



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
(P²CEM)



ROBERT SARAIVA MATOS

***ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOCOMPÓSITOS ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/ÓXIDO DE
GRAFENO (0,075 ≤ x ≤ 0,30) OBTIDOS COM NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS EM
MEIO BIOQUELANTE AMAZÔNICO***

SÃO CRISTÓVÃO

2022

**ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOCOMPÓSITOS $\text{ZnO/Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ /ÓXIDO DE
GRAFENO ($0,075 \leq x \leq 0,30$) OBTIDOS COM NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS EM
MEIO BIOQUELANTE AMAZÔNICO**

ROBERT SARAIVA MATOS

ORIENTADORA: PROF. DR^a. ROSANE MARIA PESSOA BETÂNIO OLIVEIRA

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. NILSON DOS SANTOS FERREIRA

SÃO CRISTÓVÃO

2022

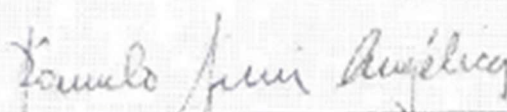
**"ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOCOMPÓSITOS ZnO/Fe₃xMnXO₄/ÓXIDO DE
GRAFENO (0,075≤x≤0,30) OBTIDOS COM NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS EM
MEIO BIOQUELANTE AMAZÔNICO"**

Robert Saraiva Matos

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte
dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

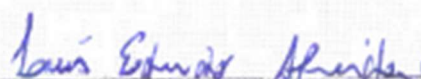
Aprovada por:


Profa. Dra. Rosane Maria Pessoa Betânia Oliveira


Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica


Profa. Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz


Profa. Dra. Iara de Fátima Gimenez


Prof. Dr. Luís Eduardo Almeida

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Outubro/2022

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Matos, Robert Saraiva
M433a Atividade fotocatalítica de nanocompósitos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/óxido de grafeno (0,075≤x≤0,30) obtidos com nanopartículas sintetizadas em meio bioquelante amazônico / Robert Saraiva Matos ; orientadora Rosane Maria Pessoa Betâncio Oliveira. - São Cristóvão, 2022.
194 f.: il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Sergipe, 2022.

1. Biossíntese. 2. Nanopartículas. 3. Óxido de zinco. 4. Magnetita. 5. Nanocompósitos (Materiais). 6. Catálise. I. Oliveira, Rosane Maria Pessoa Betâneo orient. II. Título.

CDU 620

AGRADECIMENTOS

A deus por me propiciar a vida.

A minha família pela compreensão em relação aos momentos de estrita dedicação aos relevantes trabalhos de pesquisa que desenvolvi ao longo deste doutoramento.

Ao meu co-orientador e amigo pessoal Nilson dos Santos Ferreira pelo apoio científico e palavras positivas em momentos de incerteza.

A minha orientadora prof.^a Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira pelos relevantes conselhos dados durante esta árdua luta.

DEDICATÓRIA

“A memória da sorridente Eliana Augusta Mourão Saraiva que deixou muita saudade, e que me inspirou ao longo destes vários anos de estudo a procurar através da educação uma vida melhor”

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.).

ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOCOMPÓSITOS ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/ÓXIDO DE GRAFENO (0,075≤x≤0,30) OBTIDOS COM NANOPARTÍCULAS SINTETIZADAS EM MEIO BIOQUELANTE AMAZÔNICO

Robert Saraiva Matos

Neste trabalho, nanocompósitos de ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (0,075≤x≤0,30) foram obtidos usando nanopartículas sintetizadas por uma nova rota sol-gel verde usando seiva de *Brosimum parinarioides* como agente quelante. O principal objetivo foi validar o uso do leite de Amapá doce como agente quelante para a síntese de nanopartículas de ZnO e Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075≤x≤0,30) viáveis para obtenção dos nanocompósitos magnéticos para aplicação fotocatalítica. Análises de DRX, MET e FTIR confirmaram a formação de nanopartículas com estruturas hexagonais (ZnO) e cúbicas (Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075≤x≤0,30)), monofásicas e altamente cristalinas. As morfologias similares a piões de ZnO e esféricas de Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075≤x≤0,30) previstas por um modelo teórico aplicado aos padrões de DRX foram confirmadas usando imagens de alta resolução de MET. Essas morfologias também foram observadas nos nanocompósitos, mas o tamanho de cristalito e partícula aumentaram significativamente. O bandgap ótico das nanopartículas e nanocompositos foram influenciados pelos vários defeitos estruturais presentes nas estruturas das nanopartículas. As nanopartículas de Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075≤x≤0,30) e os nanocompósitos exibiram um fraco, mas persistente comportamento ferrimagnético. Os testes fotocatalíticos mostraram que o nanocompósito reciclável e reutilizável ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (x = 0,15) foi o único capaz degradar 100% do corante azul de metileno após 240 min de irradiação com luz visível. Esses resultados comprovam que os nanocompósitos obtidos são viáveis para aplicação fotocatalítica.

Palavras-chave: Síntese verde, Nanopartículas, Óxido de zinco, Magnetita dopada com manganês, Nanocompositos, Defeitos, Atividade fotocatalítica.

Abstract of Thesis presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

**PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/GRAPHENE OXIDE
NANOCOMPOSITES (0.075≤x≤0.30) OBTAINED WITH NANOPARTICLES
SYNTHESIZED IN AMAZON BIOCHELANTING MEDIUM**

Robert Saraiva Matos

In this work, ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (0.075≤x≤0.30) nanocomposites were obtained using nanoparticles synthesized by a novel green sol-gel route using *Brosimum parinarioides* sap as a chelating agent. The main goal was to validate the use of sweet Amapá milk as a chelating agent for the synthesis of ZnO and Fe_{3-x}Mn_xO₄ nanoparticles (0.075≤x≤0.30) to obtain magnetic nanocomposites for photocatalytic application. XRD, TEM, and FTIR analyzes confirmed the formation of nanoparticles with hexagonal (ZnO) and cubic (Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0.075≤x≤0.30)), monophasic and highly crystalline structures. The teetotum-like (ZnO) and spherical (Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0.075≤x≤0.30) morphologies predicted by a theoretical model applied to XRD patterns were confirmed using high-resolution TEM images. These morphologies were also observed in the nanocomposites, but the crystallite and particle size increased significantly. The optical bandgap of the nanoparticles and nanocomposites were influenced by the various structural defects present in the nanoparticles. Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0.075≤x≤0.30) nanoparticles and nanocomposites exhibited a weak but persistent ferrimagnetic behavior. Photocatalytic tests showed that the recyclable and reusable nanocomposite ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (x = 0.15) was the only sample capable of degrading 100% of the methylene blue dye after 240 min of irradiation with visible light. These findings prove that the obtained nanocomposites are viable for photocatalytic application.

Keywords: Green synthesis, Nanoparticles, zinc oxide, Mn-doped magnetite, Nanocomposites, Defects, Photocatalytic activity.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Esquema ilustrativo da organização atômica do empacotamento hexagonal da estrutura do tipo wurtzita do cristal de ZnO.
- Figura 2. Esquema ilustrativo da organização atômica do empacotamento cúbico da estrutura do tipo espinélio invertido do cristal de Fe₃O₄.
- Figura 3. Representação esquemática da estrutura de uma folha de óxido de Grafeno.
- Figura 4. Processo de extração do leite de Amapá doce.
- Figura 5. Espectro de infravermelho do leite lilofilizado de *Brosimum parinarioides* Ducke.
- Figura 6. Espectros de FTIR dos xerogeis das nanopartículas de ZnO, obtidas com diferentes volumes de leite de Amapá doce.
- Figura 7. Espectros de FTIR do xerogel das nanopartículas de Fe_{3-x}Mn_xO₄ ($0,075 \leq x \leq 0,30$), obtidas usando 10 mL de leite de Amapá doce.
- Figura 8. Curvas TGA/DTG dos xerogéis precursores das nanopartículas de ZnO.
- Figura 9. Curvas TGA/DTG dos xerogéis precursores das nanopartículas de Fe_{3-x}Mn_xO₄ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).
- Figura 10. Gráfico dos padrões de DRX das nanopartículas de ZnO calcinadas a 500 °C (a) e seus respectivos refinamentos de Rietveld (c)-(d). As figuras incluídas dentro dos gráficos indicam as morfologias dos cristalitos das nanopartículas.
- Figura 11. Espectros de FTIR das nanopartículas de ZnO calcinadas a 500 °C.
- Figura 12. Possível mecanismo para a formação de nanopartículas de ZnO usando leite de Amapá doce como agente quelante.
- Figura 13. Imagens de TEM e distribuição dos tamanhos de partícula das nanopartículas de ZnO calcinadas a 500 °C e obtidas com 5, 10 e 15 mL de leite de Amapá doce.
- Figura 14. (a) Imagens de alta resolução da superfície de duas diferentes nanopartículas de ZnO–10mL e (c)-(d) Difração de elétrons das nanopartículas de ZnO–5mL, ZnO–10mL e ZnO–15mL, respectivamente.
- Figura 15. Espectros de absorção UV-Vis das nanopartículas de ZnO calcinadas a 500 °C.
- Figura 16. Gráficos de Tauc (gap direto) dos espectros UV-vis das nanopartículas de ZnO calcinadas a 500 °C.

Figura 17. Espectros de fotoluminescência das nanopartículas de ZnO e suas respectivas deconvoluções.

Figura 18. (a) Experimento controle (EC). (c)-(d) Espectros de UV-vis da degradação fotocatalítica do corante MB em soluções aquosas contendo as nanopartículas de ZnO–5mL, ZnO–10mL e ZnO–15 mL, respectivamente, obtidos para diferentes tempos de irradiação usando luz visível. As figuras incluídas dentro do gráfico exibem a evolução da descoloração do corante.

Figura 19. (a) C/C_0 e (b) taxa de degradação de MB em soluções aquosas contendo as nanopartículas de ZnO, irradiadas ou não, em função do tempo exposição. (c) Eficiência da degradação da solução de corante MB contendo as nanopartículas de ZnO após 240 min de exposição. (d) Cinética de primeira ordem da degradação do corante MB contendo as nanopartículas de ZnO, irradiadas ou não, em função do tempo exposição.

Figura 20. Provável caminho da reação fotocatalítica de MB usando as nanopartículas de ZnO sintetizadas usando leite de Amapa como agente quelante.

Figura 21. Gráfico dos padrões de DRX das nanopartículas das soluções sólidas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) calcinadas a 500 °C.

Figura 22. Padrões de DRX das nanopartículas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) refinados pelo método de Rietveld. As figuras incluídas dentro dos gráficos indicam as morfologias dos cristalitos das nanopartículas.

Figura 23. Padrão de DRX ampliado do plano (311) exibido pelas amostras.

Figura 24. Espectros de FTIR das nanopartículas de magnetita dopada manganês $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) calcinadas a 500 °C.

Figura 25. Provável mecanismo para a formação de nanopartículas de Magnetita dopada com manganês usando leite de Amapa doce como agente quelante.

Figura 26. Representação esquemática da redução do Fe^{3+} pelo álcool secundário presente na estrutura de triterpenos pentacíclicos do leite de Amapá doce.

Figura 27. (a)-(d) Imagens de MET e (e)-(h) distribuição dos tamanhos de partícula das nanopartículas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) calcinadas a 500 °C.

Figura 28. (a)-(b) Imagens de alta resolução da superfície de diferentes nanopartículas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($x = 0,075$) e (c)-(f) Difração de elétrons das nanopartículas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$), respectivamente.

Figura 29. Espectros de absorção de UV-Vis de nanopartículas $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) calcinadas a 500 °C.

Figura 30. Gráficos de Tauc (gap direto) dos espectros UV-Vis das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

Figura 31. Espectros de fotoluminescência das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) e suas respectivas deconvoluções.

Figura 32. Curvas de histerese magnética das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) exibindo os ciclos de acordo com o conteúdo da dopagem. O gráfico inserido no quarto quadrante mostra uma ampliação da região crítica onde a magnetização remanescente e a coercitividade podem ser estimadas.

Figura 33. Espectros de EPR das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

Figura 34. Espectro de absorção UV-vis da degradação de MB em soluções aquosas contendo nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,15$) no escuro.

Figura 35. Espectros de absorção UV-vis da fotodegradação de MB, em soluções aquosas contendo nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$), mediada por luz visível em diferentes tempos de exposição.

Figura 36. (a) C/C_0 e (b) taxa de degradação de MB em soluções aquosas contendo as nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) e H_2O_2 , irradiadas ou não, em função do tempo exposição. (c) Eficiência da degradação da solução de corante MB contendo as nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) e H_2O_2 após 240 min de exposição. (d) Cinética de primeira ordem da degradação do corante MB contendo as nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) e H_2O_2 , irradiadas ou não, em função do tempo exposição.

Figura 37. (a)-(c) espectros de absorção UV-vis do 1º, 2º e 3º ciclos de descoloração de MB, respectivamente, usando uma solução contendo a amostra $x = 0,15$ como fotocatalisador e H_2O_2 irradiada com luz visível. (d) Razão C/C_0 , (e) Cinética de descoloração de primeira ordem e (f) Eficiência geral de descoloração para cada ciclo de descoloração.

Figura 38. Espectros de FTIR do ácido cítrico e do óxido de grafeno obtido pela oxidação do AC.

Figura 39. Espectro Raman do óxido de grafeno obtido pela carbonização do ácido cítrico.

Figura 40. (a)-(b) Imagens de MET da superfície das nanofolha de OG obtidas pela carbonização do Ácido cítrico. (c) Imagem de alta resolução de MET da superfície de uma nanofolha de OG. (d) Difração de elétrons das nanofolhas de OG.

Figura 41. (a) Região dos padrões de DRX dos compósitos designada para exibir uma reflexão referente ao plano (001) de OG, (b) Gráfico dos padrões de DRX dos compósitos $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) obtidos por um método hidrotérmico.

Figura 42. Refinamento de Rietveld dos nanocompósitos $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$). As figuras incluídas dentro dos gráficos indicam as morfologias dos cristalitos das nanopartículas de ZnO e $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

Figura 43. Espectros de FTIR dos nanocompositos $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

Figura 44. Imagens de MET dos compósitos $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ obtidas para a) $x = 0,075$, b) $x = 0,15$, c) $x = 0,225$ e d) $x = 0,30$.

Figura 45. (a) e (b) Imagens de MET de alta resolução dos compósitos $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($x = 0,075$). As imagens destacadas mostram os planos cristalográficos das nanopartículas de ZnO e $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. (c)-(d) padrões de difração de elétrons dos compósitos $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

Figura 46. Espectros de absorção de UV-Vis de nanopartículas dos nanocompositos $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

Figura 47. Espectros de fotoluminescência dos nanocompositos e suas respectivas deconvoluções.

Figura 48. Curvas de histerese magnética dos compósitos $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) exibindo os ciclos de acordo com a quantidade de Mn. O gráfico inserido no quarto quadrante mostra uma ampliação da região crítica onde a magnetização remanescente e a coercitividade foram estimadas.

Figura 49. Espectros de EPR dos compósitos $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{GO}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

Figura 50. Espectro de absorção UV-vis da degradação de MB em soluções aquosas contendo o nanocompósito $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) no escuro.

Figura 51. Espectros de absorção UV-vis da fotodegradação de MB, em soluções aquosas contendo o nanocompósito $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) e H_2O_2 , mediada por luz visível em diferentes tempos de exposição.

Figura 52. (a) C/C_0 e (b) taxa de degradação de MB em soluções aquosas contendo o nanocompósito $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) e H_2O_2 , irradiadas ou não, em função do tempo exposição. (c) Eficiência da degradação da solução de corante MB contendo o nanocompósito $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) e H_2O_2 após 240 min de exposição. (d) Cinética de primeira

ordem da degradação do corante MB contendo o nanocompósito ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (0,075 ≤ x ≤ 0,30) e H₂O₂, irradiadas ou não, em função do tempo exposição.

Figura 53. (a)-(c) Espectros de UV-vis dos ciclos de fotodegradação de MB em soluções aquosas contendo o nanocompósito ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (x = 0,15) e H₂O₂ irradiadas com luz visível. (d) Taxas de degradação de MB em função do ciclo de fotodegradação.

Figure 54. (a) C/C₀ e (b) Cinética de primeira ordem da degradação do corante MB em solução aquosa contendo o nanocompósito ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (x = 0,15) e H₂O₂, irradiada luz visível.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Informação cristalográfica e parâmetros refinados mais relevantes das nanopartículas de ZnO.
- Tabela 2. Espaçamentos interplanar medidos das nanopartículas de ZnO.
- Tabela 3. Resultados das deconvoluções dos espectros de fotoluminescência das nanopartículas de ZnO.
- Tabela 4. Informação cristalográfica e parâmetros refinados mais relevantes das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).
- Tabela 5. Espaçamentos interplanar medidos das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).
- Tabela 6. Resultados das deconvoluções dos espectros de fotoluminescência das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).
- Tabela 7. Parâmetros magnéticos das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).
- Tabela 8. Quadro comparativo de valores de M_s de cristais de magnetita simples e dopados com Mn sintetizados por diferentes rotas.
- Tabela 9. Parâmetros magnéticos extraídos dos sinais EPR das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) obtidos à temperatura ambiente.
- Tabela 10. Relação comparativa entre os parâmetros experimentais (teor de Mn (MC), tipo de corante (DT), massa do fotocatalisador (PM), concentração de corante (DC), tempo de irradiação (IT), fonte de luz (LS) e volume de peróxido (PC)) e eficiência fotocatalítica máxima (MPE) de nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,15$).
- Table 11. Informação cristalográfica e parâmetros refinados mais relevantes das fases presentes no nanocompósito $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).
- Tabela 12. Resultados das deconvoluções dos espectros de fotoluminescência dos nanocompositos $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).
- Tabela 13. Parâmetros magnéticos das nanopartículas de $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).
- Tabela 14. Dados comparativos de magnetização de saturação e remanescente do presente trabalho e outros reportados pela literatura.
- Tabela 15. Parâmetros magnéticos extraídos dos sinais EPR das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) obtidos à temperatura ambiente.
- Tabela 16. Relação comparativa entre os parâmetros experimentais dos diferentes nanocompósitos obtidos.

LISTA DE SIGLAS, NOMENCLATURAS E ABREVIATURAS

AFM – microscopia de força atômica

AL – ângulo de ligação

AM – alaranjado de metila

Amapá doce – *Brosimum parinarioides* Ducke

B – constante arbitrária

BET – Brunauer-Emmett-Teller

CB – banda de condução

CL – comprimento de ligação

CR – vermelho do congo

DLE – emissões de nível profundo

DRUV – espectroscopia do ultravioleta visível por refletância difusa

DRX – difração de raios-X

D_{TEM} – tamanho de partícula medido por TEM

D_{XRD} – tamanho de cristalito medido por DRX

e^- – elétron

EC – experimento controle

E_g – bandgap ótico

emu – unidade eletromagnética

ERPE – espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

ϵ – microestresse da rede

f_{res} – frequência de ocorrência da ressonância paramagnética

fator g – fator giromagnético (fator g),

Fd-3m – grupo espacial ao qual a magnetita pertence

FTIR – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

$HO^\bullet$ – radical hidroxila

h – constante de Planck

h^+ – lacuna

H_2O_2 – peróxido de hidrogênio

H_a – campo anisotrópico (H_a),

H_c – coercividade

H_r – campo ressonante (H_r),

ICSD – banco de dados de estrutura cristalina inorgânica

IEPA – Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas do Estado do Amapá

INPA – Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia

k – constante cinética de pseudo-primeira ordem

K – constante de Boltzman

K_{eff} – anisotropia magnetocristalina efetiva

M_s – magnetização da saturação

MB – azul de metileno

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

M_{hkl} – variância de uma forma quártica no espaço recíproco

M_r – magnetização remanescente

NBE – emissões ultravioletas próximas a banda

$O_2^{\bullet-}$ – íon superóxido de oxigênio

O_i – oxigênio intersticial

O_i^+ – oxigênio intersticial ionizado

O_e – Oersted

OG – óxido de grafeno

OH^- – ânion hidroxila

OII – alaranjado II

OOC – fator de ocupação

$P6_3mc$ – grupo espacial ao qual o ZnO pertence

PL – fotoluminescência

POAs – processos oxidativos avançados

PR – vermelho de fenol

$R-S^+$ = R – grupo sulfidríla

R_{Bragg} – fator de Bragg

R_{exp} e esperado

R_{Factor} – confiabilidade

rGO – óxido de grafeno reduzido

RhB – rodamina B

R_{wp} – perfil ponderado

SAED – difração de elétrons de área selecionada

T – Tesla

T_B – temperatura de bloqueio (T_B)

TG – Termogravimetria

UV-vis – espectroscopia no ultravioleta-visível

V_O^+ – vacância de oxigênio ionizada

V_O^{++} – vacância de oxigênio duplamente ionizada

V_{Zn}^+ – vacância de zinco ionizada

VB – banda de valência

V_O – vacância de oxigênio

VSM – magnetometria de amostra vibrante

V_{Zn} – vacância de zinco

χ^2 – qui-quadrado

XPS – espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

$y_{lmp}(\theta_{hkl}\Phi_{hkl})$ – harmônicos esféricos reais

Zn_O – vacância de zinco ionizada

Zn_i – zinco intersticial

β_{hkl} – amplitude integral da reflexão (hkl)

δ_D – densidade de deslocamento

ΔH – largura de linha (ΔH),

θ – ângulo de Bragg

ν – frequência do fóton

α – coeficiente de absorção

γ – fator que depende da natureza da transição eletrônica

θ_{hkl} – ângulo polar do vetor [hkl]

Φ_{hkl} – ângulo azimutal do vetor [hkl]

μ_B – magnéton de Bohr

a_{lmp} – coeficientes refináveis do modelo dos harmônicos esféricos

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	21
1. INTRODUÇÃO.....	22
 CAPÍTULO II	25
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA	26
2.1. Fundamentação Teórica.....	26
2.1.1. Semicondutores fotocatalizadores	26
2.1.1.1. Óxido de zinco (ZnO).....	26
2.1.1.2. Magnetita (Fe₃O₄)	27
2.1.1.3. Óxido de grafeno (OG).....	28
2.1.2. Síntese verde de materiais cerâmicos nanoestruturados	29
2.1.3. Processos oxidativos avançados (POAs)	30
2.2. Revisão da literatura.....	32
2.2.1. ZnO nanoestruturado	32
2.2.2. Fe₃O₄ nanoestruturada não dopada e dopada com Mn.....	37
2.2.3. Nanocompósitos.....	42
 CAPÍTULO III	47
3. OBJETIVOS	48
3.1. Objetivos gerais	48
3.2. Objetivos específicos	48
 CAPÍTULO IV	49
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	50
4.1. Materiais	50
4.2. Síntese das nanopartículas	50
4.3. Síntese do óxido de grafeno.....	51
4.4. Fabricação dos nanocompósitos	51

4.5. Caracterização	52
4.5.1. Análise termogravimétrica (TGA).....	52
4.5.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	52
4.5.3. Difração de raios X (DRX)	52
4.5.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	53
4.5.5. Espectroscopia Raman	53
4.5.6. Espectroscopia no ultravioleta por refletância difusa (DRUV)	54
4.5.7. Fotoluminescência (PL)	54
4.5.8. Magnetometria de amostra vibrante (VMS)	54
4.5.9. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	55
4.6. Testes fotocatalíticos	56
 CAPÍTULO V.....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1. Caracterização dos xerogéis	58
5.1.1. Caracterização química.....	58
5.1.1.1. Leite de Amapá doce liofilizado.....	58
5.1.1.2. Xerogéis precursores das nanopartículas de ZnO	60
5.1.1.3. Xerogéis precursores das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$	62
5.1.2. Caracterização térmica	64
5.1.2.1. Xerogéis precursores das nanopartículas de ZnO	64
5.1.2.2. Xerogéis precursores das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$	65
5.2. Caracterização e atividade fotocatalítica dos pós	67
5.2.1. ZnO	67
5.2.1.1. Estrutural e microestrutural.....	67
5.2.1.2. Estrutura química	71
5.2.1.3. Morfologia.....	74
5.2.1.4. Propriedades ópticas	78
5.2.1.5. Atividade fotocatalítica.....	84
5.2.2. Soluções sólidas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$)	91
5.2.2.1. Estrutural e microestrutural.....	91
5.2.2.2. Estrutura química	97

5.2.2.3.	Morfologia.....	100
5.2.2.4.	Propriedades ópticas	101
5.2.2.5.	Propriedades magnéticas	108
5.2.2.6.	Atividade fotocatalítica.....	113
5.2.3.	Óxido de grafeno (OG)	120
5.2.3.1.	Estrutural	121
5.2.3.2.	Estrutura química	122
5.2.3.3.	Morfologia.....	124
5.2.4.	Nanocompósitos ZnO/Fe _{3-x} Mn _x O ₄ /OG (0,075≤x≤0,30).....	125
5.2.4.1.	Estrutural e microestrutural.....	125
5.2.4.2.	Estrutura química	129
5.2.4.3.	Morfologia.....	130
5.2.4.4.	Propriedades ópticas	133
5.2.4.5.	Propriedades magnéticas	137
5.2.4.6.	Atividade fotocatalítica.....	142
CAPÍTULO VI.....		150
6. CONCLUSÃO.....		151
CAPÍTULO VII.....		152
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		153

CAPÍTULO I

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de água residual tem aumentado bastante nos últimos anos, principalmente, devido à expansão mundial da indústria têxtil. Esse tipo de atividade usa corantes sintéticos contendo compostos orgânicos altamente tóxicos [1]. O tratamento da água contaminada por esses corantes pode ser feito por diversos métodos, tais como precipitação química, tecnologia de membrana, adsorção, troca iônica e processos eletroquímicos [2]. Contudo, há pouco tempo atrás, os processos de oxidação avançados (POAs) surgiram como uma alternativa aos métodos tradicionais. Nesse sentido, a fotocatalise heterogênea tem sido o principal método empregado para o tratamento de água contaminada [3]. Esse método é vantajoso porque usa a luz visível para ativar processos físicos e químicos em semicondutores que ajudam a gerar espécies químicas tais como íons superóxido de oxigênio ($O_2^{\bullet-}$) e radicais hidroxila ($HO^{\bullet}$) que degradam as moléculas orgânicas dos corantes [4].

A literatura tem mostrado que propriedades físicas como morfologia, tamanho de partícula e defeitos estruturais de sistemas semicondutores nanoestruturados, podem ser responsáveis pela geração dessas espécies químicas em solução aquosa. Nesse sentido, o óxido de zinco (ZnO) e a magnetita (Fe_3O_4) têm sido usados em processos de fotocatalise heterogênea devido as suas propriedades físicas únicas [5–12]. O ZnO é um dos fotocatalizadores mais usuais devido a sua estabilidade química, abundância e ótima absorção de luz visível [13], enquanto que a Fe_3O_4 é conhecida como um material magnético [14,15]. Tais propriedades podem ser melhoradas com a dopagem por metais de transição que possuem momento magnético superior ao do ferro, a exemplo do manganês [16–18]. Como um material magnético, a Fe_3O_4 pode ser recuperada e reciclada para um novo processo fotocatalítico. Contudo, a Fe_3O_4 não exibe um excelente desempenho como um fotocatalisador, conforme é relatado nas referências: [8,19,20], o que limita bastante seu uso para esse fim. Por outro lado, embora o ZnO seja conhecido como um ótimo fotocatalisador [21], ele não tem propriedades magnéticas que facilitariam sua rápida recuperação e reutilização em um novo processo fotocatalítico.

