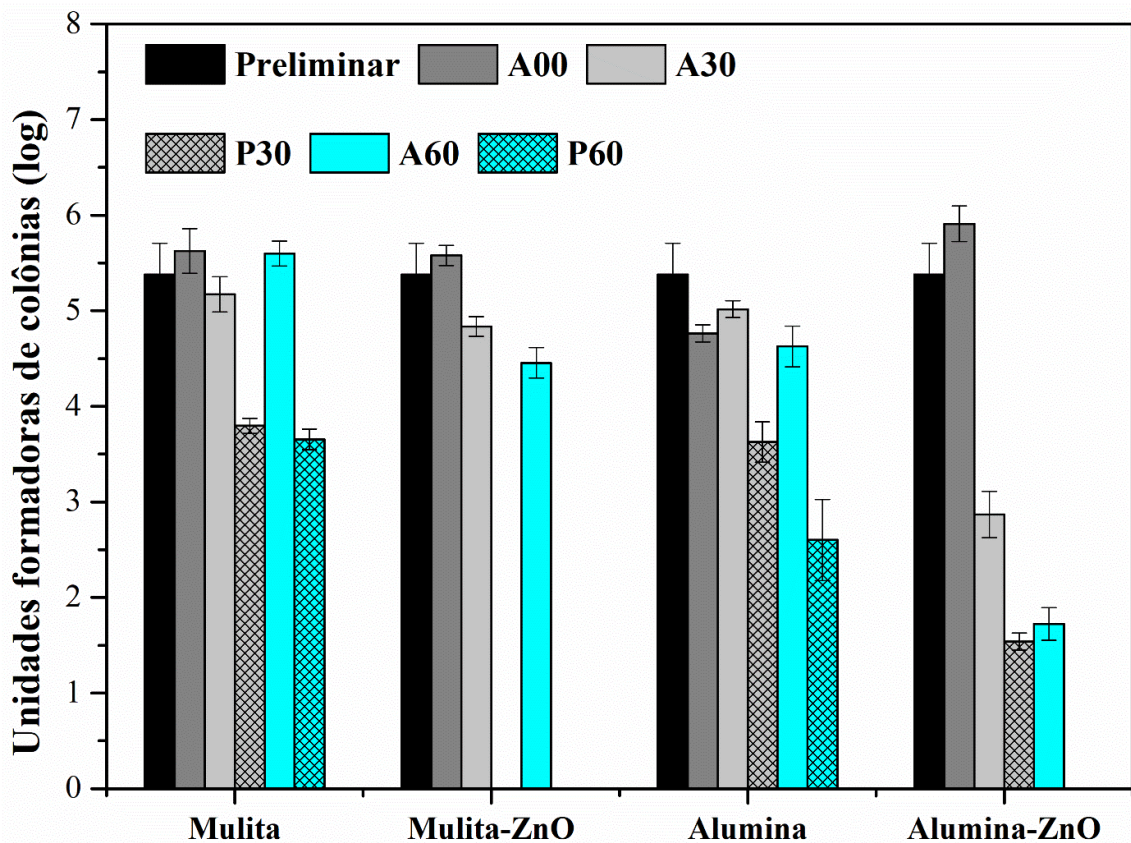


Figura 5.30. Resultado da contagem de unidades formadoras de colônias da bactéria *Staphylococcus aureus*, para as membranas sem e com revestimento de ZnO bem como para o ensaio preliminar de padronização. A00 – amostra da alimentação no início do processo, A30 – amostra da alimentação após 30 min, A60 – amostra da alimentação após 60 min, P30 – amostra do permeado após 30 min, P60 – amostra do permeado após 60 min.

Das Figura 5.31 a Figura 5.34, são apresentados os resultados do efeito antimicrobiano para as membranas cerâmicas comerciais de mulita e alumina, com e sem a presença do ZnO nanoestruturado. Como pode ser visto, diante da presença da *S. aureus* no permeado, não ocorreu a eliminação do microrganismo pelas membranas não revestidas com ZnO, ou seja, as membranas cerâmicas comerciais cruas não apresentam influência bactericida ou de inibição. Nessas membranas, ocorreu o simples mecanismo de filtração realizado por exclusão física de soluto, devido ao maior tamanho apresentado pelas bactérias em relação aos poros do material, justificando o fato de ter ocorrido a retenção de uma fração das bactérias por essas.

Quando adicionado o ZnO, foi evidenciada a redução e a eliminação da *S. aureus* ao longo do processo de microfiltração, tanto para a membrana de mulita (MM-ZnO) quanto para a membrana de alumina (MA-ZnO). Ainda, a redução do microrganismo não só ocorreu no

permeado como também na alimentação, o que pode indicar a liberação de ZnO pelo contato das paredes das membranas com o meio líquido, consequência da ocorrência constante da vazão de água através da superfície da membrana e dos microporos.

A membrana MM-ZnO apresentou a isenção de bactérias no permeado nos tempos de coleta de 30 e 60 min, conforme Figura 5.32, o que significa uma redução maior que 99% da presença do microrganismo testado. Esse resultado é satisfatório quando comparado aos resultados apresentados pela membrana sem ZnO da Figura 5.31, que foram de $6,3 \times 10^3$ e $4,6 \times 10^3$ UFC mL⁻¹, para o permeado no tempo de 30 e 60 min, respectivamente. Ainda, ao analisar o resultado do conteúdo da alimentação no tempo de 60 min da membrana de mulita sem e com ZnO, é possível notar uma queda favorável na quantidade do microrganismo, de 4×10^5 para 3×10^3 UFC mL⁻¹, respectivamente. Pode-se dizer, que este valor corresponde à eliminação de aproximadamente 38% do número de bactérias presentes na alimentação devido à presença do agente antimicrobiano. Isso pode ser consequência da recirculação da água contendo ZnO e/ou íons de Zn⁺² de volta à alimentação, o que ocasionaria a mortandade de uma fração de bactérias presentes no tanque que alimenta o sistema de microfiltração.

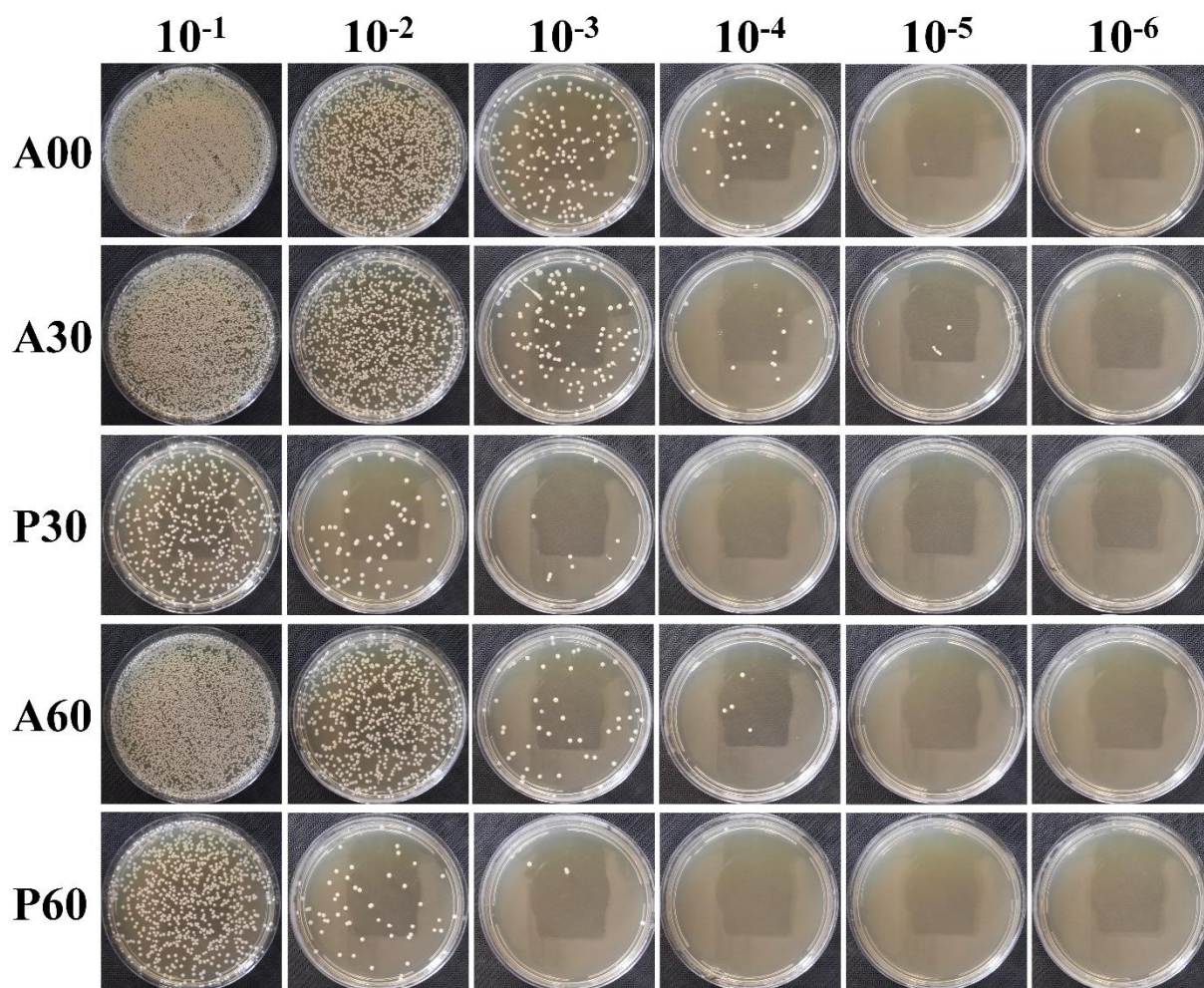


Figura 5.31. Resultado do teste de plaqueamento microbiológico realizado com a água destilada contaminada com *Staphylococcus aureus*, para a membrana de mulita sem a presença de ZnO. A00 – amostra da alimentação no início do processo, A30 – amostra da alimentação após 30 min, A60 – amostra da alimentação após 60 min, P30 – amostra do permeado após 30 min, P60 – amostra do permeado após 60 min.

A Figura 5.33 apresenta o resultado do teste de plaqueamento microbiológico realizado com a água destilada contaminada com *Staphylococcus aureus*, para a membrana de alumina sem a presença de ZnO. A membrana de alumina apresentou contaminação pela *S. aureus* no permeado nos dois tempos de análise, em 30 e 60 min, valores de $4,5 \times 10^3$ e 5×10^2 , respectivamente. Por outro lado, a membrana quando foi revestida com ZnO nanoestruturado, conforme Figura 5.34, resultou em uma diminuição considerável, chegando a um valor de zero UFC mL⁻¹ da amostra do permeado coletada em 60 min do processo de microfiltração. Ainda para a membrana MA-ZnO, a diminuição da presença do microrganismo na alimentação foi mais expressiva comparada com a membrana MM-ZnO. Esse comportamento pode estar

relacionado ao menor tamanho de poros da membrana de alumina (0,4 μm) em comparação a membrana de mulita (0,6 μm), o que favoreceu maior retenção da *S. aureus*, mesmo sem a presença de ZnO.

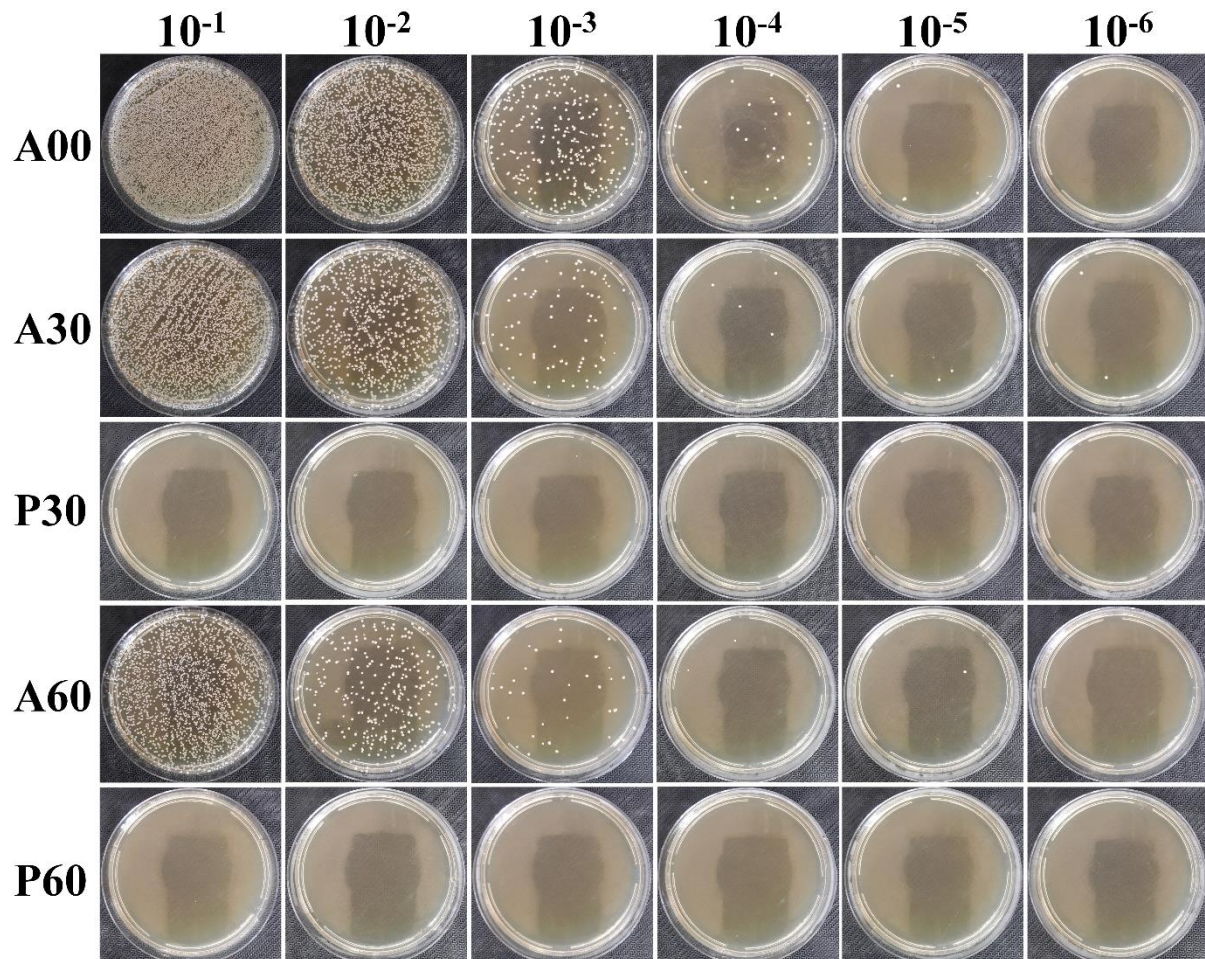


Figura 5.32. Resultado do teste de plaqueamento microbiológico realizado com a água destilada contaminada com *Staphylococcus aureus*, para a membrana de mulita com a presença de ZnO. A00 – amostra da alimentação no início do processo, A30 – amostra da alimentação após 30 min, A60 – amostra da alimentação após 60 min, P30 – amostra do permeado após 30 min, P60 – amostra do permeado após 60 min.

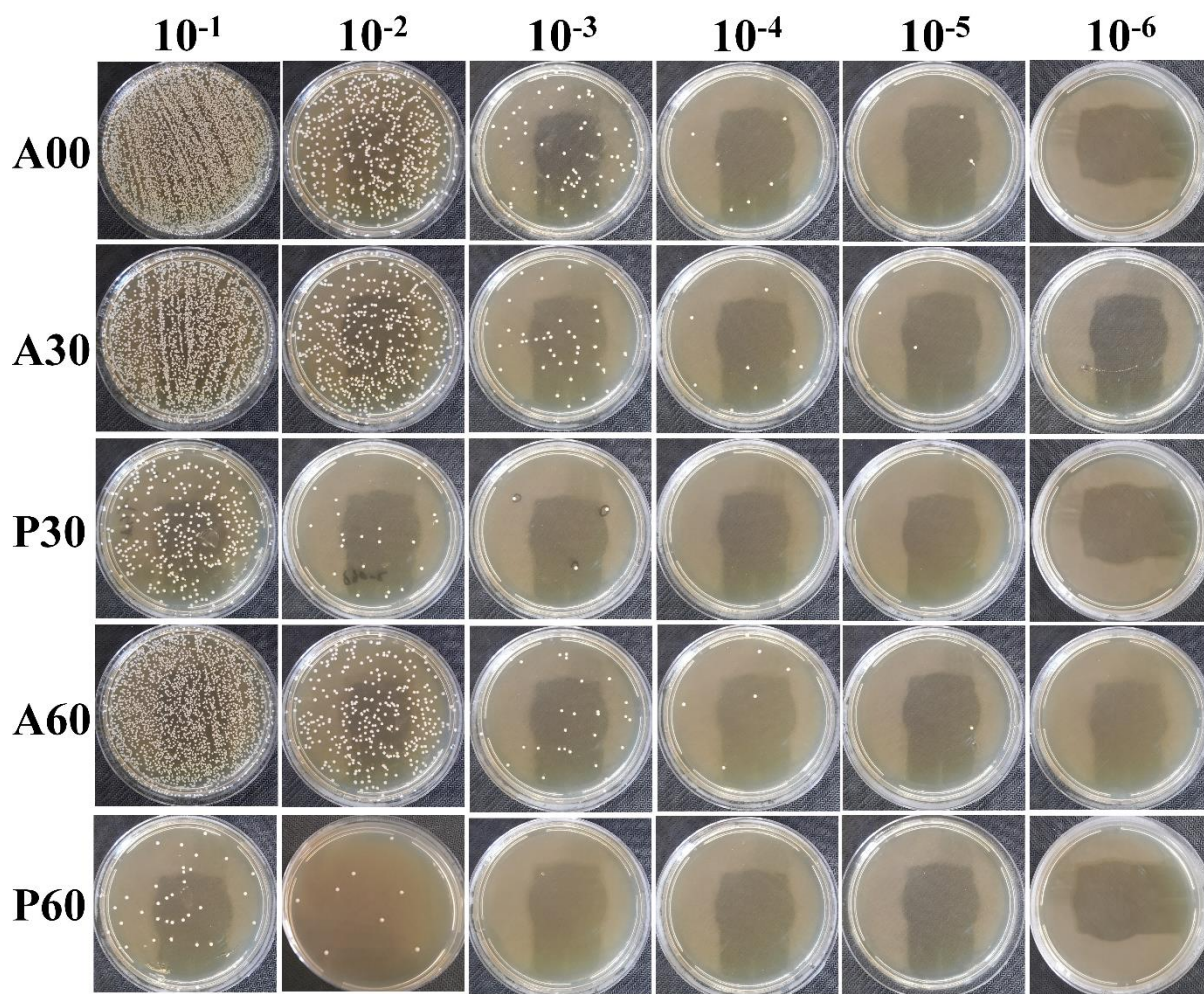


Figura 5.33. Resultado do teste de plaqueamento microbiológico realizado com a água destilada contaminada com *Staphylococcus aureus*, para a membrana de alumina sem a presença de ZnO. A00 – amostra da alimentação no início do processo, A30 – amostra da alimentação após 30 min, A60 – amostra da alimentação após 60 min, P30 – amostra do permeado após 30 min, P60 – amostra do permeado após 60 min.

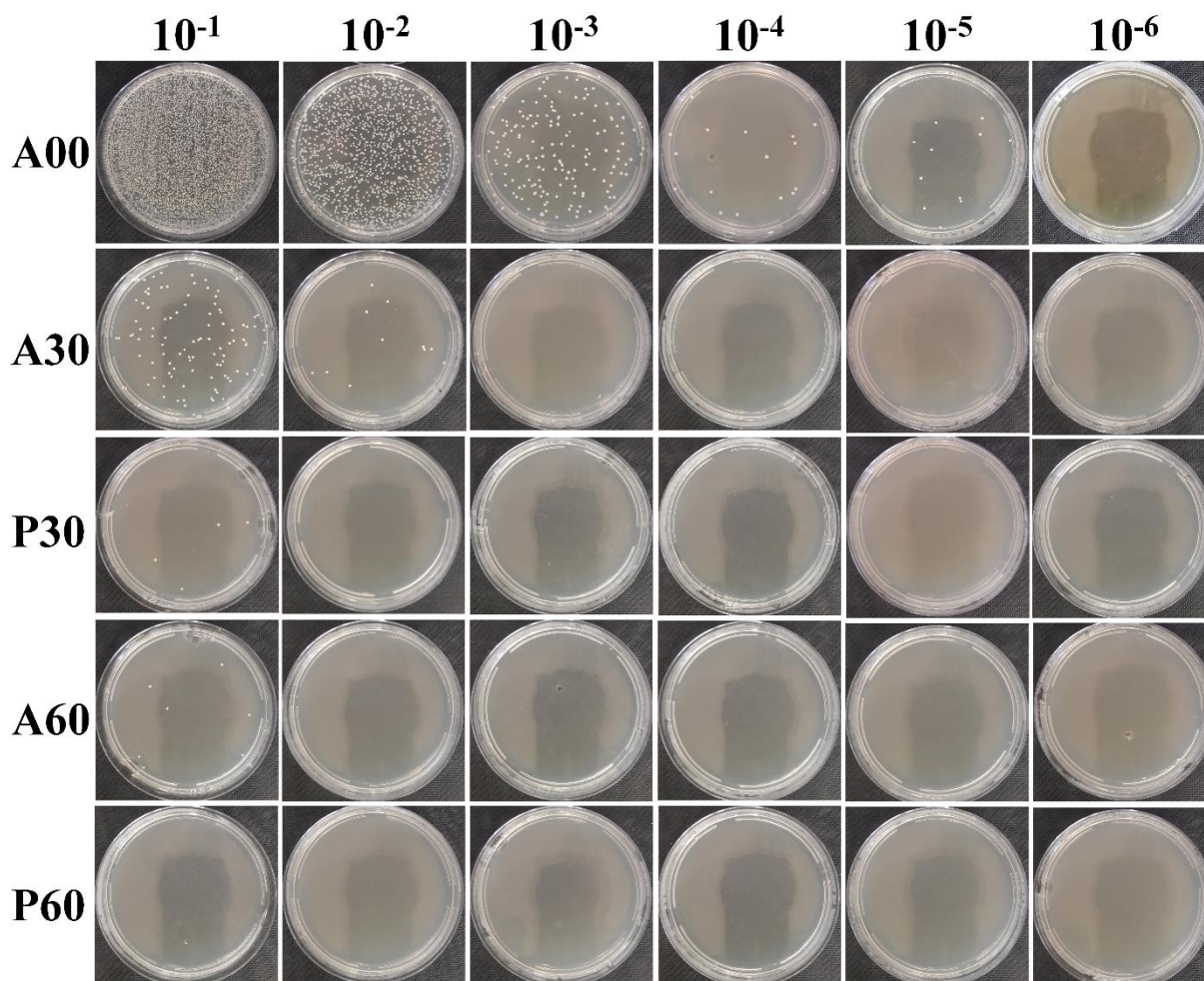


Figura 5.34. Resultado do teste de plaqueamento microbiológico realizado com a água destilada contaminada com *Staphylococcus aureus*, para a membrana de alumina com a presença de ZnO. A00 – amostra da alimentação no início do processo, A30 – amostra da alimentação após 30 min, A60 – amostra da alimentação após 60 min, P30 – amostra do permeado após 30 min, P60 – amostra do permeado após 60 min.

O comportamento do fluxo de permeado foi avaliado ao longo do processo de microfiltração para as membranas sem e com ZnO, conforme a Figura 5.35. Como pode ser verificado, para as condições impostas neste estudo, o fluxo foi praticamente constante, com pequenas variações durante o tempo de análise. Ao adicionar a camada de ZnO, pode-se ver uma queda no volume de permeado coletado, que foi de 54 e 36% para as membranas MM-ZnO e MA-ZnO, respectivamente. Este comportamento já era esperado uma vez que uma camada de ZnO foi depositada sobre a superfície do material cerâmico. Esse resultado também é um indicativo que ocorreu a deposição das nanoestruturas sobre o suporte. A maior

diminuição do fluxo de permeado para a membrana de mulita contendo ZnO pode estar atrelada a maior quantidade de ZnO em sua microestrutura, como pode ser visto na Tabela 5.5.

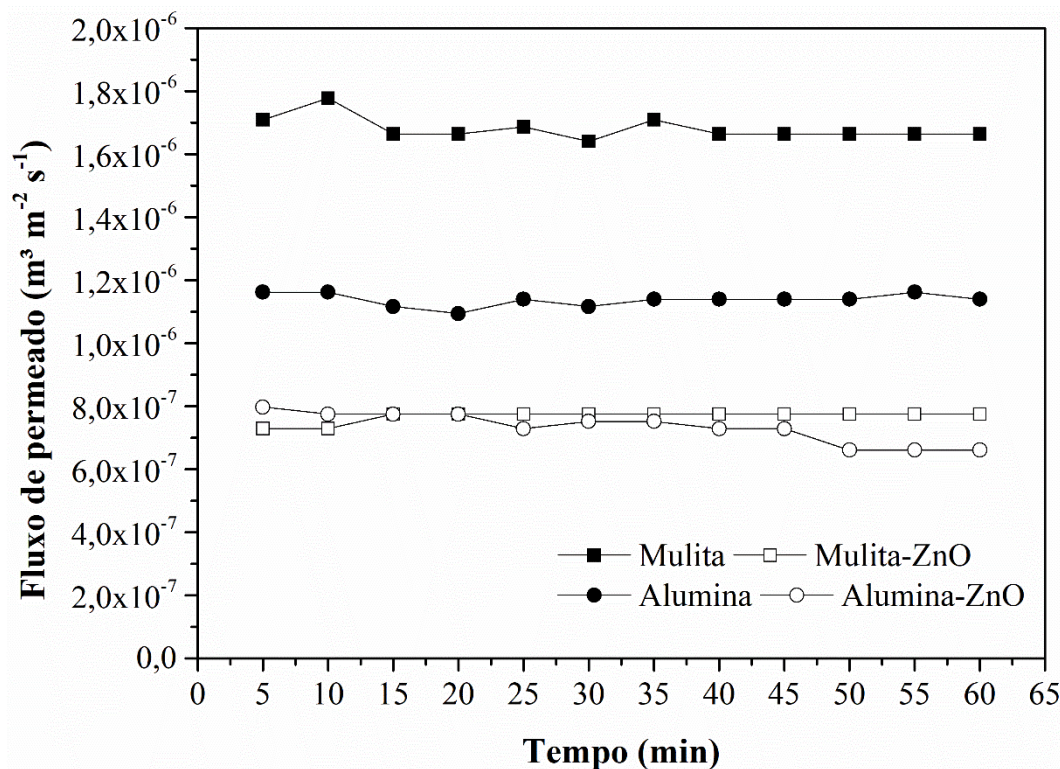


Figura 5.35. Comportamento do fluxo de permeado em relação ao tempo do processo de microfiltração. Testes realizados com água destilada contaminada com *Staphylococcus aureus*, com pressão transmembrana aplicada de 100 kPa.

A Tabela 5.4 mostra o resultado da eficiência global de desinfecção de água apresentada pelas membranas cerâmicas sem e com ZnO. Esse dado foi calculado para a alimentação e para o permeado no tempo de 60 min. Como pode ser visto, as membranas sem óxido de zinco não apresentaram eficiência na eliminação do patógeno, ficando abaixo de 50%. Todavia, ao adicionar o agente bactericida foi verificada uma melhora no combate ao microrganismo, com valores superiores à 99% de eficiência. Como comparativo, Oyanedel-Craver e Smith relataram mais que 97,8% de remoção de *E. coli* quando utilizado filtros cerâmicos revestidos com prata coloidal (OYANEDEL-CRAVER; SMITH, 2008). Ainda, Kallman e outros estudaram o desempenho de filtros cerâmicos impregnados com nanopartículas de prata e encontraram uma eficiência média de remoção de *E. coli* de 92% (KALLMAN; OYANEDEL-CRAVER; SMITH, 2011). Filtros de papel impregnados com nanopartículas de cobre também foram

utilizados na descontaminação microbiológica de água, alcançando valores de até 98% de desinfecção da *E. coli* (DANKOVICH; SMITH, 2014).

Os resultados neste estudo podem ser considerados próximos ao valor encontrado nos compostos para este fim, como por exemplo o cloro e seus derivados. Os principais compostos derivados do cloro são o hipoclorito de sódio (NaOCl) e o dióxido de cloro (ClO₂). Todavia, o tempo de exposição para o ZnO foi maior, sendo que desinfetantes à base de cloro no mercado apresentam eficácia em um curto período de tempo, porém são considerados agressivos ao ser humano e a muitos equipamentos (DI BERNARDO; PAZ, 2009b; METCALF & EDDY, 2013). Ainda, embora a utilização do cloro e seus subprodutos como agente de desinfecção no tratamento de água para abastecimento e de efluentes tenha sido de grande relevância do ponto de vista da saúde pública, o seu uso contínuo traz várias complicações, como por exemplo a formação de odores e produtos carcinogênicos devido à reação do cloro com constituintes orgânicos (METCALF & EDDY, 2013).

Tabela 5.4. Resultados de eficiência antimicrobiana contra *Staphylococcus aureus*, para cada membrana, sem e com ZnO em sua microestrutura. Para o cálculo foi considerado o valor inicial na alimentação e o valor final do permeado.