Para contornar a limitação individual de cada material, a produção de um compósito pode unir suas propriedades físicas para formar um material único que possa ter um excelente desempenho fotocatalítico e ainda possa ser recuperável e reutilizável. Contudo, o ZnO também pode apresentar um alta taxa de recombinação do par elétron/buraco (e^-/h^+) além de exibir uma baixa capacidade de adsorção [22]. Tal

limitação pode ser contornada com a utilização de um material que possa ter alta estabilidade química, excelente transmitância óptica e permita alta mobilidade eletrônica, a exemplo do óxido de grafeno (OG) [23]. A literatura tem mostrado que o OG pode acelerar a formação do par e^-/h^+ e retardar sua recombinação além de possuir alta área de superfície específica [24,25]. Esta última propriedade é ainda fundamental para que possa haver uma ancoragem uniforme das nanopartículas de ZnO e Fe₃O₄ durante a síntese *in situ* [26] do nanocompósito. Portanto, um nanocompósito ternário ZnO/Fe₃O₄/OG, que pode ser facilmente sintetizado por uma rota hidrotérmica, pode exibir propriedades físicas únicas que possam fazer desse material um excelente fotocatalisador que possa ser recuperável e reutilizável. Além disso, pelo que se tenha conhecimento, ainda não foi reportado um estudo profundo e sistemático que explique os mecanismos que promovem a fotodegradação de corantes, bem como a influência da quantidade de Mn como um dopante na rede de Fe₃O₄ sobre as propriedades magnéticas de nanocompósitos do tipo ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (0,075≤x≤0,30).

Adicionalmente, também vale a pena notar que o processo de obtenção das nanopartículas é um passo importante para o desenvolvimento de nanocompósitos de interesse tecnológico. Algumas rotas de síntese de materiais cerâmicos nanoestruturados, tais como hidrotérmico [27–29], co-precipitação [30,31] e sol-gel [32–35], têm sido bastante empregadas recentemente. Dentre essas rotas, a sol-gel tem se destacado porque pode gerar materiais com baixa toxicidade e baixos custos de processamento. Além disso, essa rota tem sido bastante empregada para síntese de materiais nanoestruturados usando produtos naturais como agentes quelantes, os quais podem gerar materiais com morfologia e tamanho de partícula controlados [34,36,37]. Mais recentemente, a rota sol-gel assistida por substâncias naturais (rotas verdes) tem se destacado devido ao seu baixo custo e sustentável viés. Nesse sentido, os extratos de plantas têm sido bastante usados para a síntese de materiais de interesse tecnológico devido a sua grande disponibilidade e impacto sustentável. A este respeito, os métodos de síntese de ZnO e Fe₃O₄ usando rotas verdes são geralmente processos de etapa única [38–41], onde os compostos do extrato, tais como fenóis, alcalóides, flavonoídes, taninos, aminoácidos e terpenoídes, além de proteínas [42], compostos ricos em carbono, promovem reações de oxirredução complexas que formam o material.

As substâncias naturais comumente usadas para síntese de ZnO e Fe₃O₄ são os extratos de plantas. Nesse sentido, a floresta tropical amazônica é um rico bioma que detém um acervo quase inesgotável de plantas que podem fornecer extratos que possam

servir como um agente complexante ou quelante efetivo para a obtenção desses materiais. Nesse contexto, uma espécie endêmica conhecida na região oeste do estado do Amapá como Amapazeiro, cuja espécie é identificada como *Brosimum parinarioides* Ducke (Amapa doce), expele um leite branco [43] (seiva) do seu caule conhecido popularmente como leite do Amapa doce. O Amapazeiro é uma árvore de grande porte pertencente à família *Moraceae* e sua identificação pode ser feita rapidamente usando os bancos de dados de herbários presentes na Amazônia, como o do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) ou do Instituto de Pesquisas Científicas e Tecnológicas do Estado do Amapá (IEPA). A composição desse leite contém ceras, resinas, proteínas, óleos essenciais, sais, ácidos orgânicos, alcalóides, carboidratos e taninos [44]. Contudo, trabalhos recentes têm demonstrado que essa substância pode conter essencialmente carboidratos, alcalóides, flavonoides e polifenóis [45,46]. Como pode ser visto, esse leite contém inúmeras estruturas que podem promover as reações necessárias para obtenção de nanopartículas de ZnO e Fe₃O₄, que possam ser usados como precursoras do nanocompósito ZnO/Fe₃O₄/OG. Além disso, é importante lembrar que uma rota sol-gel assistida por leite de Amapa doce para obtenção de nanopartículas de ZnO e Fe₃O₄ nunca foi empregada anteriormente, o que mostra que o potencial desse leite como um agente quelante deve ser estudado profundamente.

A presente pesquisa visa validar o leite de Amapa doce como um agente quelante efetivo para produção de nanopartículas de ZnO e soluções sólidas de Fe_{3-x}Mn_xO₄ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) que possam ser usadas para a fabricação de nanocompositos ternários ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG ($0,075 \leq x \leq 0,30$). Dessa forma, nesta pesquisa, nanopartículas de ZnO e Fe_{3-x}Mn_xO₄ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) foram obtidas por uma nova rota sol-gel usando leite de Amapa doce como um agente quelante. Além disso, nanocompósitos híbridos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG ($0,075 \leq x \leq 0,30$) foram também obtidos usando um método de síntese hidrotérmico. A influência de parâmetros de síntese sobre as propriedades físicas, químicas e fotocatalíticas das nanopartículas e dos nanocompósitos obtidos foram extensivamente descritas e discutidas. Além disso, a degradação do corante azul de metileno (MB) foi estudada usando soluções aquosas, que continham as nanopartículas e os nanocompósitos, mantidas sob luz visível.

CAPÍTULO II

Fundamentação teórica e Revisão da Literatura

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

2. 1. Fundamentação Teórica

2.1.1. Semicondutores Fotocatalizadores

2.1.1.1. Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um material semicondutor que tem uma ampla gama de aplicações conhecidas, a exemplo de dispositivos piezoelétricos, dielétricos e fotocatalíticos [47]. O ZnO tem uma energia de banda proibida de ~ 3.36 eV [48,49], encontrando-se na interface dos semicondutores covalentes e iônicos [50]. Além disso, por se tratar de um composto de baixa toxicidade, é constantemente usado para aplicações biológicas ou biomédicas [51,52] e processos de oxidação avançados [53,54]. Com o avanço da tecnologia de materiais nanoestruturados, especialmente do campo das cerâmicas avançadas, o ZnO pode ser sintetizado de várias maneiras e para diferentes aplicações. Dependendo de sua aplicação o ZnO pode ser sintetizado em estruturas 1D (nanoagulhas [55], nanofios [56] e nanotubos [57]), 2D (nanofolhas [58]) e 3D (flores [59] e flocos de neve [60]).

A estrutura do ZnO cristaliza numa forma hexagonal do tipo wurtzita, onde o zinco ocupa o sítio central de uma estrutura tetraédrica distorcida e o oxigênio completa a estrutura hexagonal fechada [61]. Dessa forma, o zinco é permeado por quatro íons de oxigênio distribuídos ao longo do sítio tetraédrico, onde os íons são dispostos apresentando sobreposição de planos do tipo ABABAB de átomos de oxigênio como mostrado no esquema da Fig. 1.

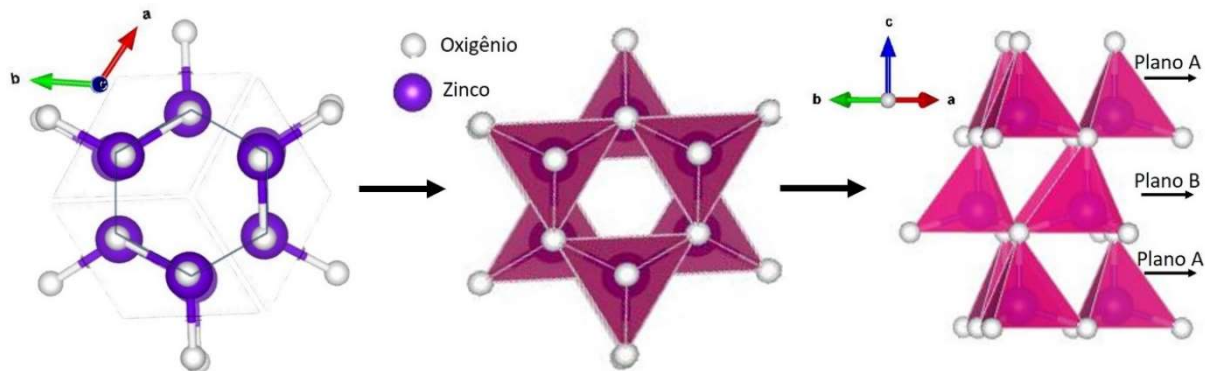


Figura 1. Esquema ilustrativo da organização atômica do empacotamento hexagonal da estrutura do tipo wurtzita do cristal de ZnO.

O ZnO é um semicondutor estável como um resultado de defeitos inerentes desse material, tais como zinco intersticiais, vacâncias de zinco (V_{Zn}) e vacância de

oxigênio (V_O) que modificam sua estequiometria [62]. Seu relativo baixo custo e baixa toxicidade têm sido justificativas relevantes para o uso desse material em estudos de novos materiais para aplicação médica [63] ou ambiental como catalizador para descontaminação de águas residuais provenientes da indústria têxtil [64]. De fato, o ZnO junto com o TiO_2 têm sido os materiais mais estudados para processos de fotocatalise heterogênea, o que faz desse material uma excelente escolha para o desenvolvimento de novos materiais híbridos de interesse tecnológico.

2.1.1.2. Magnetita (Fe_3O_4)

As nanopartículas magnéticas têm sido extensivamente utilizadas em campos que exigem materiais com baixa toxicidade, como por exemplo a biomedicina [65] e em processos de oxidação avançados. Nesse contexto, a magnetita (Fe_3O_4), cuja estrutura é mostrada na Fig. 2, tem sido bastante utilizada para esses fins. A característica paramagnética da magnetita é um dos principais aspectos que tem atraído atenção nos últimos anos nessas áreas [66]. Particularmente, a magnetita nanoestruturada pode ser uma grande aliada em processos de oxidação avançados, devido suas remarcáveis propriedades magnéticas a temperatura ambiente, que se devem a suas características ferrimagnéticas causadas por um efeito associado a sua morfologia e tamanho de cristal nanométrico [67].

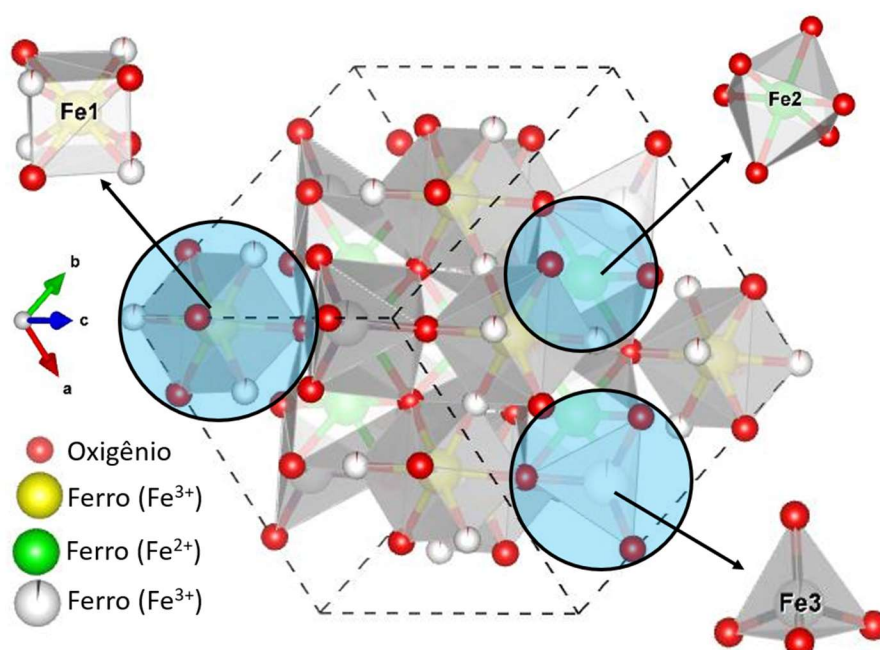


Figura 2. Esquema ilustrativo da organização atômica do empacotamento cúbico da estrutura do tipo espinélio invertido do cristal de Fe_3O_4 .

A Fe_3O_4 apresenta dois estados de oxidação, explicitamente, contendo íons de Fe com carga $2+$ e $3+$, além de possuir uma estrutura do tipo espinélio invertido, com organização cristalográfica cúbica de face centrada. A estrutura desse óxido de ferro apresenta dois sítios octaédricos (FeO_6) e 1 sítio tetraédrico (FeO_4), onde Fe(1) e Fe(2) ocupam sítos octaédricos e o Fe(3) ocupa o sítio tetraédrico, como mostrado no esquema da Fig. 2. Devido à mobilidade eletrônica entre os sítios octaédricos e tetraédricos [68], esse semicondutor pode apresentar energia de banda proibida que pode variar entre 0,1 e 3 eV. Abaixo de sua temperatura de Curie ($\sim 585^\circ\text{C}$), exibe alta susceptibilidade à aplicação de campos magnéticos [68]. Além disso, em geral, nanopartículas de Fe_3O_4 , sintetizadas por diversas rotas, têm exibido morfologia esférica [69–71].

Apesar das remarcáveis propriedades magnéticas de Fe_3O_4 sob a presença de campo magnético externo, vários outros estudos têm mostrado que a incorporação de manganês (Mn^{2+}) como dopante pode promover um aumento de suas propriedades magnéticas, já que o momento magnético do Mn^{2+} é maior do que Fe^{2+} , como pode ser visto nas refs. [16–18,72,73]. De fato, isso é necessário porque a Fe_3O_4 constituída por partículas nanométricas pode exibir comportamento superparamagnético, onde a curva de histerese não apresenta magnetização remanescente, nem magnetização de saturação, sem campo coercitivo. Dessa forma, para que haja magnetização remanescente, é preciso que haja ferromagnetismo ou ferrimagnetismo, o que justifica a inserção de outro cátion com momento magnético superior em sua rede.

2.1.1.3. Óxido de Grafeno (OG)

Sintetizado primeiramente em 2004, o óxido de grafeno é um semicondutor que tem atraído muita atenção devido suas propriedades únicas tais como, boa transparência, alta resistência mecânica, condutividade elétrica e térmica e elevada área de superfície [74]. Também chamado simplesmente de grafeno, é formado por uma camada (com estrutura hexagonal) bidimensional constituída de átomos de carbono, como mostrado na Fig. 3. Na sua estrutura cristalina, cada carbono se distancia aproximadamente $1,42 \text{ \AA}$ do outro formando uma ligação σ e outra π , orientada para fora do plano. A complexa relação entre essas ligações hibridizadas fazem do Grafeno um material com peculiares propriedades eletrônicas [75]. Como uma consequência de suas VB e CB se encontrarem nos pontos de Dirac, ele é conhecido por ser um semicondutor de zero-gap [75]. A síntese do óxido de grafeno é feita geralmente pela esfoliação do grafite, mas há outros métodos, dentre os quais o método Hummers se destaca [76].

Mais recentemente, o processo eletroquímico tem sido empregado por ser um método mais amigável ao meio ambiente, mais eficiente e com relativo baixo custo [77].

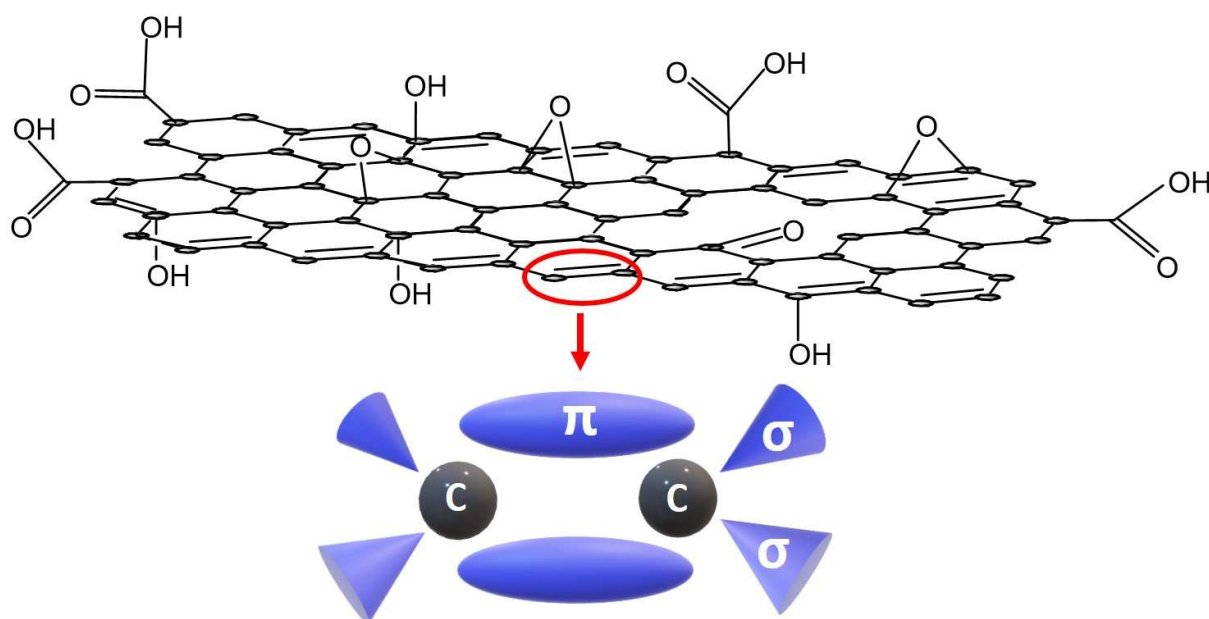


Figura 3. Representação esquemática da estrutura de uma folha de óxido de grafeno.

2.1.2. Síntese verde de materiais cerâmicos nanoestruturados

As cerâmicas são conhecidamente materiais sólidos isolantes que podem apresentar forma policristalina ou amorfa e porosa ou densa [78]. Há bastante tempo, materiais cerâmicos nanoestruturados têm sido objeto de muitos estudos devido a ampla faixa de aplicação desses materiais. A partir desses materiais é possível a fabricação de nanoestruturas que podem ser usadas como fotocatalisadores [79], adsorventes [80], catalisadores [81] e biomateriais [82]. Até o presente momento, muitos métodos de síntese de materiais cerâmicos de interesse tecnológico foram desenvolvidos, onde o sol-gel [83], co-precipitação [84] e hidrotérmico [85] são os métodos comumente mais usados. Contudo, o método sol-gel é mais popular porque tem sido reportado como um método de baixo custo e seguro [86].

A palavra sol-gel é derivada dos dois estados que o material pode apresentar durante o processo de síntese. Nesse sentido, o sol é constituído por uma solução coloidal de partículas suspensas num líquido homogêneo, enquanto que o gel é formado por partículas que formam uma complexa malha tridimensional, que mantém o dispersante em uma estrutura semirrígida. Os alcóxidos são geralmente combinados a cloretos para fornecer soluções precursoras dos materiais sintetizados por essa rota [87]. Contudo, reagentes não alcóxidos, a exemplo de sais inorgânicos, têm sido cada vez

mais utilizados devido seu baixo custo e menos agressivo impacto ambiental. A este respeito, os nitratos têm sido reportados como reagentes de partida adequados para o emprego no método sol gel porque não apresentam problemas de solubilidade em álcool que alguns alcóxidos possuem [88]. Particularmente, para a formação de nanopartículas de óxidos cerâmicos pelo método sol-gel algum composto químico adequado deve ser usado para promover as ligações dos cátions com oxigênios de maneira a fornecer o material desejado [89]. Esse composto é conhecido como agente quelante e tem sido reportado na literatura que as propriedades físicas das nanopartículas são extremamente dependentes da natureza desse agente quelante.

Mais recentemente, os extratos de plantas têm sido bastante usados como agentes quelantes para a síntese de materiais de interesse tecnológico pela rota sol-gel. Isso se deve a grande disponibilidade de extratos provenientes de biomassa, o que pode promover o desenvolvimento de materiais de baixo custo e ao mesmo tempo que represente uma via sustentável de exploração dos recursos naturais. Os métodos de síntese de nanopartículas usando rotas verdes são processo de etapa única, onde os compostos do extrato, tais como fenóis, alcalóides, flavonoídes, taninos, aminoácidos e terpenoídes, além de proteínas [42], compostos ricos em carbono, promovem reações complexas que ajudam na formação do material desejado. Geralmente, para essas sínteses o extrato é misturado a uma suspensão contendo um sal inorgânico, onde a mistura complexa pode formar um sol que depois de algum tempo se transforma num gel. A biorredução dos íons precursores pela ação dos compostos de extratos de plantas tem sido muito importante para a formação de nanopartículas com diferentes tamanhos e morfologias [90]. Dessa forma, as substâncias naturais provenientes de extratos de plantas têm se destacado como materiais que podem ser usados como agente quelante para a síntese de materiais nanoestruturado de interesse tecnológico. O estudo de novas rotas de síntese de nanopartículas a partir desses materiais é um campo relativamente novo e que precisa ser mais explorado.

2.1.3. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados têm sido bastante empregados para a avaliação de materiais que possam ser utilizados como catalisadores para a degradação de corantes orgânicos. Geralmente, o radical hidroxila é o principal precursor da oxidação química nesses processos. Esse radical reage com uma vasta gama de compostos orgânicos, a exemplo daqueles usados como correntes de tingimento pela indústria têxtil.

Durante a oxidação, os compostos orgânicos podem ser transformados em outros produtos, tais como dióxido de carbono (CO_2), água e ânions inorgânicos [91]. Resumidamente, um semicondutor como o ZnO atua juntamente com a radiação visível ou ultravioleta gerando $\text{HO}^\bullet$, íons superóxido de oxigênio ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e (ânions hidroxilas) OH^- que reagem com os compostos orgânicos produzindo moléculas mais simples, geralmente, H_2O e CO_2 [92].

Há uma diversidade de formas de geração de OH^- e por isso os POAs são divididos em homogêneos e heterogêneos. A diferença básica é a presença de catalizadores na forma sólida [93]. A utilização de semicondutores para geração de OH^- se encaixa nos sistemas heterogêneos [94], onde a reação permite que os poluentes orgânicos sejam completamente destruídos e não simplesmente convertidos em outra fase como em outros tipos de processos tradicionais de tratamentos de efluentes.

Devido ao baixo custo dos semicondutores tradicionais a fotocatalise heterogênea vem sendo exaustivamente utilizada. Conforme já mencionado, o ZnO têm sido um dos materiais mais utilizados para fotocatalise heterogênea e geração de $\text{HO}^\bullet$ que atuem destruindo poluentes de efluentes industriais têxteis [94]. Nesse tipo de fotocatalise o semicondutor é ativado usando a radiação ultravioleta ou visível em meio aquoso, onde as transições eletrônicas desempenham um papel fundamental para a geração das espécies químicas responsáveis pela degradação das moléculas orgânicas dos corantes.

Os semicondutores têm duas bandas energéticas, quais sejam, a região de baixa energia VB e a de alta energia CB. A partir daí sabe-se que entre essas duas bandas existe a zona da E_g , que representa o valor mínimo de energia necessária para elevar o elétron de VB para CB. Durante o processo de irradiação, o semicondutor é excitado pela radiação e o elétron adquire energia superior a E_g e é promovido para CB, cujo resultado é a constituição do par elétron lacuna (e^-/h^+). O resultado desse fenômeno, é que pode haver recombinação das espécies com liberação de calor ou migração para a superfície do catalisador, promovendo as reações redox [91]. Portanto, o sucesso do processo fotocatalítico está relacionado a sequência de recombinação do par e^-/h^+ , onde se a recombinação for baixa, maior será a eficiência do processo, caso contrário a eficiência será menor. Daí a importância de se usar outros materiais que possam potencializar esse efeito, já que a diminuição do processo de recombinação pode ser consideravelmente potencializada com obtenção de doadores ou receptores de elétrons pré-adsorvidos no catalisador, como acontece com o Grafeno, onde a mobilidade dos

elétrons em sua malha hexagonal é altíssima [95]. As reações de redução e oxidação ocorrem entre o elétron da CB, a lacuna da VB, a água, e as espécies químicas adsorvidas na superfície do fotocatalisador. Na oxidação os $HO^{\bullet}$ são produzidos, enquanto que na redução peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é formado para produzir essas espécies altamente reativas [96].

2.2. Revisão da literatura

A síntese de ZnO e Fe_3O_4 nanoestruturados usando rotas verdes é uma tendência crescente ao redor do mundo. A literatura tem mostrado que o direcionamento da aplicação desses materiais para a área dos processos oxidativos avançados tem aumentado nos últimos anos. Notadamente, inúmeros trabalhos têm mostrado que as propriedades físicas desses materiais são dependentes do seu método de síntese. Consequentemente, as propriedades fotocatalíticas desses materiais vêm sendo robustamente correlacionadas com as suas propriedades físicas únicas, o que pode ser observado na revisão abaixo.

2.2.1. ZnO nanoestruturado

O ZnO pode ser considerado um dos principais semicondutores obtidos por rotas verdes e que é usado para aplicações fotocatalíticas. A exemplo disso, Fardood et al. [97] obtiveram nanopartículas de ZnO com tamanhos que variaram de 25 a 35 nm usando goma de tragacanto como agente quelante. Um método sol-gel modificado, tendo como reagente de partida o nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), foi empregado por esses autores para obter as nanopartículas de ZnO. Essas nanopartículas foram responsáveis por uma degradação total de 92% do corante sintético verde malaquita depois de 90 min, o que os autores atribuíram ao bandgap adequado encontrado (3,03 eV), significativamente menor do que o do bulk do ZnO.

Usando também um procedimento sol-gel, Alharthi et al. [98] desenvolveram um novo método de síntese verde de nanopartículas de ZnO, usando cloreto de zinco ($ZnCl_2$) em soluções aquosas contendo extrato da folha de *Salvadora persica*. Os diferentes parâmetros de síntese usados por eles influenciaram a morfologia das partículas porque eles obtiveram nanoesferas e nanobastões. As nanoesferas exibiram tamanhos entre 30 a 50 nm, enquanto que os nanobastões possuíam uma extensão que variava de 230 a 400 nm. A maior eficiência das nanopartículas de ZnO como um fotocatalisador para a destruição de moléculas do corante azul de metileno (MB) foi registrada para os

nanobastões (95%) depois de 150 min de irradiação com luz UV. As nanoesferas, por sua vez, apresentaram uma degradação total de apenas 75%. Os resultados apresentados por esses autores sugerem que há uma relação entre forma e tamanho de partícula para uma melhor eficiência fotocatalítica de nanopartículas de ZnO sintetizadas por essa rota de síntese.

Soto-Robles et al. [99] usaram 2g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em soluções contendo 1, 4, e 8% de extrato de *Hibiscus sabdariffa* para obter as nanopartículas de ZnO. Por essa nova rota sol-gel, eles estudaram o efeito da concentração do extrato sobre as propriedades físicas e fotocatalíticas das nanopartículas. Os resultados desses autores mostraram que há uma forte dependência da estrutura das nanopartículas e a concentração de extrato usado na síntese, onde foi observada uma diminuição da cristalinidade e do tamanho de cristalito de 38,63 (1%) para 8,71 nm (8%). Além disso, o bandgap encontrado foi de 2,96 (1%), 2,86 (4%) e 2,77 eV (8%), o que também revelou uma dependência das propriedades ópticas e a concentração de extrato usado. A eficiência da fotodegradação de MB em soluções aquosas contendo as nanopartículas de ZnO foi avaliada, onde foi verificado que as maiores nanopartículas promoveram uma maior degradação (95%), o que foi relacionado a efetiva separação elétron-buraco devido a irradiação com a luz UV. As menores nanopartículas, por sua vez, exibiram menores degradações, explicitamente, 91 e 87%. Contudo, a amostra contendo 8% do extrato apresentou uma reação fotocatalítica mais veloz do que a amostra com 1% (0,0197 contra 0,0182 min^{-1}).

No experimento de Madhumitha et al. [100], as nanopartículas de ZnO foram sintetizadas por um método convencional usando extrato de casca de *Pithecellobium dulce*. Em um procedimento sol-gel modificado, eles misturam uma solução contendo 10 mg do extrato com outra solução contendo 1mM de acetato de zinco para obter as nanopartículas desejadas. Dez minutos após a reação os autores afirmam que já obtiveram as nanopartículas, o que foi comprovado por análises de UV-vis. O bandgap e o tamanho de cristalito das nanopartículas foram estimados em 3,14 eV e 11,5 nm, respectivamente. A análise morfológica revelou que as nanopartículas exibiam morfologia esférica com tamanhos de ~ 30 nm. O ensaio fotocatalítico revelou que as nanopartículas foram capazes de degradar mais do que 60% do corante MB, onde a velocidade da reação foi estimada em 0,00812 min^{-1} . Esses autores atribuem a capacidade das nanopartículas atuar como um fotocatalisador a um efeito de forma e tamanho de partícula.

Karnan et al. [101] biosintetizaram nanopartículas de ZnO usando extrato de *Nephelium lappaceum* L. como um agente estabilizante. Eles produziram uma solução aquosa do extrato que foi posteriormente misturada com uma solução aquosa contendo 0.1M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para obtenção das nanopartículas. Segundo os autores foram obtidas nanopartículas altamente cristalinas com tamanho de cristalito de ~ 26 nm. A análise da morfologia por microscopia de varredura eletrônica (MEV) revelou que as nanopartículas eram esféricas com tamanho de partícula variando de 25 a 40 nm, o que foi confirmado por análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os autores afirmam que as nanopartículas exibiram alta área superficial ($69.01 \text{ m}^2/\text{g}$), o que é um aspecto positivo para uma rápida adsorção de corantes na superfície das nanopartículas. Além disso, as nanopartículas possuíam um bandgap de 3,32 eV, como um resultado dos seus pequenos tamanhos de partículas. Os autores avaliaram a descoloração do corante alaranjado de metila (AM) após 120 min de exposição a luz UV. Como resultado, foi encontrado uma degradação total de ~ 84%, o que eles atribuíram a oxidação eficiente das moléculas de AM através de radicais hidroxila produzidos a partir de reação fotocatalítica.

Similarmente, uma solução contendo extrato de *Punica Granatum* foi misturada com outra contendo 0.1M de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por Singh et al. [102] para obtenção de nanopartículas de ZnO. Nesse típico procedimento, as nanopartículas foram calcinadas a 400 °C para obtenção da fase Wurtzita do ZnO pura, que exibiu tamanho de cristalito de ~ 20 nm. As nanopartículas apresentaram morfologia esférica com tamanho de partícula entre 10 a 30 nm. A análise elementar comprovou que os pós de ZnO eram formados por 75% de zinco e 15% de oxigênio, sugerindo alta pureza do pó final obtido. A constituição química das nanopartículas revelou a presença de grupos funcionais orgânicos referentes a impurezas adsorvidas na superfície das nanopartículas devidos a resíduos associados com o extrato. Essas nanopartículas foram capazes de eliminar ~ 93% do Corante azul brilhante Coomassie R-250 após 180 min de irradiação com luz solar. Esses resultados comprovam que o método de síntese desenvolvido por esses autores é capaz de produzir nanopartículas de ZnO com remarcável eficiência para a degradação desse corante.

A síntese verde de nanopartículas e ZnO desenvolvida por Chen et al. [103] foi capaz de produzir partículas com morfologia esférica e com tamanho de 50 nm. Para esse proposito eles usaram o extrato de *Scutellaria baicalensis*, cujos compostos fenólicos podem atuar como agente estabilizante e redutor para a obtenção das

nanopartículas a partir do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como uma fonte de íons Zn^{+2} . A análise estrutural confirmou que as nanopartículas cristalizavam numa estrutura do tipo Wurtzita, o que também foi confirmado por difração e elétrons. Além disso, a análise dos espectros de UV-vis revelou uma banda intensa próxima de 360 nm como uma característica remarcável da formação de nanopartículas de ZnO. Dessa forma, os autores provaram que a síntese de ZnO por essa nova rota é eficaz para a produção de nanopartículas. No experimento fotocatalítico eles usaram uma concentração de 0,05 mg/mL das nanopartículas em uma solução contendo 50 μM de MB que foi irradiada com luz UV. A partir disso, eles encontraram que as nanopartículas eram capazes de produzir espécies químicas que degradaram até 98,6% do corante após 210 min de exposição da solução a luz, cuja velocidade da reação foi de 0.016 min^{-1} . Todo esse desempenho fotocatalítico foi atribuído ao tamanho de partícula e a morfologia das nanopartículas.

Osuntokun et al. [104] apresentaram um protocolo para produção de nanopartículas de ZnO usando extrato aquoso de *Brassica oleracea* como agente estabilizante. Usando 0.05 M de $\text{ZnCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 20 mL do extrato eles obtiveram a solução precursora das nanopartículas. O material resultante da reação foi calcinado a 450°C para obtenção do pó final das nanopartículas. Os autores afirmam que a forma iônica de metais pode ser separada da parte aniônica e ser reduzida pela ação quelante dos compostos químicos do extrato, a exemplo dos polifenóis e flavonóides. A biomolécula Quercetina foi apontada pelo autores como responsável pela formação de um complexo hidroxilado do tipo $\text{Zn}(\text{OH})_2$, que quando calcinado pode ser convertido em nanopartículas de ZnO. A caracterização do pó revelou que as nanopartículas cristalizam num empacotamento hexagonal (wurtzita) com tamanho de cristalito de 14 nm. A análise morfológica mostrou que as nanopartículas tem forma esférica e tamanho de partícula variando de 5 a 25 nm. A análise óptica usando UV-vis revelou um intenso pico em torno de 303 nm, cujo band gap das nanopartículas foi de 4,09 eV. Por outro lado, a investigação das propriedades fluorescentes revelou três emissões posicionadas em 268 (4,62 eV), 298 (4,16 eV) and 417 nm (2,97 eV), que eles atribuíram a emissões de borda próximas da banda e a transição eletrônica da borda da CB para os estados da borda da VB, respectivamente. Eles avaliaram a eficiência das nanopartículas como fotocatalisadoras para a degradação dos corantes MB e vermelho de fenol (PR). De acordo com esses autores, após 180 min houve uma eliminação de 74% do MB e 71% do PR. A cinética da reação fotocatalítica dos corantes MB e PR foram de 0.0073 e 0.0066 min^{-1} , mostrando que o MB é degradado mais rápido do que o PR.

A síntese verde de ZnO mediada pelo extrato de *Dolichos lablab* L. reportada por Kahsay et al. [105] usou o acetato de zinco como fonte de íons Zn^{2+} para a promoção da reação necessária para formação das nanopartículas. Em resumo eles misturaram uma solução contendo 1% do extrato (20 mL) com outra contendo 2,73 mM de acetato de zinco e 10 mM de NaOH. Eles mantiveram essa mistura sob agitação de refluxo a 70 °C por 1h para obtenção das nanopartículas. Os componentes fotoquímicos do extrato, tais como alcalóides, fenóis, flavonoides, aminoácidos, proteínas, terpenóides e saponinas foram responsáveis por promover as ligações e estabilização das nanopartículas de ZnO. Eles argumentam que a síntese de ZnO por essa rota verde oferece um caminho simples, de baixo custo e ecologicamente correta sem o uso de solventes orgânicos tóxicos e materiais perigosos. A caracterização óptica das amostras revelou uma intensa absorção em 327 nm, cujo bandgap era de 3,4 eV. As nanopartículas exibiram uma estrutura do tipo wurtzita com tamanho de cristalito estimado entre 29 e 36 nm, o que foi confirmado tanto por DRX quanto por difração de elétrons. A morfologia das nanopartículas encontradas foram triangular e hexagonal, com diâmetros de partícula na faixa de 7 a 49 nm. Essas propriedades físicas estão por trás, segundo esses autores, do desempenho das nanopartículas como fotocatalisadoras para geração de espécies químicas reativa que ajudem na degradação dos corantes MB, rodamina B (RhB), alaranjado II (OII). A este respeito, foram usadas soluções contendo os corantes e as nanopartículas que foram irradiadas com luz UV, onde após um período de 210 min foram encontradas degradações totais de 80% (MB), 95% (RhB) e 66 % (OII). Além disso, a velocidade da reação fotocatalítica relativa a cada corante foi estimada em 0,00914, 0,00165 e 0,00510 min^{-1} , mostrando que embora o corante RhB tenha sido mais degradado, a cinética da reação ocorre mais lentamente do que para os corantes MB e OII. Os autores concluem afirmando que as nanopartículas de ZnO sintetizadas pela nova rota são recomendadas para serem usadas como um fotocatalisador em processos de oxidação avançados.

2.2.2. Fe_3O_4 nanoestruturada não dopada e dopada com Mn

A Fe_3O_4 tem sido remarcavelmente conhecida por suas propriedades superparamagnéticas, o que permite o seu uso como um material magnético na presença de um campo externo. No campo dos processos oxidativos avançados, alguns estudos tem mostrado que o tamanho e forma de partícula são as principais características responsáveis pela atividade fotocatalítica de nanopartículas de Fe_3O_4 .

Recentemente, Sirdeshpande et al. [7] prepararam as nanopartículas de Fe_3O_4 misturando 0,1 M de FeSO_4 com uma solução do extrato da folha de *Calliandra haematocephala*, em igual proporção. De acordo com os autores a simples mistura não produz as nanopartículas magnéticas, que só foram obtidas quando o pH da solução foi ajustado para 11, usando uma solução de NaOH. Os autores argumentam que os polifenóis presentes no extrato da planta foram responsáveis por reduzir o ferro espontaneamente já que possuem um potencial de redução que varia entre 0,3 e 0,8 V, enquanto o Fe de apenas - 0,44 V. Os cristais apresentaram estrutura do tipo espinélio invertido compatível com a estrutura da magnetita com tamanho de cristalito de 10,5 nm. As nanopartículas resultantes exibiram morfologia esférica e tamanho de partícula variável, explicitamente, de 85,41 e 87,89 nm. Além disso, as nanopartículas registraram uma área de superfície de 63,89 m^2/g , o que os autores consideraram alta se comparado com outros resultados reportados na literatura. O pequeno tamanho de partícula e alta área de superfície foram usados pelos autores para justificar uma degradação total do corante verde de malaquita presente em soluções aquosas contendo as nanopartículas, após 55 min de exposição a luz solar.

As nanopartículas de Fe_3O_4 com morfologia similar a bastões de Qasim et al. [20] foram obtidas misturando uma solução contendo $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, na proporção 1:2 e outra contendo extrato de *Withania coagulans*. Apesar do protocolo de síntese ser fácil, os autores relatam que houve necessidade de manter a solução resultante alcalina usando 20 mL de uma solução de hidróxido de sódio, que foi adicionada a cada 1 min. O final da reação foi verificado após a mudança de coloração da solução de marrom para preta, o que foi acompanhada por medidas de UV-vis que registraram uma banda em 294 nm associada com a vibração plasmônica das moléculas na superfície das nanopartículas. As nanopartículas obtidas por essa rota tinham bandgap de 4,2 eV, que é um valor alto comparado ao do bulk da magnetita (3,8 eV) [106]. Mudanças de propriedades físicas dependentes de fenômenos de superfície para esse sistema foram associadas pelos autores a presença de orgânicos biologicamente ativos que se mantiveram adsorvidos na superfície das nanopartículas. Os cristais resultantes foram analisados por DRX, que revelou cristalitos com tamanhos de 26 nm. Os nanobastões também exibiram tamanhos de partícula variáveis, explicitamente, de 50 a 250 nm, com consistente aglomeração. Essas nanopartículas foram capazes de reduzir as moléculas orgânicas do corante Safranina em soluções aquosas irradiadas com luz solar. Os autores também sustentam que o fato de as nanopartículas terem sido

decoradas com fitoconstituintes da planta foi capaz de promover a elevação do potencial de oxirredução delas, produzindo uma razoável quantidade de espécies químicas responsáveis pela degradação do corante.

Kumar et al. [107] estudaram a performance fotocatalítica de nanopartículas de Fe_3O_4 para degradação do corante alaranjado de metila. Eles usaram o extrato da folha de amora andina (*Rubus glaucus*), cujos polifenóis atuaram como um agente estabilizante e redutor para obtenção das nanopartículas. Eles misturaram uma solução contendo o extrato da planta com outra solução de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Durante o procedimento o pH da solução precursora das nanopartículas foi ajustado entre 10 e 11 usando uma solução contendo 0.1 M NaOH. Os autores argumentam que os fitoconstituintes presentes no extrato da Amora andina foram os responsáveis pela formação das nanopartículas de Fe_3O_4 , o que foi confirmado pela mudança de coloração da solução contendo a mistura de amarelo para preta. As nanopartículas apresentaram morfologia esférica com variação consistente do tamanho de partículas (40 a 70 nm). Segundo os autores, houve também aglomeração das nanopartículas, o que é devido a presença de resíduos dos compostos orgânicos da planta adsorvidos sobre a superfície das nanopartículas. Análises de DRX também confirmaram a formação de uma estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio invertido, cujos cristais possuíam tamanho de cristalito de ~ 19 nm. Os autores avaliaram a atividade fotocatalítica das nanopartículas frente a 3 corantes, quais sejam, MB, AM e vermelho do congo (CR). Como uma resposta, eles encontraram as seguintes taxas de reação fotocatalítica: 0.0105475 (MB), 0.0043240 (CR) e 0.0028930 min^{-1} (AM), mostrando que as nanopartículas degradam mais rapidamente o azul de metileno do que os demais corantes. A geração de espécies químicas na superfície das nanopartículas graças a redução do oxigênio e oxidação da água são apontados por esses autores como os principais fatores que contribuíram para degradação dos corantes.

Bibi et al [108] usou extrato de sementes de romã como um agente quelante para obtenção de nanopartículas de Fe_3O_4 . Em um processo de síntese típico, eles misturaram cloreto de ferro com o extrato seguido de tratamento térmico a 70 °C por 15 min para obtenção das nanopartículas. Foi demonstrado que as nanopartículas tem tamanho de cristalito de ~ 48 nm e tamanho de partícula que varia de 25 a 55 nm. Os autores também reportaram que o pó exibe alta aglomeração, que eles atribuíram a presença de moléculas bioativas adsorvidas na superfície das nanopartículas. Usando análises de microscopia de força atômica (AFM) eles também estimaram que a forma

das nanopartículas era esférica e que a formação dos aglomerados era devido a presença de grupos hidroxilas ligadas a estrutura de outros compostos fenólicos. Tais especulações foram comprovadas por análises cromatográficas e de FTIR, que comprovaram a existência de vários compostos orgânicos adsorvidos na superfície das nanopartículas. Os autores testaram as nanopartículas como fotocatalisadoras para a degradação do corante azul 4, onde foi verificado uma eficiência total de 95,08 após 56 min de exposição a luz, o que foi comprovado pela análise química da solução aquosa do corante após o processo fotocatalítico.

A síntese ecologicamente correta proposta por Ruíz-Baltazar et al. [5] foi capaz de produzir nanopartículas fortemente aglomeradas de Fe_3O_4 com tamanho de cristalito de 13,5 nm. Para isso eles usaram uma mistura de cloreto de ferro II e III além de extrato de folha de *Cynara cardunculus* como um agente redutor eficaz. Para obtenção das nanopartículas ainda foi necessário o ajuste do pH da solução precursora para 11 usando solução de NaOH. A caracterização por DRX e Raman das nanopartículas confirmou a formação da fase cubica do tipo espinélio invertido de Fe_3O_4 . A obtenção dessa fase foi atribuída à presença de flavonoídes no extrato da planta, que atuaram com agente redutor do Fe^{3+} para Fe^{2+} . As nanopartículas foram usadas em um teste fotocatalítico que revelou a possibilidade de degradação do azul de metileno com taxa de reação de $6,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ após 80 min de exposição a luz.

Al-Abdallat et al [109] obtiveram nanopartículas de Fe_3O_4 usando um método de co-precipitação, onde a forma, tamanho de partícula, e cristalinidade do pó obtido foram ajustados de acordo com as condições de síntese. Para isso eles utilizaram diferentes condições tais como: concentração molar, temperatura (27 °C), pH (7-8), taxa de agitação e força iônica do meio. Em um processo de síntese típico, eles usaram uma solução composta por uma mistura de cloreto de ferro II e III, além do uso do hidróxido de tetrametilamônio como um agente redutor, onde o pH da solução resultante foi ajustado por uma solução contendo hidróxido de amônia. A caracterização por DRX comprovou a formação de Fe_3O_4 que cristalizaram em sua forma cubica e exibiram tamanho de cristalito de 28 nm. A análise morfológica mostrou que as nanopartículas eram esféricas com tamanho de partícula que variou de 20 a 50 nm, onde a análise elementar comprovou a existência de Ferro na estrutura do material. Além disso, as análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) demonstrou uma relação ferro:oxigênio de 1,33, confirmando a formação de fase pura da magnetita.

Adicionalmente, eles também mostraram que as nanopartículas são capazes de degradar o corante alaranjado de metila após 110 min de exposição da solução a luz UV.

Recentemente, Chen et al. [72], por sua vez, reportaram a síntese de nanopartículas de Fe_3O_4 dopadas com manganês por um processo solvotérmico simples utilizando 2-Aminoetanol e etilenoglicol como agentes redutores. Para a síntese, eles usaram $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e MnCl_2 que foram dissolvidos em etilenoglicol e mantidos sob tratamento ultrassônico e a agitação magnética por 30 min. Após isso eles incluíram o 2-Aminoetanol e selaram em autoclave para manter o sistema a 200 °C por 2h para obtenção da solução sólida de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. A análise estrutural confirmou que a solução sólida cristaliza numa estrutura cubica do tipo espinélio invertido. A análise morfológica demonstrou que a solução sólida tem tamanho micro (0,22 μm) e forma esférica bem definida. A formação de magnetita como fase pura foi ainda confirmada pela análise química por FTIR que indicou a presença da vibração Fe-O na solução sólida. Além disso, a análise da área de superfície pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) mostrou que a área superficial da solução sólida era de 40.6 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A solução sólida apresentou ainda magnetização de saturação de 81.16 emu/g e coercitividade de 59 Oe, indicando um fraco, mas persistente caráter ferrimagnético. Além disso, as nanopartículas foram capazes de degradar 62% do corante RhB após 80 min de exposição a luz visível.

As nanopartículas semi esféricas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ obtidas por neto et al. [110] exibiram tamanho de partícula de ~14 nm. Essas nanopartículas foram obtidas usando uma mistura de duas soluções, onde uma continha $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e outra com $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. O pH da solução precursora foi ajustado para 11 e então mantida sob agitação a 70 °C por 30 min. A obtenção da solução sólida foi baseada na substituição catiônica do Fe^{2+} por Mn^{2+} usando uma proporção molar de 4%. A análise por DRX confirmou a formação da solução sólida $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, sem a presença de fases secundárias. O tamanho de cristalito da solução sólida foi estimado em 6,17 nm e microestresse da rede de 5,51. As nanopartículas exibiram área superficial de 68 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e bandgap ótico de 1,26 eV. A solução sólida exibiu também um fraco comportamento ferrimagnético sem magnetização de saturação e magnetização remanescente de 0,65 emu/g. Além disso a solução sólida exibiu baixa atividade fotocatalítica para a degradação do corante azul de metileno, sendo capaz de degradar apenas ~ 50% do corante após 80 min de exposição a luz visível.

Também usando um método solvotérmico Zhou et al. [111] sintetizaram as soluções sólidas $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. Para esse propósito eles usaram diferentes razões molares de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Além disso, eles também usaram etilenoglicol como um agente quelante e $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$ para obtenção de uma solução precursora homogênea. Essa solução foi mantida 200 °C por 12 h para obtenção do pó da solução sólidas. Os autores confirmaram que a fase obtida era a cúbica da magnetita usando DRX, cujas partículas exibiram formato esférico e tamanho de partícula de 0,25 μm . Também não foi identificado a presença de picos referentes a óxido de manganês, mostrando que os pós obtidos eram monofásicos. Os autores usaram ainda imagem de MET de alta resolução para comprovar a existência dos planos relacionados com a magnetita nas soluções sólidas e encontraram um plano com espaçamento interplanar de 0,25 nm correspondente ao plano (311), o que também foi confirmado por análises de difração de elétrons. A análise de XPS comprovou a existência das espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} além de Mn^{2+} e Mn^{3+} com razões $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1.01$ e $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+} = 0,76$ respectivamente. Também foi identificado a presença de vacância de oxigênio. Todas as amostras analisadas exibiram comportamento superparamagnético com magnetização de saturação variando de 82,68 a 83,31 emu/g. Os autores mostraram ainda que o aumento da quantidade de Mn apresenta um papel fundamental para atividade fotocatalítica das soluções sólidas. Eles observaram que a degradação da ciprofloxacina aumentou de 50% para 95% da menor para a maior quantidade de Mn, onde a melhor taxa da reação fotocatalítica foi de $k = 0,0997 \text{ min}^{-1}$. Foram também realizados testes de reutilização dos fotocatalizadores, onde foi demonstrado que eles podem ser reciclados e reutilizados porque o processo exibiu razoável estabilidade.

Wahab et al. [112] obtiveram soluções sólidas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ usando $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em um processo de co-precipitação. O processo de síntese considerou a mistura de soluções desses reagentes para formar uma solução precursora que teve seu pH ajustado por uma solução de NaOH. Os autores obtiveram pós com 8 e 16% de Mn. Os pós obtidos foram caracterizados por DRX que confirmou a formação de soluções sólidas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ com fase cúbica e tamanho de cristalito que variou de 21-51 nm. Foi mostrado também que o conteúdo do doping afeta as propriedades ópticas aumentando a absorção óptica para maiores quantidades de Mn e diminuindo o bandgap ótico de 2,71 para 2,67 eV. As nanopartículas exibiram morfologia esférica e tamanho de partícula de $\sim 39 \text{ nm}$ (8%), que diminuiu para $\sim 33 \text{ nm}$ para 16% de Mn de acordo com as análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essas

análises foram posteriormente confirmadas por análises de MET, que exibiu partículas com tamanhos de 32 a 39 nm. Os autores também observaram que as propriedades magnéticas diminuíram de 8% para 16 % de Mn, onde a magnetização de saturação diminuiu de 18,72 para 9,46 emu/g e a magnetização remanescente diminuiu de 1,78 para 0,53 nm. Além disso, as soluções sólidas exibiram baixa atividade fotocatalítica após 80 minutos de irradiação com luz visível.

Portanto, como pode ser visto, a síntese de soluções sólidas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ tem sido amplamente estudado utilizando vários métodos de síntese. Contudo, em geral é usado mais de um reagente de partida para obtenção da fase pura, explicitamente, uma mistura de cloretos. Adicionalmente, é necessário o controle do pH para estabilização e controle da síntese como um todo. Dessa forma, a literatura recente não reporta o uso de uma substância que funcione ao mesmo tempo como agente quelante e redutor eficaz que exiba um ambiente químico favorável para síntese dessas soluções sólidas em etapa única e ecologicamente correta.

2.2.2. Nanocompósitos

A Fe_3O_4 também é conhecida por exibir baixa eficiência fotocatalítica em comparação com o ZnO [113]. Por isso, esse material tem sido empregado na fabricação de compósitos com o ZnO de maneira que se possa obter um material com melhor eficiência fotocatalítica e propriedades magnéticas que o torne recuperável e reutilizável para um novo ciclo do processo fotocatalítico. Além disso, tanto o ZnO como a Fe_3O_4 exibem baixa área superficial comparadas ao OG que geralmente é empregado para fornecer uma eficiente ancoragem das nanopartículas.

Liu et al. [114] obtiveram compósitos magnéticos ZnO/ Fe_3O_4 para a utilização como um fotocatalisador para degradação do nitrofenol, um precursor de pesticida bastante conhecido. Os nanocompositos foram preparados por um método de montagem camada por camada. Eles observaram via DRX e MEV que o ZnO formava pirâmides hexagonais com comprimento de ponta de $\sim 1,5 \mu\text{m}$ ao passo que a magnetita apresentava forma esférica que se acumulavam cada vez mais sobre a superfície do ZnO com o aumento das camadas do revestimento. Após 5 camadas de Fe_3O_4 foi observado uma maior aglomeração das nanopartículas de Fe_3O_4 na superfície do ZnO. Também foi confirmado a formação das fases wurtzita (ZnO) e cubica de face centrada (Fe_3O_4) nos compósitos. A formação das fases foi ainda confirmada pela presença da vibração Zn–O e Fe–O nos espectros de FTIR dos compósitos. As análises BET

mostraram que a área superficial do compósito aumentou alcançando um valor de $139 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, com volume de poro de $0,23 \text{ cm}^3$ e tamanho de poro de $\sim 8 \text{ nm}$. Os autores também mostraram que o bandgap ótico dos compósitos era menor ($2,35 \text{ eV}$) do que os encontrados para as nanopartículas de ZnO ($3,05 \text{ eV}$) e Fe_3O_4 ($2,60 \text{ eV}$). Além disso, eles demonstram que o compósito com 5 camadas de foi capaz de remover 100% do nitrofenol após 60 min de exposição a luz visível.

Os nanocompositos ZnO/ Fe_3O_4 de Sin et al. [115] foram obtidos misturando-se 1 g de pó de ZnO e 0,075 g de pó de Fe_3O_4 em água destilada. A mistura foi mantida sob banho de ultrassom por 30 min e agitada mecanicamente por 20 min a temperatura ambiente. O material resultante foi calcinado a 450°C por 2h para obtenção do pó final. O DRX confirmou a formação da fase wurtizita (ZnO) e cúbica de face centrada da Fe_3O_4 , sem a presença de fases secundárias. O compósito exibiu energia de gap ótico de $3,19 \text{ eV}$, que além de ser menor do que para o ZnO puro ($3,22 \text{ eV}$) o espectro Uv-vis sofreu um deslocamento para região do vermelho em relação a este. Além disso, o compósito exibiu propriedades magnéticas, onde a saturação de magnetização encontrada foi de $2,81 \text{ emu/g}$, o que permite esse material superparamagnético ser separado de outro meio com aplicação de um campo magnético. Os autores mostraram também que as partículas do compósito têm tamanho que varia de $2,2$ a $4 \mu\text{m}$ e exibem morfologia esférica. Sob luz visível o compósito degradou até 73,9% do fenol após 150 min de irradiação, o que os autores atribuem ao retardamento da recombinação dos portadores de carga devido ao processo de hibridização gerado pela formação do compósito.