Membrana	Eficiência global (%)
MM	35
MA	45
MM-ZnO	> 99
MA-ZnO	> 99

5.3.4 Quantidade de ZnO presente nas membranas cerâmicas e sua liberação em meio aquoso

A quantidade de óxido de zinco foi avaliada com intuito de verificar a integridade da membrana compósita. A escolha de um ambiente mais agressivo (ultrassom) teve por propósito subjugar a remoção de ZnO. Os relatórios das análises podem ser visualizados no APÊNDICE C – RESULTADOS DAS ANÁLISE DE ICP. A Tabela 5.5 apresenta a quantidade de Zn²⁺ perdido após processo de ultrassonificação. Para a membrana de alumina, foi determinada uma quantidade de 2,46 g de Zn²⁺ por kg de material cerâmico e perda após o processo de ultrassom de 0,65 g, o que corresponde a 26%. Por outro lado, a membrana de mulita apresentou uma

quantidade de 2,66 g de Zn²⁺ por kg de amostra cerâmica e perda de 1,05 g durante 15 min de ultrassom, correspondente a 40% do total.

Tabela 5.5. Quantidade de ZnO presente nas membranas cerâmicas e, no meio aquoso após a ultrassonificação.

Amostra	Conteúdo de Zn²⁺ na amostra (g/kg)	*Perda de massa da amostra (g/kg)	Perda de Zn²⁺ após ultrassom (%)
Mulita	2,66	1,05	40
Alumina	2,46	0,65	26

***Foi realizado ultrassom por 15 min a 40 Hertz.**

De acordo com a Portaria n° 2.914, de 12 de dezembro de 2011, a concentração de zinco máxima permitida na água para consumo humano é de 5 mg L⁻¹ (BRASIL, 2011a). Nos resultados obtidos por ICP, foi verificada a concentração de zinco liberado de 2,49 e 2,81 mg L⁻¹, para a membrana cerâmica de alumina e mulita, respectivamente. Em relação à classificação dos corpos de água, esta concentração de zinco definiria a água como classe III da CONAMA 357, de 17 de março de 2005, porém ainda se destinaria ao consumo humano, após tratamentos adequados desta água (BRASIL, 2005). Ainda como comparativo, a Resolução CONAMA n° 430, de 13 maio de 2011, estabelece como padrões de lançamento uma concentração de zinco de 5 mg·L⁻¹ (BRASIL, 2011b). De acordo com os resultados, o óxido de zinco, nas condições experimentais impostas, está sendo liberado em quantidades que são consideradas aceitáveis do ponto de vista da legislação utilizada como comparativo.

6 CONCLUSÕES

Nanopartículas de óxido de zinco foram efetivamente obtidas pelo método poliol utilizando dois precursores distintos, acetato de zinco dihidratado e nitrato de zinco hexahidratado. A influência de concentração dos precursores e de um tratamento térmico a 600 °C também foi avaliada.

Quanto à caracterização das estruturas obtidas, verificou-se que, de acordo com os picos apresentados pelos padrões de DRX, todas as amostras sintetizadas foram bem indexadas à fase da wurtzita hexagonal do óxido de zinco com grupo espacial $P6_3mc$.

Os espectros de UV-visível das amostras mostraram uma banda de absorção bem definida para o ZnO puro.

Com auxílio das imagens de MEV, foram obtidos tamanhos médios de nanopartículas variados e o uso de um tratamento térmico influenciou no aumento das nanoestruturas. Este aumento observado no tamanho de partículas com o tratamento térmico foi atribuído ao coalescimento de Ostwald.

Com esses resultados obtidos, verificou-se que a concentração dos precursores influencia no tamanho de partícula. O aumento dessa concentração, para as partículas sem tratamento, acarretou em uma diminuição do tamanho de partícula.

Quanto à atividade antimicrobiana, as amostras de ZnO nanoestruturadas com menor tamanho de partícula apresentaram os melhores resultados de eficiência bactericida contra a *S. aureus*.

Com base nos resultados da caracterização microestrutural e eficiência antimicrobiana, a amostra NZ250/80 foi selecionada para ser revestida nas superfícies das membranas cerâmicas comerciais.

O ZnO nanoestruturado foi impregnado com sucesso na estrutura das membranas de mulita e alumina utilizando APTES como molécula de conexão entre cerâmica e ZnO.

Quando testadas no processo de microfiltração, ambas as membranas cerâmicas comerciais com ZnO apresentaram a redução acima de 99% do microrganismo *S. aureus*. Nota-

se que, antes da deposição de óxido metálico sobre sua superfície, as membranas cerâmicas de alumina e mulita apresentavam eficiência de 45 e 35%, respectivamente, na desinfecção de água.

Os ensaios de liberação de zinco mostraram que as membranas revestidas de ZnO apresentam perda das nanoestruturas de até 40%.

Por fim, com base nos resultados apresentados, é possível obter nanoestruturas de ZnO com morfologias e tamanhos que justificam a sua aplicação como material antimicrobiano. Além disso, é eficiente a união das propriedades do ZnO às de membranas cerâmicas comerciais para garantir um sistema capaz de combater com eficiência a *S. aureus* em processos de microfiltração.

7 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como base nos resultados obtidos é recomendável, para pesquisas futuras, as seguintes linhas de estudo:

- Analisar a técnica de revestimento apresentada neste estudo em outros materiais cerâmicos.
- Testar as membranas cerâmicas revestidas de ZnO no tratamento de efluentes para verificar a eficácia do método proposto com outras variáveis do processo.
- Aplicar as nanoestruturas obtidas, bem como as membranas, contra outros microrganismos em conjunto.

REFERÊNCIAS

AHMAD, M. D. P. et al. Particle size effect on the dielectric properties of ZnO nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 224, p. 79–84, 15 fev. 2019.

AL-HADA, N. M. et al. A facile thermal-treatment route to synthesize ZnO nanosheets and effect of calcination temperature. **PLoS ONE**, v. 9, n. 8, p. e103134, 5 ago. 2014.

AL-KAHLOUT, A. Thermal treatment optimization of ZnO nanoparticles-photoelectrodes for high photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 17, p. 66–72, 1 abr. 2015.

AL-KHATEEB, L. A.; ALMOTIRY, S.; SALAM, M. A. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 191–199, 15 jul. 2014.

ALBAKRI, M. A. et al. New series of benzene-1,3,5-triamine based cross-linked polyamines and polyamine/CNT composites for lead ion removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 333, p. 76–84, 1 fev. 2018.

AMIRTHAVALLI, C.; MANIKANDAN, A.; PRINCE, A. A. M. Effect of zinc precursor ratio on morphology and luminescent properties of ZnO nanoparticles synthesized in CTAB medium. **Ceramics International**, v. 44, n. 13, p. 15290–15297, 1 set. 2018.

ANAND, G. T. et al. Green synthesis of ZnO nanoparticle using *Prunus dulcis* (Almond Gum) for antimicrobial and supercapacitor applications. **Surfaces and Interfaces**, v. 17, p. 100376, 1 dez. 2019.

ANITHA, S. et al. Optical, bactericidal and water repellent properties of electrospun nano-composite membranes of cellulose acetate and ZnO. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1065–1072, 15 jan. 2012.

ANŽLOVAR, A. et al. Polyol-mediated synthesis of zinc oxide nanorods and nanocomposites with poly(methyl methacrylate). **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 9, 2012.

ARCINIEGAS-GRIJALBA, P. A. et al. ZnO nanoparticles (ZnO-NPs) and their antifungal activity against coffee fungus *Erythricium salmonicolor*. **Applied Nanoscience (Switzerland)**, v. 7, n.

5, p. 225–241, 1 jun. 2017.

ATTIA, N. F. et al. Effect of different nanoparticles based coating on the performance of textile properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 104, p. 72–80, 1 mar. 2017.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 1. ed. Chichester: John Wiley and Sons, 2012.

BALOUIRI, M.; SADIKI, M.; IBNSOUDA, S. K. Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, v. 6, n. 2, p. 71–79, 1 abr. 2016.

BASILE, A.; CASSANO, A.; RASTOGI, N. K. **Advances in membrane technologies for water treatment: materials, processes and applications**. Cambridge: Elsevier, 2015.

BASKOUTAS, S. et al. Preparation of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of zinc alginate. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 24 SPEC. ISS., p. 8461–8464, 15 out. 2007.

BEKKARI, R. et al. Influence of the sol gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 71, p. 181–187, 15 nov. 2017.

BEYENE, Z.; GHOSH, R. Effect of zinc oxide addition on antimicrobial and antibiofilm activity of hydroxyapatite: a potential nanocomposite for biomedical applications. **Materials Today Communications**, v. 21, p. 100612, 1 dez. 2019.

BHANJANA, G. et al. Carbon nanotubes as sorbent material for removal of cadmium. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 966–970, 1 set. 2017.

BHATIA, S.; VERMA, N. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles with optimization of defects. **Materials Research Bulletin**, v. 95, p. 468–476, 1 nov. 2017.

BIRON, D. DA S. **Preparação e caracterização de membranas impregnadas com nanopartículas de prata e cobre e sua aplicação na desinfecção da água**. 2016. 92f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Caxias do Sul, 2016.

BIRON, D. DA S.; SANTOS, V. DOS; BERGMANN, C. P. Synthesis and characterization of zinc oxide obtained by combining zinc nitrate with sodium hydroxide in polyol medium. **Materials Research**, v. 23, n. 2, p. 1–6, 2020.

BIRON, D. S. et al. Preparation and characterization of PA66/alumina composite membrane. **Materials Research**, v. 18, n. 4, p. 748–755, ago. 2015.

BIRON, D. S. et al. Copper-impregnated ceramic membranes and their anti-microbial effect against *Escherichia coli*. **Desalination and Water Treatment**, v. 111, p. 48–56, 1 abr. 2018.

BIRON, D. S.; SANTOS, V. DOS; ZENI, M. **Ceramic membranes applied in separation processes**. 1. ed. Caxias do Sul: Springer, 2018.

BRASIL. **Resolução CONAMA n° 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, Brasília, DF, 2005. Disponível em: <http://www.icmbio.gov.br/cepsul/images/stories/legislacao/Resolucao/2005/res_conama_357_2005_classificacao_corpos_agua_rtfda_altrd_res_393_2007_397_2008_410_2009_430_2011.pdf>

BRASIL. **Portaria n° 2.914**, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, Brasília, DF, 2011a. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>

BRASIL. **Resolução CONAMA n° 430**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, Brasília, DF, 2011b. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>

CARROLL, K. J. et al. Preparation of elemental Cu and Ni nanoparticles by the polyol method: An experimental and theoretical approach. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 6, p. 2656–2664, 17 fev. 2011.

CHACRA, L. A. et al. Application of graphene nanoplatelets and graphene magnetite for the removal of emulsified oil from produced water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 3018–3033, 1 abr. 2018.

CHEN, G. C. et al. Adsorption of diuron and dichlobenil on multiwalled carbon nanotubes as affected by lead. **Journal of Hazardous Materials**, v. 188, n. 1–3, p. 156–163, 15 abr. 2011.

CHIENG, B. W.; LOO, Y. Y. Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method. **Materials Letters**, v. 73, p. 78–82, 2012.

CHOUDHURY, P. et al. Preparation of ceramic ultrafiltration membrane using green synthesized CuO nanoparticles for chromium (VI) removal and optimization by response surface methodology. **Journal of Cleaner Production**, v. 203, p. 511–520, 1 dez. 2018.

CLSI. **Clinical & laboratory standards institute: padronização dos testes de sensibilidade a antimicrobianos por disco-difusão: norma aprovada**, 2003a. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/servicosaude/manuais/clsi/clsi_opasm7_a6.pdf>

CLSI. **Clinical & laboratory standards institute: metodologia dos testes de sensibilidade a agentes antimicrobianos por diluição para bactéria de crescimento aeróbico – norma aprovada**, 2003b. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/servicosaude/manuais/clsi/clsi_OPASM2-A8.pdf>

DA SILVA, B. L. et al. Increased antibacterial activity of ZnO nanoparticles: Influence of size and surface modification. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 177, p. 440–447, 1 maio 2019.

DANKOVICH, T. A; SMITH, J. A. Incorporation of copper nanoparticles into paper for point-of-use water purification. **Water research**, v. 63, p. 245–51, 15 out. 2014.

DAZA, E. A. et al. Multi-shell nano-carboscavengers for petroleum spill remediation. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–15, 3 fev. 2017.

DE SOUZA, R. C. et al. Antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles synthesized by solochemical process. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 2, p. 885–893, 2019.

DEAN, J. A. **Lange's handbook of chemistry**. 15. ed. New York: McGraw- Hill, 1999.

DEHGHANI, M. H. et al. Optimizing the removal of organophosphorus pesticide malathion from water using multi-walled carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, p. 22–32, 15 fev. 2017.

DEHSARI, H. S. et al. Effect of precursor concentration on size evolution of iron oxide nanoparticles. **CrystEngComm**, v. 19, n. 44, p. 6694–6702, 13 nov. 2017.

DHAND, V. et al. Green synthesis of silver nanoparticles using Coffea arabica seed extract and its antibacterial activity. **Materials Science and Engineering C**, v. 58, p. 36–43, 24 ago. 2016.

DI BERNARDO, L.; PAZ, L. P. S. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. 1. ed. São Carlos: LEDiBe, 2009a. v. 1

DI BERNARDO, L.; PAZ, L. P. S. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. São Carlos:

LDiBe, 2009b. v. 2

DJURIŠIĆ, A. B. et al. Toxicity of metal oxide nanoparticles: Mechanisms, characterization, and avoiding experimental artefacts. **Small**, v. 11, n. 1, p. 26–44, 7 jan. 2015.

EFA, M. T.; IMAE, T. Hybridization of carbon-dots with ZnO nanoparticles of different sizes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 92, p. 112–117, 1 nov. 2018.

EGGERSDORFER, M. L.; PRATSINIS, S. E. Agglomerates and aggregates of nanoparticles made in the gas phase. **Advanced Powder Technology**, v. 25, n. 1, p. 71–90, 2014.

ELMI, F. et al. The use of antibacterial activity of ZnO nanoparticles in the treatment of municipal wastewater. **Water Science and Technology**, v. 70, n. 5, p. 763–770, 2014.

ELNOBY, R. M. et al. Monocrystalline solar cells performance coated by silver nanoparticles: Effect of NPs sizes from point of view Mie theory. **Optics and Laser Technology**, v. 101, p. 208–215, 1 maio 2018.

ERAZO, A.; MOSQUERA, S. A.; RODRÍGUEZ-PAÉZ, J. E. Synthesis of ZnO nanoparticles with different morphology: Study of their antifungal effect on strains of *Aspergillus niger* and *Botrytis cinerea*. **Materials Chemistry and Physics**, v. 234, p. 172–184, 15 maio 2019.

ESWAR, K. A. et al. Annealing heat treatment of ZnO nanoparticles grown on porous Si substrate using spin-coating method. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2014, p. 796759, 2014.

FAROOQI, M. M. H.; SRIVASTAVA, R. K. Structural, optical and photoconductivity study of ZnO nanoparticles synthesized by annealing of ZnS nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 275–286, 15 jan. 2017.

FICAI, D.; GRUMEZESCU, A. **Nanostructures for novel therapy synthesis, characterization and applications**. 1. ed. New York: Elsevier, 2017.

FIEVET, F. et al. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. **Solid State Ionics**, v. 32–33, n. PART 1, p. 198–205, 1 fev. 1989.

GRISARU, H. et al. Microwave-assisted polyol synthesis of CuInTe₂ and CuInSe₂ nanoparticles. **ChemInform**, v. 35, n. 2, p. 7148–7155, 13 jan. 2004.

HACHANI, R. et al. Polyol synthesis, functionalisation, and biocompatibility studies of superparamagnetic iron oxide nanoparticles as potential MRI contrast agents. **Nanoscale**, v. 8, n. 6, p. 3278–3287, 14 fev. 2016.

HAIPOUR, M. J. et al. Antibacterial properties of nanoparticles. **Trends in Biotechnology**, v. 30, n. 10, p. 499–511, 1 out. 2012.

HAN, Z. et al. Encapsulating TiO₂ into polyvinyl alcohol coated polyacrylonitrile composite beads for the effective removal of methylene blue. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, n. 2, p. 211–223, 2019.

HE, L. et al. Antifungal activity of zinc oxide nanoparticles against *Botrytis cinerea* and *Penicillium expansum*. **Microbiological Research**, v. 166, n. 3, p. 207–215, 20 mar. 2011.

HUANG, J. et al. Performance of ceramic disk filter coated with nano ZnO for removing *Escherichia coli* from water in small rural and remote communities of developing regions. **Environmental Pollution**, v. 238, p. 52–62, 1 jul. 2018.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/TS 80004-2:2015 - Nanotechnologies — Vocabulary — Part 2: Nano-objects**, 2015.

KALLMAN, E. N.; OYANEDEL-CRAVER, V. A.; SMITH, J. A. Ceramic filters impregnated with silver nanoparticles for point-of-use water treatment in rural guatemala. **Journal of Environmental Engineering**, v. 137, n. 6, p. 407–415, 17 jun. 2011.

KATIYAR, A.; KUMAR, N.; SRIVASTAVA, A. Optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method using LiOH. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 3, p. 9144–9147, 1 jan. 2018.

KAUSHIK, M. et al. Investigations on the antimicrobial activity and wound healing potential of ZnO nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 479, p. 1169–1177, 15 jun. 2019.

KAZAN, S. et al. Magnetic properties of triethylene glycol coated CoFe₂O₄ and Mn_{0.2}Co_{0.8}Fe₂O₄ NP's synthesized by polyol method. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1131–S1137, 1 nov. 2016.

KHATAMI, M. et al. Applications of green synthesized Ag, ZnO and Ag/ZnO nanoparticles for making clinical antimicrobial wound-healing bandages. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 10, p. 9–15, 1 dez. 2018.

KLINGSHIRN, C. F. et al. **Zinc oxide from fundamental properties towards novel applications**. 1. ed. London: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.

KUMARESAN, N. et al. Hydrothermally grown ZnO nanoparticles for effective photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 418, p. 138–146, 1 out. 2017.

LEE, D. et al. Preparation of antibacterial chitosan membranes containing silver nanoparticles for dental barrier membrane applications. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 66, p. 196–202, 25 out. 2018.

LI, M.; LIN, D.; ZHU, L. Effects of water chemistry on the dissolution of ZnO nanoparticles and their toxicity to Escherichia coli. **Environmental Pollution**, v. 173, p. 97–102, fev. 2013.

LIGHTFOOT, N. F.; MAIER, E. A. **Análise microbiológica de alimentos e água : guia para a garantia da qualidade**. 1. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2003.

LIU, J. et al. A review on bidirectional analogies between the photocatalysis and antibacterial properties of ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 783, p. 898–918, 30 abr. 2019.

LIU, R. et al. Inorganic microfiltration membranes incorporated with hydrophilic silica nanoparticles for oil-in-water emulsion separation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, p. 124–130, 1 dez. 2018.

LV, Y. et al. Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 331, n. 1–2, p. 50–56, abr. 2009.

MAHAMUNI, P. P. et al. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles by using polyol chemistry for their antimicrobial and antibiofilm activity. **Biochemistry and Biophysics Reports**, v. 17, p. 71–80, 1 mar. 2019.

MANI, G. K.; RAYAPPAN, J. B. B. Impact of annealing duration on spray pyrolysis deposited nanostructured zinc oxide thin films. **Superlattices and Microstructures**, v. 67, p. 82–87, 1 mar. 2014.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and resource recovery**. New York: McGraw-Hill Education, 2013.

MEZNI, A. et al. Facile synthesis of ZnO nanocrystals in polyol. **Materials Letters**, v. 86, p. 153–156, 2012.

MOBALLEGH, A. et al. ZnO nanoparticles obtained by mechanochemical technique and the

optical properties. **Surface Science**, v. 601, n. 13, p. 2850–2854, 2007.

MOGHADDAM, H. K.; PAKIZEH, M. Experimental study on mercury ions removal from aqueous solution by MnO₂/CNTs nanocomposite adsorbent. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 221–229, 25 jan. 2015.

MOHR, L. C. et al. Efeito antimicrobiano de nanopartículas de ZnO e TiO₂ frente as bactérias *S. aureus* e *E. coli*. **Revista do Congresso Sul Brasileiro de Engenharia de Alimentos**, v. 3, n. 1, p. 01–10, 4 abr. 2017.

MONTOYA-QUESADA, E. et al. Effect of ZnO content on the physical, mechanical and chemical properties of glass-ceramics in the CaO–SiO₂–Al₂O₃ system. **Ceramics International**, v. 46, n. 4, p. 4322–4328, 1 mar. 2020.

MPENYANA-MONYATSI, L. et al. Cost-effective filter materials coated with silver nanoparticles for the removal of pathogenic bacteria in groundwater. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 9, n. 1, p. 244–271, jan. 2012.

NASROLLAHI, N. et al. Development of hydrophilic microporous PES ultrafiltration membrane containing CuO nanoparticles with improved antifouling and separation performance. **Materials Chemistry and Physics**, v. 222, p. 338–350, 15 jan. 2019.

NCIBI, M. C.; SILLANPÄÄ, M. Optimizing the removal of pharmaceutical drugs Carbamazepine and Dorzolamide from aqueous solutions using mesoporous activated carbons and multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 238, p. 379–388, 1 jul. 2017.

NIGIZ, F. U. Preparation of high-performance graphene nanoplate incorporated polyether block amide membrane and application for seawater desalination. **Desalination**, v. 433, p. 164–171, 1 maio 2018.

OH, W. DA et al. Influence of surface morphology on the performance of nanostructured ZnO-loaded ceramic honeycomb for syngas desulfurization. **Fuel**, v. 211, p. 591–599, 1 jan. 2018.

ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. July 2016, p. 536–551, 2018.

OYAMA, S. T.; STAGG-WILLIAMS, S. M. **Inorganic, polymeric and composite membranes : structure, function and other correlations**. Amsterdam: Elsevier, 2011.

OYANEDEL-CRAVER, V. A.; SMITH, J. A. Sustainable colloidal-silver-impregnated ceramic filter for point-of-use water treatment. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 927–933, 1 fev. 2008.

ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 1–103, 15 ago. 2005.

PABBY, A. K.; RIZVI, S. S. H.; SASTRE, A. M. **Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications**. 2. ed. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.

PHAN, H. T.; HAES, A. J. What does nanoparticle stability mean? **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 27, p. 16495–16507, 11 jul. 2019.

PINHEIRO, A. F. DE M. et al. Chemical modification/grafting of mesoporous alumina with polydimethylsiloxane (PDMS). **European Journal of Chemistry**, v. 6, n. 3, p. 287–295, 30 set. 2015.

PONNUCHAMY, K.; JACOB, J. A. Metal nanoparticles from marine seaweeds – a review. **Nanotechnology Reviews**, v. 5, n. 6, p. 589–600, 2016.

POURRAHIMI, A. M. et al. Heat treatment of ZnO nanoparticles: new methods to achieve high-purity nanoparticles for high-voltage applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 33, p. 17190–17200, 16 jul. 2015.

PRABUKUMAR, C.; BHAT, K. U. Purification of silver nanowires synthesised by polyol method. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 10, p. 22487–22493, 1 jan. 2018.

QI, K. et al. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 727, p. 792–820, 15 dez. 2017.

QU, X.; ALVAREZ, P. J. J.; LI, Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 47, n. 12, p. 3931–3946, 1 ago. 2013.

RAD, S. S.; SANI, A. M.; MOHSENI, S. Biosynthesis, characterization and antimicrobial activities of zinc oxide nanoparticles from leaf extract of *Mentha pulegium* (L.). **Microbial Pathogenesis**, v. 131, p. 239–245, 1 jun. 2019.

RAMIMOGHADAM, D.; HUSSEIN, M. Z. BIN; TAUFIQ-YAP, Y. H. Synthesis and characterization of ZnO nanostructures using palm olein as biotemplate. **Chemistry Central Journal**, v. 7, n. 1, p. 71, 20 abr. 2013.

RAOUFI, D.; RAOUFI, T. The effect of heat treatment on the physical properties of sol-gel derived ZnO thin films. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 11, p. 5812–5817, 15 mar. 2009.

RAVANCHI, M. T.; KAGHAZCHI, T.; KARGARI, A. Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. **Desalination**, v. 235, n. 1–3, p. 199–244, 15 jan. 2009.

REYES-TORRES, M. A. et al. Synthesis of CuO and ZnO nanoparticles by a novel green route: Antimicrobial activity, cytotoxic effects and their synergism with ampicillin. **Ceramics International**, v. 45, n. 18, p. 24461–24468, 15 dez. 2019.

SÁNCHEZ, F. A. L. **Síntese de nanoestruturas de ZnO por evaporação térmica modificada e sua caracterização microestrutural e das propriedades fotofísicas**. 2013. 121f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Departamento de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre, 2013.

SCHMID, G. **Nanotechnology: principles and fundamentals**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008.

SCOTT, K. **Handbook of industrial membranes**. 2. ed. New York: Elsevier, 1995.

SHAMAILA, S. et al. Gold nanoparticles: An efficient antimicrobial agent against enteric bacterial human pathogen. **Nanomaterials**, v. 6, n. 4, 14 abr. 2016.

SHAN, D. et al. Intercalation of rigid molecules between carbon nanotubes for adsorption enhancement of typical pharmaceuticals. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p. 102–108, 15 jan. 2018.

SHANMUGAM, S.; MUTHU, K.; SUBRAMANIAN, B. Effect of temperature, solvent and precursor concentration on anti-aggregation of ZnO nanoparticles prepared by polyol method. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 1, p. 418–425, 1 jan. 2016.

SHAVANDI, M. et al. Size-tunable Ni-Cu nanoparticles using nucleation and growth control of Polyol Reduction Method. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 7, p. 15761–15767, 1 jan. 2018.

SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1 jan. 1985.

SOREN, S. et al. Evaluation of antibacterial and antioxidant potential of the zinc oxide nanoparticles synthesized by aqueous and polyol method. **Microbial Pathogenesis**, v. 119, p. 145–151,

1 jun. 2018.

SULTANA, S. et al. Development of ZnO and ZrO₂ nanoparticles: Their photocatalytic and bactericidal activity. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 886–891, 1 jun. 2015.

SUN, Y. H.; XIONG, W. H.; LI, C. H. Fabrication of ultrahigh density ZnO-Al₂O₃ ceramic composites by slip casting. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**, v. 20, n. 4, p. 624–631, 1 abr. 2010.

VÁZQUEZ, M. **Magnetic nano- and microwires: design, synthesis, properties and applications**. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015.

VIAU, G.; FIÉVET-VINCENT, F.; FIÉVET, F. Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols. **Solid State Ionics**, v. 84, n. 3–4, p. 259–270, 1 abr. 1996.

VIJAYAKUMAR, S. et al. Acalypha fruticosa L. leaf extract mediated synthesis of ZnO nanoparticles: Characterization and antimicrobial activities. **Materials Today: Proceedings**, v. 23, p. 73–80, 1 jul. 2019.

WANG, L. K. et al. **Membrane and desalination technologies**. 1. ed. New York: Humana Press, 2011.

WANG, T. et al. Superhydrophobic ceramic hollow fiber membrane planted by ZnO nanorod-array for high-salinity water desalination. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 105, p. 17–27, 1 dez. 2019.

WANG, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. **Materials Today**, v. 7, n. 6, p. 26–33, 1 jun. 2004.

WENTEN, I. G. et al. Preparation of antifouling polypropylene/ZnO composite hollow fiber membrane by dip-coating method for peat water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 34, p. 101158, 1 abr. 2020.

WOO, S. T.; YUN, T.; KWAK, S. Y. Fouling-resistant microfiltration membrane modified with magnetite nanoparticles by reversible conjunction. **Separation and Purification Technology**, v. 202, p. 299–306, 31 ago. 2018.

XU, J. et al. A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism. **Chemosphere**, v. 195, p. 351–364, 1

mar. 2018.

XU, Y. J. et al. Characterization and use of functionalized carbon nanotubes for the adsorption of heavy metal anions. **New Carbon Materials**, v. 26, n. 1, p. 57–62, 1 jan. 2011.

YU, H. F.; QIAN, D. W. Characterization and photocatalytic kinetics of the ZnO powder prepared using a polyol process. **Particulate Science and Technology**, v. 31, n. 5, p. 482–487, 2013.

YUSUF, Y. et al. Antibacterial properties of laser surface-textured TiO₂/ZnO ceramic coatings. **Ceramics International**, v. 46, n. 3, p. 3949–3959, 15 fev. 2020.

ZAK, A. K. et al. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method. **Ceramics International**, v. 37, n. 1, p. 393–398, 1 jan. 2011.

ZHOU, L. et al. Effect of composition and annealing on the dielectric properties of ZnO/mullite composite coatings. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 1077–1083, 1 mar. 2012.

ZHOU, M.; HOU, K. Solution-processable ZnO/3-aminopropyltriethoxysilane hybrid cathode interlayer for non-fullerene organic solar cells. **Thin Solid Films**, v. 692, p. 137577, 31 dez. 2019.