Mais recentemente Zhang et al. [116] produziram nanocompósitos ZnO/ Fe_3O_4 recicláveis com efeito piezoelétrico para aplicação fotocatalítica. Os nanocompositos foram preparados por um método de co-precipitação, onde uma certa quantidade de pó de Fe_3O_4 e $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ foram dispersos em água destilada e posteriormente misturados com uma solução contendo $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ para formar a solução precursora. Essa solução resultante foi tratada termicamente a 40°C por 1 h e então centrifugada e calcinada a 400°C em atmosfera controlada (10°C/min) para obtenção dos compósitos resfriados sob diferentes condições. As partículas exibiram forma esférica com forte aglomeração e tamanho de partícula que variou de 100 a 300 nm, cujos planos cristalográficos identificados por MET confirmou a existência de nanopartículas com estrutura wurtizita e cúbica de face centrada relacionadas com o ZnO e Fe_3O_4 , respectivamente, que foram também confirmadas por DRX. Além disso, a análise Raman revelou a presença dos modos vibracionais 2E_2 (M), A_1 (TO) e E_2 (alto) referentes a

wurtzita e Fe–O referente a fase cubica da magnetita. A análise óptica mostrou que a energia de gap ótico dos compósitos tem valor de 3,22 eV, o que é exatamente o mesmo valor encontrado para as nanopartículas de ZnO puro, com deslocamento das bandas para regiões do vermelho, o que foi também confirmado por fotoluminescência. As amostras também exibiram interessantes propriedades magnéticas, onde foi encontrado campo coercitivo e magnetização de saturação de 3 Oe e 30 emu/g. A amostra resfriada a temperatura ambiente exibiu a melhor atividade fotocatalítica para a degradação do corante rodamina B, o que os autores relacionam com o maior potencial piezoelétrico dessa amostra comparada com as demais.

Até agora foram mencionados compósitos binários do tipo ZnO/Fe₃O₄. Contudo, pesquisas recentes indicam que a síntese de heterojunções de semicondutores podem melhorar a separação de portadores de carga fotogerados [117]. Como o óxido de grafeno (OG) tem alta área superficial e é um semicondutor que permite alta mobilidade eletrônica em sua superfície, tem sido bastante usado como superfície de ancoragem para formação de heterojunções com ZnO e Fe₃O₄ de interesse para fotocatalise, além de outros compostos que também podem atuar para esse fim.

Dehghan et al. [23] fabricaram nanocompositos ternários rOG/ZnO/Fe₃O₄ usando um método de co-precipitação térmica. Inicialmente eles obtiveram uma matriz rOG/Fe₃O₄ dispersando nanofolhas de rOG em uma solução contendo FeCl₂ e FeCl₃. Eles usaram amônia para estabilizar a solução precursora de rOG/Fe₃O₄. O precipitado dessa solução foi mantido a 60 °C para secagem. Depois disso, eles produziram uma solução de rOG/Fe₃O₄ e misturaram a outra solução de Zn(NO₃)₂·6H₂O ajustando o pH para 8-9 para obter o nanocompósito. Na análise da estrutura química do compósito eles observaram a existência de vibrações relacionadas com C–O e C–O–C atribuída ao grupo epóxi do rOG, além de vibrações relacionadas a Fe–O em 580 cm⁻¹. A estrutura dos compósitos foi também confirmada por DRX, que mostrou a coexistência das fases wurtzita do ZnO e cubica de face centrada da magnetita. Os compósitos apresentaram tamanho de partícula de 65 nm, área superficial de 40,75 m²·g⁻¹ e tamanho de poro de 100,62 Å. As nanopartículas de ZnO e Fe₃O₄ encontravam-se aglomeradas sobre as folhas de rOG. As partículas de Fe₃O₄ exibiram forma esférica e as de ZnO formou aglomerados em forma de flores. O bandgap ótico dos compósitos encontrado foi de 2,75 eV, o que é significativamente menor do que o encontrado para o ZnO e ZnO/Fe₃O₄ que foi de 3,1 e 2,9 eV, respectivamente. Além disso, os compósitos exibiram magnetização de saturação de 24 emu/g, que foi menor do que para a magnetita pura (73 emu/g) devido

a mistura com o material não magnético (ZnO). Os compósitos foram capazes de destruir até 92,11% do fungicida metalaxil após 80 min de exposição a luz visível. Além disso, um experimento de degradação cíclica foi conduzido para mostrar que o processo pode ser repetido várias vezes sem perda significativa de performance do fotocatalisador por que a perda máxima encontrada por eles após 5 ciclos foi de 4%.

Seguindo um caminho similar You et al. [118] desenvolveram nanocompositos ternários rOG/ZnO/Fe₃O₄ viáveis para aplicação fotocatalítica. Eles dispersaram pó de rOG em uma suspensão contendo ZnO. Após isso, eles produziram uma suspensão contendo Fe₃O₄ e então misturaram com a solução contendo rOG e ZnO. A suspensão resultante foi selada em uma autoclave de teflon e mantida a 200 °C por 12h. A avaliação estrutural confirmou a presença das fases referentes ao ZnO (wurtizita) e Fe₃O₄ (cúbica de face centrada) nos nanocompósitos. Embora não tenha sido observada a presença do plano (001) nos padrões de difração de DRX, a análise Raman comprovou a existência do rOG na estrutura do compósito devida ao surgimento das bandas em 1349 e 1585 cm⁻¹. Essas análises foram posteriormente confirmadas pela presença do grupo epóxi (C–O–C) nos espectros de FTIR, que também exibiram bandas em 567 e 470 cm⁻¹ referentes a vibração Fe–O e Zn–O, respectivamente. Além disso, todas as amostras exibiram comportamento superparamagnético, onde a melhor performance foi encontrada para a amostra contendo 1:50:50 (3,5 emu/g). As partículas esféricas de ambas as fases impregnadas nas folhas de rOG removeram completamente o corante rodamina B em solução aquosa após 150 min de exposição a luz visível.

Chen et al. [22] fabricaram compósitos ZnO/Fe₃O₄-GO usando um método de crescimento aquoso em duas etapas. Em um procedimento típico, eles dispersaram o pó de Fe₃O₄-GO obtido previamente por um método solvotérmico em água destilada e mantiveram a suspensão por 20 min sob agitação magnética e banho de ultrassom. Após isso, eles adicionaram Zn(NO₃)₂·6H₂O e ajustaram o pH para 9-10 e o material precipitado foi separado da solução precursora usando um ímã. Em seguida o material resultante foi novamente suspenso em água, onde foi adicionado novamente Zn(NO₃)₂·6H₂O e o pH foi ajustado para 12 usando uma solução de NaOH. O sistema foi mantido a 80 °C banho maria com água por 1,5 h para então o precipitado ser separado novamente usando um ímã e dar origem ao compósito ZnO/Fe₃O₄-GO.

A literatura também reporta outras matrizes usadas como superfície de ancoragem de nanopartículas de ZnO e Fe₃O₄ para a produção de compósitos para aplicação fotocatalítica. Por exemplo, Erim et al. [119] usaram nanotubos de carbono

como uma superfície de ancoragem para produção de compósitos nanotubos de carbono de parede simples/ZnO/Fe₃O₄. A formação dos compósitos foi confirmada por DRX, cujos padrões de difração de raios X dos compósitos mostraram reflexões referentes a wurtizita do ZnO e a fase cúbica de face centrada de Fe₃O₄. A acomodação das partículas na superfície dos nanotubos formaram aglomerados similares a flores empilhadas. O bandgap ótico do compósito encontrado foi de 3,08 eV, o que corresponde uma redução em relação ao ZnO (3,2 eV). A análise das espécies químicas presentes na superfície das nanopartículas por XPS confirmou a presença das espécies, Zn²⁺, O²⁻, Fe²⁺, C, e Fe³⁺. O nanocompósito removeu 93,89% do antibiótico cefixina após 180 min de irradiação com luz UV de uma solução contendo o fotocatalisador e o antibiótico. Além disso, um experimento de degradação cíclica mostrou também que a perda de performance fotocatalítica do primeiro para o terceiro ciclo foi de apenas 6,83%, mostrando que o processo é relativamente estável.

Como pode ser visto, trabalhos recentes usam em geral métodos hidrotérmicos para obtenção de compósitos ternários baseados em nanopartícula de ZnO, Fe₃O₄ e OG. Isso revela que esses métodos são adequados para obtenção de compósitos com atividades fotocatalíticas promissoras. Contudo, em alguns casos, ainda é necessário ajuste de parâmetros físico-químicos para estabilidade do processo como um todo. Além disso, poucos trabalhos tem mostrado mecanismos mais precisos que correlacionem as propriedades físicas dos materiais obtidos com as suas propriedades fotocatalíticas, o que torna o conhecimento nesse campo limitado. Nesse sentido, há muitos trabalhos que reportam o desenvolvimento de compósitos magnéticos para aplicação fotocatalítica, mas ainda é limitado à investigação dos mecanismos e processos físicos envolvidos nesse processo.

CAPÍTULO III

OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

Validar o uso do leite de Amapá doce como um agente quelante para a obtenção de nanopartículas de ZnO e $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

3.2. Específicos

- a) Sintetizar nanopartículas de ZnO e $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) usando uma rota sol-gel mediada pelo leite de Amapá doce.
- b) Determinar a influência do volume de leite de Amapá doce sobre as propriedades estruturais, químicas, morfológicas e ópticas das nanopartículas de ZnO.
- c) Determinar a influência do conteúdo de Mn sobre as propriedades estruturais, químicas, morfológicas, ópticas e magnéticas das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).
- d) Obter e caracterizar nanocompósitos ternários ZnO/ $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ /OG ($0,075 \leq x \leq 0,30$) usando as nanopartículas obtidas pela nova rota de síntese.
- e) Comparar a atividade fotocatalítica das nanopartículas e dos nanocompósitos usando soluções aquosas contendo o corante azul de metileno (MB).

CAPÍTULO IV

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1. Materiais

A espécie da planta selecionada para este trabalho está localizada no município de Vitória do Jari, Amapá, Brasil, explicitamente, em 0°52'25''S e 52°24'06''W em uma região de floresta de várzea. A espécie foi identificada usando o acervo do herbário do IEPA. O leite foi extraído (como mostrado na Fig. 4) e condicionado em recipientes de Poli(Tereftalato de Etileno), previamente esterilizados em câmara UV, que foram posteriormente mantido a 4 °C por um período não superior a 24 h até sua utilização. Além disso, nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($297,49 \text{ g.mol}^{-1}$, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich), nitrato de ferro III nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) ($403,95 \text{ g.mol}^{-1}$, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich) e acetato de manganês tetra hidratado ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ($245,09 \text{ g.mol}^{-1}$, $\geq 99\%$, Sigma Aldrich) e ácido cítrico (CH_3COOH) (AC) ($60,05 \text{ g.mol}^{-1}$, $\geq 98\%$, Sigma Aldrich) foram empregados durante a síntese das nanopartículas e do OG. Todos os reagentes empregados são de grau analítico, onde nenhum processo de purificação adicional foi necessário para seu correto uso.



Figura 4. Processo de extração do leite de Amapá doce.

4.2. Síntese das nanopartículas

Os pós de ZnO e $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) foram obtidos por uma rota sol-gel modificada. Para as nanopartículas de ZnO , 1g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 5 mL (ZnO –5mL), 10 mL (ZnO –10mL) e 15 mL (ZnO –15mL) de leite de Amapá doce, para

preparar soluções com concentrações de 200, 100 e 66,67 g.L⁻¹, respectivamente. Para as nanopartículas de Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075≤x≤0,30), quatro diferentes quantidades estequiométricas de Fe(NO₃)₃·9H₂O e Mn(CH₃COO)₂·4H₂O foram dissolvidos em 10 mL de leite de Amapá doce. As soluções precursoras dessas nanopartículas foram nomeadas de acordo com a quantidade de Mn, explicitamente, 2,5% (x = 0,075), 5% (x = 0,15), 7,5% (x = 0,225) e 10% (x = 0,30). Todas as soluções foram mantidas sob agitação magnética por 30 min para dissolução completa dos reagentes. Posteriormente, as soluções foram mantidas em estufa a 100 °C por 24h para obtenção do xerogel desidratado. Depois disso, uma pequena porção dos xerogéis obtidos foram separadas para análises termogravimétricas. Finalmente, os xerogéis foram calcinados a 500 °C para a obtenção do pó final.

4.3. Síntese do óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi sintetizado de acordo com um procedimento reportado na literatura [120], mas com pequenos ajustes. Em resumo, uma certa quantidade de areia foi despejada num béquer para obtenção de um sistema termicamente estável. Após a obtenção de uma temperatura estável de 200 °C, um outro béquer contendo 2g de AC foi parcialmente submerso na areia e mantido por 2h até a formação de um sólido preto. O material resultante foi dissolvido em 50 mL de uma solução de NaOH (10 mg.mL⁻¹), cuja solução resultante foi neutralizada usando alíquotas adicionais da solução de NaOH. A solução de OG obtida foi mantida a 100 °C por 24 h para obtenção do pó de OG. O material resultante foi filtrado e lavado com álcool etílico três vezes para remoção de cátions.

4.4. Fabricação dos nanocompósitos

Os nanocompositos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/GO (0,075≤x≤0,30) foram fabricados seguindo um protocolo similar reportado anteriormente [121], mas com modificações. Resumidamente, 90 mg do OG foi dissolvida em 30 mL água ultrapura. Esta solução foi agitada por 5 min e em seguida mantida sob ultrassom por 30 min para homogeneização e completa dissolução do OG. Depois disso, 90 mg das nanopartículas de ZnO–10mL e 90 mg das nanopartículas de Fe_{3-x}Mn_xO₄/GO (0,075≤x≤0,30) foram adicionadas a essa solução, que foi novamente mantida sob agitação por 5 min e seguida no ultrassom por 10 min para evitar aglomeração das partículas. A suspensão final foi selada em autoclave de teflon e mantida em estufa a 180 °C durante 24 h. A suspensão resultante de cada

amostra foi filtrada e lavada com álcool etílico três vezes. O material resultante foi mantido a 60 °C por três horas para secagem e obtenção do pó final.

4.5. Caracterização

4.5.1. Análise termogravimétrica (TGA)

A decomposição térmica dos xerogéis precursores das nanopartículas de ZnO e $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) foi investigada por meio de análises termogravimétricas utilizando um aparato Shimadzu TGA-50 operando de 25 a 1000 °C e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em uma atmosfera inerte de nitrogênio.

4.5.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais presentes nos xerogéis, nanopartículas e nanocompósitos foram obtidos por espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) utilizando a técnica pastilhas de KBr em um espectrofotômetro PerkinElmer Spectrum Two™ operando na faixa de 4000-400 cm⁻¹ e resolução de 8 cm⁻¹.

4.5.3. Difratometria de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) dos sistemas contendo ferro foi realizada em um difratômetro de feixe divergente (Empyrean, PANalytical) equipado com tubo de raios X de Co selado ($K\alpha_1 = 1,78901 \text{ \AA}$), enquanto que as amostras de óxido de zinco (ZnO) foram analisadas em equipamento do mesmo modelo e mesma fabricante, equipado com tubo de raios X de Cu selado ($K\alpha_1 = 1,5418 \text{ \AA}$). Ambos os equipamentos são equipados com goniômetro $\theta-\theta$, filtro metálico de ferro $k\beta$ e um detector de área PIXel^{3D} 2 x 2 com um comprimento ativo de $2\theta = 3,3473^\circ$ (255 canais ativos). As condições do instrumento foram as seguintes: faixa de $2\theta = 20^\circ-90^\circ$; 40 kV e 40 mA; tamanho do passo $2\theta = 0,01^\circ$ e tempo por passo de 20 s; $1/2^\circ$ fenda divergente e 1° anti-espalhamento; tamanho da amostra irradiada de 10 mm; e centrifugação da amostra com 2 rotações por segundo. O refinamento de Rietveld de todos os padrões de DRX foi realizado usando uma função pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hastings implementada no programa Fullprof [122]. Uma função de resolução instrumental para efeitos de alargamento foi obtida usando um padrão de LaB_6 (NIST/SRM 660) ajustando o perfil dos picos com o software WinPlotr [123]. Além disso, a dependência angular da largura a meia altura (β), foi descrita pela fórmula de Cagliotti [124]. Um modelo de

harmônicos esféricos descreveu a anisotropia do perfil de alargamento do tamanho de acordo com a Eq. (1) [125]:

$$\beta_{hkl} = \frac{\lambda}{D_{hkl} \cos \theta} = \frac{\lambda}{\cos \theta} \sum_{lmp} a_{lmp} y_{lmp}(\theta_{hkl} \Phi_{hkl}) \quad (1)$$

onde neste modelo, β_{hkl} foi considerado como a amplitude integral da reflexão (hkl). Além disso, o termo $y_{lmp}(\theta_{hkl} \Phi_{hkl})$ representa os harmônicos esféricos reais (onde os argumentos θ_{hkl} e Φ_{hkl} são os ângulos polares e azimutais do vetor [hkl] referente a um plano cristalográfico cartesiano) e a_{lmp} são coeficientes refináveis dependentes da classe Laue (no presente caso, as estruturas obtidas pertencem ao grupo Laue P63mc e Fd-3m. Assim, o tamanho médio de cristalito (D_{DRX}) ao longo de cada vetor de rede recíproca e a microdeformação da rede foram calculados após o refinamento dos coeficientes a_{lmp} , quando os parâmetros (U,V,W)_{instr} foram buscados no programa usando um arquivo de resolução. Finalmente, a anisotropia do alargamento de deformação foi modelada pela variância de uma forma quártica M_{hkl} no espaço recíproco de acordo com a Eq. (2) [125]:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{HKL\{H+K+L\}} S_{HKL} h^H k^K l^L \quad (2)$$

onde o número de coeficientes S_{HKL} refinados depende da simetria cristalina.

4.5.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia e microestrutura das nanopartículas e nanocompositos foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons de área selecionada (SAED) usando um aparato Tecnai G2 F20 S-TWIN operando a 200 kV. Antes das análises, as amostras foram dispersas em álcool isopropílico e submetidas a banho de ultrassom por 10 min. Finalmente, aproximadamente 5 μ L dessas dispersões foram cotejadas sobre telas de cobre recobertas com filme de carbono para viabilizar a aquisição de dados junto ao MET.

4.5.5. Espectroscopia Raman

Os modos vibracionais ativos Raman do OG foram medidos usando espectroscopia Raman em um espectrômetro Bruker Optik GmbH usando uma fonte de excitação 785 nm, operando de 1000 a 1800 cm^{-1} .

4.5.6. Espectroscopia no ultravioleta visível por refletância difusa (DRUV)

As principais transições ópticas presentes nas nanopartículas e nanocompósitos foram investigadas por espectroscopia no ultravioleta visível por refletância difusa, usando um espectrofotômetro Ocean Optics HR2000 equipado com sistema de fibra óptica e uma esfera integradora, operando de 200 a 800 nm. A partir desses espectros, a E_g dos materiais foi determinada usando o método de Tauc. Para isso, o comprimento de onda ($\lambda(nm)$) foi convertido para seu respectivo valor em energia ($E(eV)$) usando a Eq. (3).

$$E(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad (3)$$

O método de Tauc considera que o coeficiente de absorção (α) dependente da energia pode ser expresso de acordo com a Eq. (4) [126].

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} = B(h\nu - E_g) \quad (4)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, γ é um fator que depende da natureza da transição eletrônica, sendo $\gamma = 1/2$ para uma transição indireta e 2 para uma transição direta e B é uma constante. Neste trabalho, todos os sistemas exibem transições eletrônicas diretas e indiretas. A partir disso, o valor de E_g foi determinado como sendo o ponto de interseção no eixo de $E(eV)$ obtido pela extrapolação linear da curva $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{\gamma}} \times E(eV)$.

4.5.7. Fotoluminescência (PL)

A natureza dos defeitos estruturais das nanopartículas e nanocompositos foi estudada a partir de espectros de fotoluminescência, usando um espectrofluorímetro Jasco, FP-8600, operando de 200 a 800 nm, com largura de excitação de banda de 2.5 nm, resposta de 1 s, intervalo de dados de 1 nm e velocidade de varredura de 200 nm/min.

4.5.8. Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

O comportamento magnético das nanopartículas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) e dos nanocompósitos foi investigado usando curvas de magnetização obtidas usando um sistema de medição de propriedades físicas (PPMS) Quantum Design. Foram obtidas medidas de magnetização em função do campo magnético numa faixa -1 T a 1 T a temperatura 27 °C.

4.5.9. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram obtidos junto a um equipamento Bruker, modelo EMXmicro, onde as frequências de micro-ondas da banda X foram utilizadas com modulação de campo de 9,5 GHz. O campo magnético foi escaneado ($H = 0 - 6,5$ kG) de forma integrada em espectros de banda X para determinar o fator giromagnético (fator-g). Os parâmetros magnéticos campo ressonante (H_r), largura de linha (ΔH), fator g, tempo de relaxamento spin-spin (τ), campo anisotrópico (H_a), anisotropia magnetocristalina efetiva (K_{eff}) e temperatura de bloqueio (T_B) foram calculados para avaliação do tipo de centro paramagnético e anisotropia magnetocristalina das nanopartículas e nanocompósitos. H_r é obtido diretamente da linha espectral e é uma medida do campo magnético (ponto da linha espectral que toca o eixo representado pelos valores do campo magnético) necessário para obter o fenômeno de ressonância paramagnética. ΔH é uma medida do pico (máximo) ao pico (mínimo) da linha de absorção [127]. O fator g, que indica o tipo de centro paramagnético do complexo e é determinado de acordo com a Eq. (5) [18].

$$g - \text{factor} = \frac{h\nu}{\mu_B H_r} \quad (5)$$

onde $h\nu$ é a energia obtida pelo produto da constante de Planck (h) e a frequência de micro-ondas (ν) e μ_B é o magnéton de Bohr. O tempo de relaxamento spin-spin, que dá informações sobre o estreitamento dos picos de absorção, é obtido pela Eq. (6) [128].

$$\tau = \frac{h}{2\pi (g - \text{factor}) \mu_B \sqrt{3} \Delta H} \quad (6)$$

O campo anisotrópico (H_a) é calculado aplicando a condição de ressonância dada pela Eq. (7) [18,129].

$$2\pi f_{res} = \frac{2\pi (g - \text{factor}) \mu_B}{h} (H_a + H_r) \quad (7)$$

onde f_{res} é a frequência de ocorrência da ressonância paramagnética. A anisotropia magnetocristalina efetiva (K_{eff}) é obtida de acordo com a Eq. (8) [18,130].

$$K_{eff} = \frac{H_a M_s}{2} \quad (8)$$

onde M_s é a magnetização de saturação do bulk de Fe_3O_4 . Finalmente, a temperatura de bloqueio (T_B) é determinada pela Eq. (9) [18,131].

$$T_B = \frac{K_{eff} V}{25K} \quad (9)$$

onde V é o volume médio das nanopartículas e K é a constante de Boltzmann.

4.6. Testes fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica das nanopartículas e nanocompósitos foram avaliadas mediante fotodegradação do corante azul de metileno (MB) (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$). Inicialmente, uma solução de MB ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) foi preparada e mantida sob agitação por 30 min (no escuro). Subsequentemente, 10 mg das nanopartículas e dos nanocompositos foram suspensas em 50 mL da solução de MB. Para as amostras de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) e os nanocompósitos foram ainda adicionadas 0,1 mL de H_2O_2 ($12,79 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) para condução de reações fotocatalíticas do tipo foto-Fenton nessas amostras. As suspensões resultantes foram mantidas sob banho de ultrassom por 30s para evitar aglomeração de partículas e seguida de agitação magnética por mais 5 min para homogeneização. Posteriormente, as suspensões foram irradiadas com uma fonte de luz visível (usando uma lâmpada halógena de 600 W) com irradiância de $7,74 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ por 240 min. Em seguida, alíquotas de 5 mL em intervalos regulares de 20 min foram coletadas e analisadas por um espectrofotômetro UV-vis (VARIAN, Cary 100), registrando a absorbância máxima específica do MB em $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$. Adicionalmente, nas amostras magnéticas, um experimento de degradação cíclica ($n = 3$) também foi realizado para investigar a estabilidade do processo fotocatalítico e a reciclabilidade das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ e nanocompósitos. Nestes experimentos, as nanopartículas foram recolhidas da solução após seu uso usando um ímã como fonte de campo magnético externo. A taxa de degradação do corante (D_R) foi calculada usando a Eq. (10):

$$D_R = \left(1 - \frac{C_f}{C_0}\right) \times 100\% = \left(1 - \frac{A_f}{A_0}\right) \times 100\% \quad (10)$$

onde A_0 e A_f são a absorção em 664 nm sem e com a exposição à luz visível, respectivamente, e C_0 e C_f são as concentrações de equilíbrio do corante MB antes e após a exposição à luz visível, respectivamente. A cinética da reação de fotodegradação foi estimada usando um modelo cinético do tipo Langmuir-Hinshelwood de acordo com a Eq. (11).

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

onde, k é uma constante de pseudo-primeira ordem e t é o tempo de irradiação.

CAPÍTULO V

Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos xerogéis

5.1.1. Caracterização química

5.1.1.1. Leite de Amapá doce liofilizado

O espectro de FTIR relacionado ao pó liofilizado de *Brosimum parinarioides* Ducke é mostrado na Fig. 5. O espectro foi dividido em quatro regiões de interesse. Na região I, a banda posicionada entre 3050 e 3712 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração de estiramento de grupos hidroxilas (O-H) ou (N-H) referentes a aminas. Na região II, de 2877 a 3056 cm^{-1} e de 2800 a 2877 cm^{-1} , há bandas associadas com a vibração de estiramento de C-H referentes alcenos e alcanos, respectivamente. Tais vibrações estão ligadas, explicitamente, a presença de $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$, provavelmente devidas a lípideos e proteínas do leite [9,132] e que são comuns de serem encontrados em extratos de planta. Contudo, também podem ser devidas à presença do grupo formila ($\text{H}-\text{C}=\text{O}$) de aldeídos.

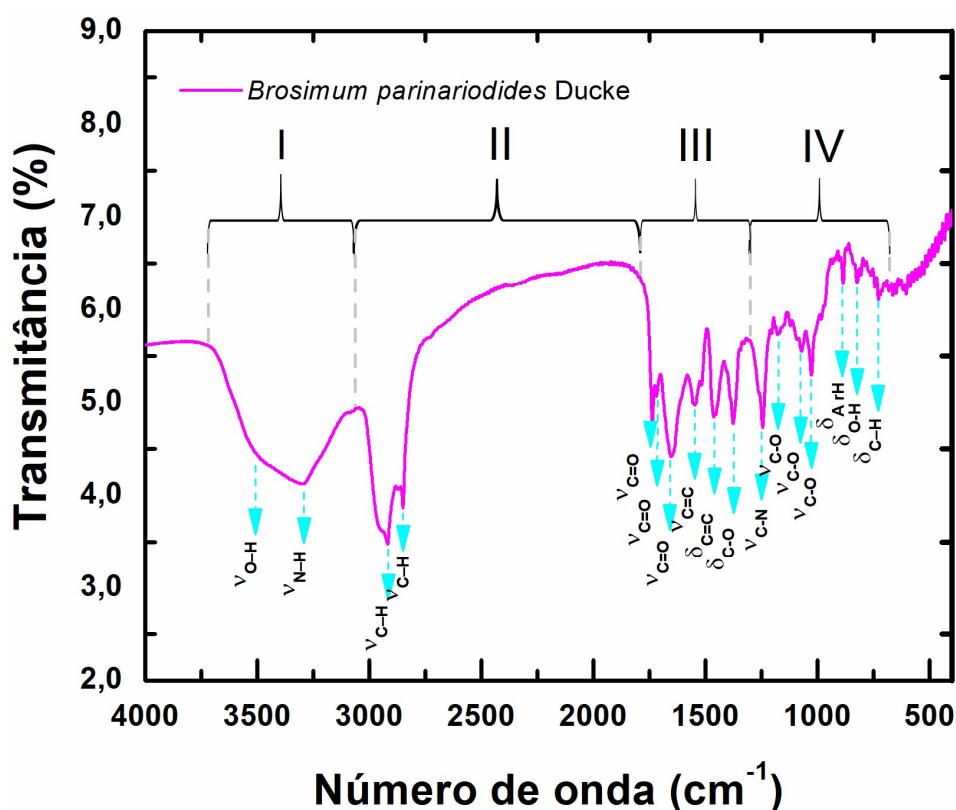


Figura 5. Espectro de infravermelho do leite liofilizado de *Brosimum parinarioides* Ducke.

Na região III há uma ampla variedade de vibrações. Quatro bandas relacionadas a vibração da carbonila (C=O), referentes aos grupos funcionais éster, aldeídos, ácidos carboxílicos, amidas, foram observadas em 1738, 1720, 1670 e 1650 cm^{-1} , respectivamente. Entre 1417 e 1584 cm^{-1} foram registradas bandas referentes a vibração de estiramento e deformação angular axial de C=C, como um resultado da presença de anéis nos compostos do leite. Devido a complexa matriz química do leite, esses anéis podem ser associados com diversos polímeros produzidos pelo leite.

A última parte do espectro (região IV), que compreende a ampla faixa de 700 a 1300 cm^{-1} , pode ser considerada a região de impressão digital do leite. A banda localizada em 1250 cm^{-1} está relacionada com a vibração de estiramento de C-N nos anéis, provavelmente, associada com alcaloides e proteínas presentes no leite. A banda posicionada em 1378 cm^{-1} , esta relacionada a vibração de estiramento assimétrica de C-O. Outras bandas localizadas em 1180, 1080 e 1040 cm^{-1} são devidas a vibração de estiramento de C-O de ésteres, ácidos carboxílicos e álcool secundário, respectivamente, provavelmente como consequência da presença de estruturas mistas tais como carboidratos. Os anéis aromáticos que formam os compostos voláteis dos leites são caracterizados por bandas fracas exibidas de 700 a 900 cm^{-1} . Nesse sentido, pode-se notar que o leite de Amapá doce apresenta três notáveis bandas posicionadas aproximadamente em torno de 880, 825 e 725 cm^{-1} . Essas bandas podem ser atribuídas a deformação angular da arila (δArH), O-H, e C-H presentes nos anéis aromáticos dos compostos voláteis do leite.

Estudo anteriores mostraram que o leite de *Brosimum parinarioides* Ducke é rico em alcalóides, derivados de cumarina, esteróides, triterpenóides e purinas [43,44,133]. Os alcalóides, que são substâncias aromáticas que possuem estrutura heterocíclica nitrogenada, representam a maioria dos compostos do leite de Amapá doce [43]. A maioria dos outros compostos do leite possuem as funções orgânicas cujas vibrações foram registradas no espectro do leite (Fig. 5). Por exemplo, Salles [44], isolou 5 triterpenos pentacíclicos do extrato diclorometânico do leite extraído de *Brosimum parinarioides*, quais sejam, butirospermol, tirucalla-7,24-dien-3 β -ol, cicloartenol, cicloeucalenol e obtusifoliol, onde pode ser verificado a presença de álcool secundário na cadeia de todos os compostos, além de alcenos. Nos compostos isolados por esses autores, o álcool secundário está ligado aos anéis dos esteróides. Similarmente, porém, usando extratos da casca de *Brosimum parinarioides*, Sá et al. [46] isolaram 4 flavonóides, quais sejam, parinarioidina A e B, licograchalcona e kanzonol, onde pode

ser encontrado a presença de outras funções químicas tais como éter, fenol e cetona, além de álcool aromático. Palheta et al. [134] mostram que a rica composição físico-química de *Brosimum parinarioides* inclui, lípideos, proteínas, cinzas, carboidratos e fibras. A disponibilidade de diversos compostos no leite, com misturas de várias funções químicas, é um indício de que a matriz desse leite é bastante complexa, o que pode fornecer um ambiente químico favorável a complexação de Fe^{3+} , bem como sua redução para Fe^{2+} .

5.1.1.2. Xerogéis precursores das nanopartículas de ZnO

Os espectros de FTIR exibidos na Fig. 6 revelam a estrutura química dos xerogéis precursores dos pós das nanopartículas de ZnO, cuja síntese foi assistida pelos leites de Amapá doce. Algumas bandas que estavam presentes no espectro do leite de Amapá doce não foram observadas nos espectros dos xerogéis porque as moléculas sofreram modificação devido ao processo de complexação do Zn^{2+} .

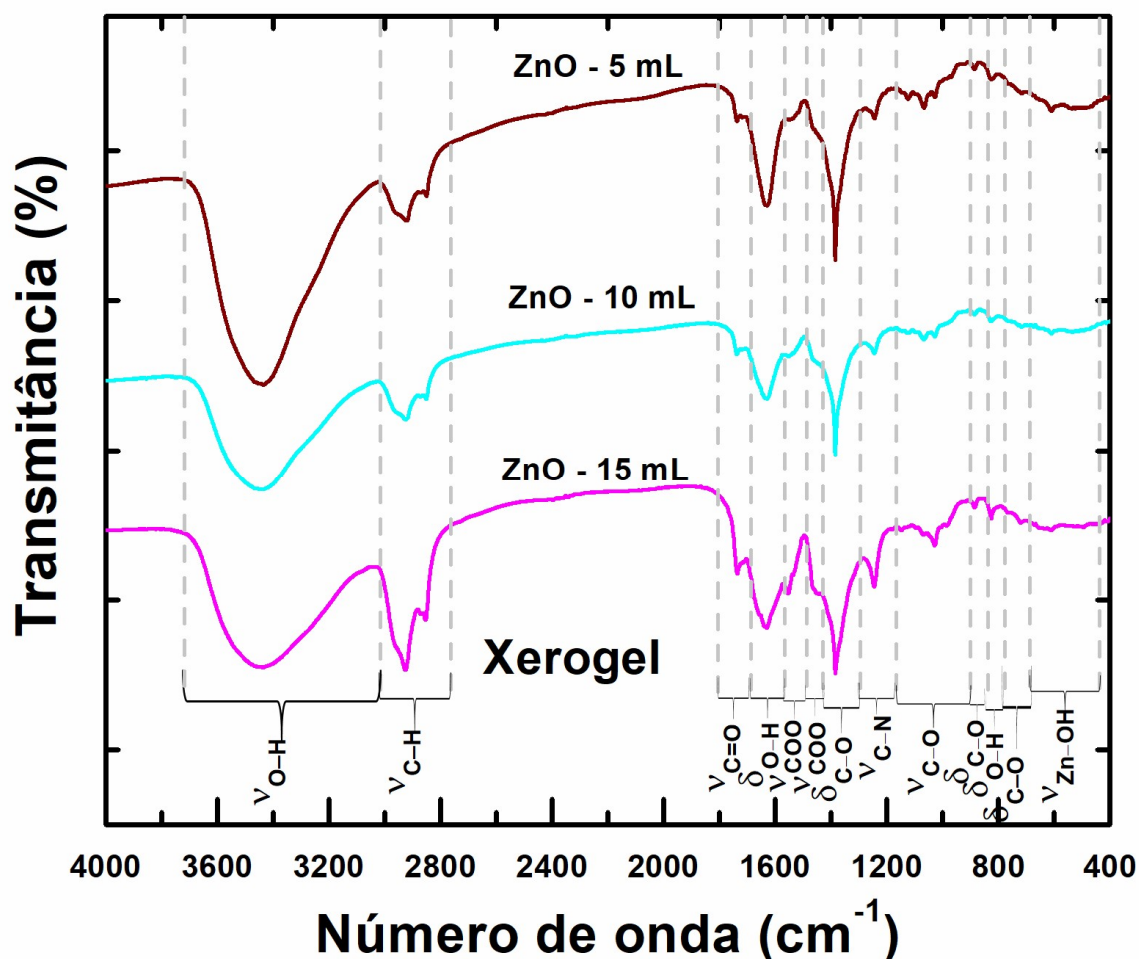


Figura 6. Espectros de FTIR dos xerogéis das nanopartículas de ZnO, obtidas com diferentes volumes de leite de Amapá doce.

Nesse sentido, entre 4000 e 2800 cm^{-1} , há bandas relacionadas a vibração de estiramento O-H e C-H em todos os espectros. As bandas de O-H estão posicionadas em 3434 cm^{-1} , enquanto que duas bandas de C-H podem ser observadas em 2931 cm^{-1} e 2858 cm^{-1} . A presença persistente de hidroxilas pode estar ligada a presença de compostos hidroxilados nos xerogéis. Entre 1000 e 1800 cm^{-1} (Fig. 6), há uma maior variedade de vibrações que surgiram como um resultado do processo de complexação. Em 1731 cm^{-1} há uma banda relativa a vibração de estiramento de C=O relacionada a aldeídos alifáticos saturados [9]. No espectro do leite essa banda foi observada em 1720 cm^{-1} , sugerindo que o processo de complexação levou a formação de diferentes composto. Em 1627 cm^{-1} há uma banda relacionada a deformação angular simétrica no plano de O-H [9,135], devido a água retida no xerogel, o que não foi vista no espectro do leite liofilizado. Em 1532 cm^{-1} e 1459 cm^{-1} há bandas relativas a vibração de estiramento simétrica e assimétrica no plano associadas ao grupo COO, respectivamente, que também não foram observadas no espectro do leite. A banda posicionada em 1389 cm^{-1} é referente a vibração de estiramento assimétrica no plano de C-O, provavelmente devida a presença de CO_3^{2-} [136,137]. Essa banda foi registrada em 1378 cm^{-1} no espectro do leite, mostrando que a formação de carbonatos promoveu um deslocamento da banda. Já em 1232 cm^{-1} há uma banda associada com a vibração de estiramento de C-N em aminas [138], que também sofreu um deslocamento comparado com a banda presente no espectro do leite liofilizado. A última banda dessa região posicionada em 1065 cm^{-1} é devida a vibração de C-O-H associada com a presença de carboidratos [9,139], cuja desnaturação se iniciou com o tratamento térmico imposto a solução precursora para formação do xerogel.

Finalmente, entre 1000 e 400 cm^{-1} (Fig. 6), foram observadas uma banda relativa a deformação angular simétrica fora do plano de C-O em 890 cm^{-1} devida aos grupos carbonatos [9]. Uma banda referente a deformação angular simétrica fora do plano de O-H em 822 cm^{-1} surgiu devido a modificação da estrutura dos compostos hidroxilados do leite durante a formação do xerogel. Além disso, há uma banda relativa a deformação angular anti-simétrica fora do plano de C-O, também devida a carbonatos [9] é observada em 715 cm^{-1} . Na extremidade do espectro, explicitamente, em 511 cm^{-1} é possível ver a presença de uma banda fraca relacionada com a vibração de estiramento do complexo Zn-OH.

Uma comparação das bandas exibidas pelos xerogéis obtidos revela um comportamento singular para a banda de vibração de estiramento assimétrica no plano de C–O (banda posicionada em $\sim 1389\text{ cm}^{-1}$). Para todos os espectros, essa banda é significativamente maior do que no espectro do leite puro, o que sugere a formação de carbonato de zinco (ZnCO_3). Como também foram registradas as bandas relacionadas a vibração Zn–OH, além de mais vibrações de estiramento de C–O (devido a CO_3^{2-}) e O–H em baixos números de onda, tudo indica que há formação de hidrozincita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$), um carbonato conhecido. Na literatura, há muitos trabalhos que têm reportado a formação de $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ em materiais precursores de nanopartículas de ZnO, como pode ser encontrado nas Refs. [9,140–143].

5.1.1.3. Xerogéis precursores das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$)

A Fig. 7 exibe os espectros de FTIR dos xerogéis precursores das nanopartículas de óxido de ferro dopados com diferentes quantidades de Mn. Na região de 4000 a 2800 cm^{-1} , em todos os xerogéis, foram observadas bandas largas em aproximadamente 3417 cm^{-1} que são devidas a vibração de estiramento de O–H em moléculas de água [144,145]. As bandas posicionadas em 2919 cm^{-1} são devidas a vibração C–H ligadas a moléculas de metil ($-\text{CH}_3$) [146]. Além disso, as bandas posicionadas em 2850 cm^{-1} são também relacionadas com as vibrações C–H, mas devidas a presença de $-\text{CH}_2$. Na região que compreende 1800 a 1000 cm^{-1} (Fig. 7), é possível ver vibrações de estiramento da carbonila C=O, relacionada a derivados ácidos [70] em 1729 cm^{-1} . Depois disso, em 1641 cm^{-1} há uma banda associada com a deformação angular simétrica no plano de O–H [9,135] devido a presença de água molecular. Em 1546 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} há bandas associadas com a vibração de estiramento simétrica e assimétrica no plano de COO [147,148]. Tanto a vibração simétrica como a assimétrica de COO^- são, provavelmente, devidas a formação de acetatos de ferro II e III nos xerogéis. Em 1377 cm^{-1} há uma banda devida a vibração de estiramento assimétrica no plano de C–O. Também é registrada bandas de vibração de estiramento de C–N em amins alifáticas [149] em 1245 cm^{-1} , além de uma banda larga associada com a vibração de estiramento de C–O–H de carboidratos [150] em 1025 cm^{-1} . Por outro lado, essa última banda também pode ser atribuída a presença de álcool primário e secundário [151,152], que são grupos presentes nos triterpenos pentacíclicos do leite de Amapá doce.

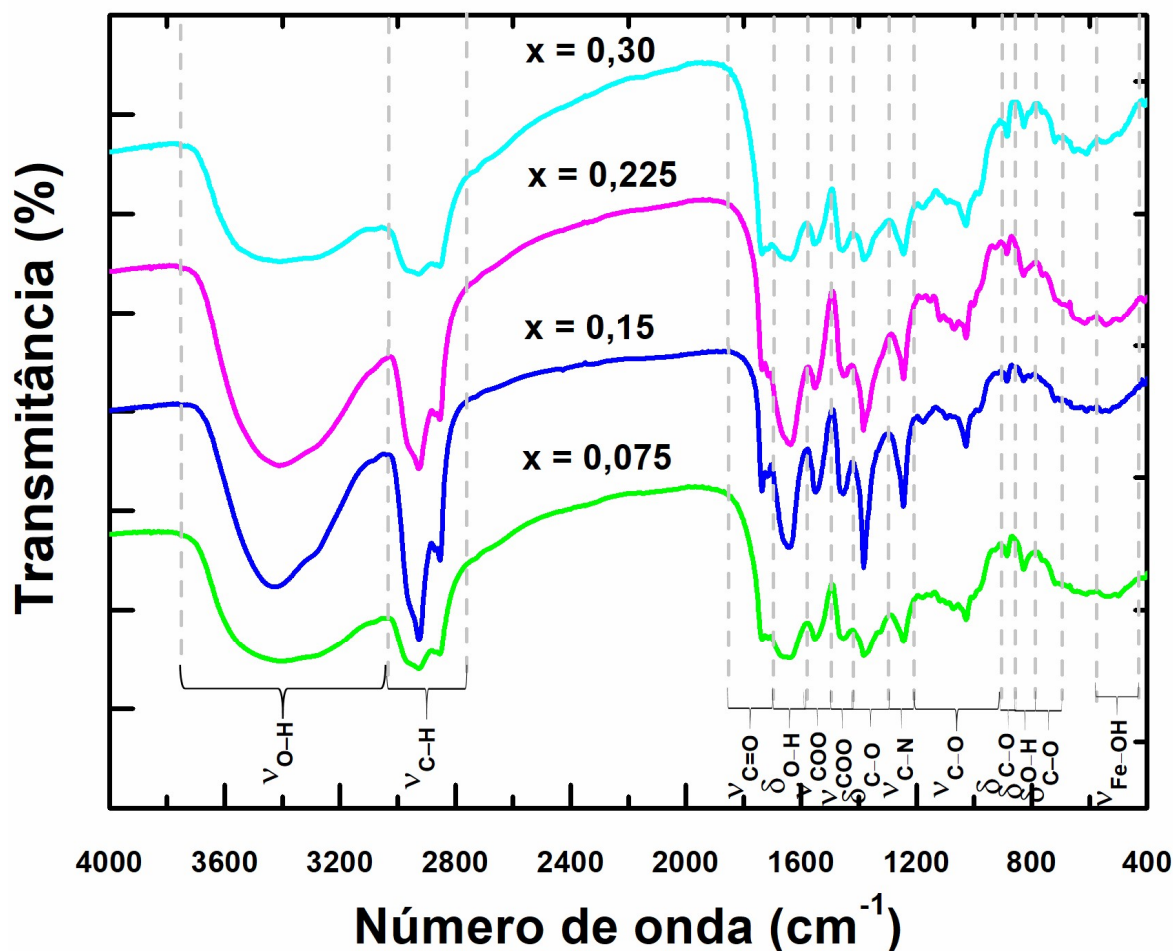


Figura 7. Espectros de FTIR do xerogel das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$), obtidas usando 10 mL de leite de Amapá doce.

Na última região, de 1000 a 400 cm^{-1} (Fig. 7), foram observadas bandas de deformação angular simétrica fora do plano de C-O em 885 cm^{-1} . Em 827 cm^{-1} os espectros exibem bandas fracas relativas a deformação simétrica fora do plano de O-H, sugerindo a presença de água adsorvida na superfície dos xerogéis. Também podem ser observadas bandas de deformação angular antissimétrica fora do plano de C-O em 716 cm^{-1} . Nesse caso, as deformações de C-O podem estar ligadas a formação de acetatos de ferro, pois essa última banda, em especial, pode ser devida ao modo vibracional “rock” $\rho(\text{COO})$ do acetato de ferro II [153]. Finalmente, as bandas fracas em 489 cm^{-1} são devidas a vibração de Fe-OH [154], como resultado provável da formação de um composto férrico hidroxilado. Esses resultados sugerem que os íons de Fe^{3+} foram quelados pelas matrizes poliméricas do leite de Amapá doce fornecendo um ambiente químico favorável para a redução de Fe^{3+} para Fe^{2+} .

5.1.2. Caracterização térmica

5.1.2.1. Xerogéis precursores das nanopartículas de ZnO

Para analisar a decomposição térmica dos xerogéis precursores das nanopartículas de ZnO foram realizadas análises de TGA/DTG, conforme é mostrado na Fig. 8. Como pode ser notado, os xerogéis obtidos com 5, 10 e 15 mL de leite de Amapá doce perderam peso de forma significativa de 25 a 1000 °C, cuja análise pode ser dividida em três diferentes estágios. Além disso, algumas diferenças singulares devidas as diferentes condições de hidratação e composição química dos xerogéis podem ser observadas, como notado no espectro de FTIR (Fig. 6). No primeiro estágio, entre 25 e ~ 230 °C os xerogéis perderam 15 (ZnO–5mL) (Fig. 8a), 11 (ZnO–5mL) (Fig. 8b) e 16 % (ZnO–5mL) (Fig. 8c) de suas massas totais, onde ZnO–5mL e ZnO–15mL apresentaram perdas de massa entre 130 e 198 °C e 172 e 212 °C, respectivamente. Por outro lado, ZnO – 10mL apresentou apenas um processo endotérmico, posicionado em aproximadamente 175 °C. Os eventos térmicos até 198 °C podem ser atribuídos à eliminação de água molecular e gases adsorvidos na superfície dos xerogéis [9]. Adicionalmente, também podem ser devidos ao início da degradação de alguns biopolímeros e proteínas do leite que interagem com os íons de zinco durante o processo de formação do quelato.

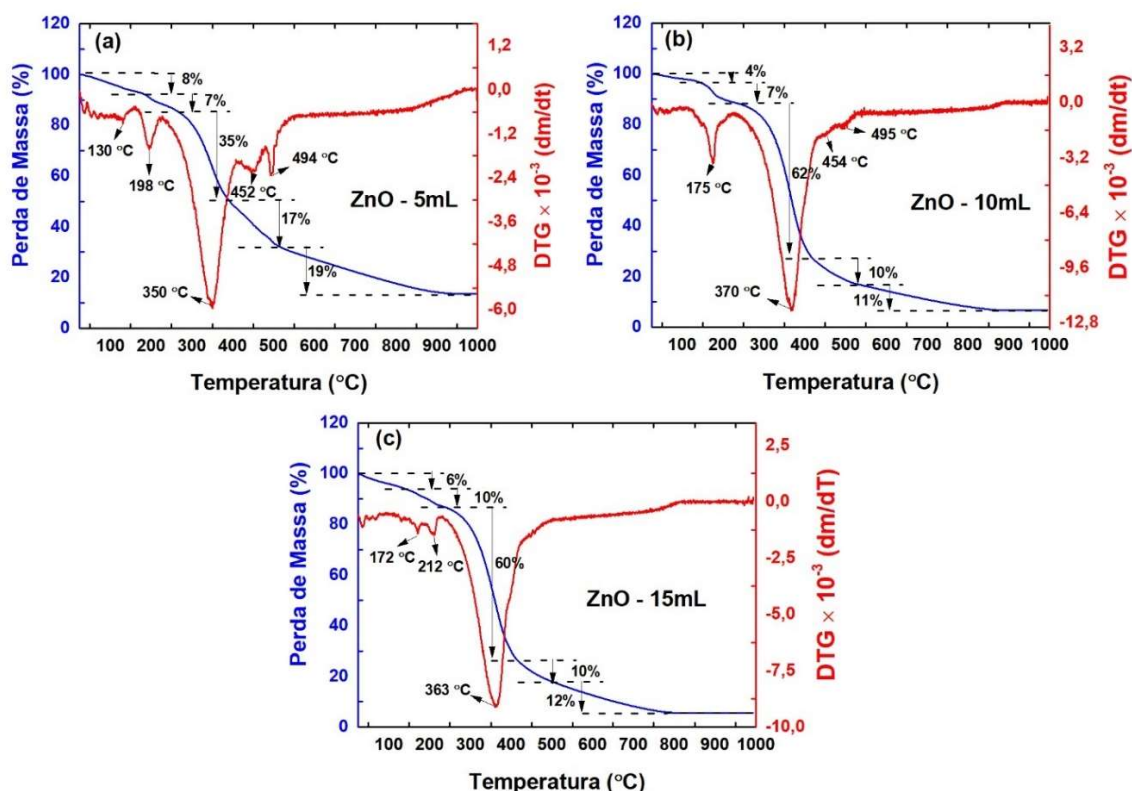


Figura 8. Curvas TGA/DTG dos xerogéis precursores das nanopartículas de ZnO.

No segundo estágio, explicitamente, de ~ 230 a ~ 420 °C houve a maior perda de peso dos xerogéis, cujos valores encontrados foram 35 (ZnO–5mL), 62 (ZnO–10mL) e 60 % (ZnO–15mL). Essas perdas são acompanhadas de um intenso evento térmico em 350, 370 e 363 °C. Nesse estágio, essa maior perda de peso ocorre graças a decomposição da maior parte do material orgânico do leite. Além disso, de acordo com Ferreira et al. [9], para esta faixa de temperatura, ocorre a completa conversão do complexo amorfo em $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$.

O último estágio, que compreende a faixa de ~ 420 a 1000 °C revela que os xerogéis perderam um total de 36 (ZnO–5mL), 21 (ZnO–10mL) e 22 % (ZnO–15mL). As amostras sintetizadas com 5 e 10 mL de leite de Amapá doce exibiram mais claramente dois eventos térmicos em 452 e 494 °C e 454 e 495 °C, respectivamente. Contudo, nenhum evento térmico é mostrado pelo DTG da amostra sintetizada com 15 mL, porque ocorre uma superposição dos eventos térmicos com aquele endotérmico posicionado em 363 °C. Os eventos térmicos em 452 ou 454 °C são atribuídos a uma liberação persistente de CO_2 e H_2O adsorvidos na superfície de $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ e início da formação de ZnO. Neste momento, é possível que haja a coexistência das duas fases. Finalmente, o pico agudo observado, principalmente, para a amostra ZnO–5mL é atribuído a completa conversão de $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ em ZnO. A partir dessa temperatura não é mais possível observar outro evento térmico relevante. A perda de peso observada após essa temperatura pode ser atribuída a robusta e persistente decomposição de CO_2 residual da superfície das nanopartículas de ZnO. Portanto, a partir desses resultados foi definido que a temperatura de calcinação de 500 °C é considerada segura para obtenção de nanopartículas de ZnO sem a presença de fases secundárias.

5.1.2.2. Xerogéis precursores das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$)

A decomposição térmica dos xerogéis de magnetita dopada com manganês também foi estudada usando termogravimetria, cujas curvas TGA/DTG são mostradas na Fig. 9. De acordo com a análise de FTIR (Fig. 7), esses xerogéis também devem possuir diferentes condições de hidratação, o que influencia significativamente nas decomposições térmicas. Diferentemente do que ocorreu para as nanopartículas de ZnO, há eventos térmicos relevantes a partir de 500 °C.

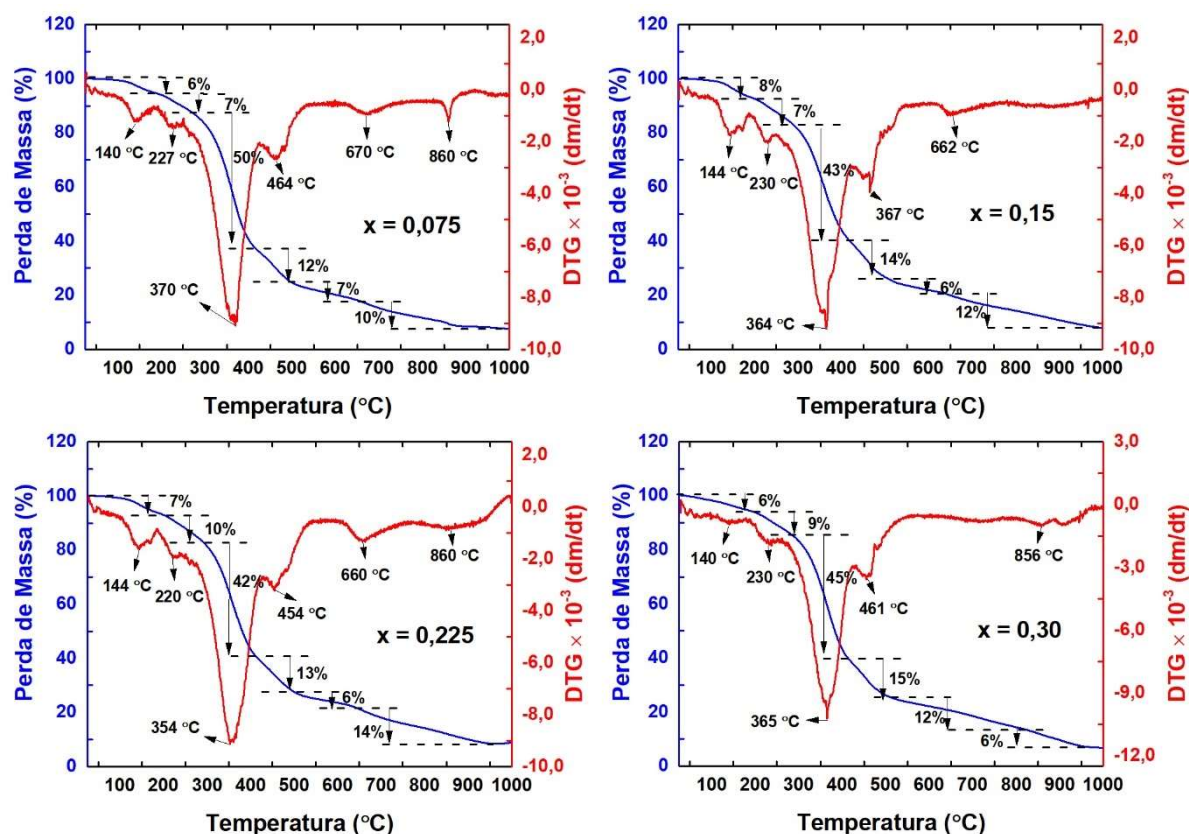


Figura 9. Curvas TGA/DTG dos xerogéis precursores das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

Como pode ser visto, no primeiro estágio, entre ~ 25 e 250 °C os xerogéis perderam um total de 13 ($x = 0,075$), 15 ($x = 0,15$), 17 ($x = 0,225$) e 15 % ($x = 0,3$) de suas massas totais. Essas perdas são acompanhadas por dois eventos térmicos, cujos picos à temperaturas menores (140 - 144 °C) podem ser atribuídos a evaporação de água [155] adsorvida da superfície dos xerogéis. Em contraste, aqueles observados para temperaturas maiores (220 - 230 °C) podem ser devidos ao início da degradação de compostos orgânicos (proteínas e carboidratos) que reagem com os íons de ferro para formação do complexo amorfo precursor das nanopartículas de magnetita dopada com manganês.