APÊNDICE A – REFINAMENTOS OBTIDOS PELO MÉTODO RIETVELD

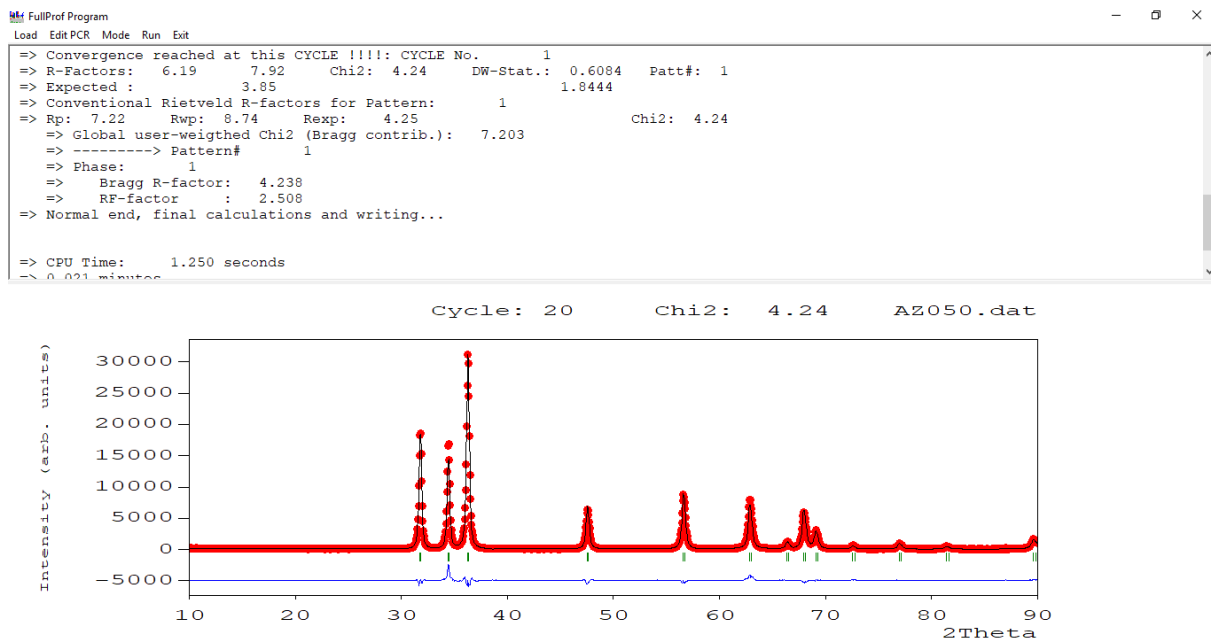


Figura A.1. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra AZ050/600, obtido por meio do software FullProf.

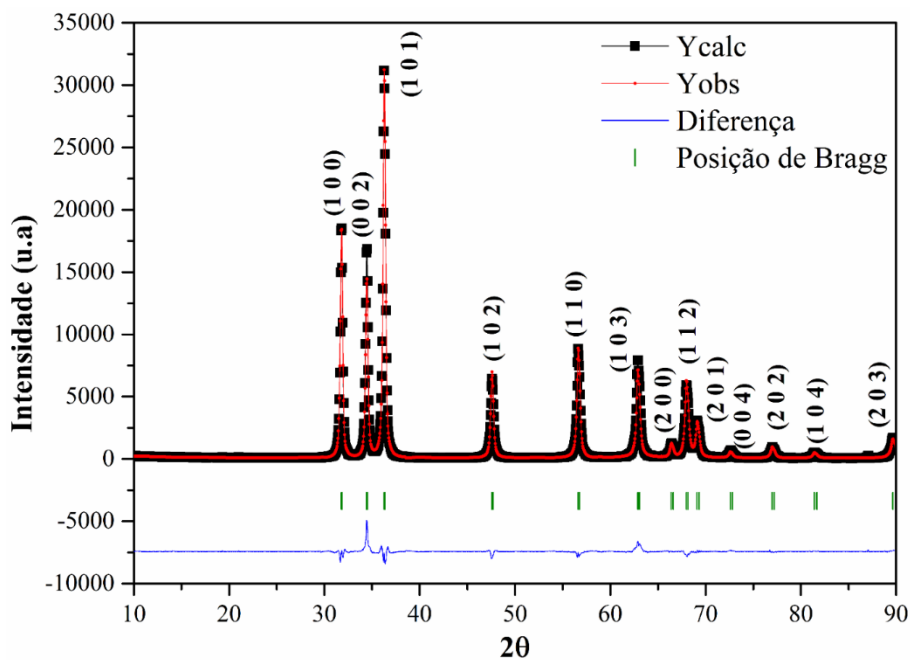


Figura A.2. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra AZ050/600, utilizando acetato de zinco dihidratado como precursor e temperatura de pós-síntese de 600 °C.

```

FullProf Program
Load Edit PCR Mode Run Exit
=> Convergence reached at this CYCLE !!!!: CYCLE No.      1
=> R-Factors:  4.80      7.19      Chi2: 3.46      DW-Stat.: 0.8748      Patt#: 1
=> Expected :      3.86
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern:      1
=> Rp: 5.56      Rwp: 7.88      Rexp: 4.24      Chi2: 3.46
=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 6.150
=> -----> Pattern#      1
=> Phase:      1
=> Bragg R-factor: 1.898
=> RF-factor : 1.347
=> Normal end, final calculations and writing...

=> CPU Time:      1.141 seconds
=> 0.019 minutes

```

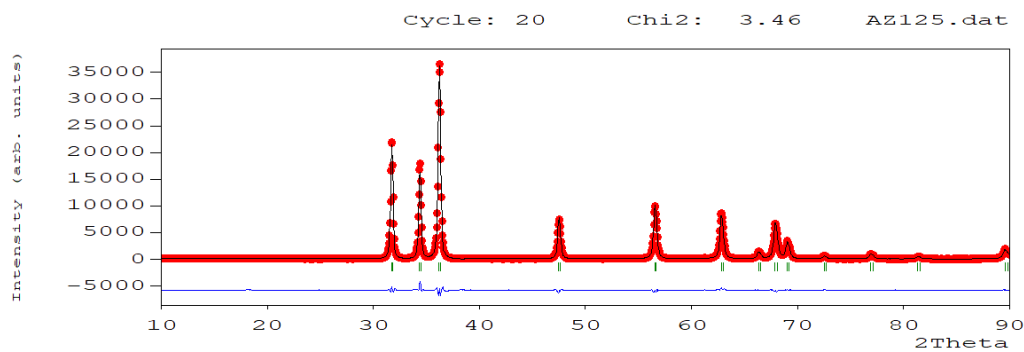


Figura A.3. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra AZ125/600, obtido por meio do software FullProf.

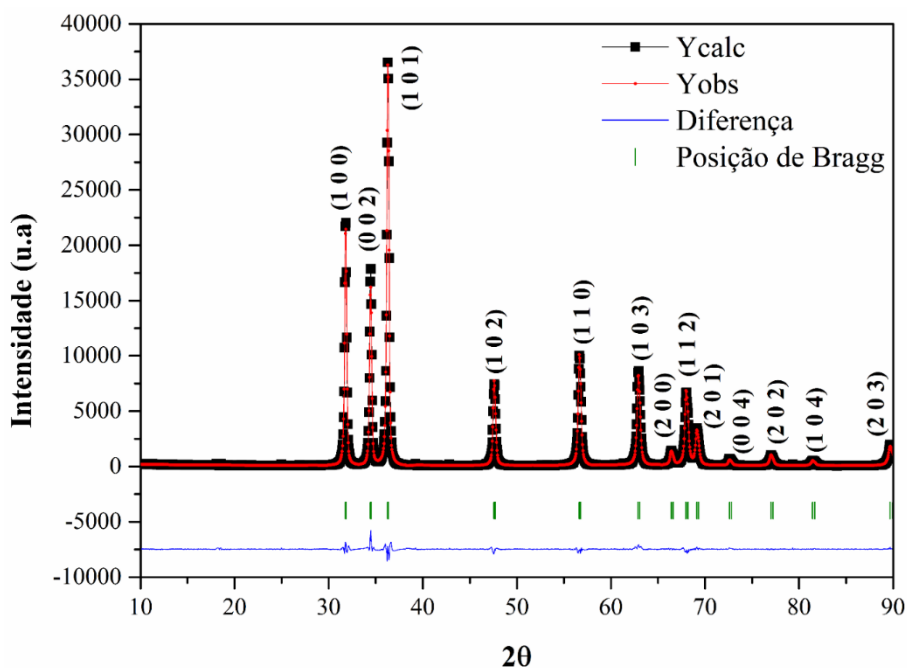


Figura A.4. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra AZ125/600, utilizando acetato de zinco dihidratado como precursor e temperatura de pós-síntese de 600 °C.

```

FullProf Program
Load Edit PCR Mode Run Exit
=> Convergence reached at this CYCLE !!!!: CYCLE No.      1
=> R-Factors:   9.01      12.0      Chi2:  9.81      DW-Stat.: 1.5299      Patt#:  1
=> Expected :      3.82
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern:      1
=> Rp:  11.1      Rwp: 13.7      Rexp:  4.37      Chi2:  9.81
=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.):  35.04
=> -----> Pattern#      1
=> Phase:      1
=> Bragg R-factor:  1.612
=> RF-factor :  1.081
=> Normal end, final calculations and writing...

=> CPU Time:      1.344 seconds
=> 0.022 minutes

```

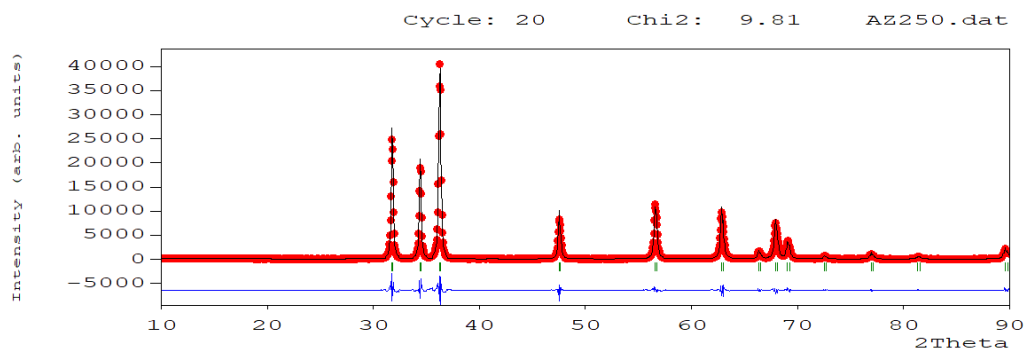


Figura A.5. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra AZ250/600, obtido por meio do software FullProf.

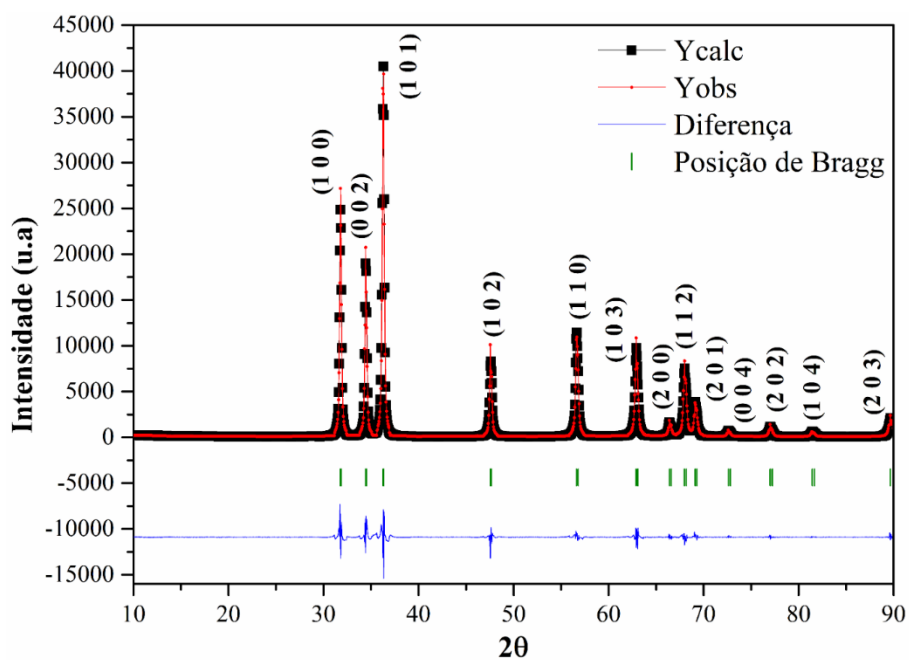


Figura A.6. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra AZ250/600, utilizando acetato de zinco dihidratado como precursor e temperatura de pós-síntese de 600 °C.

```

FullProf Program
Load Edit PCR Mode Run Exit
=> Convergence reached at this CYCLE !!!!: CYCLE No.      1
=> R-Factors:  5.19      8.20      Chi2:  4.49      DW-Stat.:  0.8066      Patt#:  1
=> Expected :    3.87
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern:      1
=> Rp:  6.26      Rwp:  9.23      Rexp:  4.35      Chi2:  4.49
=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.):  9.001
=> -----> Pattern#      1
=> Phase:      1
=> Bragg R-factor:  2.038
=> RF-factor :  1.628
=> Normal end, final calculations and writing...

=> CPU Time:  1.125 seconds
=> 0.019 minutes

```

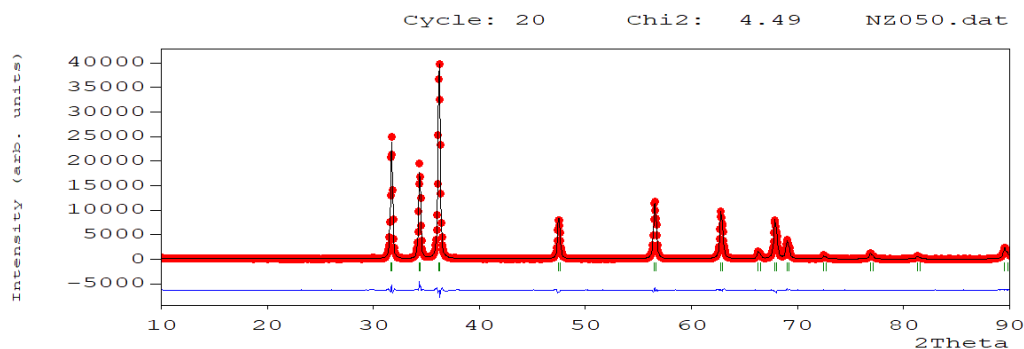


Figura A.7. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra NZ050/600, obtido por meio do software FullProf.

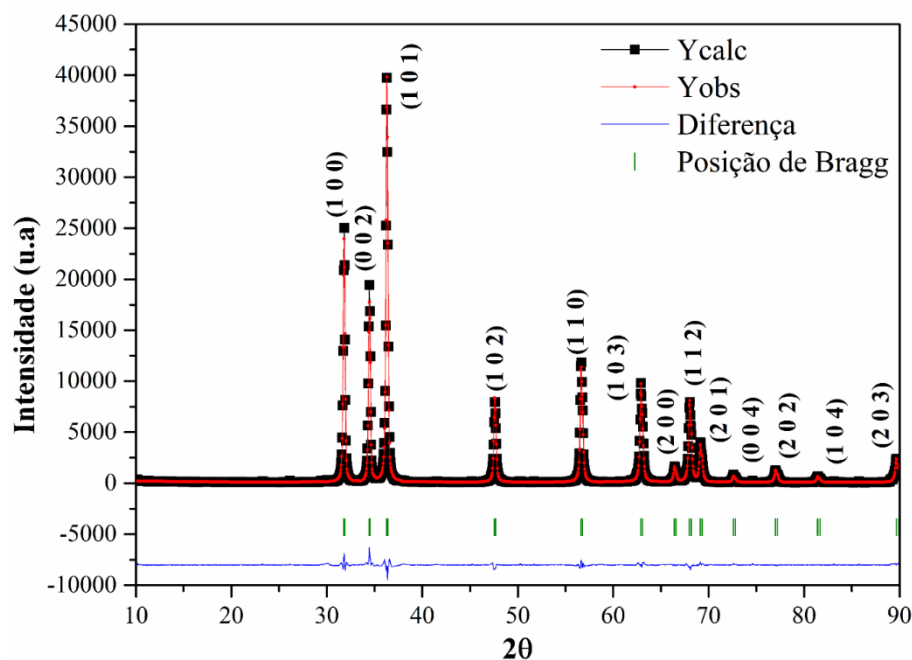


Figura A.8. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra NZ050/600, utilizando acetato de zinco dihidratado como precursor e temperatura de pós-síntese de 600 °C.


```

FullProf Program
Load Edit PCR Mode Run Exit
=> Convergence reached at this CYCLE !!!!: CYCLE No.      1
=> R-Factors:  4.55      6.71      Chi2:  3.09      DW-Stat.:  0.9412      Patt#:  1
=> Expected :      3.81
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern:      1
=> Rp:  5.40      Rwp:  7.50      Rexp:  4.27      Chi2:  3.09
=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.):  4.856
=> -----> Pattern#      1
=> Phase:      1
=> Bragg R-factor:  1.750
=> RF-factor      :  1.200
=> Normal end, final calculations and writing...

=> CPU Time:      1.047 seconds
=> 0.017 minutes

```

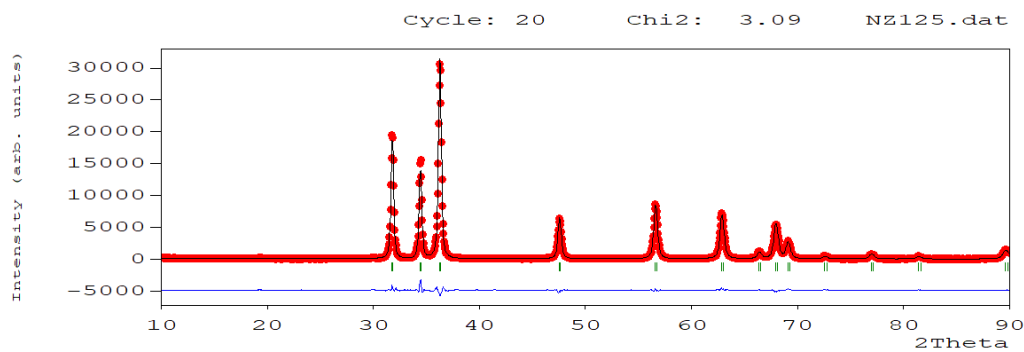


Figura A.9. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra NZ125/600, obtido por meio do software FullProf.

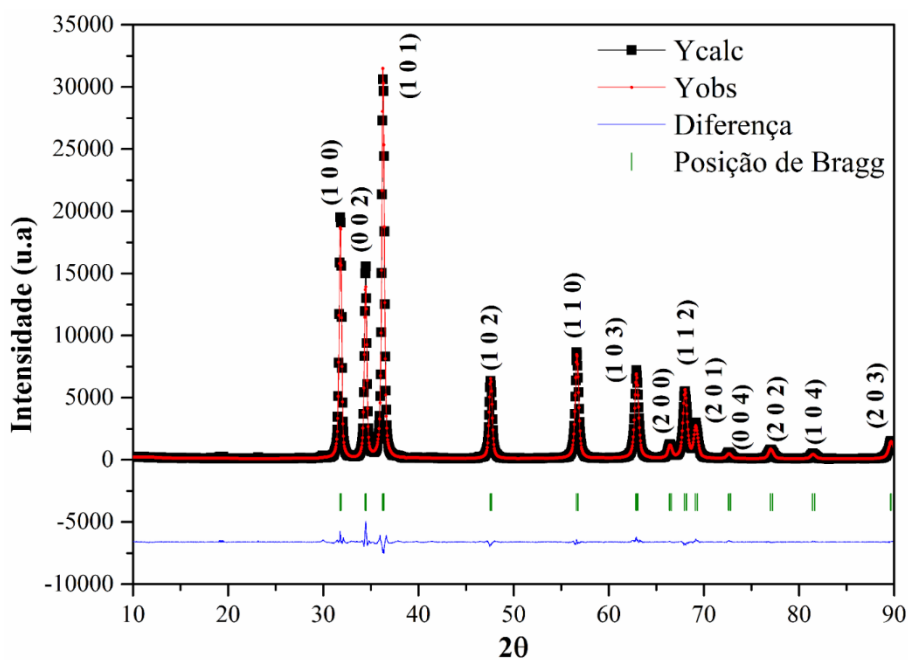


Figura A.10. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra NZ125/600, utilizando acetato de zinco dihidratado como precursor e temperatura de pós-síntese de 600 °C.

```

FullProf Program
Load Edit PCR Mode Run Exit
=> Convergence reached at this CYCLE !!!!: CYCLE No.      1
=> R-Factors:   5.83      10.2      Chi2: 7.23      DW-Stat.: 0.8019      Patt#: 1
=> Expected :      3.80
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern:      1
=> Rp: 7.51      Rwp: 12.0      Rexp: 4.45      Chi2: 7.23
=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 15.92
=> -----> Pattern#      1
=> Phase:      1
=> Bragg R-factor: 1.959
=> RF-factor : 2.452
=> Normal end, final calculations and writing...

=> CPU Time:      1.062 seconds
=> 0.012 minutes

```

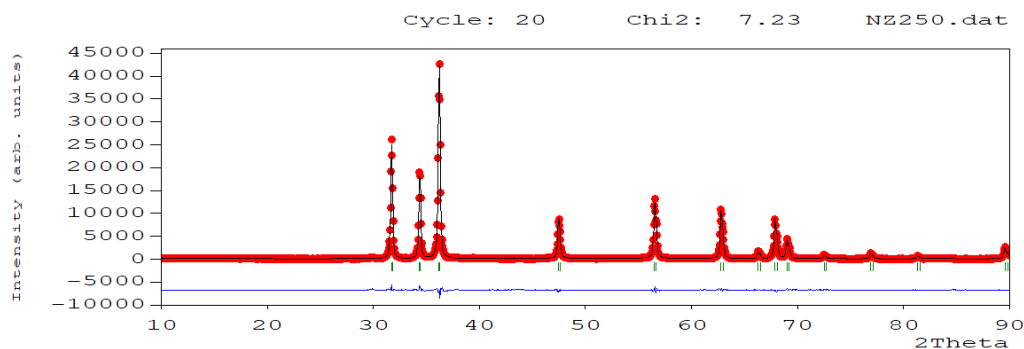


Figura A.11. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra NZ250/600, obtido por meio do software FullProf.

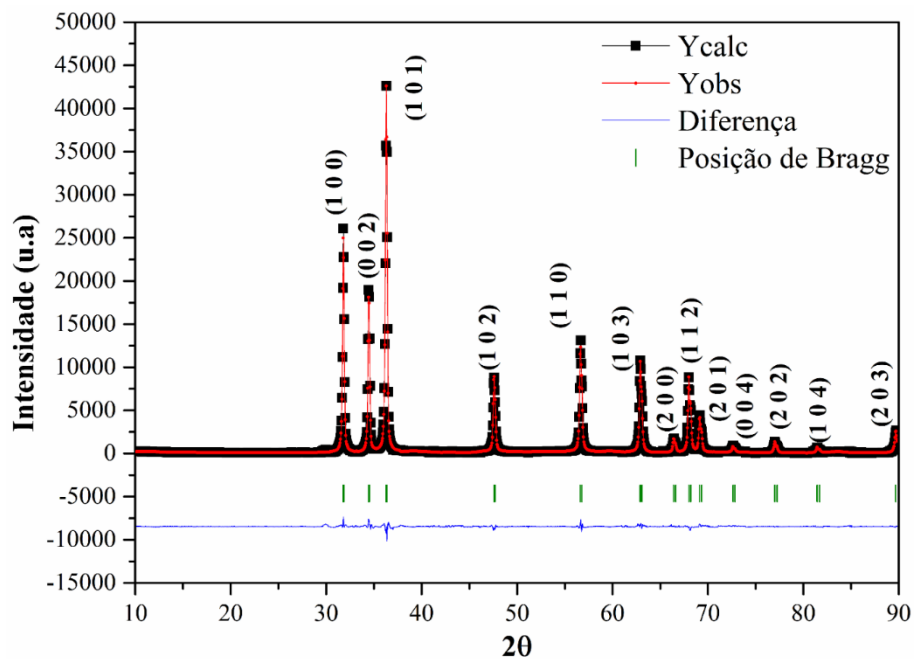


Figura A.12. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra NZ250/600, utilizando acetato de zinco dihidratado como precursor e temperatura de pós-síntese de 600 °C.

```

FullProf Program
Load Edit PCR Mode Run Exit
=> Convergence reached at this CYCLE !!!!: CYCLE No.      1
=> R-Factors:  4.55      6.17      Chi2:  5.12      DW-Stat.:  0.4743      Patt#:  1
=> Expected :    2.73
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern:      1
=> Rp:  6.20      Rwp:  7.69      Rexp:  3.40      Chi2:  5.12
=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.):  7.322
=> -----> Pattern#      1
=> Phase:      1
=> Bragg R-factor:  2.837
=> RF-factor :  1.181
=> Normal end, final calculations and writing...

=> CPU Time:  1.656 seconds
=> 0.028 minutes

```

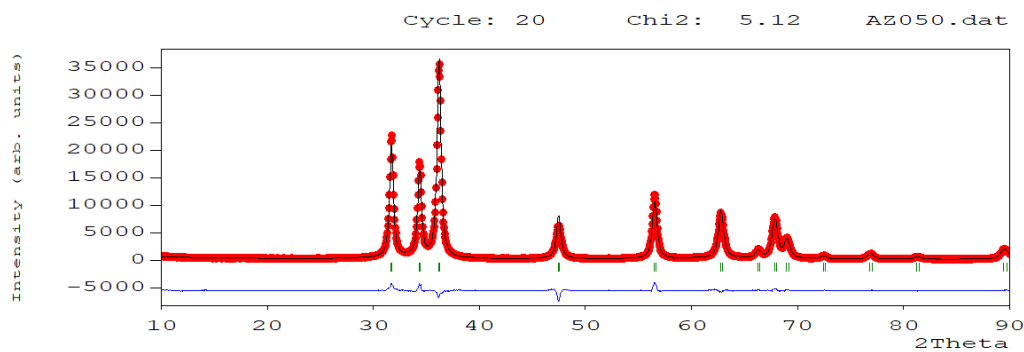


Figura A.13. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra AZ050/80, obtido por meio do software FullProf.

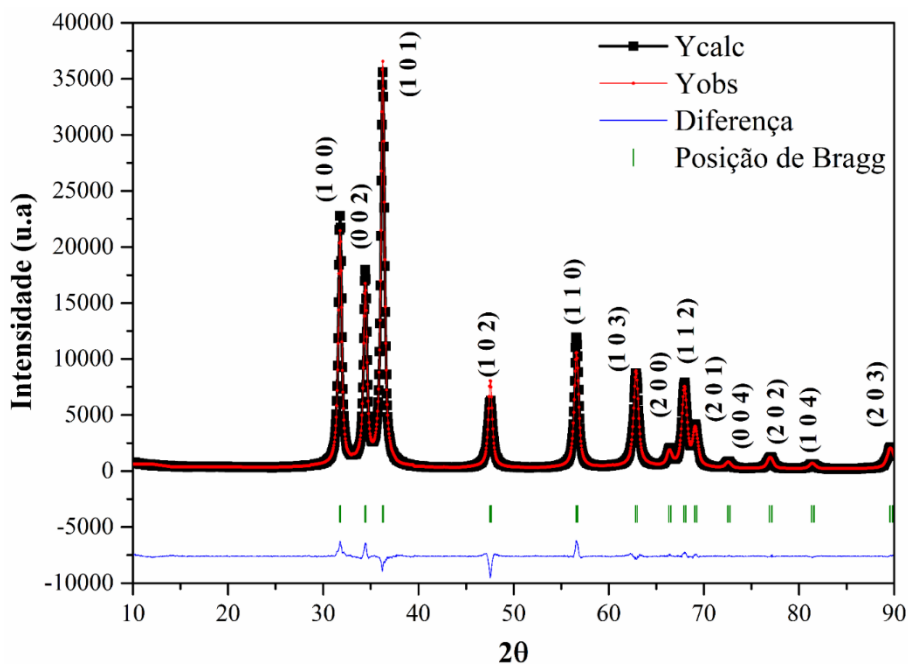


Figura A.14. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra AZ050/80, utilizando acetato de zinco dihidratado como precursor e temperatura de secagem de 80 °C.

```

FullProf Program
Load Edit PCR Mode Run Exit
=> Convergence reached at this CYCLE !!!!: CYCLE No.      1
=> R-Factors:  4.97      6.38      Chi2: 5.32      DW-Stat.: 0.4509      Patt#: 1
=> Expected :      2.76
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern:      1
=> Rp: 6.89      Rwp: 8.08      Rexp: 3.50      Chi2: 5.32
=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 6.929
=> -----> Pattern#      1
=> Phase:      1
=> Bragg R-factor: 2.678
=> RF-factor : 1.231
=> Normal end, final calculations and writing...

=> CPU Time:      1.109 seconds
> 0.012 minutes

```

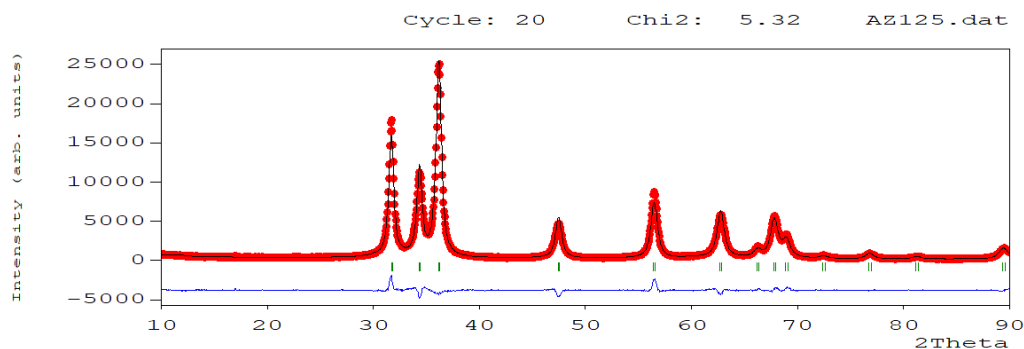


Figura A.15. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra AZ125/80, obtido por meio do software FullProf.