No segundo estágio, as perdas de massa foram mais significativas, explicitamente, 50 ($x = 0,075$), 42 ($x = 0,15$), 43 ($x = 0,225$) e 45 % ($x = 0,3$). A exemplo das nanopartículas de ZnO, essas perdas são acompanhadas por um evento térmico, que nesse caso estão posicionados em 370 , 364 , 354 e 365 °C, respectivamente. Esse pico é atribuído a decomposição intensa dos compostos orgânicos do leite e a provável

completa conversão do complexo amorfo em acetato de ferro, como sugerido na análise de FTIR (Fig. 7).

No último estágio, as perdas de massa encontradas foram de 29% ($x = 0,075$), 32% ($x = 0,15$), 33% ($x = 0,225$) e 33% ($x = 0,3$), que são acompanhadas dos eventos térmicos registrados em 464, 670 e 860 °C ($x = 0,075$), 367 e 362 ($x = 0,15$), 454, 660 e 860 °C ($x = 0,225$), 461 e 856 °C ($x = 0,3$). Os picos obtidos a menores temperaturas (460–467 °C) são atribuídos a conversão do acetato de ferro em magnetita. Schnepf et al. [156] obtiveram magnetita pura a partir de acetato de ferro II, através da sua decomposição térmica a 400 °C. Similarmente, Filho et al. [157], mostraram que o acetato de ferro pode ser completamente convertido em Fe_3O_4 a partir de 435 °C. Esses resultados anteriores comprovam que há a possibilidade da formação de magnetita a ~ 460 °C pela decomposição térmica do complexo amorfo contendo acetato de ferro. O pico endotérmico posicionado em temperaturas que variam de 660 a 670 °C são atribuídos a conversão de Fe_3O_4 em $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Trabalhos anteriores têm mostrado que a Fe_3O_4 pode ser convertida em $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a temperaturas de ~554 [158] e 675 °C [159], o que confirma a possibilidade de obtenção de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ usando temperaturas superiores a 660 °C. Finalmente, os picos endotérmicos observados de 856 a 860 °C podem ser devidos a presença de wustita (FeO), uma vez que a hematita pode ser convertida em FeO numa faixa de temperatura de 850 a 900 °C [160]. Além das transformações de fase, as perdas de massa a partir de 500 °C podem também ser devidas a decomposição de CO_2 residual adsorvido na superfície das nanopartículas. Neste trabalho a temperatura de calcinação de 500 °C foi escolhida por ser considerada segura para obtenção de Fe_3O_4 dopada com manganês sem a presença de fases secundárias. Isso foi feito porque o objetivo do trabalho foi desenvolver um compósito magnético, o que justifica a escolha da fase magnética Fe_3O_4 .

5.2. Caracterização e atividade fotocatalítica dos pós

5.2.1. ZnO

5.2.1.1. Estrutural e microestrutural

A Fig. 10 apresenta os padrões de difração de raios X das nanopartículas de ZnO calcinadas a 500 °C, bem como o respectivo refinamento de cada padrão. Como pode ser observado na Fig. 10(a), todos os picos de difração podem ser atribuídos a fase mais estável do ZnO, que exibe uma estrutura hexagonal do tipo Wurtzita, cuja identificação foi feita usando a ficha N° 082028 da coleção do banco de dados de

estrutura cristalina inorgânica (ICSD). A fase formada exibe picos em $31,89^\circ$, $34,57^\circ$, $36,40^\circ$, $47,61^\circ$, $56,71^\circ$, $63,06^\circ$, $66,49^\circ$, $68,02^\circ$ e $69,18^\circ$, gerados pelas reflexões referentes aos planos cristalográficos (110), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201), respectivamente. Não foi observada a formação de fases secundárias, sugerindo que os pós tem alta pureza. Esses resultados estão em completa concordância com os resultados exibidos pela análise térmica dos xerogéis discutidas na seção 3.1.2.1, que sugeriu que 500°C é uma temperatura segura para obtenção de nanopartículas de ZnO sem a presença de fases secundárias.

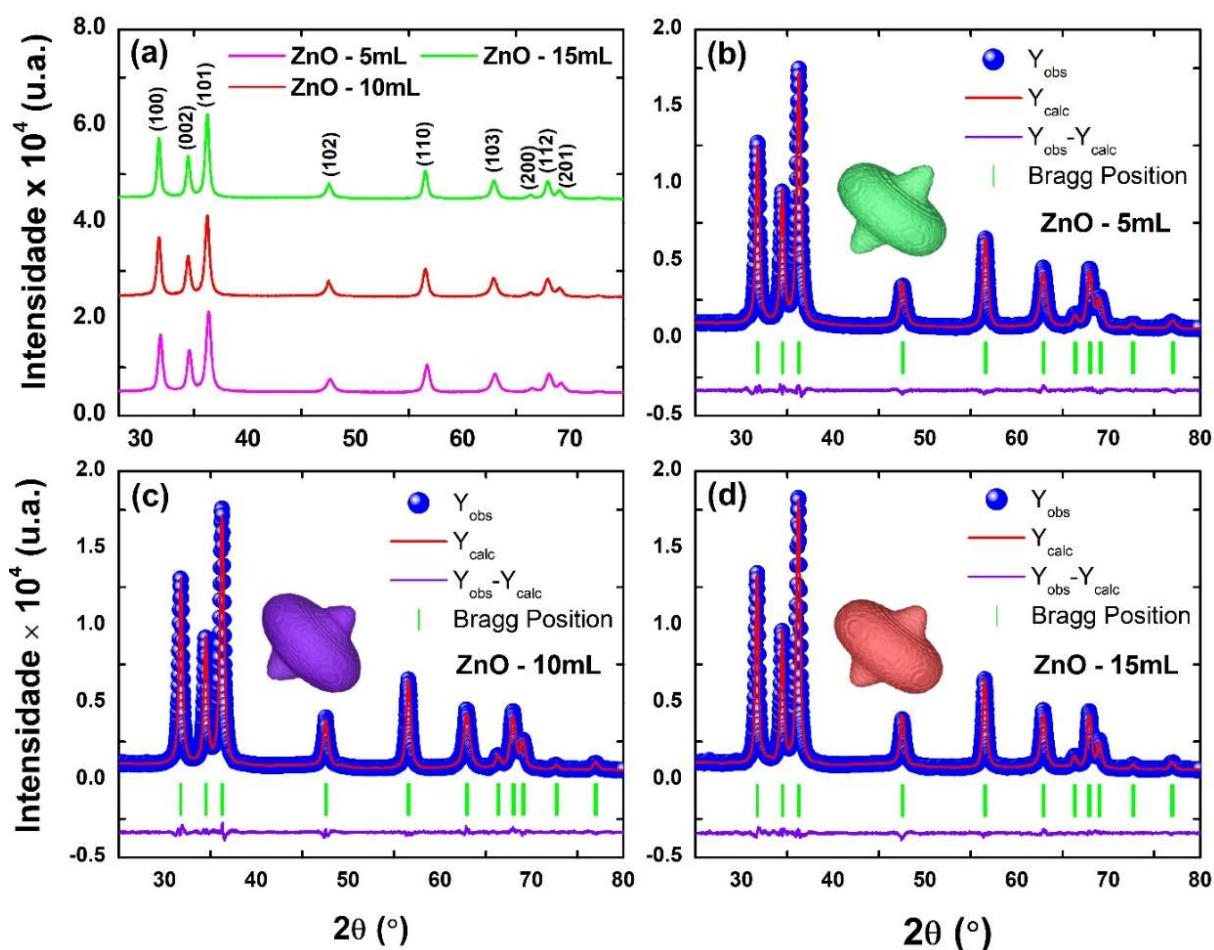


Figura 10. Gráfico dos padrões de DRX das nanopartículas de ZnO calcinadas a 500°C (a) e seus respectivos refinamentos de Rietveld (c)-(d). As figuras incluídas dentro dos gráficos indicam as morfologias dos cristalitos das nanopartículas.

A partir disso, vários parâmetros estruturais das nanopartículas foram refinados usando refinamento de Rietveld, conforme mostrado na Tab. 1, cujos gráficos dos ajustes são exibidos nas Fig. 10(b)-(d). Todos os refinamentos revelam um ótimo ajuste da curva teórica em relação a curva experimental obtida, o que pode ser comprovado pelos

valores dos fatores de qualidade do refinamento, tais como Fator de Bragg (R_{Bragg}), confiabilidade (R_{Factor}), perfil ponderado (R_{wp}), esperado (R_{exp}) e qui-quadrado (χ^2). Todos os valores encontrados para esses parâmetros estatísticos indicam que o refinamento tem boa qualidade. Os Ajustes foram obtidos usando a ficha cristalográfica de Wurtizita, pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$, que confirmou o padrão de ZnO notadamente conhecido na literatura, por exemplo, [9,161–165]. Observando os parâmetros estruturais das nanopartículas (Tab. 1) foi possível notar que o átomo de oxigênio ocupa posições superiores de ZnO–5mL (0,3837 Å) a ZnO–15mL (0,3917 Å).

Essa diferente configuração espacial do O^{2-} na rede influenciou diretamente a fração de ocupação das espécies atômicas (OCC) no sítio tetraédrico da estrutura Wurtizita, onde ZnO–10mL tem uma estrutura cujas espécies Zn^{2+} ocupam uma menor fração dentro do sítio. Notadamente, isso representa, em todos os casos, valores menores, mas físicos, em relação ao valor teórico da OCC, pois Zn ocupa o sítio especial de Wyckoff tetraédrico 2b e tem fator de multiplicidade máxima 12 e, portanto, tem $OCC = 2/12 = 0,16667$. Como houve mudança de posições atômicas do O^{2-} , os parâmetros da ligação Zn–O também foram estudados, mas não foram observadas mudanças robustamente significativas (Tab. 1). Contudo, tanto o comprimento de ligação (CL) quanto o ângulo de ligação (AL) diminuíram de ZnO–5mL a ZnO–15mL, representando variações máximas de $\left(\frac{\Delta(CL)}{CL} = -0,00036 \%\right)$ e $\left(\frac{\Delta(AL)}{AL} = -0,00248 \%\right)$, como um resultado das mudanças espaciais ao longo do cristal causada pela movimentação do oxigênio. Os valores dos comprimentos de ligação encontrados são menores do que o valor teórico reportado para o “bulk” de ZnO (1,9778 Å) [166] e outros valores reportados por trabalhos já publicados [167,168]. Segundo Sahai e Goswami [166] variações no comprimento de ligação em relação ao valor teórico podem estar relacionadas com o efeito de confinamento de tamanho. É importante mencionar ainda que a combinação dos diferentes comprimentos de ligação e distorções no tetraedro devido a variação dos ângulos de ligação também podem ser responsáveis por diferentes fatores de microestresse da rede de ZnO [169–171]. Como esperado, as nanopartículas apresentaram diferentes parâmetros de rede (Tab. 1), onde um aumento de $a=b$ foi observado de ZnO–5mL (3,2524 Å) a ZnO–15mL (3,2561 Å), enquanto que o parâmetro c diminuiu de ZnO–5mL (5,2052 Å) a ZnO–10mL (5,2017 Å) e aumentou de ZnO–10mL a ZnO–15mL (5,2047 Å). Esse comportamento manteve os cristais com similares anisotropias, já que houve uma variação muito pequena de c/a de ZnO–5mL a ZnO–

15mL $\left(\frac{\Delta(c/a)}{c/a} = -0,00125 \%\right)$. Esses diferentes parâmetros de rede também promoveram uma pequena expansão da célula, pois o volume da célula aumentou de ZnO–5mL (47,68 Å) a ZnO–15mL (47,79 Å), representando uma variação máxima de $\frac{\Delta V}{V} = +0,00231 \%$. As mudanças nos volumes também estão em pleno acordo com os valores registrados para as densidades das fases.

Tabela 1. Informação cristalográfica e parâmetros refinados mais relevantes das nanopartículas de ZnO.

Parâmetro	ZnO–5mL	ZnO–10mL	ZnO–15mL
Qualidade do refinamento			
R_{Bragg}	1,14	1,060	1,833
R_FFactor	0,94	0,7279	1,194
R_{wp}	5,81	5,79	6,34
R_{exp}	3,89	4,03	4,35
χ^2	2,23	2,07	2,13
Posições atômicas do Zn²⁺			
x	1/3	1/3	1/3
y	2/3	2/3	2/3
z	0	0	0
occ	0,1598(5)	0,1567(1)	0,1573(1)
Notação de Wyckoff	2b	2b	2b
Posições atômicas do O²⁻			
x	1/3	1/3	1/3
y	2/3	2/3	2/3
z	0,3837(5)	0,3891(7)	0,3919(5)
occ	0,16667	0,16667	0,16667
Notação de Wyckoff	2b	2b	2b
Parâmetros da Ligação Zn-O			
CL [Zn1-O1] (Å)	1.9374(1)	1.9368(1)	1.9367(3)
AL [O1-Zn1-O1] (°)	108.708(7)	108.570(7)	108.438(7)
Parâmetros de Rede			
a=b (Å)	3,2524(3)	3,2532(8)	3,2561(4)
c (Å)	5,2052(8)	5,2017(9)	5,2047(8)
c/a	1,600(4)	1,598(9)	1,598(4)
Volume da célula (Å³)	47,68(6)	47,67(5)	47,79(1)
Densidade (g/cm³)	5,71(5)	5,74(1)	5,62(1)
Informação microestrutural			
D_{XRD} (nm)	13,82(5)	13,48(1)	16,38(2)
ϵ	15,42(8)	20,84(4)	4,13(7)
δ_D (nm⁻¹)	0,072(3)	0,074(2)	0,061(1)

Além desses parâmetros, uma investigação microestrutural usando o refinamento da largura a meia altura dos picos dos padrões também foi feita.

Explicitamente, foram calculados o tamanho médio de cristalito (D_{DRX}) e o fator de microestresse da rede, como mostrado na Tab. 1. Como pode ser visto, ZnO–10mL exibiu o menor valor de D_{DRX} (13,48 nm), enquanto ZnO–15mL apresentou o maior valor (16,38 nm). Adicionalmente, como um resultado do uso do modelo dos harmônicos esféricos, foi possível estimar a morfologia do cristalito usando renderizações produzidas pelo software Vesta a partir do refinamento da largura a meia altura dos padrões analisados. Essas morfologias são exibidas dentro das Fig. 10(b)–(d) e sugerem que os cristalitos têm formato similar a um pião. Em outros trabalhos reportados na literatura, várias nanopartículas de ZnO sintetizadas usando diferentes agentes complexantes ou quelantes, tais como proteína do soro do leite [172], extratos de plantas [105,173–175], sucos de frutas [164,176], amido de mandioca [161,162], têm exibido maiores tamanhos de cristalito e diferentes morfologias. Isso sugere que a rota verde empregada no presente estudo se mostra eficaz para obtenção de menores nanopartículas de ZnO para aplicação tecnológica. Além disso, ZnO–5mL e ZnO–10mL apresentaram os maiores valores de (ϵ) como um resultado de seus maiores contornos de grão, enquanto ZnO – 15mL exibiu o menor valor. De acordo com Ferreira et al. [9] defeitos associados a vacância e interstícios de Zn gerados em contornos de grão podem ser responsáveis por maiores microestresse da rede em nanopartículas com menor tamanho de cristalito. Como consequência, o menor tamanho de partícula de ZnO–10mL produz uma maior densidade de deslocamento ($\delta_D = 0,074$), enquanto ZnO–15mL registra um maior valor ($\delta_D = 0,061$). Portanto, como pode ser visto, a quantidade de leite de Amapá doce usada na síntese influencia os parâmetros microestruturais de nanopartículas de ZnO. Apesar disso, esses resultados provam que todos os volumes usados foram capazes de produzir cristais de ZnO com tamanho de cristalito < 20 nm.

5.2.1.2. Estrutura química

Os espectros de FTIR das nanopartículas calcinadas a 500 °C são mostrados na Fig. 11. Nessa figura pode ser observado que houve decomposição de vários compostos orgânicos e a formação ZnO. Isso é confirmado pelas fortes bandas relacionadas com a vibração de estiramento de Zn–O, que também são devidas ao modo Raman ativo de vibração do fonon E_2 [177,178], localizadas em 435 cm^{-1} e 412 cm^{-1} . Também pode ser notado três bandas referentes a vibração de O–H posicionadas em 3370 cm^{-1} , cm^{-1} , 1634 cm^{-1} e 807 cm^{-1} , que são devidas a vibração de estiramento no plano, deformação angular no plano e fora do plano da hidroxila, respectivamente. Além disso, alguns

resíduos de matéria orgânica pode ser encontrada, como um resultado da impregnação de carbono na superfície das nanopartículas. Essas bandas podem ser observadas em 1192 cm^{-1} e 870 cm^{-1} e estão relacionadas com a vibração de estiramento simétrica e deformação angular simétrica fora do plano de C-O, respectivamente. Uma banda adicional em 1388 cm^{-1} devido a presença persistente de CO_3^{2-} também é exibida, além de uma banda relacionada a deformação angular no plano de C=C em 1467 cm^{-1} . Cabe ressaltar ainda que as bandas fracas referentes a vibração C-H posicionadas em 2932 e 2884 cm^{-1} no espectro das nanopartículas sintetizadas com 5 e 10 mL de leite de Amapá doce mostram que essas nanopartículas possuem uma maior quantidade de impurezas adsorvidas na superfície delas, o que também pode ser observado para as nanopartículas obtidas com 15 mL.

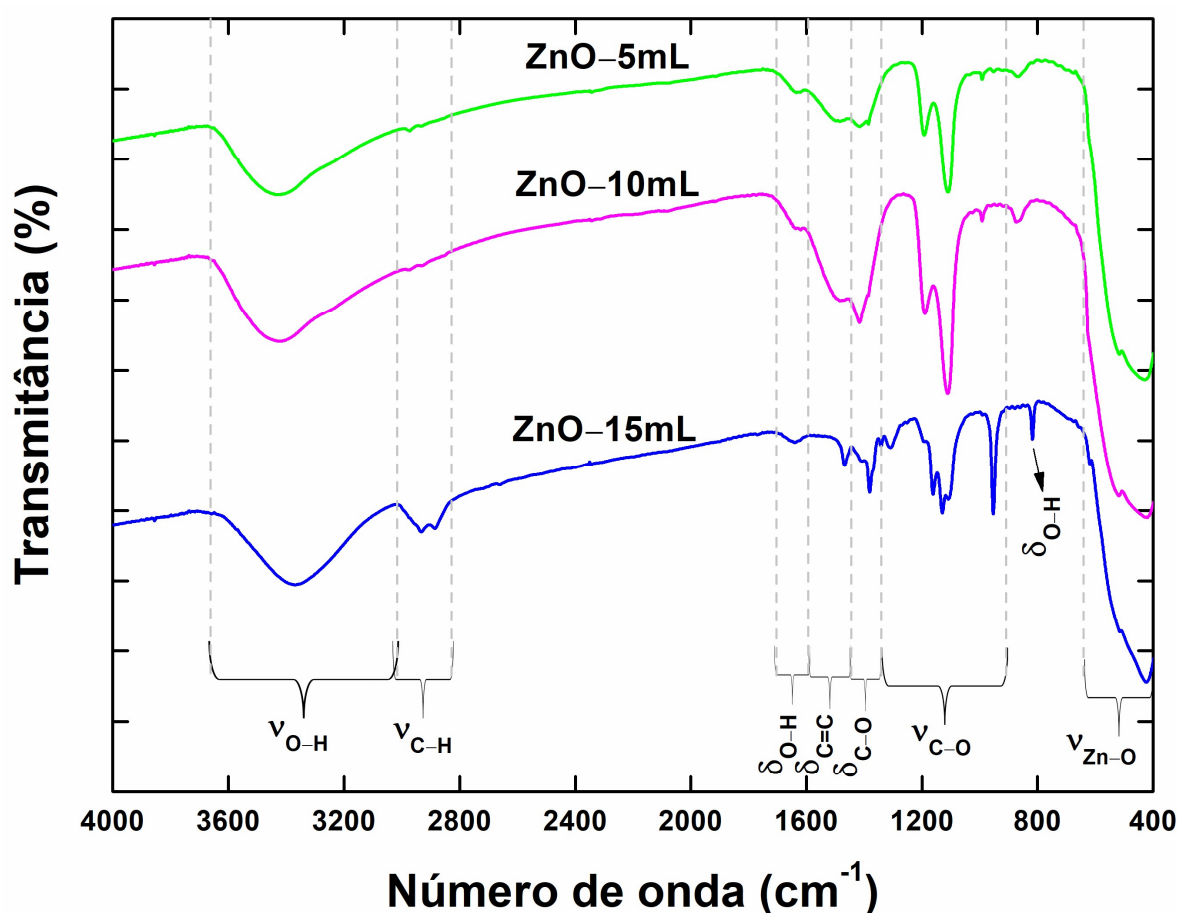
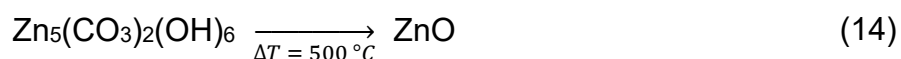
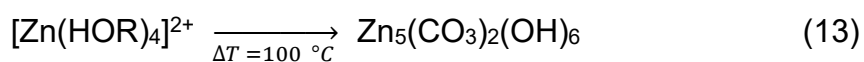


Figura 11. Espectros de FTIR das nanopartículas de ZnO calcinadas a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Embora alguns trabalhos têm mostrado que a hidrozinquita é completamente convertida em ZnO a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [9,141,179,180], os presentes resultados indicam que a nanopartículas possuem uma remarcável quantidade de carbono adsorvido em suas

superfícies. Esse comportamento ocorre provavelmente devido a baixa porosidade do complexo amorfo do xerogel, o que acarreta a não eliminação completa dos orgânicos na atmosfera do forno. Contudo, não foi observado nos padrões de DRX (Fig. 10) a presença de fase secundária, explicitamente, de $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, o que também sugere que a contribuição dessas impurezas para a constituição final das nanopartículas é desprezível.

Com base nesses resultados e naqueles exibidos pelos xerogéis mostrados na Fig. 6, o possível mecanismo que proporciona a formação de nanopartículas de ZnO está representado nas Eqs. (12)–(14), o que ocorre em quatro etapas. A Fig. 12 exibe um esquema que ajuda a entender melhor esse processo. Na primeira etapa, o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ é utilizado por ser um composto altamente solúvel e ao adicioná-lo ao leite há formação de um complexo hidratado. Na segunda etapa, o processo de complexação do Zn^{2+} ocorre através das interações do metal (ácido de Lewis) com os grupos que possuem elétrons (bases de Lewis), tais como hidroxilas e alcenos, provavelmente, aqueles presentes nos triterpenos pentacíclicos do leite de Amapá doce. Nesse caso, o Zn^{2+} interage persistentemente com os sítios nucleofílicos dos ligantes doadores presentes no leite, estabilizando assim o metal devido a formação do complexo. Na terceira etapa, o complexo amorfo é mantido a 100 °C para obtenção do xerogel seco, o que leva a formação da hidrozincita, devido as interações do metal com os grupos oxigenados e carbonatos. A hidrozincita é decomposta em nanopartículas de ZnO na última etapa do processo, quando o xerogel é calcinado a 500 °C. O processo de calcinação permite a formação das nanopartículas ao mesmo tempo em que os carbonos presentes na estrutura passam a ser decompostos em CO e CO_2 .



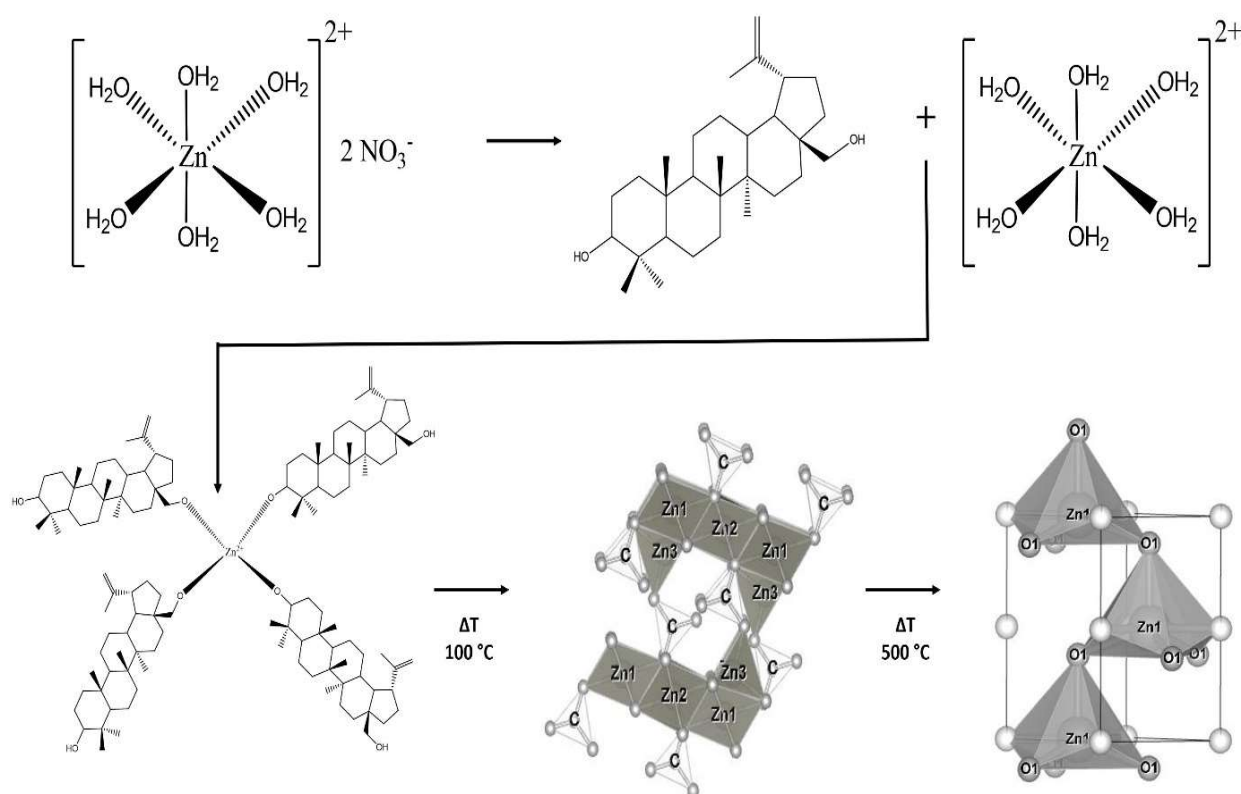


Figura 12. Possível mecanismo para a formação de nanopartículas de ZnO usando leite de Amapa doce como agente quelante.