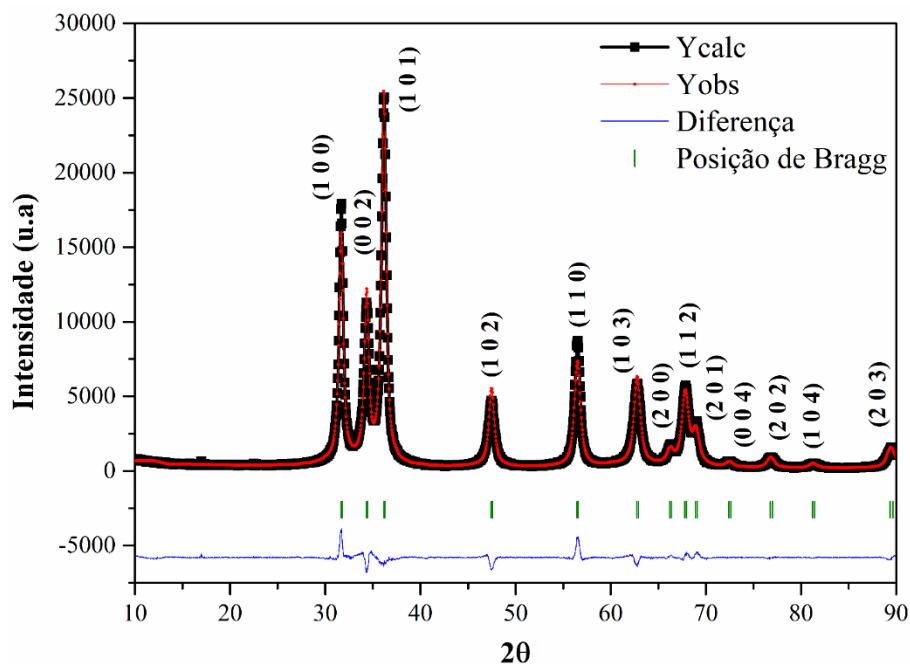


Figura A.16. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra AZ125/80, utilizando acetato de zinco dihidratado como precursor e temperatura de secagem de 80 °C.

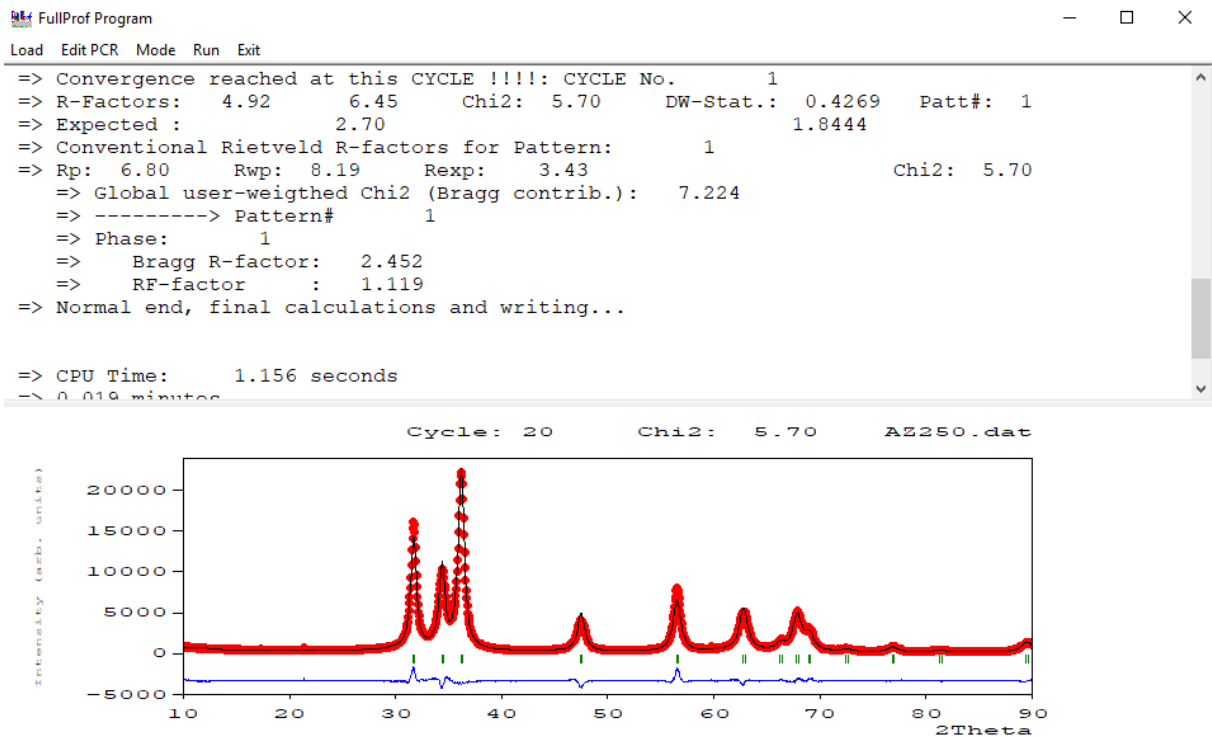


Figura A.17. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra AZ250/80, obtido por meio do software FullProf.

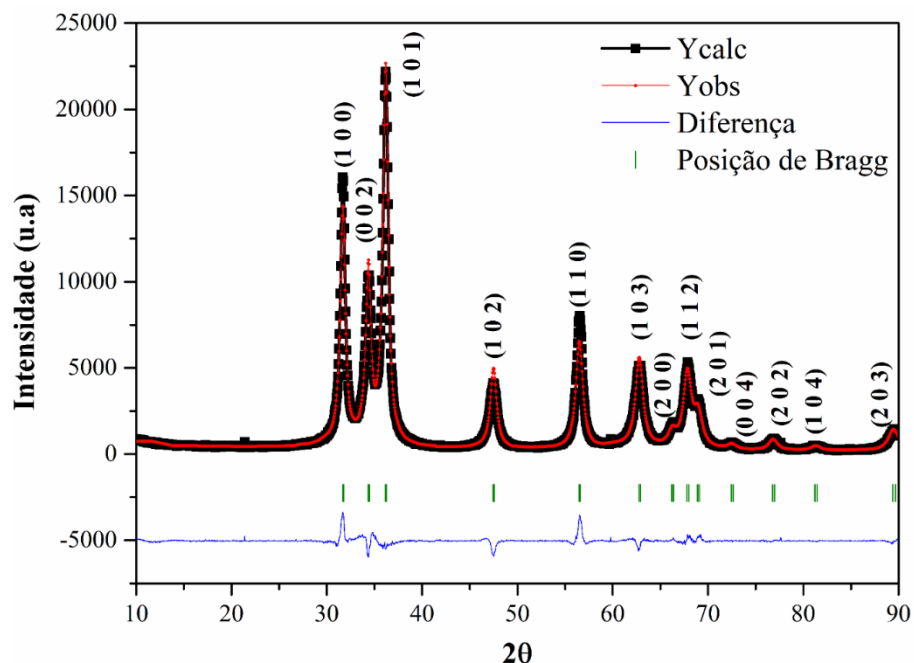


Figura A.18. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra AZ250/80, utilizando acetato de zinco dihidratado como precursor e temperatura de secagem de 80 °C.

```

FullProf Program
Load Edit PCR Mode Run Exit
=> Convergence reached at this CYCLE !!!!: CYCLE No.      1
=> R-Factors:  7.17    10.3    Chi2: 14.5    DW-Stat.: 0.2300    Patt#: 1
=> Expected :    2.71          1.8444
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern:      1
=> Rp: 10.00    Rwp: 13.0    Rexp:  3.43          Chi2: 14.5
=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.):  20.17
=> -----> Pattern#      1
=> Phase:      1
=> Bragg R-factor:  4.386
=> RF-factor   :  2.896
=> Normal end, final calculations and writing...

=> CPU Time:    1.109 seconds
> 0.012 minutes

```

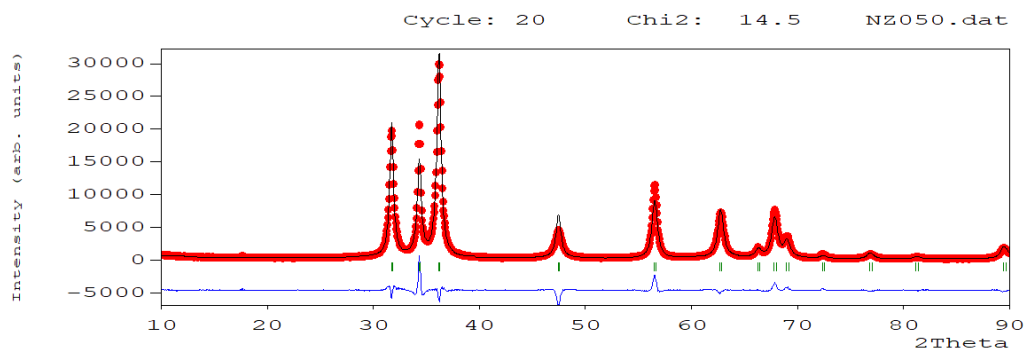


Figura A.19. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra NZ050/80, obtido por meio do software FullProf.

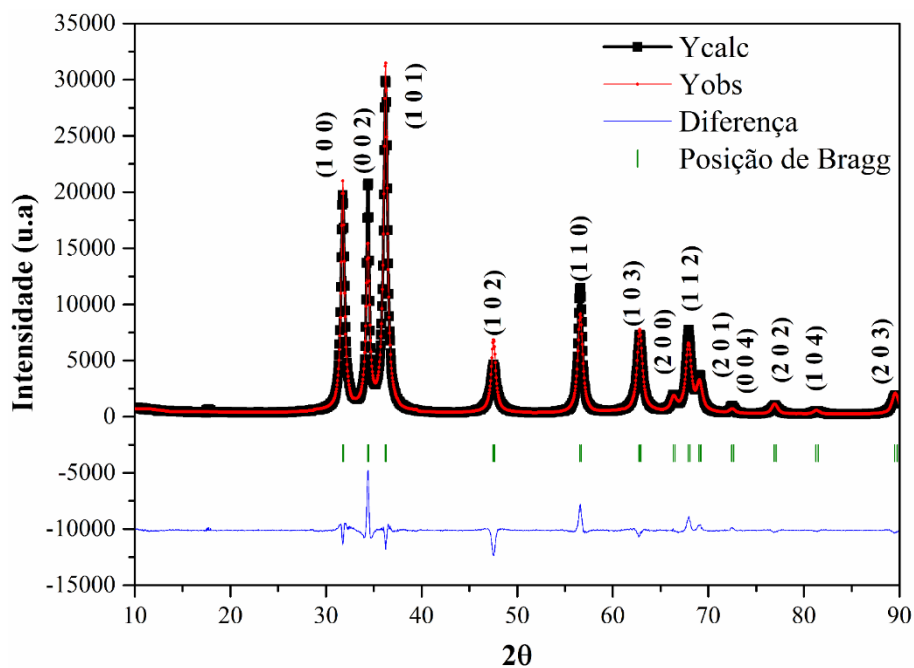


Figura A.20. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra NZ050/80, utilizando acetato de zinco dihidratado como precursor e temperatura de secagem de 80 °C.

```

FullProf Program
Load Edit PCR Mode Run Exit
=> Convergence reached at this CYCLE !!!!: CYCLE No.      1
=> R-Factors:   5.46      8.04      Chi2: 7.34      DW-Stat.: 0.4930      Patt#: 1
=> Expected :      2.97
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern:      1
=> Rp: 7.68      Rwp: 10.3      Rexp: 3.79      Chi2: 7.34
=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 9.845
=> -----> Pattern#      1
=> Phase:      1
=> Bragg R-factor: 3.323
=> RF-factor : 1.805
=> Normal end, final calculations and writing...

=> CPU Time: 1.188 seconds
=> 0.020 minutes

```

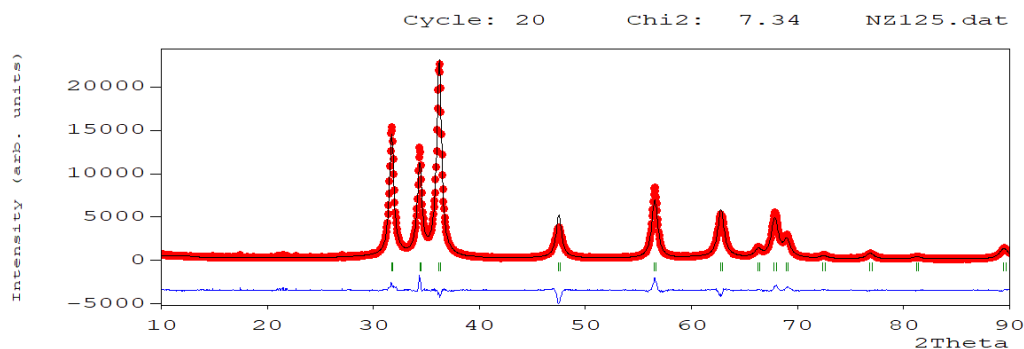


Figura A.21. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra NZ125/80, obtido por meio do software FullProf.

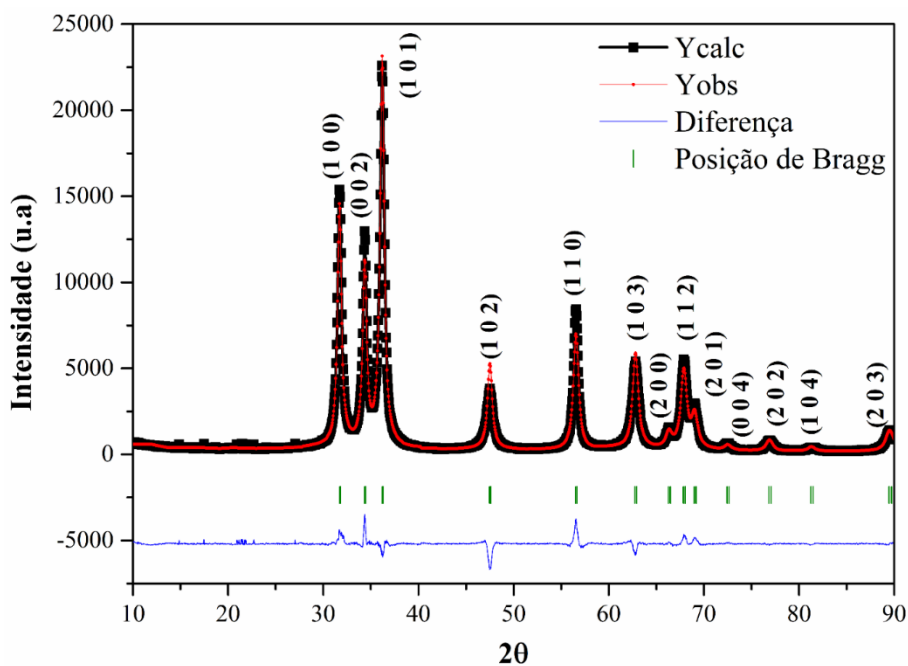


Figura A.22. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra NZ125/80, utilizando acetato de zinco dihidratado como precursor e temperatura de secagem de 80 °C.

```

FullProf Program
Load Edit PCR Mode Run Exit
=> Convergence reached at this CYCLE !!!!: CYCLE No.      1
=> R-Factors:   6.92      8.86      Chi2: 10.1      DW-Stat.: 0.8677      Patt#: 1
=> Expected :      2.78
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern:      1
=> Rp: 9.37      Rwp: 10.9      Rexp: 3.43      Chi2: 10.1
=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 18.11
=> -----> Pattern#      1
=> Phase:      1
=> Bragg R-factor: 1.426
=> RF-factor : 0.8311
=> Normal end, final calculations and writing...

=> CPU Time:      1.219 seconds
=> 0.020 minutes

```

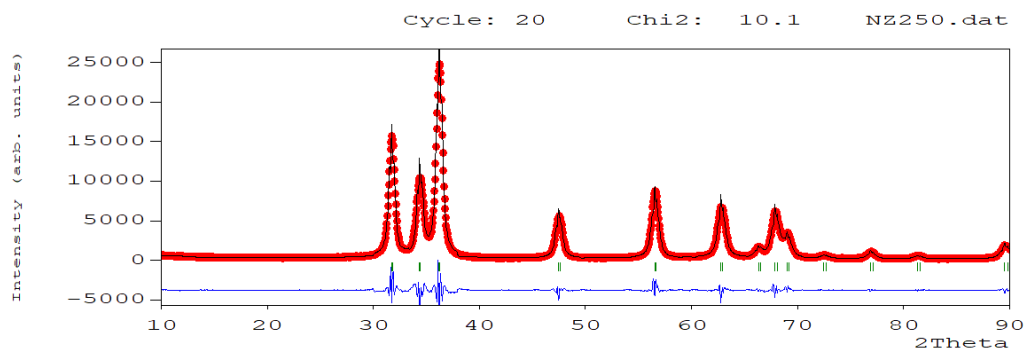


Figura A.23. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra NZ250/80, obtido por meio do software FullProf.

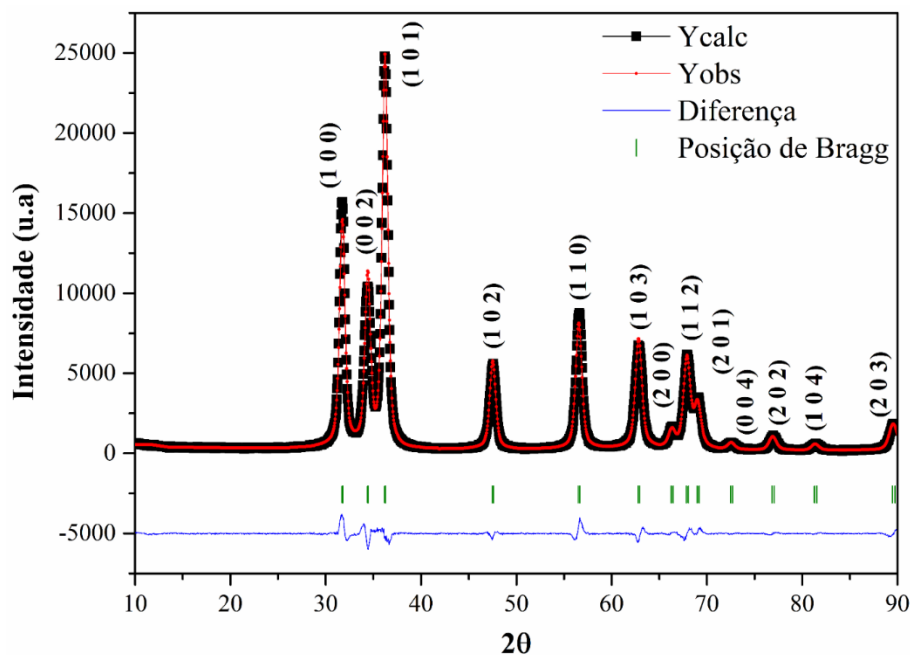


Figura A.24. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para amostra NZ250/80, utilizando acetato de zinco dihidratado como precursor e temperatura de secagem de 80 °C.


```

FullProf Program
Load Edit PCR Mode Run Exit
=> Rp: 9.80 Rwp: 14.9 Rexp: 4.12 Chi2: 13.0
=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 24.80
=> -----> Pattern# 1
=> Phase: 1
=> Bragg R-factor: 1.145
=> RF-factor : 1.720
=> Normal end, final calculations and writing...

=> CPU Time: 3.172 seconds
=> 0.053 minutes

=> END Date:29/01/2020 Time => 11:31:56.555

```

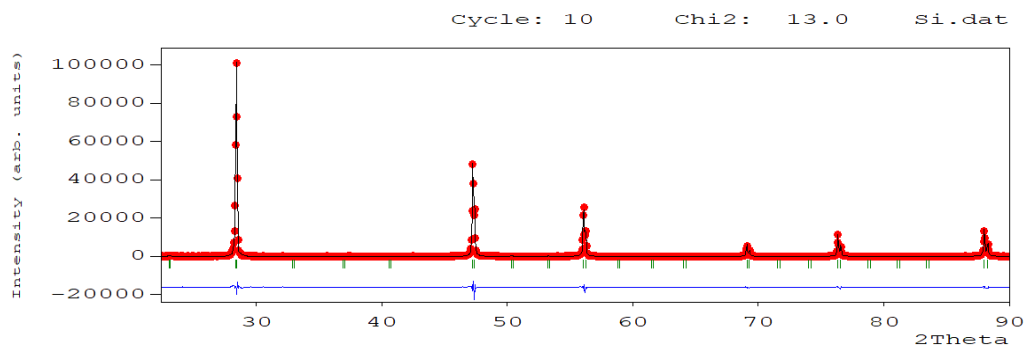


Figura A.25. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para o padrão de silício, obtido pelo software FullProf.

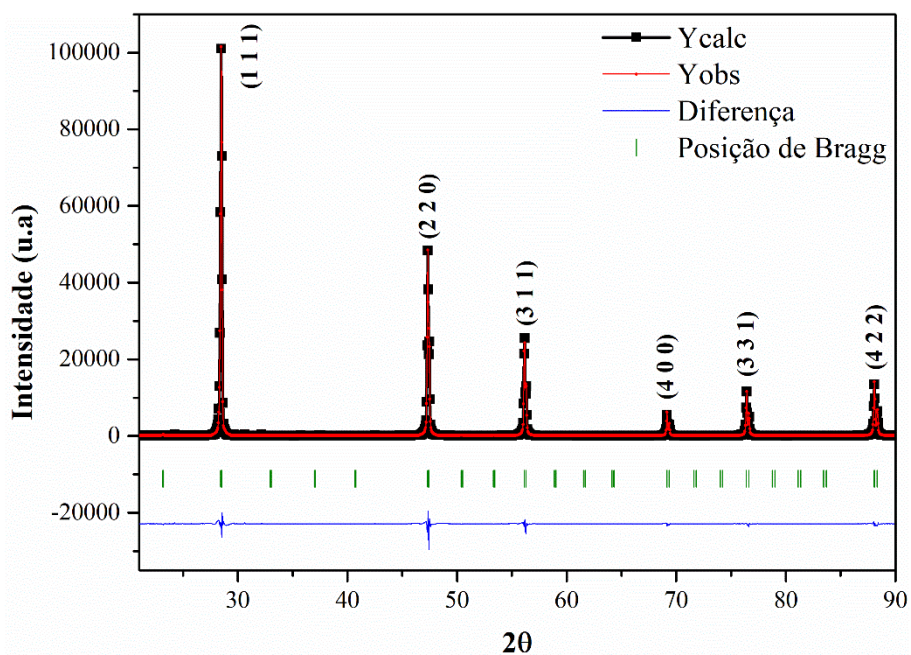
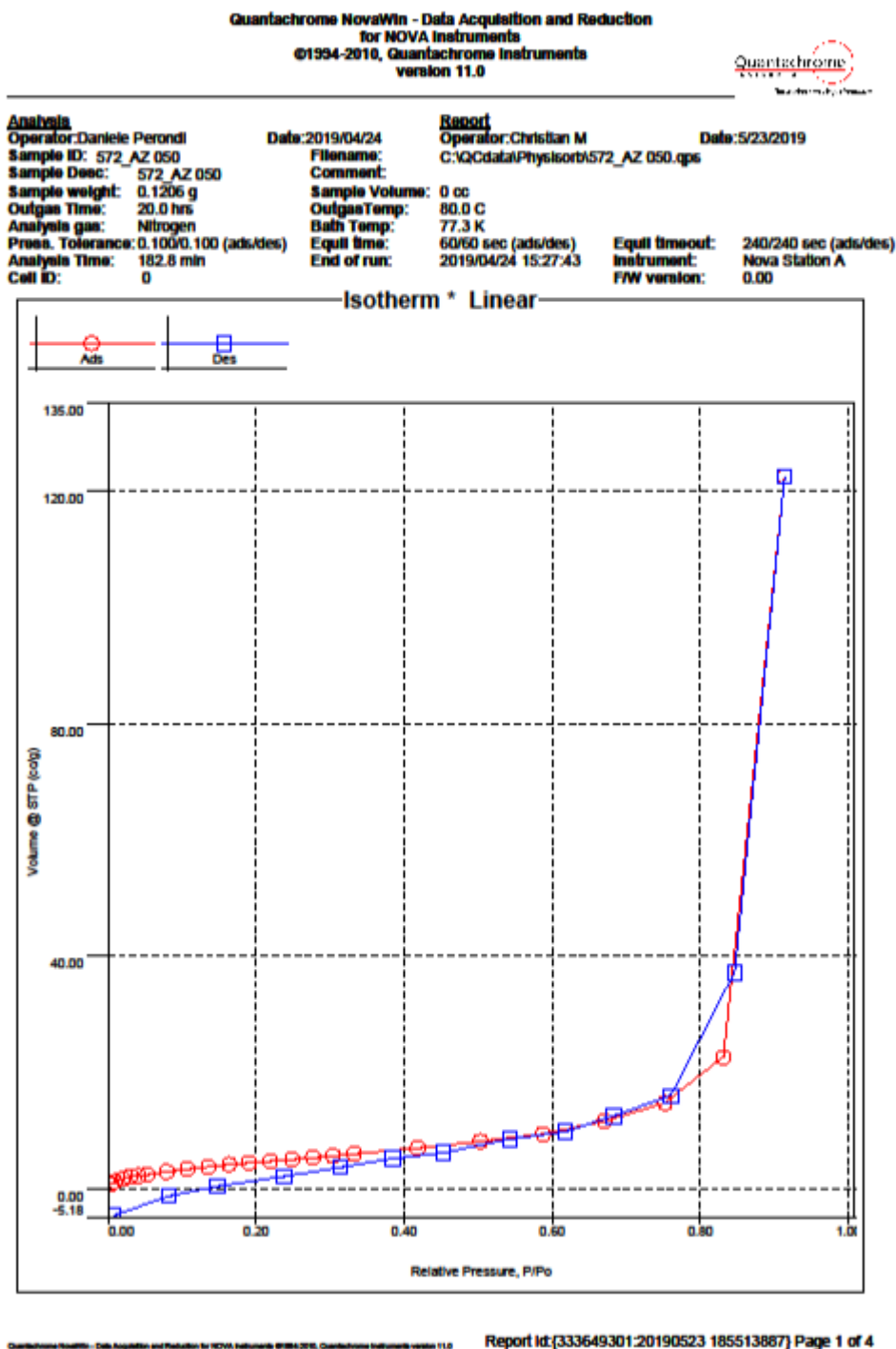
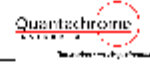


Figura A.26. Resultado do refinamento pelo método de Rietveld para o padrão de silício. ICSD: 51688.

APÊNDICE B – RELATÓRIOS DAS ANÁLISES DE BET

Neste apêndice é apresentado os relatórios gerados dos resultados obtidos, pela técnica de BET, da área superficial, volume de poro e raio médio de poro de todas as amostras deste estudo.





Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 572_AZ_050

Date: 2019/04/24
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\572_AZ_050.qps

Date: 5/23/2019

Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
4.09282e-03	0.9776	2.48791e-01	5.1452	7.60732e-01	16.1162
9.64398e-03	1.3753	2.77243e-01	5.4113	6.83347e-01	12.6056
1.98087e-02	1.8123	3.04631e-01	5.6472	6.17634e-01	9.9145
3.10521e-02	2.1089	3.32612e-01	6.0514	5.42486e-01	8.6048
4.12893e-02	2.3000	4.18518e-01	7.0880	4.52657e-01	6.2411
5.26831e-02	2.5081	5.03618e-01	8.1768	3.85466e-01	5.3102
7.93565e-02	3.0381	5.88275e-01	9.5000	3.14032e-01	3.6688
1.07087e-01	3.4918	6.71475e-01	11.7404	2.37540e-01	2.2090
1.36675e-01	3.8832	7.53109e-01	14.7810	1.47497e-01	0.4779
1.64592e-01	4.2203	8.31416e-01	22.6195	8.24848e-02	-1.3010
1.91743e-01	4.4901	9.14372e-01	122.3889	8.67949e-03	-4.7020
2.19489e-01	4.8504	8.47131e-01	37.2778		

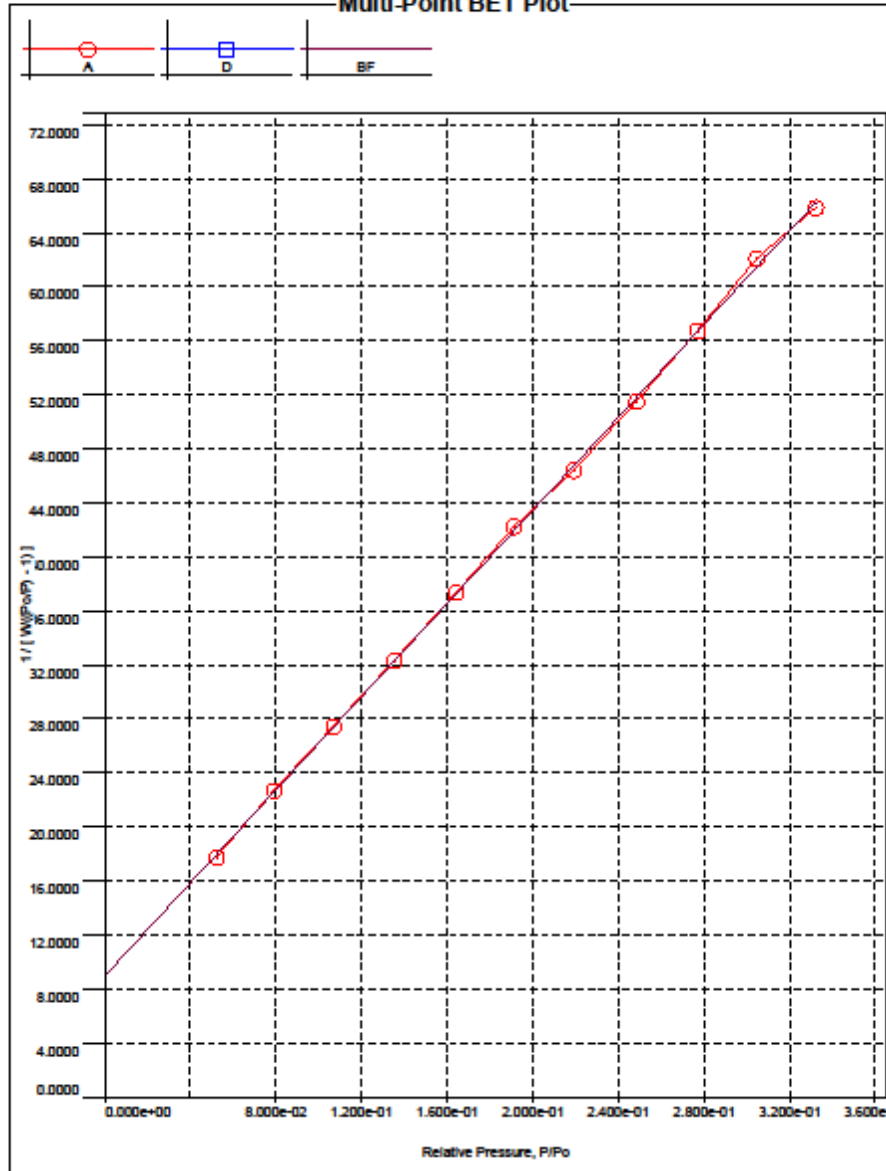
Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 572_AZ_050

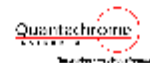
Date: 2019/04/24
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\572_AZ_050.qps

Date: 5/23/2019

Multi-Point BET Plot





Analysis
Operator: Daniele Perodi
Sample ID: 572_AZ_050

Date: 2019/04/24
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\572_AZ_050.qps

Date: 5/23/2019

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.26831e-02	2.5081	1.7741e+01	2.19489e-01	4.8504	4.6388e+01
7.93565e-02	3.0381	2.2701e+01	2.48791e-01	5.1452	5.1502e+01
1.07087e-01	3.4918	2.7481e+01	2.77243e-01	5.4113	5.6718e+01
1.35675e-01	3.8832	3.2343e+01	3.04631e-01	5.6472	6.2069e+01
1.64592e-01	4.2203	3.7352e+01	3.32612e-01	6.0514	6.5895e+01
1.91743e-01	4.4901	4.2273e+01			

MBET summary

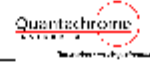
Slope =	172.458
Intercept =	8.900e+00
Correlation coefficient, r =	0.999817
C constant =	20.377
Surface Area =	19.202 m ² /g

Average Pore Size data

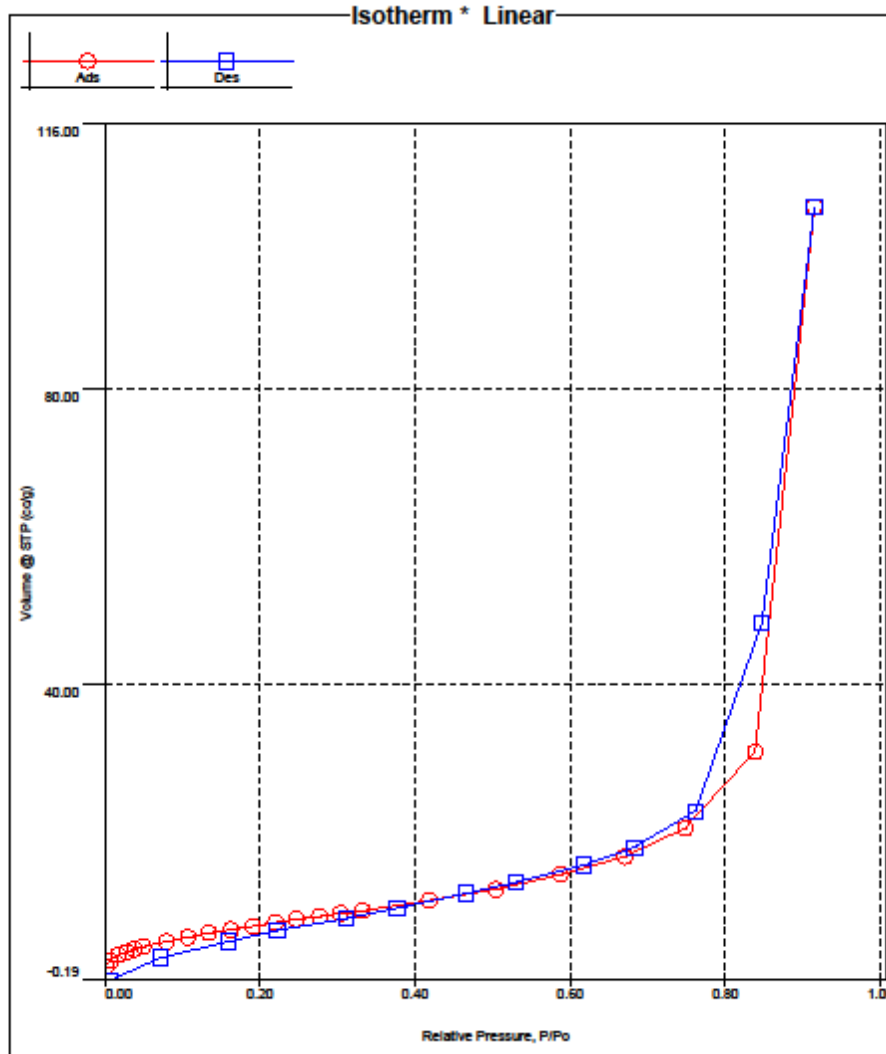
Average pore Radius =	1.97176e+02 Å
-----------------------	---------------

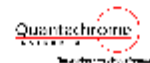
Total Pore Volume data

Total Pore Volume
Total pore volume = 1.893e-01 cc/g for pores smaller than 120.4 Å (Radius) at P/Po = 0.91437



Analysis	Date: 2019/04/24	Report	Date: 5/23/2019
Operator: Daniele Perodi	Filename:	Operator: Christian M	
Sample ID: 571_AZ_125	Comment:	C:\QCdata\Physisorb\571_AZ_125.qps	
Sample Desc: 571_AZ_125	Sample Volume: 0 cc		
Sample weight: 0.1136 g	Outgas Temp: 80.0 C		
Outgas Time: 20.0 hrs	Bath Temp: 77.3 K		
Analysis gas: Nitrogen	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Pres. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	End of run: 2019/04/24 11:43:34	Instrument: Nova Station A	
Analysis Time: 153.6 min		FW version: 0.00	
Cell ID: 0			





Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 571_AZ_125

Date: 2019/04/24
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\571_AZ_125.qps

Date: 5/23/2019

Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
2.87148e-03	1.7792	2.48270e-01	8.1731	7.62081e-01	22.8445
7.98644e-03	2.5396	2.77672e-01	8.5763	6.83476e-01	17.9459
1.78299e-02	3.2743	3.04459e-01	9.0015	6.18927e-01	15.4938
2.89377e-02	3.7825	3.32848e-01	9.4031	5.31249e-01	13.1820
3.86818e-02	4.1127	4.18540e-01	10.7913	4.66501e-01	11.7296
5.00897e-02	4.4497	5.03997e-01	12.2757	3.77080e-01	9.7099
7.91138e-02	5.1967	5.88218e-01	14.2431	3.11682e-01	8.3262
1.07345e-01	5.8028	6.71160e-01	16.7125	2.22732e-01	6.6432
1.35247e-01	6.3560	7.48859e-01	20.4970	1.59684e-01	5.2245
1.63499e-01	6.8242	8.38888e-01	30.8463	7.22840e-02	2.9693
1.91886e-01	7.2463	9.15072e-01	104.6862	8.20754e-03	-0.1704
2.20582e-01	7.7728	8.47660e-01	48.2539		

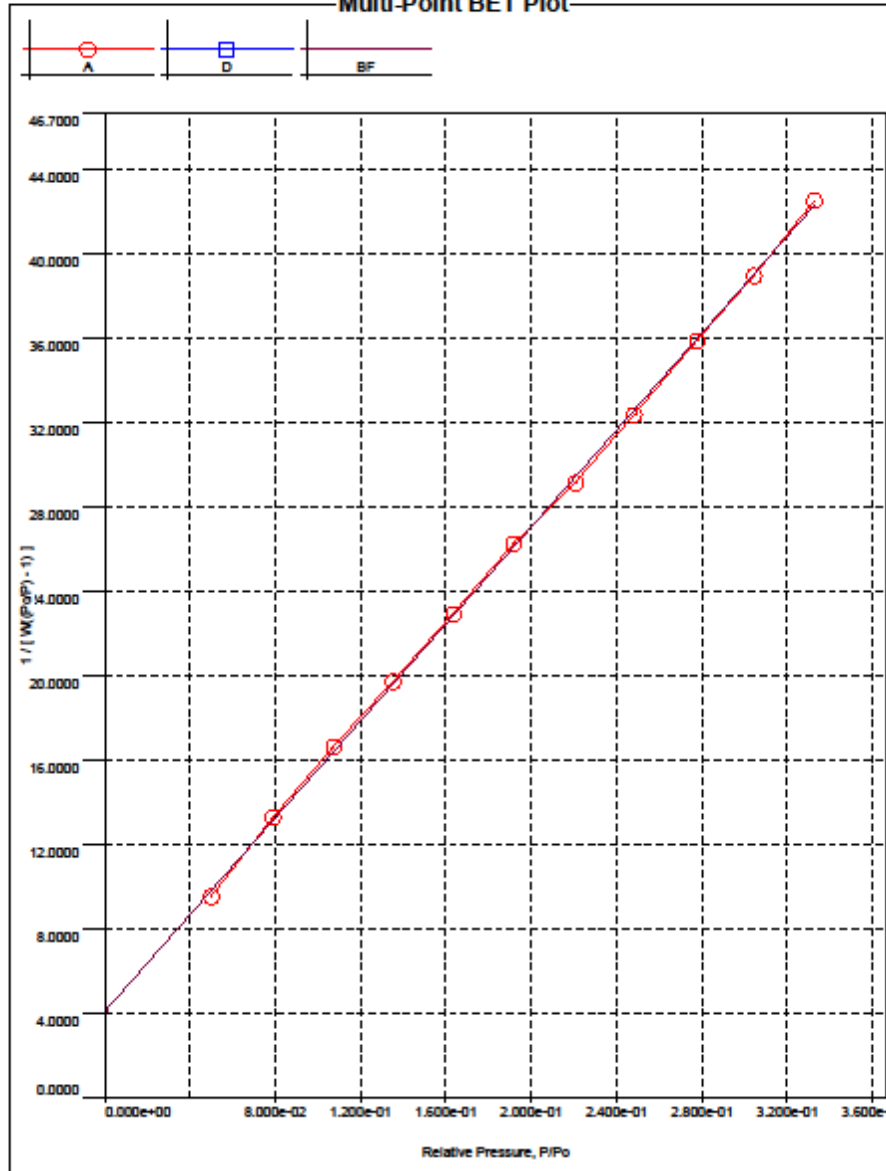
Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 571_AZ 125

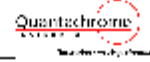
Date: 2019/04/24
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\571_AZ 125.qps

Date: 5/23/2019

Multi-Point BET Plot





Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 571_AZ_125

Date: 2019/04/24
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\571_AZ_125.qps

Date: 5/23/2019

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.00897e-02	4.4497	9.4818e+00	2.20582e-01	7.7728	2.9132e+01
7.91138e-02	5.1967	1.3227e+01	2.48270e-01	8.1731	3.2332e+01
1.07345e-01	5.8028	1.6581e+01	2.77672e-01	8.5763	3.5863e+01
1.35247e-01	6.3560	1.9688e+01	3.04459e-01	9.0015	3.8908e+01
1.63499e-01	6.8242	2.2916e+01	3.32848e-01	9.4031	4.2452e+01
1.91886e-01	7.2463	2.6218e+01			

MBET summary

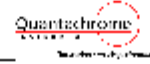
Slope =	114.794
Intercept =	4.043e+00
Correlation coefficient, r =	0.999849
C constant =	29.396
Surface Area =	29.305 m ² /g

Average Pore Size data

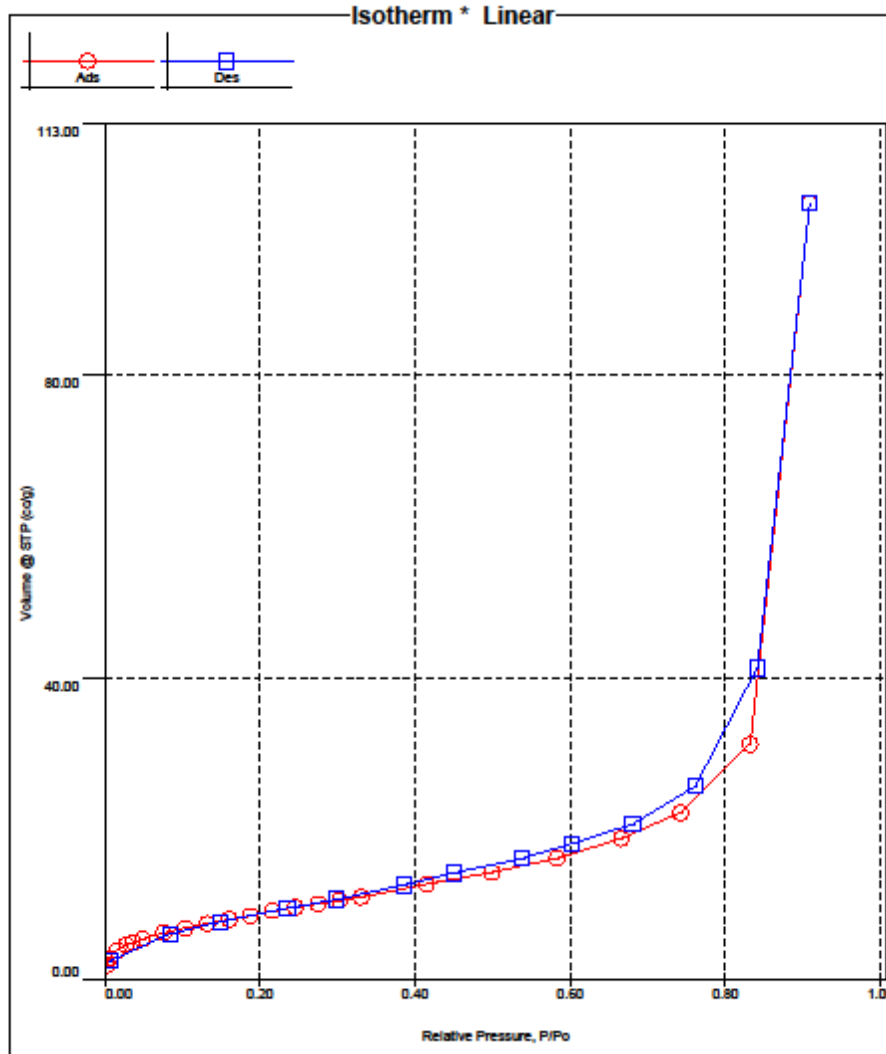
Average pore Radius =	1.10514e+02 Å
-----------------------	---------------

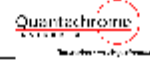
Total Pore Volume data

Total Pore Volume
Total pore volume = 1.619e-01 cc/g for pores smaller than 121.4 Å (Radius) at P/Po = 0.91507



Analysis		Report	
Operator: Christian M	Date: 2019/05/23	Operator: Christian M	Date: 5/23/2019
Sample ID: 593_AZ250	Filename: C:\QCdata\Physisorb\593_AZ250.qps		
Sample Desc: 593_AZ250	Comment:		
Sample weight: 0.127 g	Sample Volume: 0 cc		
Outgas Time: 20.0 hrs	Outgas Temp: 80.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Pres. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Analysis Time: 170.2 min	End of run: 2019/05/23 15:32:52	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 0		FW version: 0.00	





Analysis
Operator: Christian M
Sample ID: 593_AZ250

Date: 2019/05/23
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\593_AZ250.qps

Date: 5/23/2019

Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
2.05712e-03	1.9480	2.45562e-01	9.6529	7.61632e-01	25.6190
6.54344e-03	2.9921	2.74929e-01	10.1342	6.80868e-01	20.5672
1.65225e-02	4.0071	3.03610e-01	10.5964	6.02134e-01	17.9928
2.74590e-02	4.6379	3.31176e-01	11.0308	5.38821e-01	16.1403
3.71813e-02	5.0582	4.15197e-01	12.6660	4.49771e-01	14.2331
4.85186e-02	5.4637	4.99818e-01	14.2744	3.86716e-01	12.5660
7.67420e-02	6.2978	5.83618e-01	16.0688	2.99374e-01	10.6732
1.04373e-01	6.9474	6.66331e-01	18.6815	2.36054e-01	9.5424
1.33118e-01	7.5396	7.42587e-01	22.1129	1.49362e-01	7.6997
1.60684e-01	8.0557	8.32380e-01	31.1382	8.45642e-02	6.1119
1.88486e-01	8.5468	9.09629e-01	102.4468	7.80097e-03	2.4931
2.16717e-01	9.1568	8.42273e-01	41.2446		

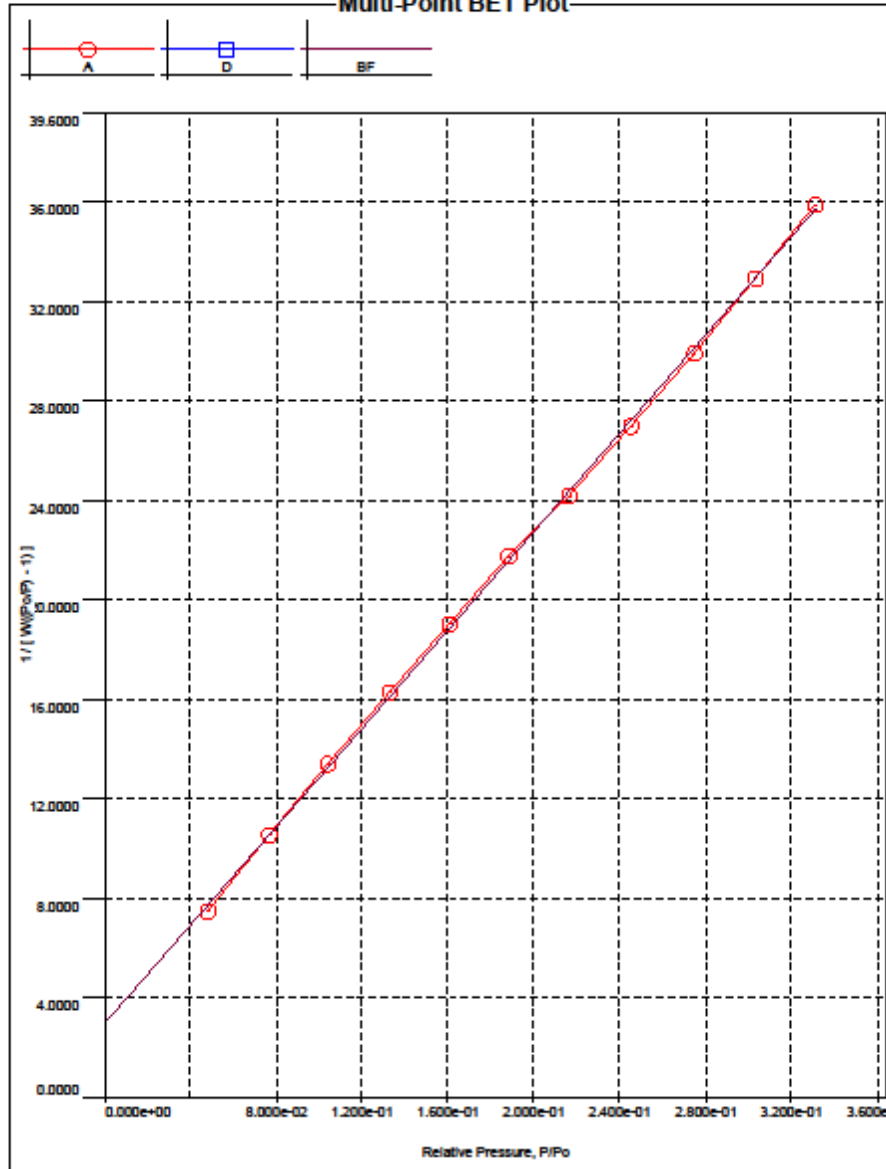
Analysis
Operator: Christian M
Sample ID: 593_AZ250

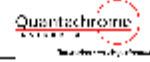
Date: 2019/05/23
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\593_AZ250.qps

Date: 5/23/2019

Multi-Point BET Plot





Analysis
Operator: Christian M
Sample ID: 593_AZ250

Date: 2019/05/23
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\593_AZ250.qps

Date: 5/23/2019

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
4.85186e-02	5.4637	7.4675e+00	2.16717e-01	9.1568	2.4176e+01
7.67420e-02	6.2978	1.0560e+01	2.45562e-01	9.6529	2.6979e+01
1.04373e-01	6.9474	1.3421e+01	2.74929e-01	10.1342	2.9936e+01
1.33118e-01	7.5396	1.6296e+01	3.03610e-01	10.5964	3.2920e+01
1.60684e-01	8.0557	1.9015e+01	3.31176e-01	11.0308	3.5916e+01
1.88486e-01	8.5468	2.1744e+01			

MBET summary

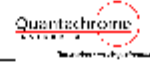
Slope =	96.849
Intercept =	2.949e+00
Correlation coefficient, r =	0.999777
C constant =	34.520
Surface Area =	34.210 m ² /g

Average Pore Size data

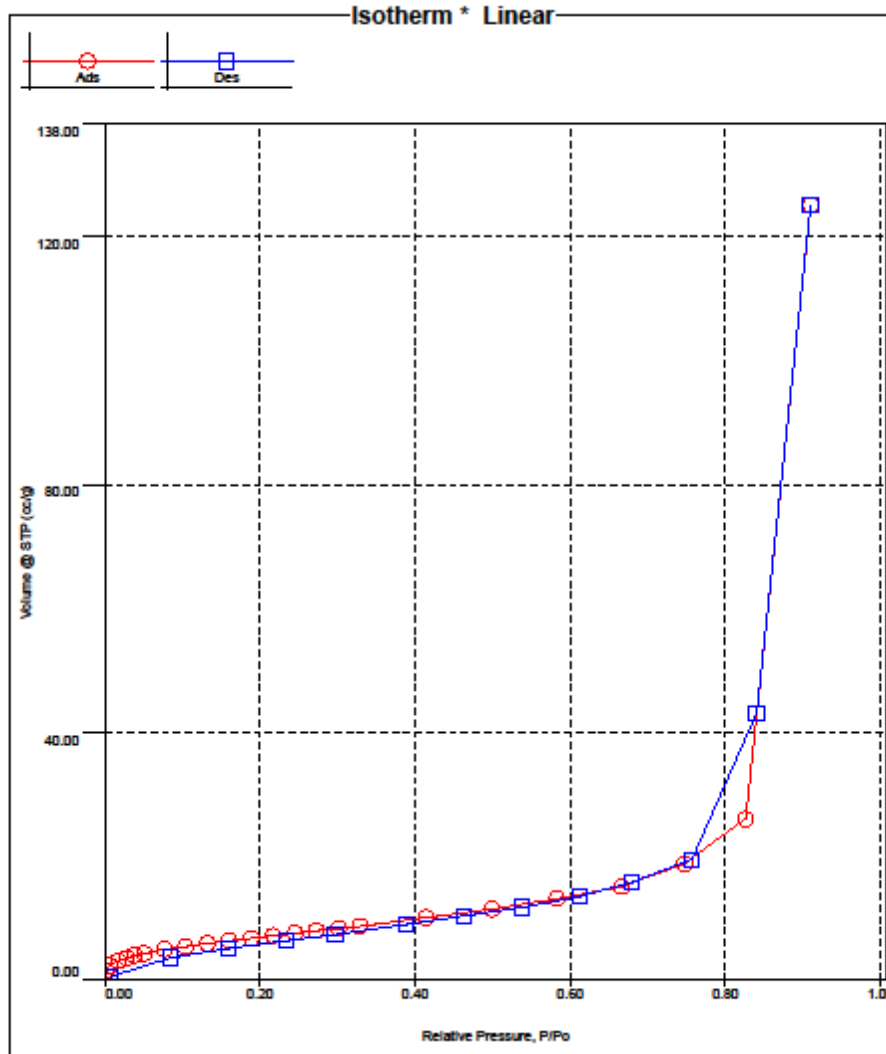
Average pore Radius =	9.26426e+01 Å
-----------------------	---------------

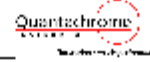
Total Pore Volume data

Total Pore Volume
Total pore volume = 1.585e-01 cc/g for pores smaller than 114.4 Å (Radius) at P/Po = 0.90963



Analysis	Date: 2019/05/23	Report	Date: 5/23/2019
Operator: Gabriela	Filename:	Operator: Christian M	
Sample ID: 592_NZ050	Comment:	C:\QCdata\Physisorb\592_NZ050.qps	
Sample Desc: 592_NZ050	Sample Volume: 0 cc		
Sample weight: 0.1305 g	Outgas Temp: 80.0 C		
Outgas Time: 20.0 hrs	Bath Temp: 77.3 K		
Analysis gas: Nitrogen	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Pres. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	End of run: 2019/05/23 11:05:18	Instrument: Nova Station A	
Analysis Time: 165.3 min		FW version: 0.00	
Cell ID: 0			





Analysis
Operator: Gabriela
Sample ID: 592_NZ050

Date: 2019/05/23
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCDdata\Physisorb\592_NZ050.qps

Date: 5/23/2019

Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
2.40064e-03	1.6245	2.46105e-01	7.6620	7.58074e-01	19.4592
7.37181e-03	2.4191	2.73135e-01	8.0317	6.79461e-01	15.7737
1.73585e-02	3.1693	3.02409e-01	8.3817	6.13205e-01	13.5530
2.87236e-02	3.6808	3.29683e-01	8.7238	5.39292e-01	11.8299
3.87814e-02	4.0298	4.14140e-01	10.1848	4.62672e-01	10.4836
5.06036e-02	4.3540	4.99603e-01	11.5526	3.87916e-01	9.0409
7.74779e-02	4.9845	5.83581e-01	13.1219	2.97666e-01	7.4257
1.05001e-01	5.4996	6.67282e-01	15.1455	2.33325e-01	6.4389
1.32861e-01	5.9584	7.47595e-01	18.7754	1.60298e-01	5.2049
1.61363e-01	6.3584	8.26958e-01	26.0754	8.50066e-02	3.6571
1.89044e-01	6.8747	9.10229e-01	124.9967	8.47887e-03	0.6156
2.17175e-01	7.2789	8.40559e-01	42.9798		