5.2.1.3. Morfologia

A Fig. 13 mostra imagens de MET e as respectivas distribuições de tamanho das nanopartículas de ZnO obtidas em função do volume de leite de Amapa usado na síntese. Como esperado, as nanopartículas apresentaram diferentes parâmetros de rede (Tab. 1), onde um aumento de $a=b$ foi observado de ZnO–5mL (3,2524 Å) a ZnO–15mL (3,2561 Å), enquanto que o parâmetro c diminuiu de ZnO–5mL (5,2052 Å) a ZnO–10mL (5,2017 Å) e aumentou de ZnO–10mL a ZnO–15mL (5,2047 Å). Esse comportamento manteve os cristais com similares anisotropias, já que houve uma variação muito pequena de c/a de ZnO–5mL a ZnO–15mL ($\frac{\Delta(c/a)}{c/a} = -0,00125\%$). Esses diferentes parâmetros de rede também promoveram uma pequena expansão da célula, pois o volume da célula aumentou de ZnO–5mL (47,68 Å) a ZnO–15mL (47,79 Å), representando uma variação máxima de $\frac{\Delta V}{V} = +0,00231\%$. As mudanças nos volumes também estão em pleno acordo com os valores registrados para as densidades das fases.

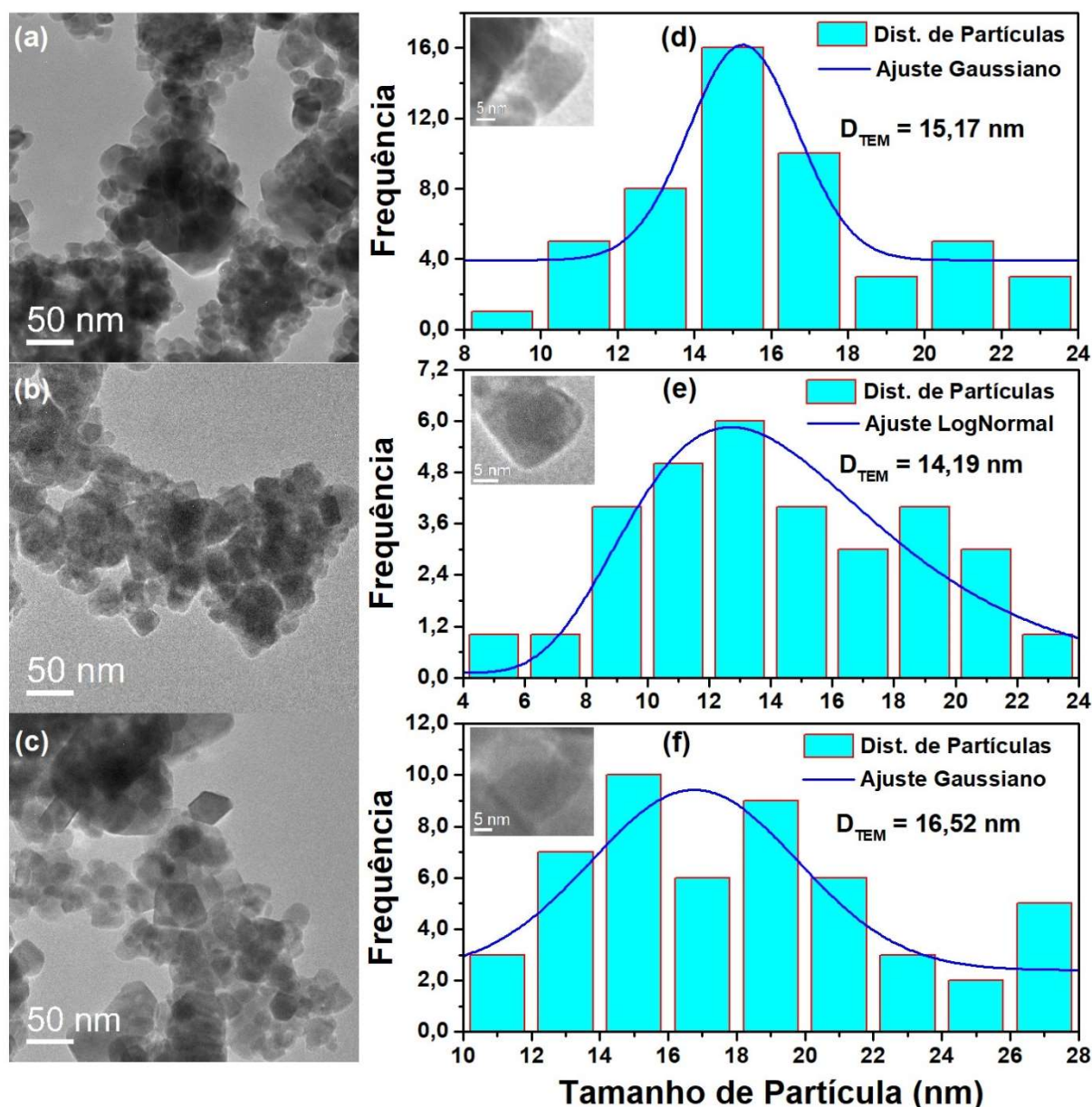


Figura 13. Imagens de TEM das nanopartículas de ZnO calcinadas a 500 °C e obtidas com (a) 5, (b) 10 e (c) 15 mL de leite de Amapa doce e distribuição dos tamanhos de partícula das nanopartículas de ZnO calcinadas a 500 °C e obtidas com (d) 5, (e) 10 e (f) 15 mL de leite de Amapa doce. As inserções são um recorte das imagens de TEM que melhor descrevem a morfologia das nanopartículas.

Em todos os casos observados nas Figs. 13(a)–(c) é possível ver que a morfologia das partículas é bastante irregular. Também pode ser notado que as nanopartículas se encontram fortemente aglomeradas, o que pode ser atribuído a presença que dos resíduos de matéria orgânica provenientes do agente quelante, mas também pode ser devida a alta área superficial delas [181,182]. Alguns trabalhos recentes têm relatado que a matéria orgânica usada durante a síntese de nanopartículas

de ZnO pode permanecer adsorvida na superfície das nanopartículas para atuar como um ligante e criar um ambiente favorável para a aglomeração das partículas [183–185].

Por outro lado, as distribuições dos tamanhos de partícula mostradas nas Figs. 13(d)–(f) revelam que as nanopartículas têm tamanhos médios de 15 (ZnO – 5 mL), 14 (ZnO – 10 mL) e 16 nm (ZnO – 15 mL), o que está em perfeito acordo com a tendência apresentada pelo tamanho de cristalito encontrado na análise por DRX (Tab. 1). Embora as partículas tenham apresentado a mesma tendência que os cristalitos, os valores são maiores, o que é resultado do comportamento policristalino das nanopartículas. Esses resultados mostram que o aumento do volume do leite de Amapá não gera partículas com discrepantes tamanhos. Contudo, tais resultados provam que o leite é eficaz para a obtenção de nanopartículas de ZnO com tamanho de ~15 nm, o que demonstra que a presente rota de síntese tem um potencial similar a aqueles desenvolvidos por Gawade et al. [186] (15-25 nm), Vidya et al. [64] (10-15 nm), Álvarez-Chimal et al. [187] (15 nm) e Alomair et al. [188] (15 nm). Além disso, as imagens incluídas dentro dos gráficos das distribuições dos tamanhos de partícula mostram que a morfologia de todas as nanopartículas tem uma tendência prismática irregular, mas também lembram a forma geométrica de um pão, o que também foi uma tendência observada nas renderizações dos cristalitos obtidos a partir do refinamento estrutural a partir dos dados de DRX (Fig. 10).

A Fig. 14 por sua vez traz imagens de MET de alta resolução das nanopartículas de ZnO – 10 mL, bem como a difração de elétrons de todos os sistemas. A Fig. 10a revela a existência de dois planos atômicos, em duas diferentes nanopartículas, com espaçamento interplanar de 0,2620 e 0,247 nm, associados aos planos cristalográficos (002) e (101), onde este último também pode ser indexado como (011), respectivamente, compatíveis com a estrutura wurtzita do ZnO. Além disso, as imagens de difração de elétrons confirmam a existência de fase única, onde anéis circulares bem definidos referentes aos planos (023), (112), (013), (110), (012), (011), (002) e (010) são exibidos e podem ser indexados como sendo da fase wurtzita do ZnO [9] e confirmam a natureza policristalina do ZnO. A Tab. 2 exhibe os valores dos espaçamentos interplanares de cada plano, medidos por difração de elétron. Embora alguns planos tenham apresentado um pequeno aumento do seu espaçamento interplanar, os picos mostrados na análise por DRX não exibiram deslocamentos significativos nas suas posições 2θ . Isso prova que o espaçamento entre as franjas na rede das nanopartículas de ZnO são similares, como um resultado de uma organização similar da rede das nanopartículas. Isso revela que a

o volume do leite de Amapá doce não influencia significativamente na formação da rede das nanopartículas de ZnO.

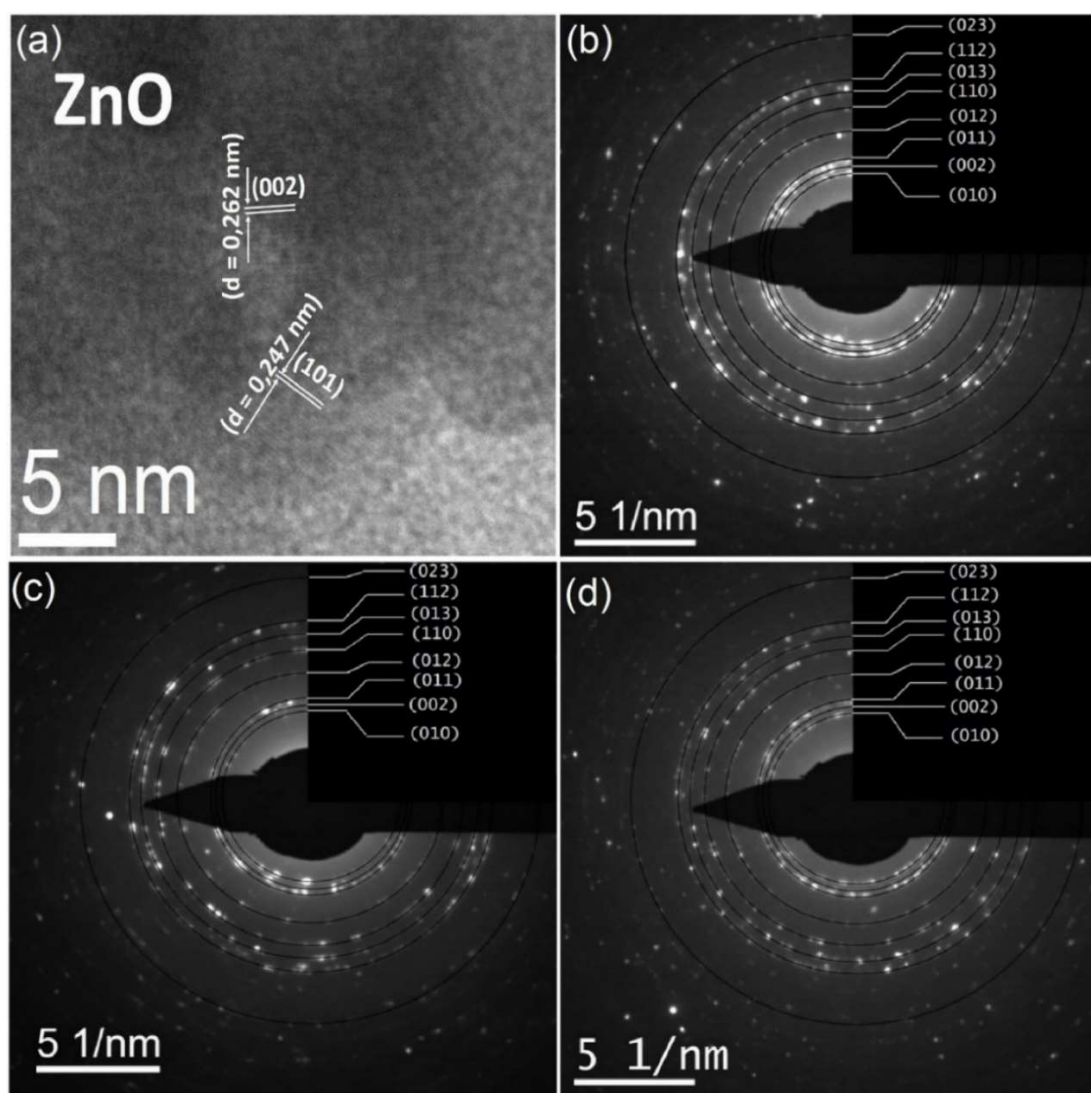


Figura 14. (a) Imagens de alta resolução da superfície de duas diferentes nanopartículas de ZnO–10 mL e (c)-(d) Difração de elétrons das nanopartículas de ZnO–5 mL, ZnO–10 mL e ZnO–15 mL, respectivamente.

Tabela 2. Espaçamentos interplanar medidos das nanopartículas de ZnO.

Amostra	Espaçamento Interplanar (nm)							
	(010)	(002)	(011)	(012)	(110)	(013)	(112)	(023)
ZnO – 5 mL	0,279	0,261	0,249	0,191	0,162	0,146	0,137	0,108
ZnO – 10 mL	0,282	0,262	0,249	0,191	0,162	0,147	0,137	0,108
ZnO – 15 mL	0,284	0,261	0,250	0,191	0,163	0,149	0,139	0,109

5.2.1.4. Propriedades ópticas

Para analisar as propriedades ópticas das nanopartículas de ZnO sintetizados com leite de Amapá doce foram obtidos espectros de absorção no ultravioleta visível, conforme mostrado na Fig. 15.

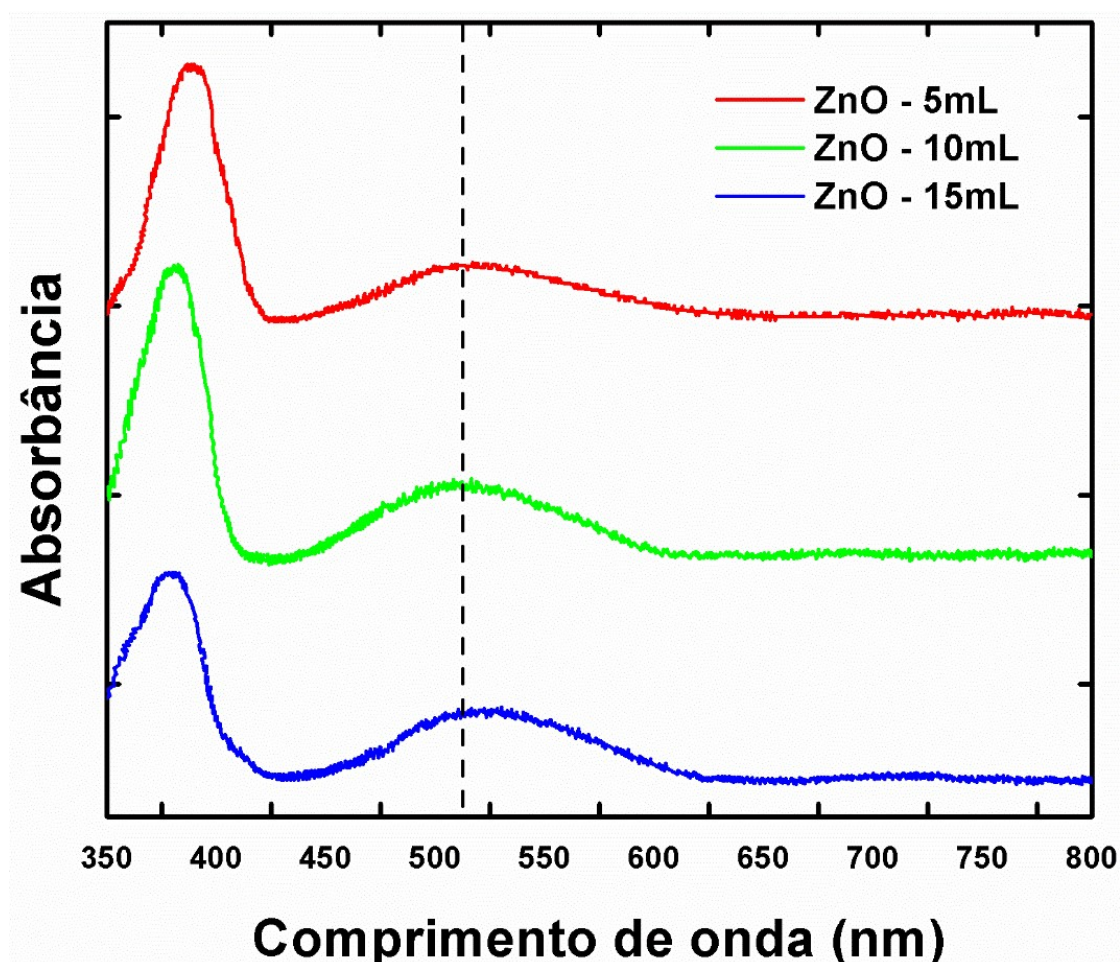


Figura 15. Espectros de absorção UV-Vis das nanopartículas de ZnO calcinadas a 500 °C.

Como pode ser notado, duas bandas de absorção, sendo uma na faixa do ultravioleta (350-450 nm) e uma na faixa que engloba do verde ao laranja (450-600 nm), foram registradas, cujas intensidades máximas estão posicionadas em ~ 380 nm (mais intensa) e ~ 510 nm (menos intensa), respectivamente. As bandas mais intensas são designadas para serem características da natureza monodispersa do ZnO [189] e são consequência da transição eletrônica de VB para CB ($O\ 2p \rightarrow Zn\ 3d$) [9,171,172]. As bandas menos intensas sofre um deslocamento para a região do vermelho na amostra ZnO-15mL, como um resultado de defeitos intrínsecos gerados por oxigênios intersticiais O_i [190-192], mas também podem ser devidas a impurezas deixadas por compostos dos leites.

Além disso, as energias de gap ótico direto das nanopartículas de ZnO são mostradas na Fig. 16. Tais valores foram obtidos pela extrapolação linear da banda de absorção dos espectros analisados. Os valores dos gaps óticos encontrados foram 2,88 eV (ZnO–5mL), 3,02 eV (ZnO–10mL) e 3,09 eV (ZnO–15mL). Como pode ser observado, a energia de gap ótico aumentou quando o volume de leite usado na síntese aumentou. Isso está relacionado as mudanças estruturais observadas, pois o tamanho de partícula apresentou uma singela diferença entre as amostras, principalmente para ZnO–15mL, que exibiu o maior valor (Tab. 1). A maior intensidade das bandas em ZnO–5mL e ZnO–10mL sugerem a presença de maiores quantidades de defeitos intrínsecos e planares nessas nanopartículas [9], provavelmente, devido a maiores microestresses da rede, o que também está de acordo com os dados observados na análise estrutural das nanopartículas.

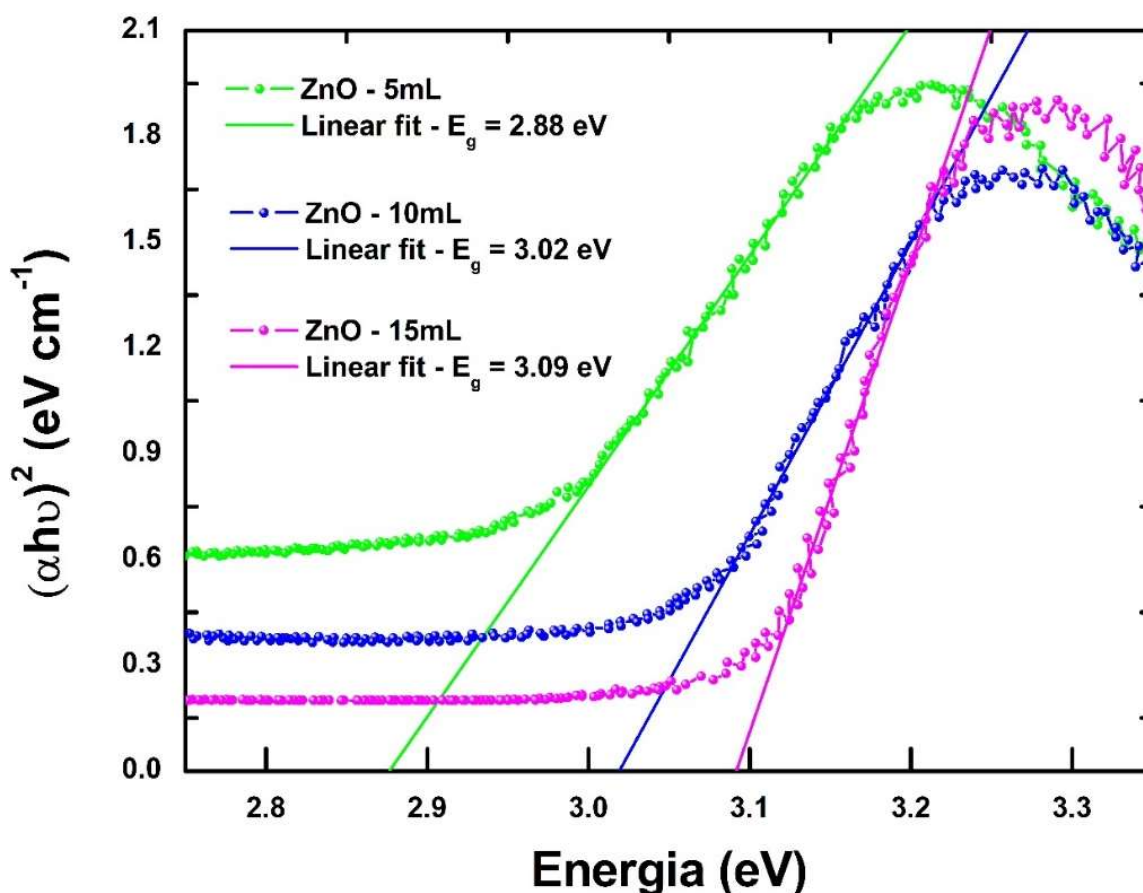


Figura 16. Gráficos de Tauc (gap direto) dos espectros UV-vis das nanopartículas de ZnO calcinadas a 500 °C.

Para fornecer um estudo profundo e compreensivo sobre a relação ótico-estrutural das nanopartículas de ZnO, foram realizadas medidas de fotoluminescência usando um comprimento de onda de excitação de 325 nm, cujos espectros

deconvoluídos são mostrados na Fig. 17. Essas imagens exibem espectros com uma banda larga que compreende a faixa de 372 a 700 nm, o que é uma característica de nanopartículas de ZnO com matriz rica em defeitos [193], já que um cristal de ZnO sem defeitos deve apresentar uma única emissão na região visível [9]. A literatura tem mostrado que o espectro de fotoluminescência de nanopartículas de ZnO pode ser formado por emissões ultravioletas próximas a banda (NBE) (372 a 400 nm) e a emissões de nível profundo (DLE) (400 a 700 nm) [194–201], o que também pode ser observado nesse presente trabalho.

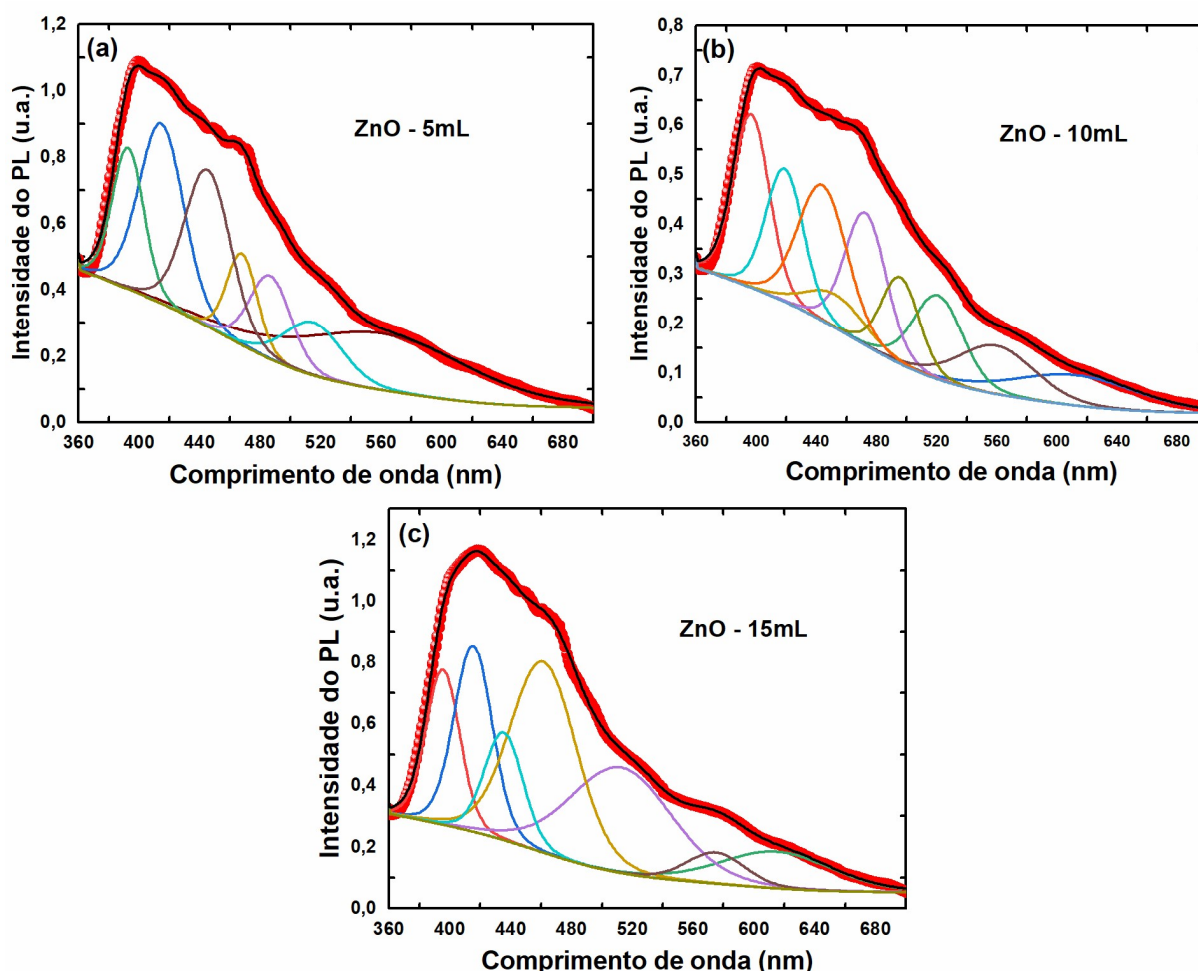


Figura 17. Espectros de fotoluminescência das nanopartículas de ZnO e suas respectivas deconvoluções.

Depois que os espectros foram deconvoluídos, usando uma função gaussiana, foi possível registrar diferenças nas emissões das nanopartículas de ZnO sintetizadas com os diferentes volumes de leite de Amapá doce, cujos resultados são resumidos na Tab. 3. Como pode ser visto, ZnO–5mL e ZnO–15mL exibiram 7 picos, enquanto ZnO–

10mL apresentou 9 picos. Essa quantidade de picos confirma que o volume do leite de Amapá doce usado na síntese influencia diretamente as propriedades estruturais das nanopartículas (principalmente os defeitos).

Tabela 3. Resultados das deconvoluções dos espectros de fotoluminescência das nanopartículas de ZnO.