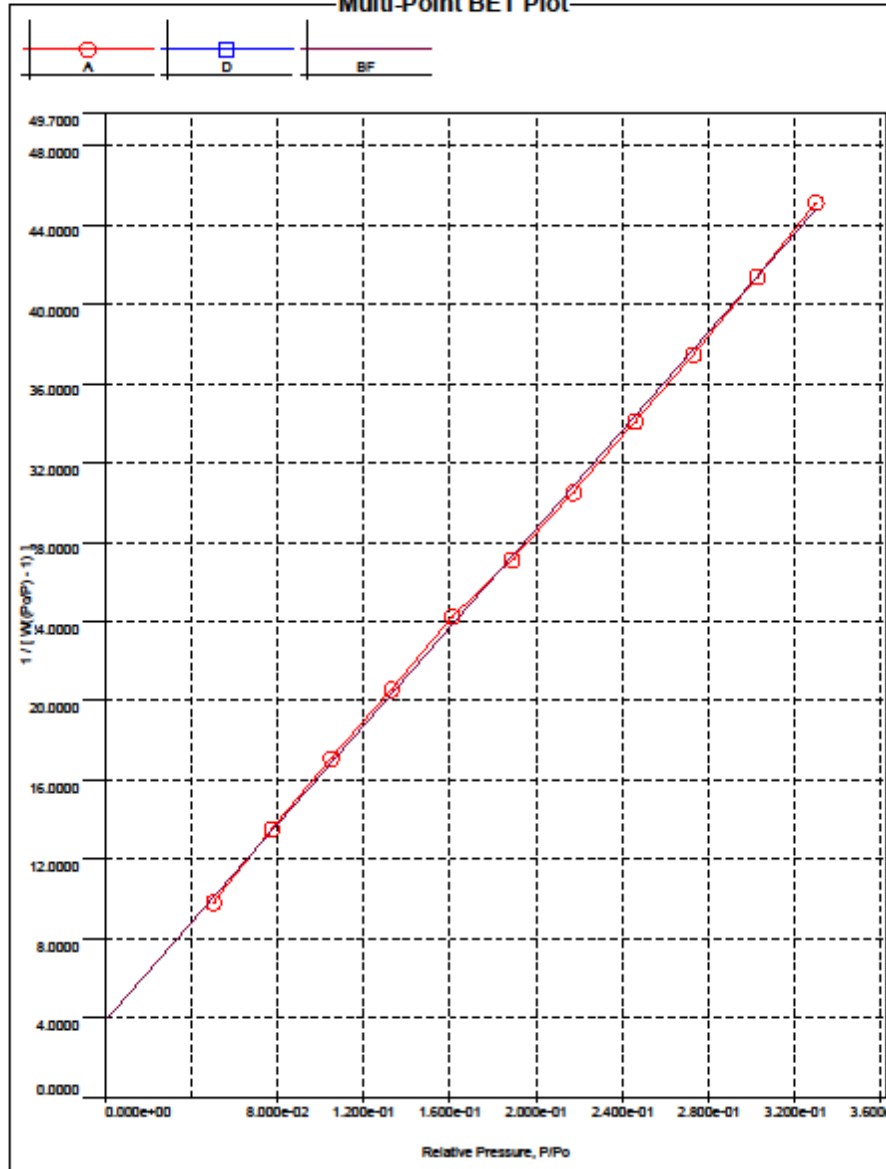
Analysis
Operator: Gabriela
Sample ID: 592_NZ050

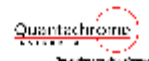
Date: 2019/05/23
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\592_NZ050.qps

Date: 5/23/2019

Multi-Point BET Plot





Analysis
Operator: Gabriela
Sample ID: 592_NZ050

Date: 2019/05/23
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\592_NZ050.qps

Date: 5/23/2019

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.06036e-02	4.3540	9.7947e+00	2.17175e-01	7.2789	3.0495e+01
7.74779e-02	4.9845	1.3481e+01	2.46105e-01	7.6620	3.4089e+01
1.05001e-01	5.4996	1.7068e+01	2.73135e-01	8.0317	3.7434e+01
1.32861e-01	5.9584	2.0575e+01	3.02409e-01	8.3817	4.1382e+01
1.61363e-01	6.3584	2.4212e+01	3.29683e-01	8.7238	4.5109e+01
1.89044e-01	6.8747	2.7131e+01			

MBET summary

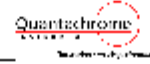
Slope =	124.137
Intercept =	3.815e+00
Correlation coefficient, r =	0.999721
C constant =	33.541
Surface Area =	27.217 m ² /g

Average Pore Size data

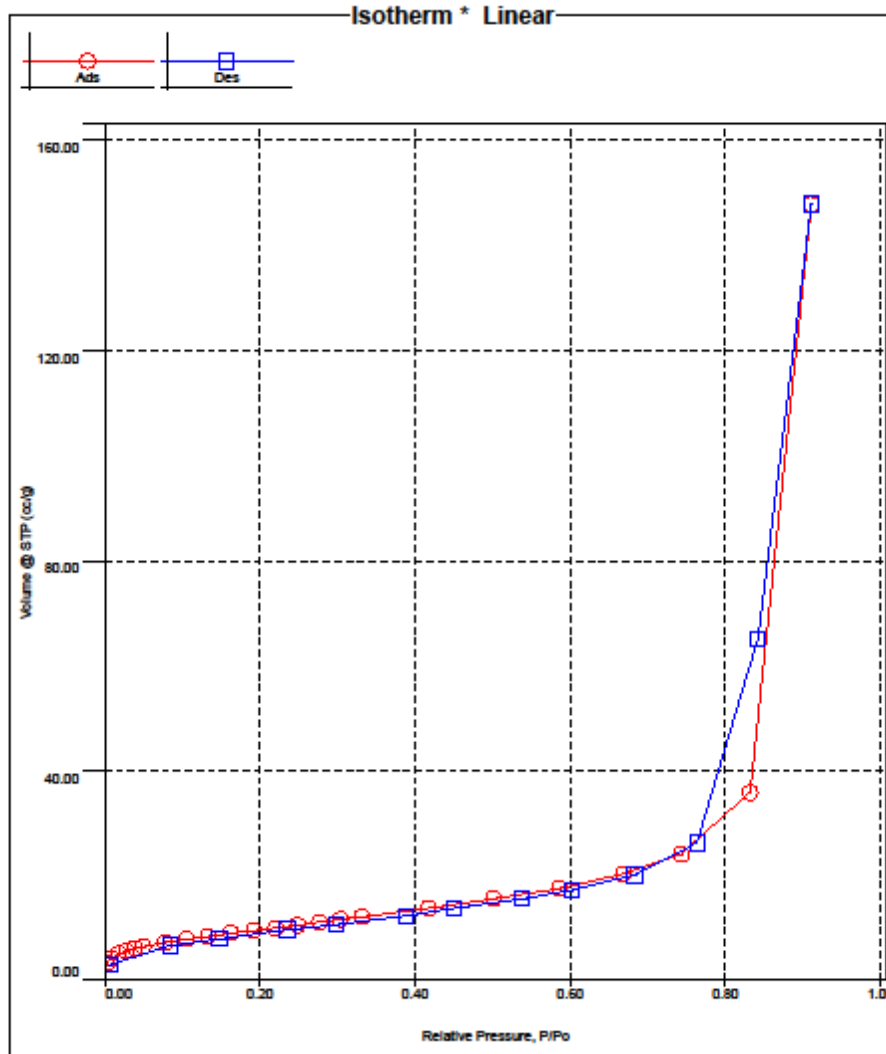
Average pore Radius =	1.42076e+02 Å
-----------------------	---------------

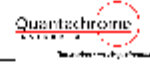
Total Pore Volume data

Total Pore Volume
Total pore volume = 1.933e-01 cc/g for pores smaller than 115.1 Å (Radius) at P/Po = 0.91023



Analysis		Report	
Operator: Daniele Perodi	Date: 2019/05/09	Operator: Christian M	Date: 5/23/2019
Sample ID: 584_NZ125	Filename: C:\QCdata\Physisorb\584_NZ125.qps		
Sample Desc: 584_NZ125	Comment:		
Sample weight: 0.1037 g	Sample Volume: 0 cc		
Outgas Time: 20.0 hrs	Outgas Temp: 80.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Pres. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Analysis Time: 159.8 min	End of run: 2019/05/09 20:54:30	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 0		FW version: 0.00	





Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 584_NZ125

Date: 2019/05/09
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\584_NZ125.qps

Date: 5/23/2019

Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
3.66433e-03	3.3058	2.48648e-01	10.5927	7.63803e-01	26.1992
8.42222e-03	4.1711	2.76772e-01	11.1397	6.83640e-01	20.1267
1.82375e-02	5.0655	3.04295e-01	11.6287	6.02577e-01	17.2540
2.86953e-02	5.6598	3.31534e-01	12.1328	5.38479e-01	15.6346
3.92390e-02	6.0936	4.17297e-01	13.7358	4.51235e-01	13.7017
5.01682e-02	6.4667	5.01768e-01	15.4852	3.88102e-01	12.3732
7.82136e-02	7.2424	5.86468e-01	17.5287	2.99574e-01	10.7332
1.06608e-01	7.8739	6.69431e-01	20.2329	2.35497e-01	9.6430
1.34047e-01	8.4723	7.44180e-01	24.0391	1.48319e-01	7.9649
1.63127e-01	9.0280	8.32594e-01	35.8286	8.42499e-02	6.5253
1.92201e-01	9.5842	9.11743e-01	147.7448	7.62169e-03	2.9940
2.20681e-01	10.0857	8.42916e-01	65.1353		

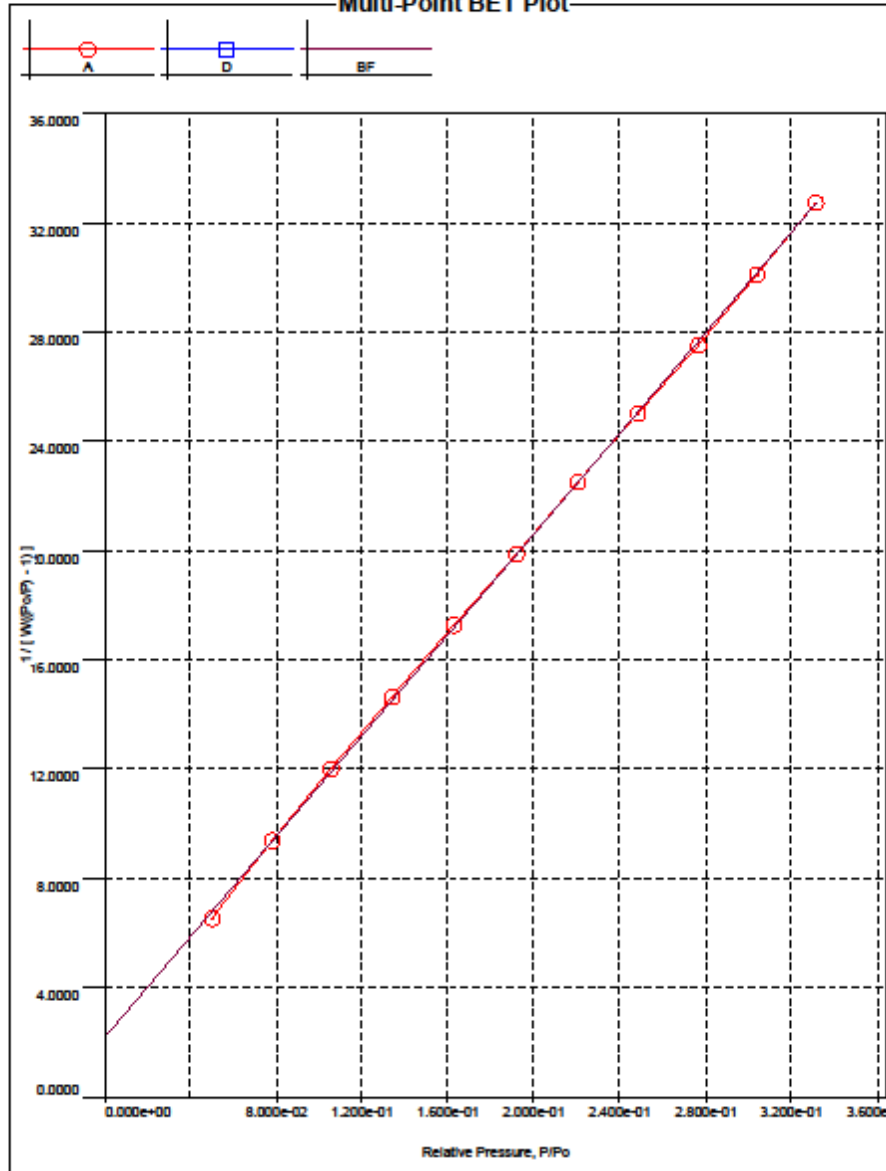
Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 584_NZ125

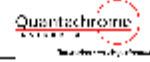
Date: 2019/05/09
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\584_NZ125.qps

Date: 5/23/2019

Multi-Point BET Plot





Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 584_NZ125

Date: 2019/05/09
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\584_NZ125.qps

Date: 5/23/2019

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.01682e-02	6.4667	6.5350e+00	2.20681e-01	10.0857	2.2464e+01
7.82136e-02	7.2424	9.3739e+00	2.48648e-01	10.5927	2.4997e+01
1.06608e-01	7.8739	1.1999e+01	2.76772e-01	11.1397	2.7487e+01
1.34047e-01	8.4723	1.4619e+01	3.04295e-01	11.6287	3.0095e+01
1.63127e-01	9.0280	1.7275e+01	3.31534e-01	12.1328	3.2707e+01
1.92201e-01	9.5842	1.9863e+01			

MBET summary

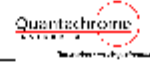
Slope =	91.964
Intercept =	2.164e+00
Correlation coefficient, r =	0.999915
C constant =	43.501
Surface Area =	36.998 m ² /g

Average Pore Size data

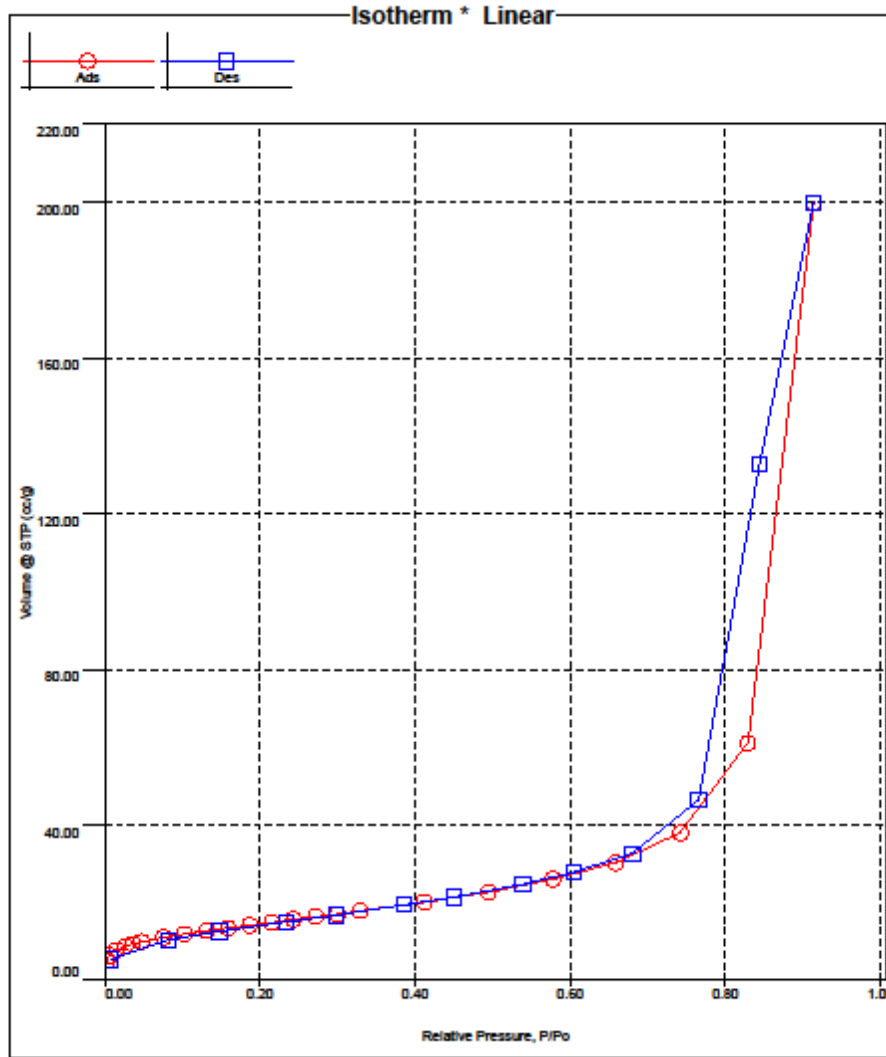
Average pore Radius =	1.23540e+02 Å
-----------------------	---------------

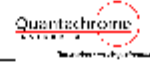
Total Pore Volume data

Total Pore Volume
Total pore volume = 2.285e-01 cc/g for pores smaller than 117.0 Å (Radius) at P/Po = 0.91174



Analyte			
Operator: Gabriela	Date: 2019/05/08	Report Operator: Christian M	Date: 5/23/2019
Sample ID: 583_NZ250	Filename: C:\QCdata\Physisorb\583_NZ250.qps		
Sample Desc: 583_NZ250	Comment:		
Sample weight: 0.1349 g	Sample Volume: 0 cc		
Outgas Time: 20.0 hrs	Outgas Temp: 80.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Pres. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Analysis Time: 198.3 min	End of run: 2019/05/08 17:18:33	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 0		FW version: 0.00	





Analysis
Operator: Gabriela
Sample ID: 583_NZ250

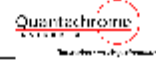
Date: 2019/05/08
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\583_NZ250.qps

Date: 5/23/2019

Isotherm

Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
3.36455e-03	5.2312	2.44255e-01	15.7123	7.65854e-01	46.3856
7.06500e-03	6.4042	2.72243e-01	16.3948	6.80940e-01	32.7240
1.56226e-02	7.7569	3.00838e-01	17.0811	6.05419e-01	27.7646
2.62946e-02	8.7153	3.29411e-01	17.9124	5.39571e-01	24.7878
3.63170e-02	9.3525	4.12897e-01	20.1899	4.51436e-01	21.4082
4.80966e-02	9.9486	4.95267e-01	22.8565	3.86259e-01	19.4055
7.57561e-02	11.0715	5.78181e-01	25.9729	2.97953e-01	16.7828
1.03237e-01	11.9635	6.58588e-01	30.2566	2.33547e-01	15.0111
1.31932e-01	12.7721	7.42687e-01	37.8666	1.47683e-01	12.5881
1.59555e-01	13.5396	8.29951e-01	61.0818	8.25851e-02	10.4935
1.87000e-01	14.2256	9.14229e-01	199.9313	8.10787e-03	5.4823
2.15417e-01	14.9262	8.44760e-01	132.7101		



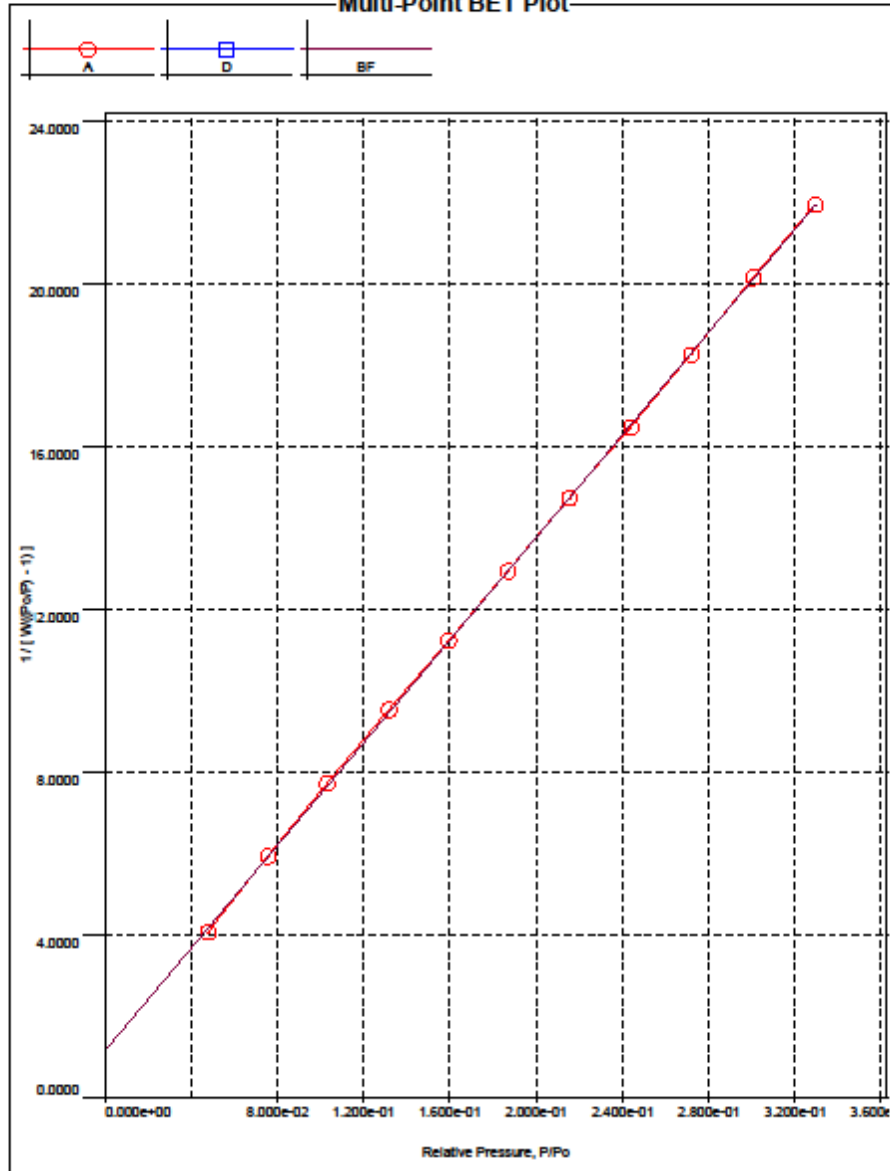
Analysis
Operator: Gabriela
Sample ID: 583_NZ250

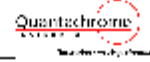
Date: 2019/05/08
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\583_NZ250.qps

Date: 5/23/2019

Multi-Point BET Plot





Analysis
Operator: Gabriela
Sample ID: 583_NZ250

Date: 2019/05/08
Filename:

Report
Operator: Christian M
C:\QCdata\Physisorb\583_NZ250.qps

Date: 5/23/2019

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
4.80966e-02	9.9486	4.0636e+00	2.15417e-01	14.9262	1.4718e+01
7.57561e-02	11.0715	5.9234e+00	2.44255e-01	15.7123	1.6458e+01
1.03237e-01	11.9635	7.6993e+00	2.72243e-01	16.3948	1.8256e+01
1.31932e-01	12.7721	9.5210e+00	3.00838e-01	17.0811	2.0155e+01
1.59555e-01	13.5396	1.1219e+01	3.29411e-01	17.9124	2.1942e+01
1.87000e-01	14.2256	1.2937e+01			

MBET summary

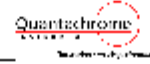
Slope =	63.134
Intercept =	1.123e+00
Correlation coefficient, r =	0.999956
C constant =	57.240
Surface Area =	54.197 m ² /g

Average Pore Size data

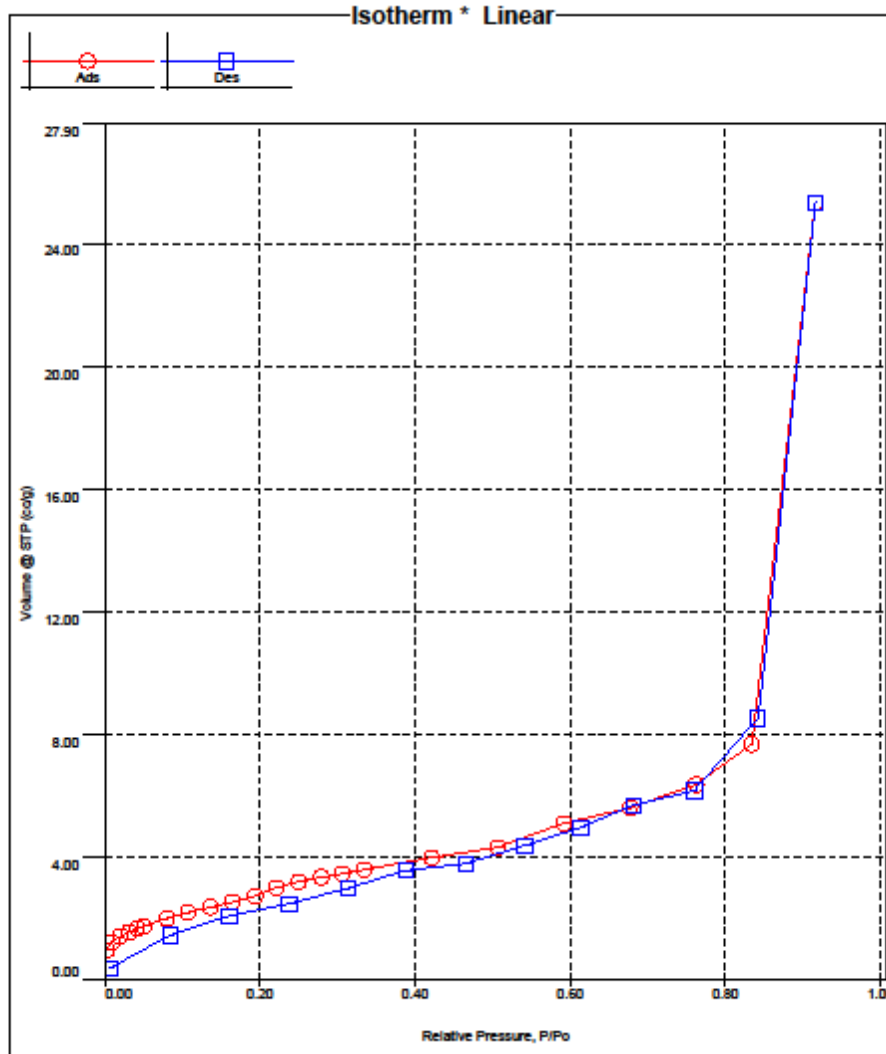
Average pore Radius =	1.14123e+02 Å
-----------------------	---------------

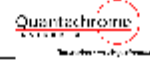
Total Pore Volume data

Total Pore Volume
Total pore volume = 3.093e-01 cc/g for pores smaller than 120.3 Å (Radius) at P/Po = 0.91423



Analysis		Report	
Operator: Daniele Perondi	Date: 2019/06/05	Operator: Daniele Perondi	Date: 7/19/2019
Sample ID: 600_AZ050/600	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\600_AZ050-600.qps	
Sample Desc: 600_AZ050/600	Comment:		
Sample weight: 0.1242 g	Sample Volume: 0 cc		
Outgas Time: 20.0 hrs	Outgas Temp: 200.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Pres. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Analysis Time: 120.4 min	End of run: 2019/06/05 17:19:40	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 0		FW version: 0.00	





Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 600_AZ050/600

Date: 2019/06/05
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
C:\QCdata\Physisorb\600_AZ050-600.qps

Date: 7/19/2019

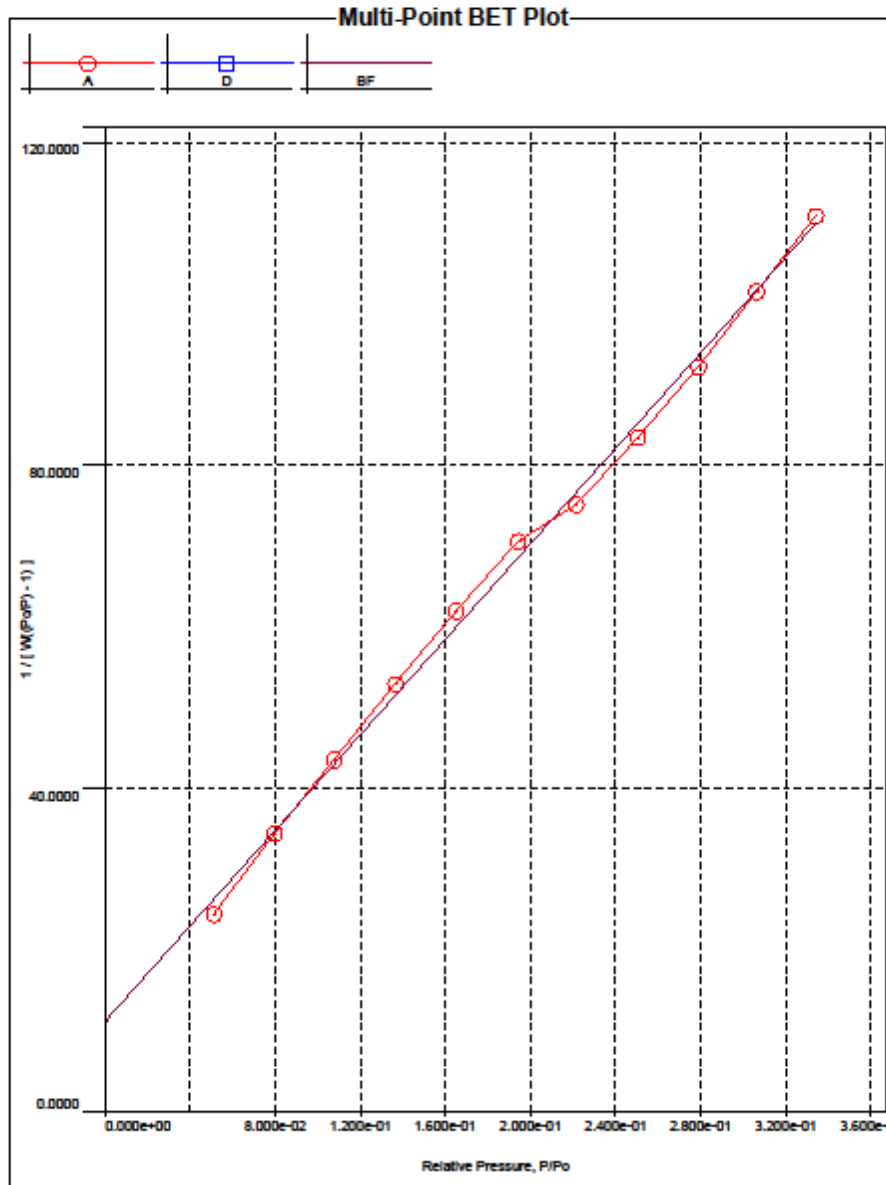
Isotherm

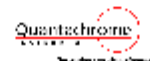
Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
3.92209e-03	0.9979	2.50842e-01	3.2151	7.61010e-01	6.1757
9.80104e-03	1.2291	2.79093e-01	3.3615	6.82190e-01	5.7162
2.03378e-02	1.4295	3.06296e-01	3.4822	6.14663e-01	4.9815
3.16957e-02	1.5683	3.34419e-01	3.6267	5.41421e-01	4.3861
4.18176e-02	1.6940	4.21762e-01	4.0027	4.65837e-01	3.7985
5.13685e-02	1.7802	5.07654e-01	4.3439	3.88752e-01	3.5837
8.00210e-02	2.0242	5.92454e-01	5.1058	3.13232e-01	3.0088
1.07923e-01	2.2247	6.78118e-01	5.6323	2.37904e-01	2.4951
1.36590e-01	2.3953	7.62931e-01	6.3686	1.60955e-01	2.0996
1.65477e-01	2.5617	8.35216e-01	7.6987	8.46286e-02	1.4579
1.94651e-01	2.7399	9.16680e-01	25.3120	7.07222e-03	0.3908
2.21768e-01	3.0373	8.42552e-01	8.5274		

Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 600_AZ050/600

Date: 2019/06/05
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
Date: 7/19/2019
C:\QCdata\Physisorb\600_AZ050-600.qps





Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 600_AZ050/600

Data: 2019/06/05
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
C:\QCdata\Physisorb\600_AZ050-600.qps

Date: 7/19/2019

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.13685e-02	1.7802	2.4338e+01	2.21768e-01	3.0373	7.5067e+01
8.00210e-02	2.0242	3.4382e+01	2.50842e-01	3.2151	8.3327e+01
1.07923e-01	2.2247	4.3509e+01	2.79093e-01	3.3615	9.2147e+01
1.36590e-01	2.3953	5.2843e+01	3.06296e-01	3.4822	1.0145e+02
1.65477e-01	2.5617	6.1932e+01	3.34419e-01	3.6267	1.1085e+02
1.94651e-01	2.7399	7.0581e+01			

MBET summary

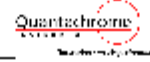
Slope =	295.278
Intercept =	1.109e+01
Correlation coefficient, r =	0.998538
C constant =	27.636
Surface Area =	11.367 m ² /g

Average Pore Size data

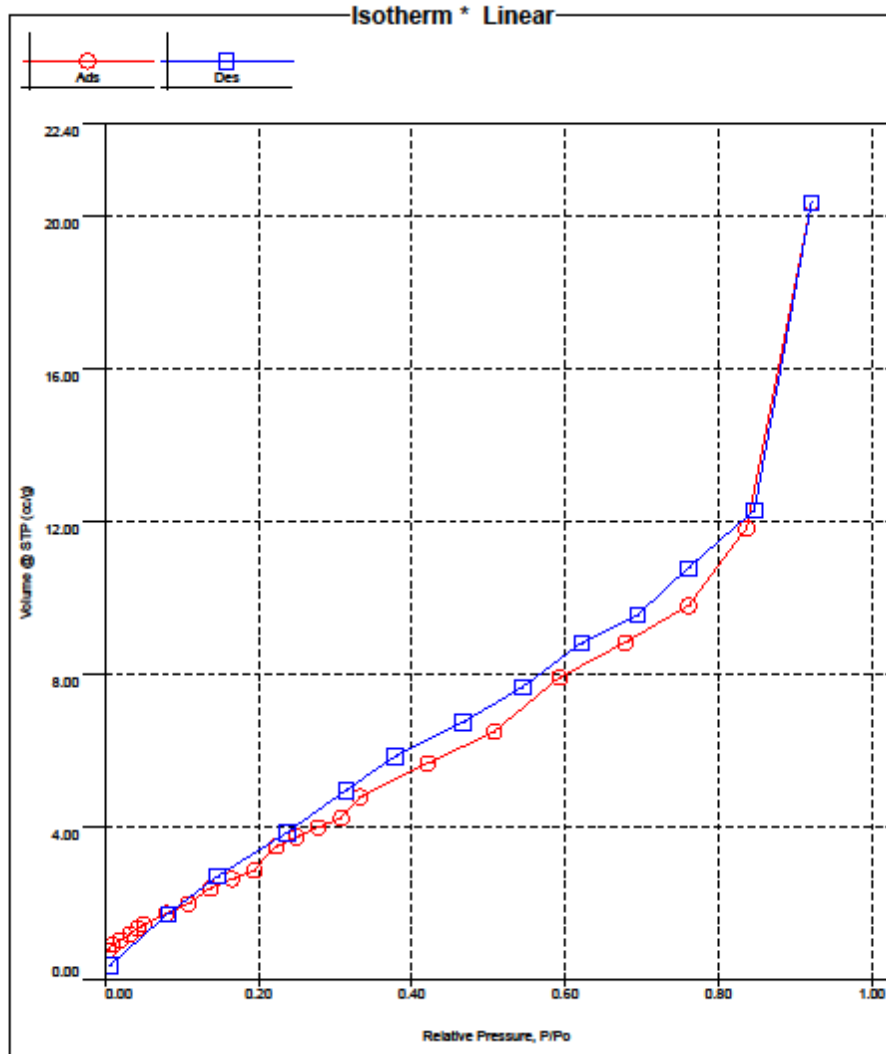
Average pore Radius =	6.88872e+01 Å
-----------------------	---------------

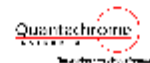
Total Pore Volume data

<u>Total Pore Volume</u>
Total pore volume = 3.915e-02 cc/g for pores smaller than 123.6 Å (Radius) at P/Po = 0.91668



Analysis		Report	
Operator: Daniele Perondi	Date: 2019/07/17	Operator: Daniele Perondi	Date: 7/19/2019
Sample ID: 619_AZ125_600R	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\619_AZ125_600_REPETIÇÃO.qps	
Sample Desc: 619_AZ125_600_REPETIÇÃO	Comment:		
Sample weight: 0.1158 g	Sample Volume: 0 cc		
Outgas Time: 20.0 hrs	Outgas Temp: 80.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Pres. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Analysis Time: 115.3 min	End of run: 2019/07/17 12:33:50	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 0		FW version: 0.00	





Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 619_AZ125_600R

Date: 2019/07/17
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
C:\QCdata\Physisorb\619_AZ125_600_REPETIÇÃO.qps

Date: 7/19/2019

Isotherm

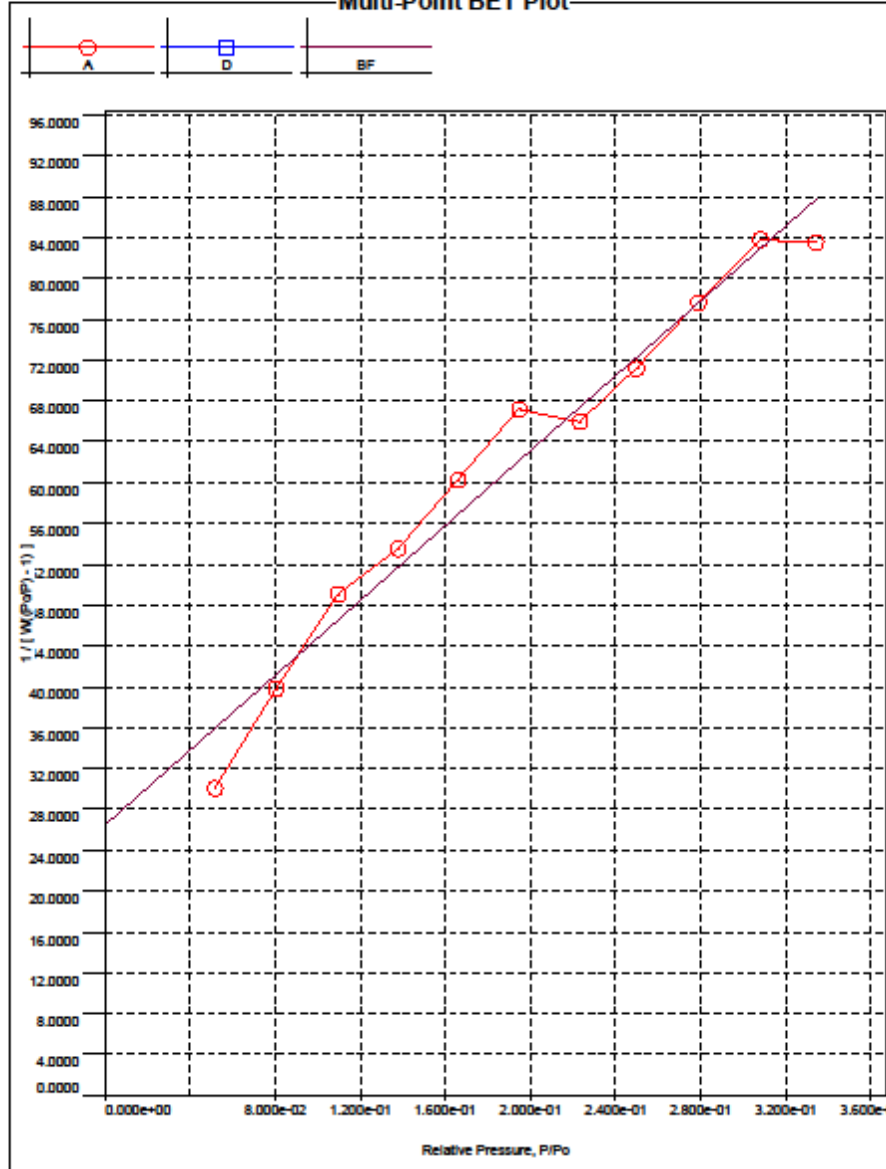
Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
4.61453e-03	0.7852	2.50235e-01	3.7512	7.61332e-01	10.7954
1.05432e-02	0.9217	2.79058e-01	3.9912	6.94812e-01	9.5592
2.13021e-02	1.0685	3.08075e-01	4.2510	6.21213e-01	8.8152
3.29522e-02	1.1895	3.34340e-01	4.8136	5.45193e-01	7.6630
4.32248e-02	1.3863	4.21654e-01	5.6687	4.67702e-01	6.7634
5.18966e-02	1.4580	5.08076e-01	6.5079	3.78494e-01	5.8593
8.06422e-02	1.7641	5.93340e-01	7.9243	3.14275e-01	4.9692
1.09930e-01	2.0141	6.78568e-01	8.8257	2.37698e-01	3.8708
1.38254e-01	2.3973	7.61874e-01	9.7897	1.47305e-01	2.7117
1.66149e-01	2.6472	8.36552e-01	11.8137	8.28562e-02	1.7390
1.94972e-01	2.8825	9.21973e-01	20.3445	7.17940e-03	0.3874
2.23646e-01	3.4957	8.47439e-01	12.2820		

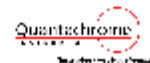
Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 619_AZ125_600R

Date: 2019/07/17
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
Date: 7/19/2019
C:\QCdata\Physisorb\619_AZ125_600_REPETIÇÃO.qps

Multi-Point BET Plot





Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 619_AZ125_600R

Date: 2019/07/17
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
C:\QCdata\Physisorb\619_AZ125_600_REPETIÇÃO.qps

Date: 7/19/2019

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.18966e-02	1.4580	3.0038e+01	2.23646e-01	3.4957	6.5935e+01
8.06422e-02	1.7641	3.9785e+01	2.50235e-01	3.7512	7.1188e+01
1.09930e-01	2.0141	4.9063e+01	2.79058e-01	3.9912	7.7597e+01
1.38254e-01	2.3973	5.3545e+01	3.08075e-01	4.2510	8.3802e+01
1.66149e-01	2.6472	6.0224e+01	3.34340e-01	4.8136	8.3487e+01
1.94972e-01	2.8825	6.7228e+01			

MBET summary

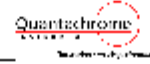
Slope =	183.410
Intercept =	2.636e+01
Correlation coefficient, r =	0.982710
C constant =	7.959
Surface Area =	16.602 m ² /g

Average Pore Size data

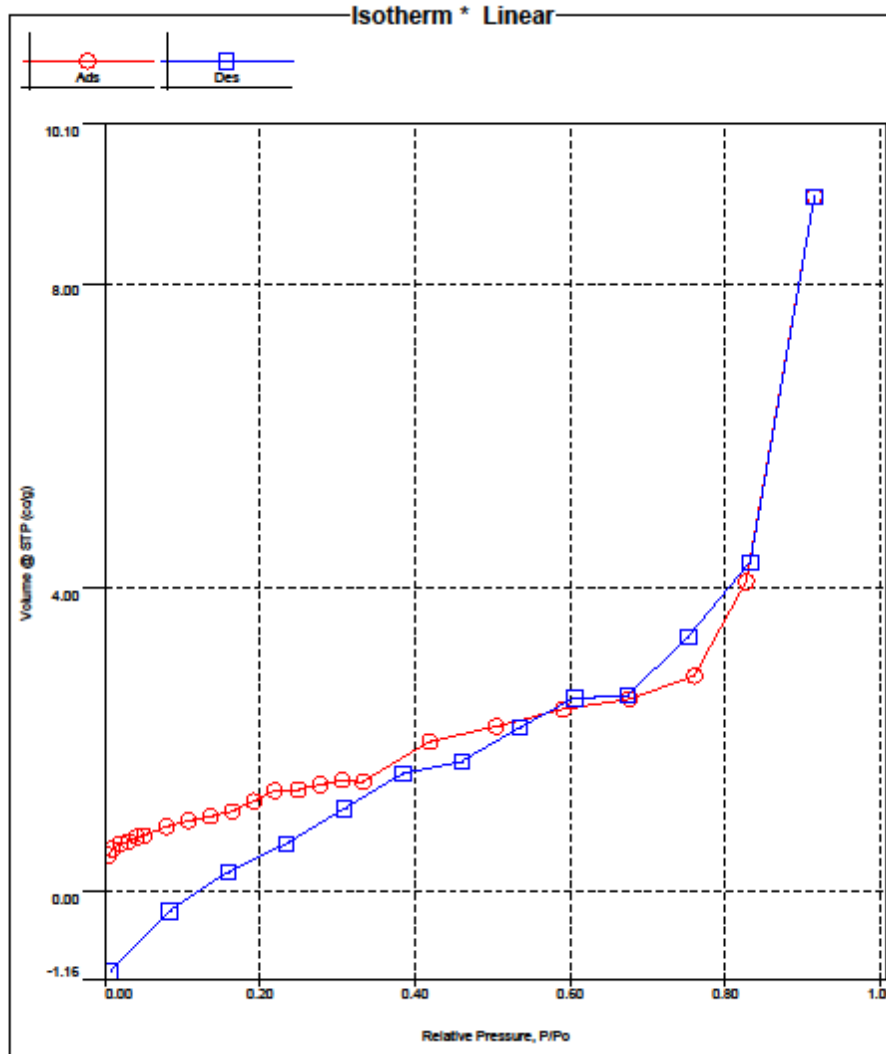
Average pore Radius =	3.79101e+01 Å
-----------------------	---------------

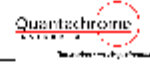
Total Pore Volume data

<u>Total Pore Volume</u>
Total pore volume = 3.147e-02 cc/g for pores smaller than 131.7 Å (Radius) at P/Po = 0.92197



Analysis		Date: 2019/07/04		Report		Date: 7/19/2019	
Operator: Janaina Junges		Filename:		Operator: Daniele Perondi			
Sample ID: 604_AZ250/600		Comment:		C:\QCdata\Physisorb\604_AZ250_600.gps			
Sample Desc: 604_AZ250/600		Sample Volume: 0 cc					
Sample weight: 0.1136 g		Outgas Temp: 80.0 C					
Outgas Time: 20.0 hrs		Bath Temp: 77.3 K					
Analysis gas: Nitrogen		Equil time: 60/60 sec (ads/des)		Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)			
Pres. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)		End of run: 2019/07/04 16:20:38		Instrument: Nova Station A			
Analysis Time: 111.8 min				FW version: 0.00			
Cell ID: 0							





Analysis
Operator: Janaina Junges
Sample ID: 604_AZ250/600

Date: 2019/07/04
Filename:

Report
Operator: Daniele Peroni
C:\QCdata\Physisorb\604_AZ250_600.qps

Date: 7/19/2019

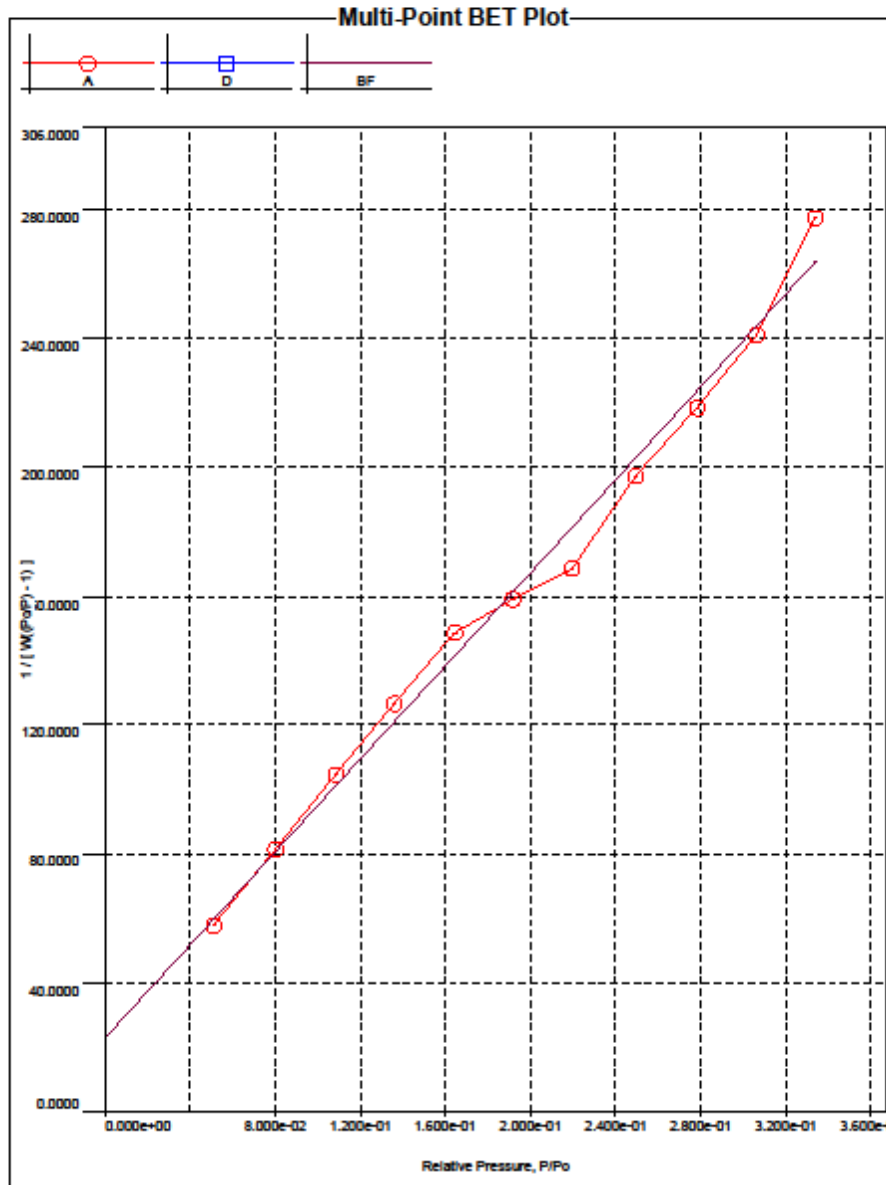
Isotherm

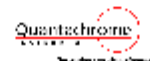
Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
5.29319e-03	0.4906	2.49570e-01	1.3503	7.53167e-01	3.3449
1.10362e-02	0.5682	2.78365e-01	1.4129	6.75060e-01	2.5787
2.09515e-02	0.6344	3.06481e-01	1.4667	6.06684e-01	2.5470
3.10023e-02	0.6701	3.33791e-01	1.4450	5.35006e-01	2.1561
4.23178e-02	0.7219	4.19391e-01	1.9747	4.61387e-01	1.7163
5.13896e-02	0.7525	5.05547e-01	2.1839	3.85066e-01	1.5561
8.03851e-02	0.8596	5.91432e-01	2.3998	3.09789e-01	1.0986
1.08815e-01	0.9356	6.77003e-01	2.5434	2.34769e-01	0.6342
1.36483e-01	0.9994	7.60960e-01	2.8435	1.58984e-01	0.2667
1.64777e-01	1.0623	8.27708e-01	4.0818	8.36207e-02	-0.2637
1.92079e-01	1.1963	9.15480e-01	9.1337	8.87176e-03	-1.0516
2.20010e-01	1.3387	8.32723e-01	4.3296		

Analysis
Operator: Janaina Junges
Sample ID: 604_AZ250/600

Date: 2019/07/04
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
Date: 7/19/2019
C:\QCdata\Physisorb\604_AZ250_600.gps





Analysis
Operator: Janaina Junges
Sample ID: 604_AZ250/600

Date: 2019/07/04
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
Date: 7/19/2019
C:\QCdata\Physisorb\604_AZ250_600.qps

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.13896e-02	0.7525	5.7598e+01	2.20010e-01	1.3387	1.6859e+02
8.03851e-02	0.8596	8.1359e+01	2.49570e-01	1.3503	1.9707e+02
1.08815e-01	0.9356	1.0442e+02	2.78365e-01	1.4129	2.1845e+02
1.36483e-01	0.9994	1.2653e+02	3.06481e-01	1.4667	2.4108e+02
1.64777e-01	1.0623	1.4860e+02	3.33791e-01	1.4450	2.7742e+02
1.92079e-01	1.1963	1.5901e+02			

MBET summary

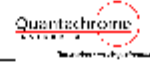
Slope =	721.564
Intercept =	2.262e+01
Correlation coefficient, r =	0.994328
C constant =	32.894
Surface Area =	4.680 m ² /g

Average Pore Size data

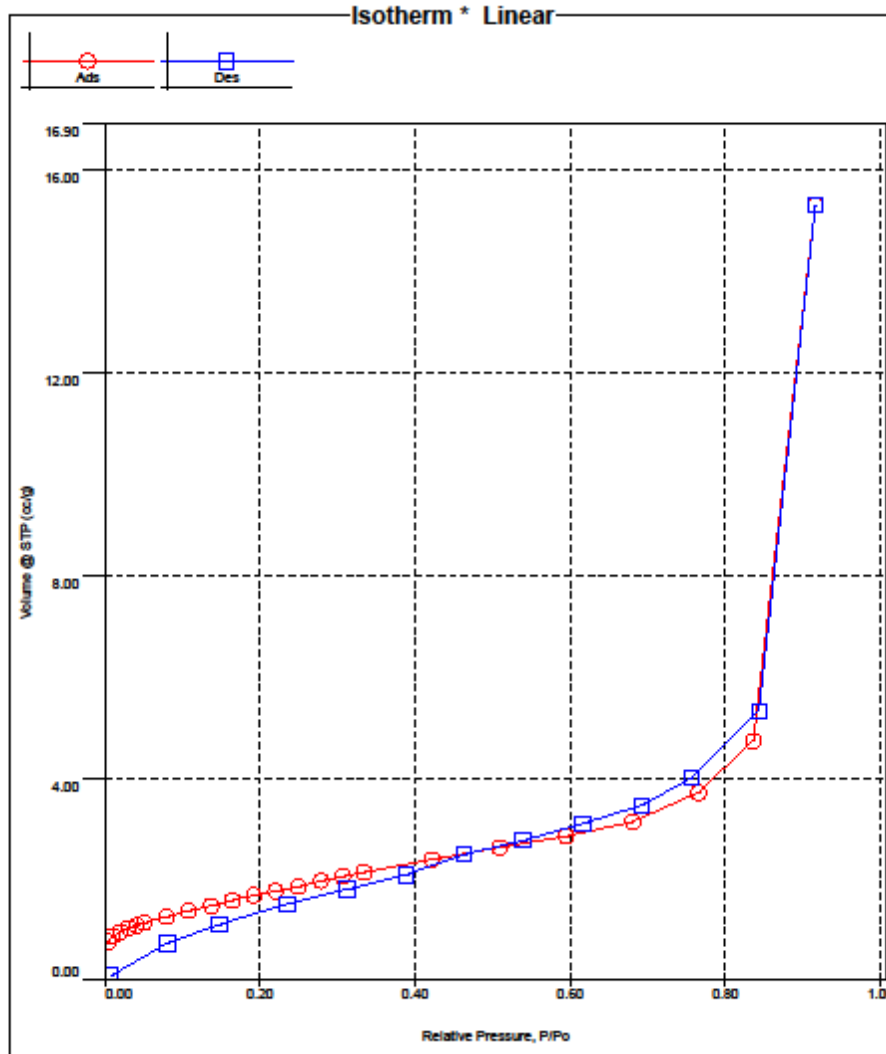
Average pore Radius =	6.03816e+01 Å
-----------------------	---------------

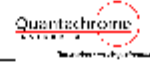
Total Pore Volume data

Total Pore Volume
Total pore volume = 1.413e-02 cc/g for pores smaller than 122.0 Å (Radius) at P/Po = 0.91548



Analysis		Report	
Operator: Daniele Perondi	Date: 2019/07/16	Operator: Daniele Perondi	Date: 7/19/2019
Sample ID: 618_NZ050_600	Filename: C:\QC\data\Physisorb\618_NZ050_600.qps		
Sample Desc: 618_NZ050_600	Comment:		
Sample weight: 0.1043 g	Sample Volume: 0 cc		
Outgas Time: 20.0 hrs	Outgas Temp: 80.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Pres. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Analysis Time: 116.4 min	End of run: 2019/07/16 16:37:04	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 0		FW version: 0.00	





Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 618_NZ050_600

Date: 2019/07/16
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
C:\QCdata\Physisorb\618_NZ050_600.qps

Date: 7/19/2019

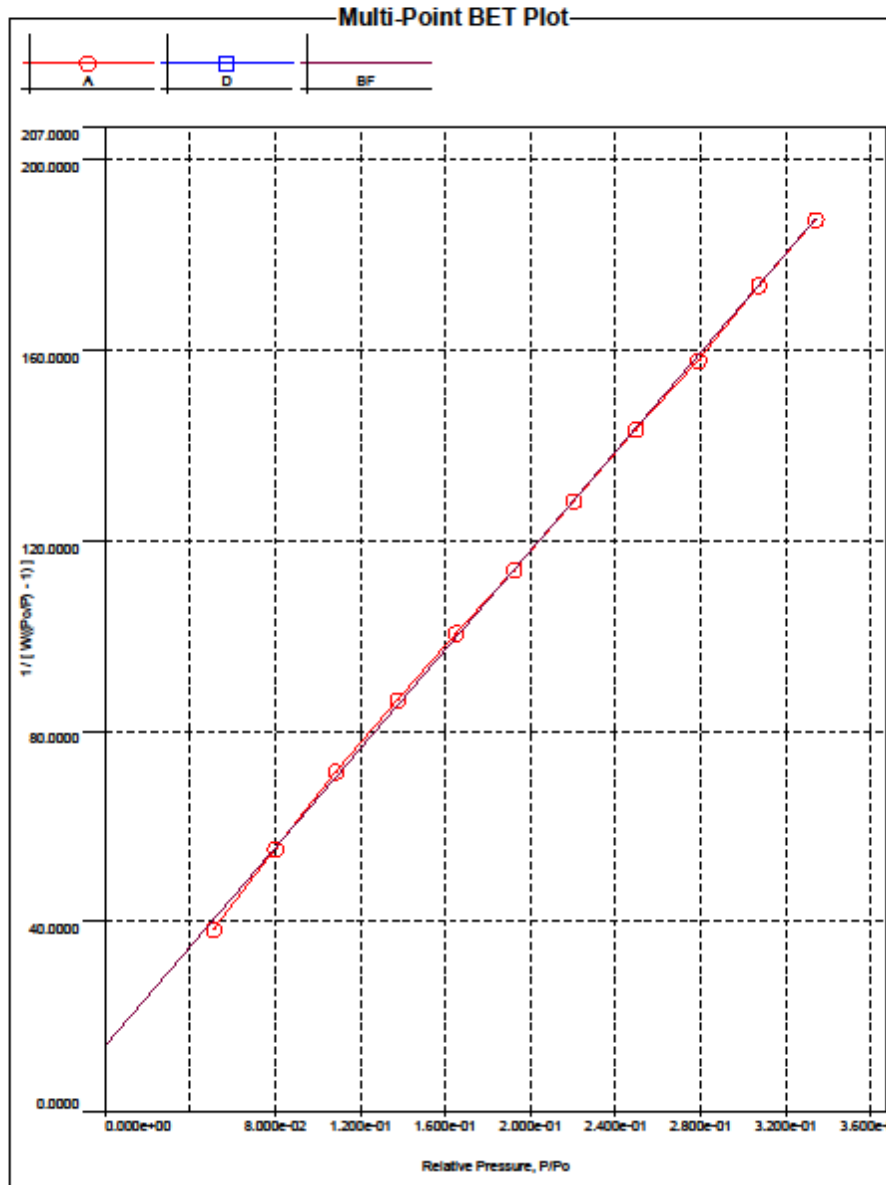
Isotherm

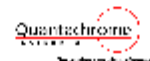
Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
4.69287e-03	0.7675	2.49784e-01	1.8584	7.57881e-01	4.0002
1.06012e-02	0.8688	2.79293e-01	1.9642	6.93783e-01	3.4527
2.07657e-02	0.9622	3.07332e-01	2.0456	6.16213e-01	3.1053
3.07954e-02	1.0312	3.34390e-01	2.1447	5.40043e-01	2.7602
4.22172e-02	1.0945	4.22876e-01	2.3883	4.64208e-01	2.5007
5.13753e-02	1.1364	5.09219e-01	2.6255	3.88788e-01	2.0854
8.02777e-02	1.2647	5.95361e-01	2.8474	3.12732e-01	1.8028
1.08730e-01	1.3701	6.81404e-01	3.1376	2.35647e-01	1.5053
1.37711e-01	1.4782	7.65890e-01	3.7110	1.47983e-01	1.1067
1.65556e-01	1.5802	8.36467e-01	4.7171	8.10490e-02	0.7403
1.92680e-01	1.6776	9.16665e-01	15.3008	8.40813e-03	0.0928
2.20539e-01	1.7645	8.43631e-01	5.3232		

Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 618_NZ050_600

Date: 2019/07/16
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
Date: 7/19/2019
C:\QCdata\Physisorb\618_NZ050_600.qps





Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 618_NZ050_600

Date: 2019/07/16
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
C:\QCdata\Physisorb\618_NZ050_600.qps

Date: 7/19/2019

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.13753e-02	1.1364	3.8133e+01	2.20539e-01	1.7645	1.2830e+02
8.02777e-02	1.2647	5.5221e+01	2.49784e-01	1.8584	1.4335e+02
1.08730e-01	1.3701	7.1245e+01	2.79293e-01	1.9642	1.5785e+02
1.37711e-01	1.4782	8.6443e+01	3.07332e-01	2.0456	1.7354e+02
1.65556e-01	1.5802	1.0046e+02	3.34390e-01	2.1447	1.8742e+02
1.92680e-01	1.6776	1.1383e+02			

MBET summary

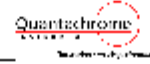
Slope =	520.629
Intercept =	1.346e+01
Correlation coefficient, r =	0.999810
C constant =	39.677
Surface Area =	6.520 m ² /g

Average Pore Size data

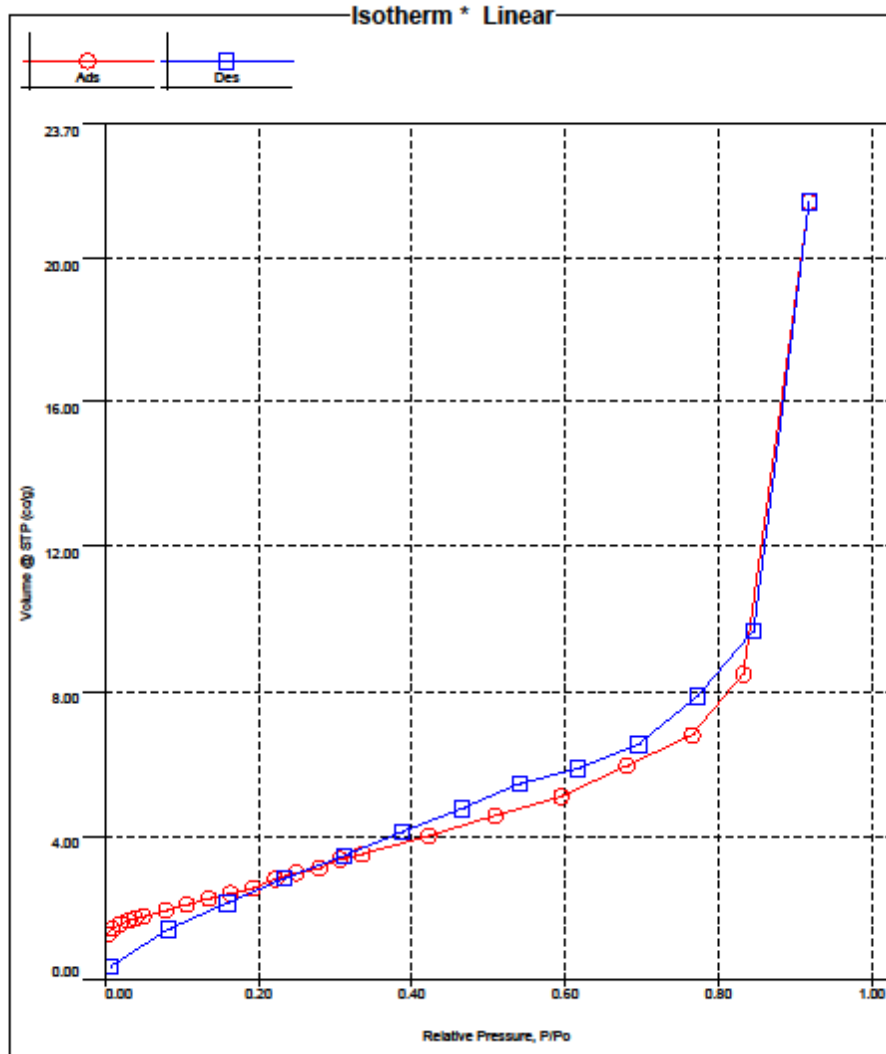
Average pore Radius =	7.25944e+01 Å
-----------------------	---------------

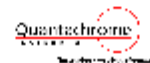
Total Pore Volume data

Total Pore Volume
Total pore volume = 2.367e-02 cc/g for pores smaller than 123.6 Å (Radius) at P/Po = 0.91667



Analysis		Report	
Operator: Daniele Perondi	Date: 2019/07/18	Operator: Daniele Perondi	Date: 7/19/2019
Sample ID: 621_NZ125_600	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\621_NZ125_600 REPETIÇÃO.qps	
Sample Desc: 621_NZ125_600 REPETIÇÃO	Comment:		
Sample weight: 0.0911 g	Sample Volume: 0 cc		
Outgas Time: 20.0 hrs	Outgas Temp: 80.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Pres. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Analysis Time: 113.1 min	End of run: 2019/07/18 12:17:49	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 0		FW version: 0.00	





Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 621_NZ125_600

Date: 2019/07/18
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
C:\QCdata\Physisorb\621_NZ125_600 REPETIÇÃO.qps

Date: 7/19/2019

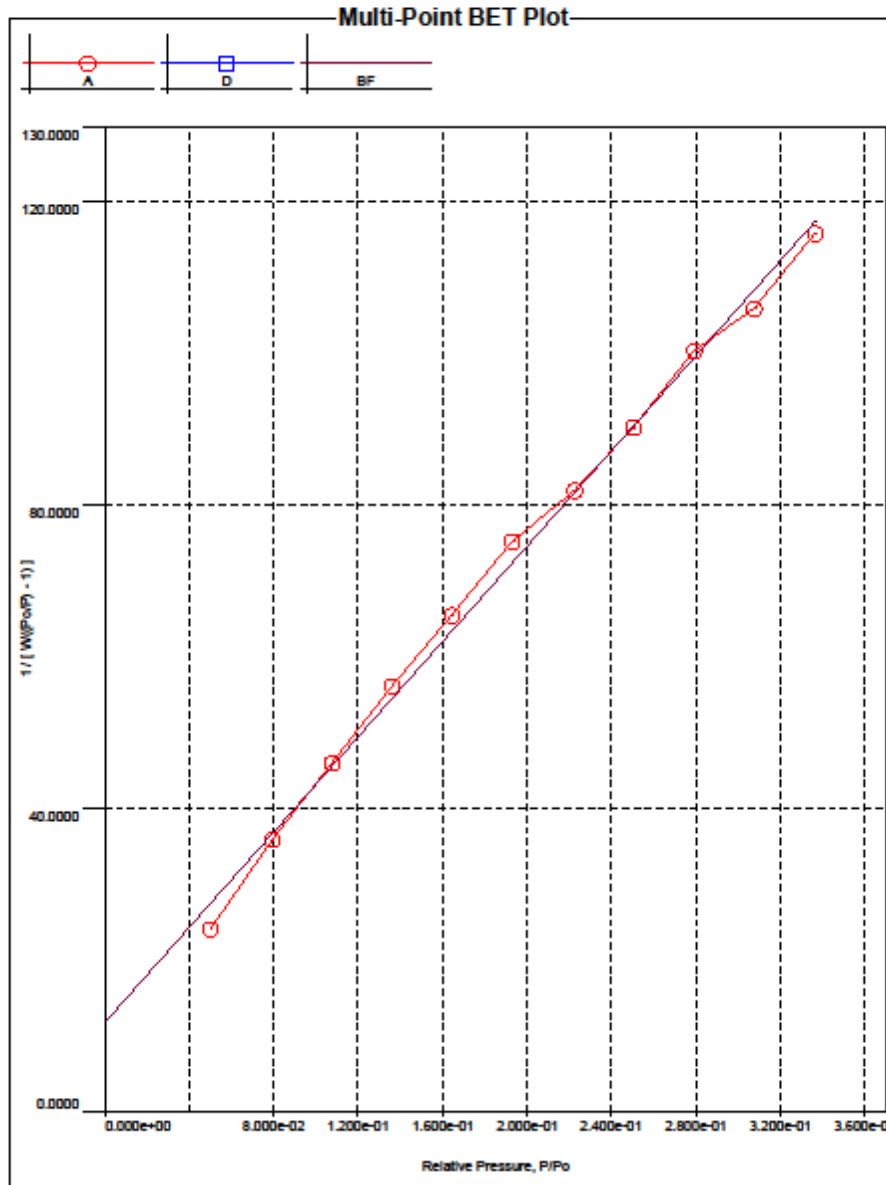
Isotherm

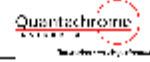
Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
4.38618e-03	1.2595	2.50505e-01	2.9637	7.73804e-01	7.8594
1.03934e-02	1.4234	2.79558e-01	3.0916	6.96591e-01	6.5191
2.06800e-02	1.5609	3.07718e-01	3.3541	6.17421e-01	5.8677
3.07955e-02	1.6387	3.36533e-01	3.5006	5.41192e-01	5.4321
4.04893e-02	1.7137	4.23176e-01	3.9910	4.65723e-01	4.7429
5.04392e-02	1.7693	5.09276e-01	4.5729	3.87673e-01	4.1204
7.97423e-02	1.9387	5.95147e-01	5.0889	3.12367e-01	3.4560
1.07644e-01	2.0999	6.80890e-01	5.9352	2.35305e-01	2.8322
1.36447e-01	2.2539	7.66211e-01	6.7885	1.60177e-01	2.1398
1.64627e-01	2.4066	8.32909e-01	8.4778	8.33925e-02	1.4155
1.93280e-01	2.5488	9.18986e-01	21.5422	8.28605e-03	0.3864
2.22917e-01	2.8007	8.46596e-01	9.6506		

Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 621_NZ125_600

Date: 2019/07/18
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
Date: 7/19/2019
C:\QCdata\Physisorb\621_NZ125_600 REPETIÇÃO.gps





Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 621_NZ125_600

Date: 2019/07/18
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
C:\QCDdata\Physisorb\621_NZ125_600 REPETIÇÃO.qps

Date: 7/19/2019

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.04392e-02	1.7693	2.4021e+01	2.22917e-01	2.8007	8.1953e+01
7.97423e-02	1.9387	3.5762e+01	2.50505e-01	2.9637	9.0234e+01
1.07644e-01	2.0999	4.5963e+01	2.79558e-01	3.0916	1.0043e+02
1.36447e-01	2.2539	5.6090e+01	3.07718e-01	3.3541	1.0603e+02
1.64627e-01	2.4066	6.5518e+01	3.36533e-01	3.5006	1.1594e+02
1.93280e-01	2.5488	7.5212e+01			

MBET summary

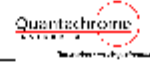
Slope =	314.434
Intercept =	1.160e+01
Correlation coefficient, r =	0.997944
C constant =	28.109
Surface Area =	10.681 m ² /g

Average Pore Size data

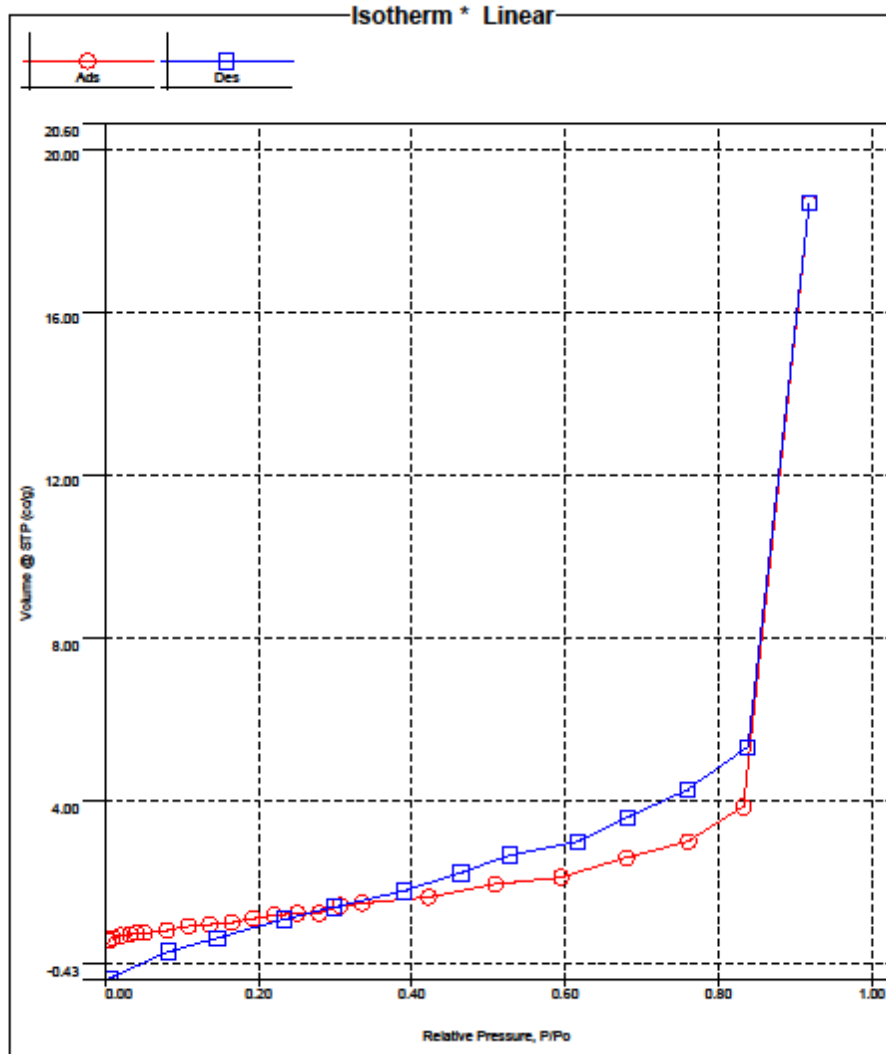
Average pore Radius =	6.23916e+01 Å
-----------------------	---------------

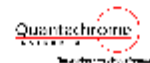
Total Pore Volume data

Total Pore Volume
Total pore volume = 3.332e-02 cc/g for pores smaller than 127.0 Å (Radius) at P/Po = 0.91899



Analysis		Report	
Operator: Daniele Perondi	Date: 2019/07/09	Operator: Daniele Perondi	Date: 7/19/2019
Sample ID: 608_NZ_250_600	Filename: C:\QCdata\Physisorb\608_NZ_250_600.qps		
Sample Desc: 608_NZ_250_600	Comment:		
Sample weight: 0.1219 g	Sample Volume: 0 cc		
Outgas Time: 20.0 hrs	Outgas Temp: 80.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Pres. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)	Equil time: 60/60 sec (ads/des)	Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)	
Analysis Time: 124.3 min	End of run: 2019/07/09 15:14:13	Instrument: Nova Station A	
Cell ID: 0		FW version: 0.00	





Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 608_NZ_250_600

Date: 2019/07/09
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
C:\QCdata\Physisorb\608_NZ_250_600.qps

Date: 7/19/2019

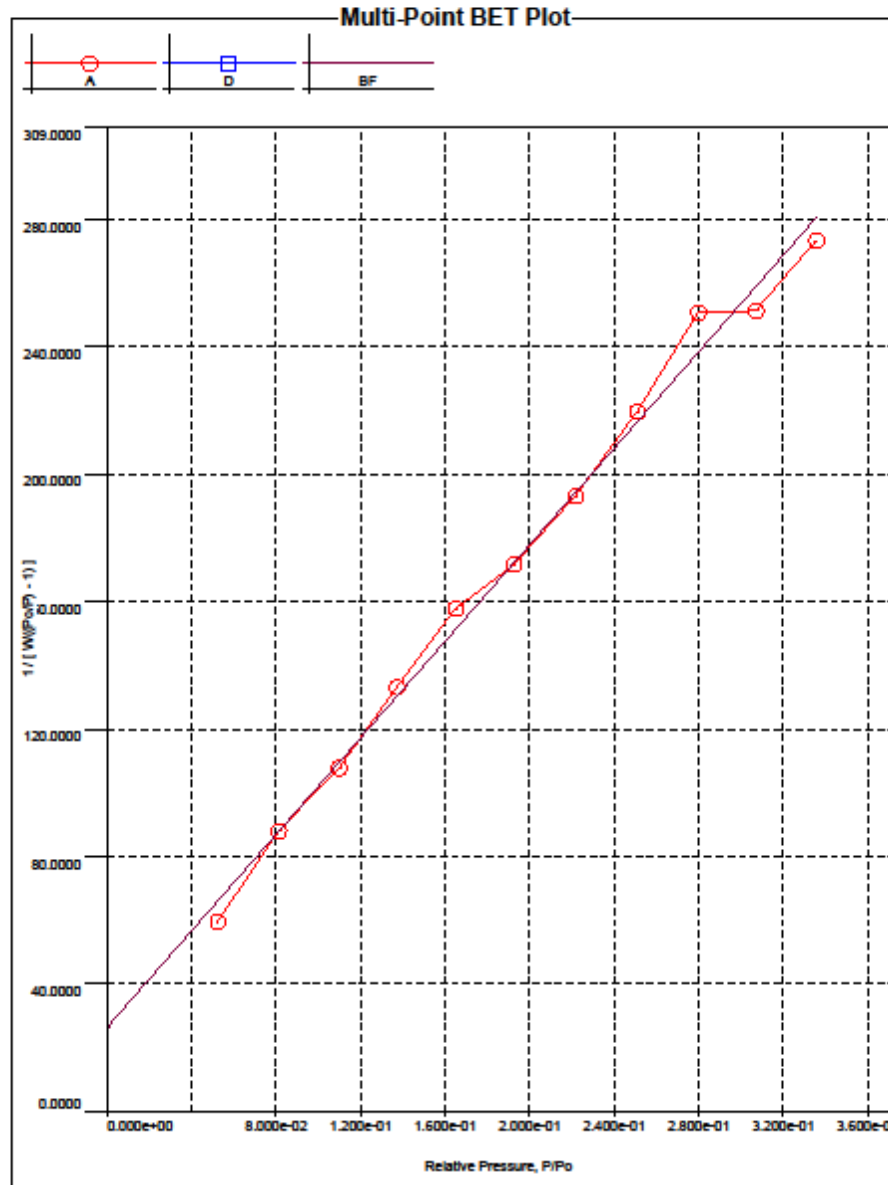
Isotherm

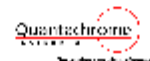
Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]	Relative Pressure	Volume @ STP [cc/g]
5.20056e-03	0.5662	2.51163e-01	1.2230	7.60296e-01	4.2574
1.09793e-02	0.6207	2.79843e-01	1.2407	6.83026e-01	3.5782
2.14157e-02	0.6757	3.07139e-01	1.4116	6.18113e-01	2.9978
3.26738e-02	0.7015	3.35663e-01	1.4797	5.29113e-01	2.6571
4.28389e-02	0.7479	4.22883e-01	1.6341	4.64215e-01	2.2112
5.26117e-02	0.7462	5.09333e-01	1.9499	3.90395e-01	1.7689
8.14206e-02	0.8062	5.95176e-01	2.1070	2.98967e-01	1.3724
1.10095e-01	0.9204	6.81111e-01	2.5919	2.34269e-01	1.0851
1.37568e-01	0.9593	7.60989e-01	3.0059	1.47290e-01	0.6130
1.65249e-01	1.0036	8.33209e-01	3.8429	8.26708e-02	0.2888
1.92979e-01	1.1143	9.18780e-01	18.6420	7.59310e-03	-0.3950
2.21703e-01	1.1811	8.38831e-01	5.3172		

Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 608_NZ_250_600

Date: 2019/07/09
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
Date: 7/19/2019
C:\QCdata\Physisorb\608_NZ_250_600.qps





Analysis
Operator: Daniele Perondi
Sample ID: 608_NZ_250_600

Data: 2019/07/09
Filename:

Report
Operator: Daniele Perondi
C:\QData\Physisorb\608_NZ_250_600.qps

Date: 7/19/2019

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.26117e-02	0.7462	5.9543e+01	2.21703e-01	1.1811	1.9298e+02
8.14206e-02	0.8062	8.7972e+01	2.51163e-01	1.2230	2.1942e+02
1.10095e-01	0.9204	1.0755e+02	2.79843e-01	1.2407	2.5060e+02
1.37568e-01	0.9593	1.3305e+02	3.07139e-01	1.4116	2.5126e+02
1.65249e-01	1.0036	1.5783e+02	3.35663e-01	1.4797	2.7321e+02
1.92979e-01	1.1143	1.7170e+02			

MBET summary

Slope =	758.234
Intercept =	2.599e+01
Correlation coefficient, r =	0.996360
C constant =	30.168
Surface Area =	4.441 m ² /g

Average Pore Size data

Average pore Radius =	1.29870e+02 Å
-----------------------	---------------

Total Pore Volume data

<u>Total Pore Volume</u>
Total pore volume = 2.884e-02 cc/g for pores smaller than 126.7 Å (Radius) at P/Po = 0.91878

APÊNDICE C – RESULTADOS DAS ANÁLISE DE ICP

Neste apêndice é apresentado os relatórios gerados dos resultados obtidos da quantidade de zinco presente nas membranas cerâmicas de mulita e alumina bem como da quantidade de zinco liberado pelas membranas durante o processo de ultrassonificação. Essas análises de absorção atômica foram realizadas no equipamento de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 0176/20

Cliente: **UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL - Projeto NPZnO**
Endereço: Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 - Petrópolis - Caxias do Sul/RS
Contato: Dionísio-ramal: 2783

Solicitante: O CLIENTE - UCS - -contato:--
Número da amostra: 0176/20 Amostra: RESÍDUO SÓLIDO Orçamento nº: 0117/20
Amostragem e coleta: A amostragem e as informações referente a amostra são de responsabilidade do cliente.
Identificação da amostra: MA1
Responsável pela coleta: não informado Data / hora da coleta: não informado
Data / hora do recebimento: 19/02/2020 13:55 Temperatura de recebimento da amostra: AMBIENTE
Período de execução dos ensaios: 19/02/20 a 09/03/20
Condições ambientais de execução dos ensaios: 23°C ± 5°C

Ensaio	Unidade	Resultado	L.Q.	Metodologia utilizada
Zinco Total*	mg/kg	2.657,4	0,25	EPA Método 3050B:1996 / EPA Método 200.7:2001

OBSERVAÇÕES e LEGENDAS: n.a.: não aplicável, L.Q.: limite quantificação,
LAPAM PE: Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais - Procedimento de Ensaio.
SMWW: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (2017), 23ND Edition.
O(s) ensaio(s) foi(foram) realizado(s) nas instalações permanentes do Laboratório.
* Ensaio(s) acreditado(s) pela Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro (Cgcre), de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, certificado número CRL 0440.
Os resultados contidos neste documento tem significação restrita e se aplicam somente à(s) amostra(s) ensaiada(s).
O Relatório de Ensaio não pode ser reproduzido sem a aprovação do laboratório, exceto se for reproduzido na íntegra.

Caxias do Sul, 09 de março de 2020.

Edinéia Tomazi Stroehrer
Engenheira Química - CRQ-V 05303789
Signatário Autorizado

Código de verificação eletrônico: FA047FED488EB6D97CECF0D890B8BAF

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 0174/20

Cliente: **UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL - Projeto NPZnO**
Endereço: Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 - Petrópolis - Caxias do Sul/RS
Contato: Dionísio-ramal: 2783

Solicitante: O CLIENTE - UCS - -contato:--
Número da amostra: 0174/20 Amostra: RESÍDUO LÍQUIDO Orçamento nº: 0117/20
Amostragem e coleta: A amostragem e as informações referente a amostra são de responsabilidade do cliente.
Identificação da amostra: Amostra MA2
Responsável pela coleta: não informado Data / hora da coleta: não informado
Data / hora do recebimento: 19/02/2020 10:00 Temperatura de recebimento da amostra: AMBIENTE
Período de execução dos ensaios: 19/02/20 a 09/03/20
Condições ambientais de execução dos ensaios: 23°C ± 5°C

Ensaio	Unidade	Resultado	L.Q.	Metodologia utilizada
Zinco Total*	mg/L	2,81	0,25	EPA Método 3050B:1996 / EPA Método 200.7:2001

OBSERVAÇÕES e LEGENDAS: n.a: não aplicável, L.Q: limite quantificação,
LAPAM PE: Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais - Procedimento de Ensaio.
SMWW: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (2017), 23ND Edition.
O(s) ensaio(s) foi(foram) realizado(s) nas instalações permanentes do Laboratório.
* Ensaio(s) acreditado(s) pela Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro (Cgcre), de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, certificado número CRL 0440.
Os resultados contidos neste documento tem significação restrita e se aplicam somente à(s) amostra(s) ensaiada(s).
O Relatório de Ensaio não pode ser reproduzido sem a aprovação do laboratório, exceto se for reproduzido na íntegra.

Caxias do Sul, 09 de março de 2020.

Edinéia Tomazi Stroehrer
Engenheira Química - CRQ-V 05303789
Signatário Autorizado

Código de verificação eletrônico: 37A37C00F00B9F1B9B170C3540A27815

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 0175/20

Cliente: **UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL - Projeto NPZnO**
Endereço: Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 - Petrópolis - Caxias do Sul/RS
Contato: Dionísio-ramal: 2763

Solicitante: O CLIENTE - UCS - -contato:--
Número da amostra: 0175/20 Amostra: RESÍDUO SÓLIDO Orçamento nº: 0117/20
Amostragem e coleta: A amostragem e as informações referente a amostra são de responsabilidade do cliente.
Identificação da amostra: AA1
Responsável pela coleta: não informado Data / hora da coleta: não informado
Data / hora do recebimento: 19/02/2020 10:00 Temperatura de recebimento da amostra: AMBIENTE
Período de execução dos ensaios: 19/02/20 a 09/03/20
Condições ambientais de execução dos ensaios: 23°C ± 5°C

Ensaio	Unidade	Resultado	L.Q.	Metodologia utilizada
Zinco Total*	mg/kg	2.463,6	0,25	EPA Método 3050B:1996 / EPA Método 200.7:2001

OBSERVAÇÕES e LEGENDAS: n.a: não aplicável, L.Q: limite quantificação,
LAPAM PE: Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais - Procedimento de Ensaio.
SMWW: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (2017), 23ND Edition.
O(s) ensaio(s) foi(foram) realizado(s) nas instalações permanentes do Laboratório.
* Ensaio(s) acreditado(s) pela Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro (Cgcre), de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, certificado número CRL 0440.
Os resultados contidos neste documento tem significação restrita e se aplicam somente à(s) amostra(s) ensaiada(s).
O Relatório de Ensaio não pode ser reproduzido sem a aprovação do laboratório, exceto se for reproduzido na íntegra.

Caxias do Sul, 09 de março de 2020.

Edinéia Tomazi Stroehrer
Engenheira Química - CRQ-V 05303789
Signatário Autorizado

Código de verificação eletrônico: 8C18E0EB678D9AC98B7477D5F09BCF63

RELATÓRIO DE ENSAIO Nº 0173/20

Cliente: **UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL - Projeto NPZnO**
Endereço: Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 - Petrópolis - Caxias do Sul/RS
Contato: Dionísio-ramal: 2763

Solicitante: O CLIENTE - UCS - -contato:--
Número da amostra: 0173/20 Amostra: RESÍDUO LÍQUIDO Orçamento nº: 0117/20
Amostragem e coleta: A amostragem e as informações referente a amostra são de responsabilidade do cliente.
Identificação da amostra: Amostra AA2
Responsável pela coleta: não informado Data / hora da coleta: não informado
Data / hora do recebimento: 19/02/2020 10:00 Temperatura de recebimento da amostra: AMBIENTE
Período de execução dos ensaios: 19/02/20 a 09/03/20
Condições ambientais de execução dos ensaios: 23°C ± 5°C

Ensaio	Unidade	Resultado	L.Q.	Metodologia utilizada
Zinco Total*	mg/L	2,49	0,25	EPA Método 3050B:1996 / EPA Método 200.7:2001

OBSERVAÇÕES e LEGENDAS: n.a.: não aplicável, L.Q.: limite quantificação,
LAPAM PE: Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais - Procedimento de Ensaio.
SMWW: Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (2017), 23ND Edition.
O(s) ensaio(s) foi(foram) realizado(s) nas instalações permanentes do Laboratório.
* Ensaio(s) acreditado(s) pela Coordenação Geral de Acreditação do Inmetro (Cgcre), de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, certificado número CRL 0440.
Os resultados contidos neste documento tem significação restrita e se aplicam somente à(s) amostra(s) ensaiada(s).
O Relatório de Ensaio não pode ser reproduzido sem a aprovação do laboratório, exceto se for reproduzido na íntegra.

Caxias do Sul, 09 de março de 2020.

Edinéia Tomazi Stroehrer
Engenheira Química - CRQ-V 05303789
Signatário Autorizado

Código de verificação eletrônico: CEF263145D04C77AE1B2DCE50DAEA240