Amostra	Posição do pico (nm)	Nível de Energia (eV)	Defeito	Referências
ZnO – 5mL	379,13	3,27	NBE	[202-205]
	418,32	2,96	$V_{Zn}, Zn_i \rightarrow VB$	[206,207]
	440,70	2,81	$V_{Zn}^+, Zn_i \rightarrow VB, CB \rightarrow O_i$	[205,208-210]
	471,51	2,63	$V_O^+ \rightarrow VB$	[211]
	504,82	2,46	V_O^+	[212,213]
	564,64	2,20	V_O^+	[214-216]
	604,75	2,05	V_O, V_O^+	[217,218]
ZnO – 10mL	396,71	3,13	NBE	[202-204]
	418,95	2,96	$V_{Zn}, Zn_i \rightarrow VB$	[206,207]
	444,14	2,79	$V_{Zn}^+, Zn_i \rightarrow VB, CB \rightarrow O_i$	[205,208-210]
	452,80	2,74	$Zn_i \rightarrow V_{Zn}$	[219,220]
	472,64	2,62	$V_O^+ \rightarrow VB$	[211]
	495,90	2,50	V_O^{++}	[221,222]
	521,05	2,38	V_O^+	[210,223,224]
	559,85	2,21	V_O^+	[225-227]
ZnO – 15mL	613,28	2,02	O_i^+, Zn_O	[228,229]
	392,66	3,16	NBE	[202-204]
	414,61	2,99	$V_{Zn}, e^- \rightarrow VB$	[230-232]
	445,22	2,79	$V_{Zn}^+, Zn_i \rightarrow VB, CB \rightarrow O_i$	[205,208-210]
	467,96	2,65	$V_O^+ \rightarrow VB$	[211]
	486,71	2,55	V_O^+	[212,233]
	515,19	2,41	V_O^+	[234-238]
	562,23	2,21	V_O^+	[239,240]

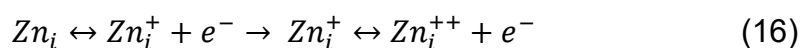
Uma análise dos dados da Tab. 3 mostra que a NBE exibe um deslocamento máximo de 0,14 eV de ZnO–5mL a ZnO–10mL, revelando a existência de nanopartículas com naturezas completamente diferentes do “Bulk” de ZnO. De acordo com Ferreira et al. [9], o bulk do ZnO exibe um estado excitônico estável deslocado abaixo de sua VB a $\sim 27^\circ\text{C}$, explicitamente, numa faixa de gap ótico que pode variar de 3,29 (~ 376 nm) a 3,32 eV (~ 373 nm). Dessa forma, é possível notar que ZnO–10mL (3,13 eV) e ZnO–15mL (3,16 eV) possuem emissões posicionadas em comprimentos de onda notadamente maiores (~ 397 e ~ 393 nm, respectivamente) do que para o bulk do ZnO.

Esse comportamento mostra que ocorreu uma difusão espectral devida à migração do éxciton em nanopartículas sintetizadas com maiores volumes do leite de Amapá doce. Trabalhos anteriores também exibem emissões NBE em regiões similares [241–245], as quais são associadas ao decaimento de CB para a banda de defeitos profundos [241], a exemplo de vacâncias de zinco (V_{Zn}) [246]. Contudo, também podem ser relacionadas a transições de defeitos do tipo zinco intersticial (Zn_i) para a VB ($Zn_i \rightarrow VB$) [247]. As mudanças estruturais das nanopartículas podem estar por trás dessa diferença entre as nanopartículas, mas também pode ser devido a quantidade de carbono adsorvido na superfície dessas nanopartículas, já que a análise da estrutura química (Fig. 11) dessas amostras mostrou que elas possuem a maior quantidade de impurezas geradas por resíduos de orgânicos do leite de amapa doce.

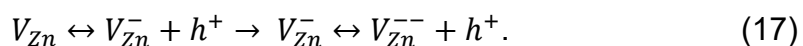
Por outro lado, as emissões na faixa do visível evidenciam ainda mais as características únicas das nanopartículas sintetizadas com os diferentes volumes de leite de Amapá doce. As emissões violetas em ~ 418 nm (2,96 eV) de ZnO–5mL e ZnO–10mL podem ser devidas a estados gerados por defeitos do tipo V_{Zn} [206,248,249] ou a transições eletrônicas dos níveis doadores rasos de Zn_i para VB ($Zn_i \rightarrow VB$) [207]. Para ZnO–15mL, a emissão posicionada em ~ 414 nm também está relacionada com defeitos do tipo V_{Zn} , mas também pode ser devida à uma transição eletrônica de um nível doador para o nível superior da VB ($e^- \rightarrow VB$) [232,250]. Esses defeitos intrínsecos são comuns em ZnO nanocristalino e de acordo com Khan et al. [251], Zn_i e V_{Zn} são geralmente tidos como os níveis doador raso e aceitador profundo numa estrutura de ZnO rica em defeitos, respectivamente. De acordo com Schmidt-Mende et al. [252] tanto Zn_i quanto V_{Zn} contribuem com dois elétrons cada para formação de defeitos iônicos em sítios contendo átomos de Zinco (Zn_{Zn}). Explicitamente, Zn_i e V_{Zn} podem ocupar sítios Zn_{Zn} formando defeitos iônicos, cujas reações representativas de Frenkel são mostradas nas Eqs. (15)–(17) [253].



onde a ionização resulta em



e

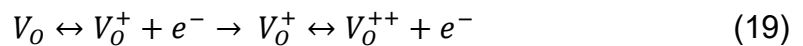


As emissões azuis posicionadas em ~ 440 (2,81 eV) (ZnO–5mL), ~ 444 ($\sim 2,79$ eV) (ZnO–10mL), e ~ 445 nm ($\sim 2,79$ eV) (ZnO–15mL), são devidas a defeitos como vacância zinco ionizado (V_{Zn}^+) [209,210], transições eletrônicas de Zn_i para VB ($Zn_i \rightarrow VB$)

[205] e transições da parte inferior de CB para oxigênio intersticial (O_i) ($CB \rightarrow O_i$) [205,208]. A emissão azul localizada em ~ 452 nm (2,74 eV) pode ser apenas observada em ZnO – 10mL e pode ser atribuída a transições eletrônicas do nível doador raso de Zn_i para V_{Zn} [219,220]. Outras três emissões azuis podem ser encontradas em ~ 471 (2,63 eV) (ZnO–5mL), ~ 472 ($\sim 2,62$ eV) (ZnO–10mL), e ~ 467 nm ($\sim 2,65$ eV) (ZnO–15mL) e estão associadas com transições de elétrons do nível doador de vacâncias de oxigênio ionizado (V_O^+) para VB ($V_O^+ \rightarrow VB$). Ainda na faixa do azul, ZnO–10mL e ZnO–15mL exibem emissões localizadas em ~ 495 ($\sim 2,50$ eV) e 486 nm ($\sim 2,55$ eV), respectivamente, que são devidas a vacância de oxigênio duplamente ionizada (V_O^{++}) [212,221,222,233]. Vacâncias de oxigênio também são defeitos nativos em nanopartículas de ZnO e também contribui com dois elétrons quando da formação de defeitos iônicos. A origem de vacâncias de oxigênio ionizadas pode ser entendida pelas reações de Schottky mostradas nas Eqs. (18)–(19) [252,253].



onde após a ionização é possível obter



As emissões no verde são observadas em todos as nanopartículas, onde cada sistema exibiu duas emissões. Como pode ser visto, ZnO–5mL apresenta emissões em ~ 504 (2,46 eV) e 564 nm (2,20 eV). Em ZnO–10mL essas emissões estão localizadas em ~ 521 (2,38 eV) e 559 nm (2,21 eV). Finalmente, para ZnO–10mL essas emissões são observadas em torno de ~ 515 (2,41 eV) e 562 nm (2,21 eV). Essas emissões no verde têm sido consistentemente atribuídas a presença de V_O^+ , o que pode ser robustamente verificado nas Refs. [212–216,223–227,234–240]. Além disso, ZnO–5mL e ZnO–10mL ainda exibem emissões no laranja posicionadas em ~ 604 (2,05 eV) e ~ 613 nm (2,02 eV), respectivamente. Em ZnO–5mL essa emissão está associada com V_O , e V_O^+ [217,218], enquanto que em ZnO–10mL essa emissão é devida a oxigênio intersticial ionizado (O_i^+) e antisítio de zinco (Zn_O) [228,229].

As emissões no verde podem ser relacionadas com um nível profundo, uma emissão de um estado armadilha (aprisionador) geralmente devido a V_O^+ e a uma recombinação radioativa de um buraco fotogerado com um elétron ocupando uma V_O [254]. Embora as emissões no verde sejam motivo de muita discussão na literatura, várias pesquisas têm mostrado essas emissões podem ser devidas a defeitos de superfície, explicitamente, devido a V_O [212–216,223–227,234–240,255,256]. Por exemplo, Wang et al. [256] argumentam que nanopartículas de ZnO calcinadas em

atmosfera de ar podem exibir emissões no verde, as quais podem ser associadas com defeitos do tipo V_O , porque na análise de XPS foi comprovado a existência de vacâncias de oxigênio sobre a superfície das nanopartículas. Lu et al. [255] Também calcinaram nanopartículas de ZnO em atmosfera de ar a 600 °C e encontraram emissão no verde, que eles acreditam ser devidas a emissões de nível profundo associadas com a recombinação de elétrons com buracos fotogerados em V_O . Xu et al. [257] também verificou via XPS que a superfície funcionalizada com carbono de nanopartículas de ZnO era rica em V_O , pois foi encontrado um sinal numa energia de ligação em torno de 531.2 eV. Além disso, eles observaram uma emissão verde no espectro de fotoluminescência, que também foi associado com defeitos de V_O . Portanto, todos esses resultados de trabalhos anteriores sugerem que as emissões verdes das nanopartículas de ZnO são devidas a esse defeito de superfície.

Uma análise comparativa dos dados obtidos pelos espectros de fotoluminescência das nanopartículas de ZnO sintetizadas com diferentes volumes de leite de Amapá doce mostra que ZnO – 10mL exibe diferenças singulares em relação as demais. A coexistência dos defeitos V_{Zn} , V_O^{++} , O_i^+ e Zn_O só foi observada nesse sistema, o que prova que as nanopartículas obtidas com 10 mL de leite têm uma maior quantidade de defeitos estruturais. Isso também prova que o volume de leite influencia as propriedades ótico-estruturais de nanopartículas de ZnO, uma vez que todas as amostras foram calcinadas na mesma temperatura.

5.2.1.5 Atividade Fotocatalítica

Para estudar a eficiência fotocatalítica das nanopartículas de ZnO, obtidas pela nova rota, um típico experimento de fotocatalise foi sistematicamente conduzido, onde os resultados são mostrados na Fig. (18). As curvas da Fig. 18(a) são referentes ao EC, onde pode ser vista uma pequena redução das bandas de MB posicionadas em 664 nm, mostrando que as nanopartículas de ZnO–10mL conseguem adsorver e destruir as moléculas de MB mesmo sem a presença da luz visível. Contudo, os experimentos conduzidos usando as nanopartículas de ZnO–5mL (Fig. 18(b)), ZnO–10mL (Fig. 18(c)) e ZnO–15mL (Fig. 18(d)) na presença da luz visível revelam que as bandas de MB sofrem uma redução robusta, confirmando que sob irradiação as nanopartículas passam a ser consistentemente mais eficientes para a destruição dos anéis aromáticos do MB. Além disso as figuras dentro dos gráficos confirmam que o corante apresenta uma descoloração mais efetiva comparada a do EC.

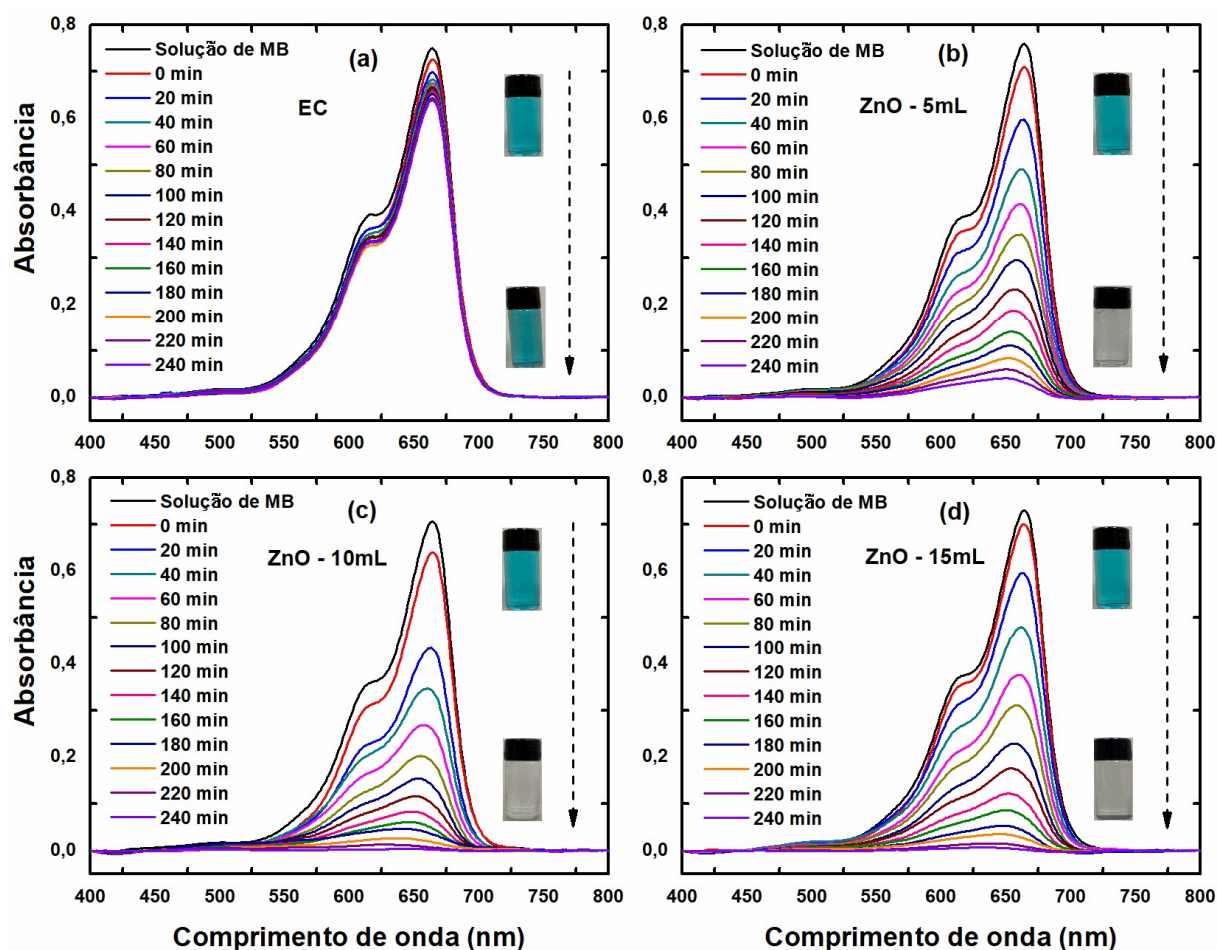


Figura 18. (a) Experimento controle (EC). (c)-(d) Espectros de UV-vis da degradação fotocatalítica do corante MB em soluções aquosas contendo as nanopartículas de ZnO–5mL, ZnO–10 mL e ZnO–15 mL, respectivamente, obtidos para diferentes tempos de irradiação usando luz visível. As figuras incluídas dentro do gráfico exibem a evolução da descoloração do corante.

A partir da lei de Beer–Lambert, os espectros de UV-vis foram extensivamente estudados para uma compreensão completa da degradação do MB na presença das nanopartículas de ZnO sob irradiação, cujos resultados são exibidos na Fig. 19. A Fig. 19a exibe a evolução da relação entre a concentração final e a inicial de MB em função do tempo de exposição, onde pode ser visto que as soluções contendo as nanopartículas que foram irradiadas apresentam similares comportamentos. Contudo, esse comportamento é diferente do exibido pelas nanopartículas de ZnO – 10 mL não irradiadas. Como uma consequência, as taxas de degradação seguiram essa mesma tendência. Notadamente, quando as soluções foram irradiadas por luz visível até um total de 240 min, as taxas de degradação aumentaram significativamente se comparadas ao EC (Fig. 19(b)). As taxas de degradação encontradas foram 12,01 (EC), 93,89 (ZnO–5 mL), 99,47 (ZnO–10 mL) e 98,94% (ZnO–10 mL) (Fig. 19(c)). Dessa forma, a amostram

sintetizada usando um volume de 10 mL de leite de Amapá doce é tida para ser mais eficiente para a degradação das moléculas orgânicas do corante MB, o que está relacionado as propriedades físicas únicas dessas nanopartículas.

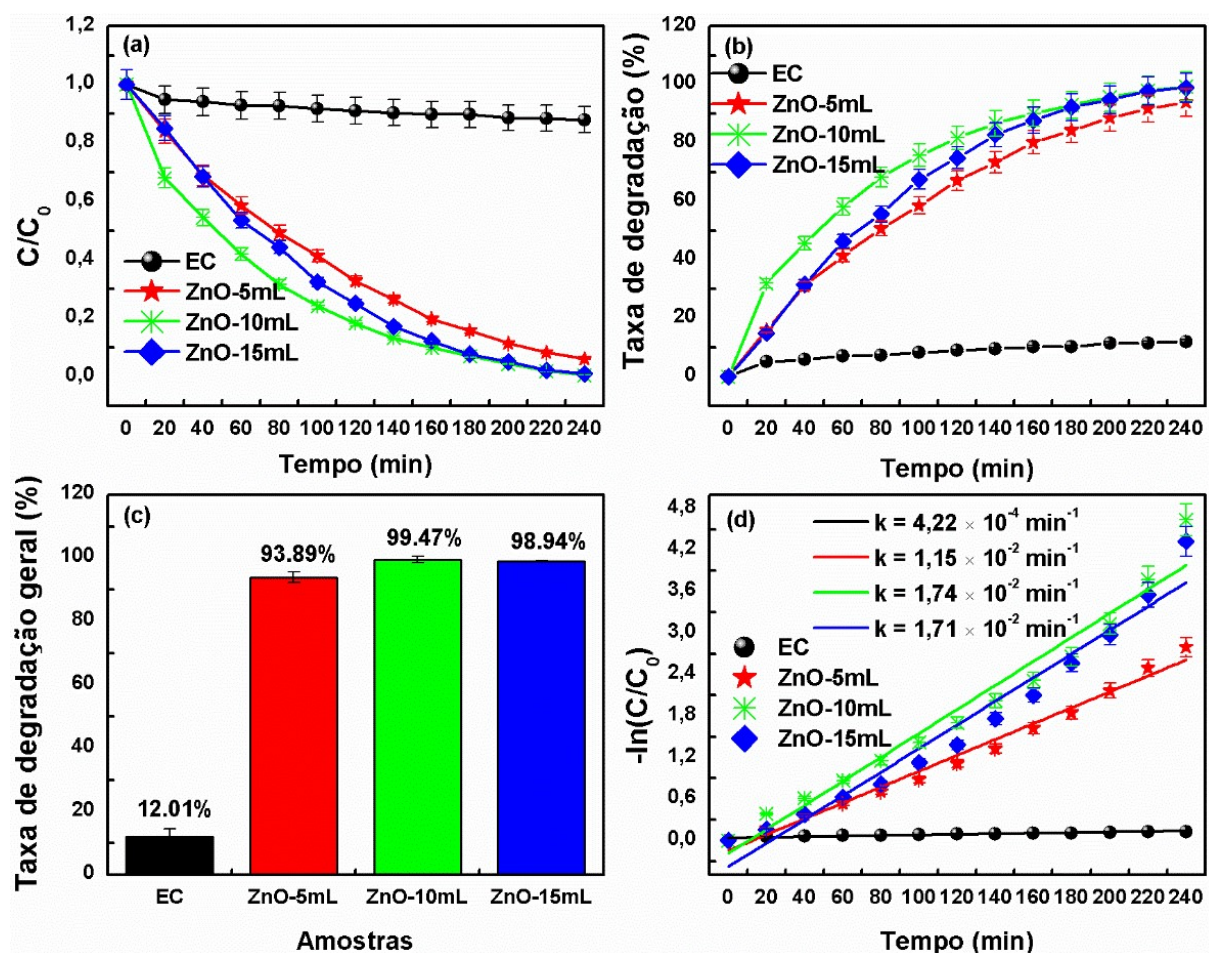


Figura 19. (a) C/C_0 e (b) taxa de degradação de MB em soluções aquosas contendo as nanopartículas de ZnO, irradiadas ou não, em função do tempo exposição. (c) Eficiência da degradação da solução de corante MB contendo as nanopartículas de ZnO após 240 min de exposição. (d) Cinética de primeira ordem da degradação do corante MB contendo as nanopartículas de ZnO, irradiadas ou não, em função do tempo exposição.

A cinética da reação de fotodegradação do MB em soluções aquosas contendo as nanopartículas de ZnO foi investigada (Fig. 19(d)) usando um modelo de Langmuir–Hinshelwood. Como pode ser visto, a constante k relacionada a taxa da reação foi de 0,000422 (EC), 0,0115 (ZnO–5 mL), 0,0174 (ZnO–10 mL), 0,0171 min^{-1} (ZnO–15 mL). Estes resultados mostram que a cinética da reação aumentou significativamente quando as soluções aquosas foram irradiadas com luz visível até um

total de 240 min. Além disso, a amostra ZnO–10 mL exibiu a maior taxa da reação fotocatalítica, mostrando que essas nanopartículas se apresentam como as mais eficientes para a degradação do corante MB sob irradiação com luz visível. De forma comparativa, essas nanopartículas de ZnO com morfologia similar a um pião são mais eficientes e degradam as moléculas de MB mais rapidamente do que as quase esféricas ativadas por defeitos [$V_{Zn} + V_{O^+}$] relatadas por Ferreira et al. [9] que encontraram uma degradação máxima de 30,67% e taxa de reação de $0,0029 \text{ min}^{-1}$ após 120 min de irradiação com luz visível. As nanopartículas esféricas defeituosas de Aldeen et al. [258] apresentaram uma degradação geral de MB de $\sim 98\%$, mas a cinética da reação $0,0037 \text{ min}^{-1}$ foi significativamente mais lenta do que as relatadas no presente trabalho. Além disso, esses autores utilizaram uma fonte de iluminação UV, que é uma fonte de luz mais energética e pode, naturalmente, levar à destruição das moléculas de MB. Os nanobastões de ZnO sintetizados obtidos por Thangapandi et al. [259] degradaram até 97,32% das moléculas orgânicas de MB a uma velocidade de reação de $0,0194 \text{ min}^{-1}$, que são valores similares aos reportados na presente pesquisa. Essas observações da literatura comprovam que a forma das nanopartículas combinada com seus defeitos estruturais desempenha um papel crítico na degradação de moléculas do corante MB em solução aquosa.

Conforme já mencionado, a performance fotocatalítica das nanopartículas de ZnO estão intimamente ligadas as suas propriedades físicas únicas. Nesse sentido, a literatura tem mostrado que o desempenho fotocatalítico de nanopartículas de ZnO está relacionado ao seu tamanho de partícula, área de superfície específica, quantidade de defeitos estruturais, contaminação da superfície e morfologia superficial [9,260,261]. Contudo, conforme foi observado na análise morfológica, todas as nanopartículas exibiram similar morfologia, mostrando que a morfologia não pode ser responsável pelo melhor desempenho da amostra ZnO–10 mL. Por outro lado, a análise estrutural e microestrutural das nanopartículas mostrou que ZnO–10 mL possui o menor tamanho de partícula, o que foi verificado tanto por DRX (Fig. 10) quanto por MET (Fig. 13) indicando que o tamanho de partícula pode influenciar o desempenho fotocatalítico das nanopartículas. Apesar disso, a variação do tamanho de partícula entre as amostras não é considerável, o que sugere que a contribuição do tamanho de partícula para o processo de fotodegradação pode não ser significativo.

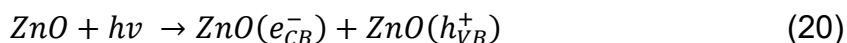
Similarmente, a análise da estrutura química (Fig. 11) das amostras mostrou que há contaminação adsorvida na superfície das nanopartículas, explicitamente, estruturas

relacionadas a carbono. Essa contaminação é comum porque é geralmente esperado que íons residuais ou agentes químicos estejam presentes como contaminantes na superfície de nanopartículas de ZnO [262]. Como o leite de Amapá apresenta uma estrutura química rica em compostos orgânicos (Fig. 5), é esperado que a superfície das nanopartículas seja contaminada com muitos resíduos provenientes da decomposição desses compostos. Nesse sentido, é um fato bem estabelecido que a degradação de corantes é dependente da transferência de cargas na superfície do semicondutor [260] e, portanto, qualquer alteração da constituição superficial pode alterar o curso natural do processo de fotodegradação. A este respeito, as amostras ZnO – 10 mL exibiu uma riqueza de bandas relacionadas a contaminação por carbono, onde a prevalência da vibração C–O é evidência da presença maciça de CO₂ adsorvido na superfície das nanopartículas de ZnO. Contudo, a amostra ZnO – 15 mL também exibe bandas intensas associadas a C–O e C–H, o que também indica que a contaminação da superfície das nanopartículas não é crucial para o melhor desempenho fotocatalítico da amostra ZnO – 10 mL.

Por outro lado, a análise dos espectros de fotoluminescência (Fig. 17) revelou que as nanopartículas de ZnO possuem uma variedade de defeitos nativos, que são responsáveis pelos diferentes microestresses da rede observado na análise de DRX. Contudo, a análise comparativa mostrou que a amostra ZnO – 10 mL foi a única a exibir a coexistência dos defeitos V_{Zn} , V_O^{++} , O_i^+ e Zn_O , indicando que esses defeitos são responsáveis por modificar o bandgap dessa amostra e gerar mais espécies químicas que atuam na destruição de moléculas de MB. A este respeito, o pequeno raio atômico de Zn^{2+} permitiu sua difusão para posições de equilíbrio durante a formação de cristais de ZnO, o que inclui posições ocupadas originalmente por O^{2-} criando ao mesmo tempo V_{Zn} e Zn_O . Concomitantemente, o oxigênio migrou para posições intersticiais promovendo a formação de O_i , que para estabilizar a rede é ionizado liberando e^- para a superfície das nanopartículas e formando O_i^+ . Essa movimentação de íons na rede está por trás da maior compressão sofrida pela rede da amostra ZnO – 10 mL (Tab. 1). Nesse caso, como os íons Zn_O permanecem numa região menos oxidada, a compressão da rede favoreceu a ligação entre o oxigênio presente em posições intersticiais e o Zn presente em posições ocupadas originalmente por O^{2-} . Além disso, os íons de Zn^{2+} que não ocuparam as posições de O^{2-} promoveram a formação de V_O , que foram duplamente ionizadas, liberando $2e^-$ para a superfície das nanopartículas durante a estabilização da rede das nanopartículas.

Notadamente, em ZnO – 10 mL os íons tendem a estar em ambientes químicos menos oxidados para promover a estabilização da rede, o que pode ser constatado pela maior compressão da rede dessa amostra, bem como pelo seu menor valor de razão axial da rede ($c/a = 1,598$) (Tab. 1) em comparação do o valor teórico ($c/a = 1,633$ Å). Tal comportamento estabilizou a rede de ZnO e promoveu uma difusão fora do plano dos defeitos predominantes pela migração deles para a superfície das nanopartículas, onde a região dos contornos de grão é tida como potencial para aglomeração desses defeitos. De acordo com Ferreira et al. [9], V_{Zn} pode criar níveis de energia intermediários no band gap do ZnO, de maneira que os elétrons da VB necessitem de menos energia para se mover para a CB, o que retarda a recombinação do par e^-/h^+ . Como foi mostrado na análise estrutural (Tab. 1), ZnO – 10 mL exibe o menor valor de tamanho de cristalito e maior valor de microestresse da rede, sugerindo que há mais contornos de grão nesse sistema, o que justifica seu melhor desempenho como um fotocatalisador pela ação dos defeitos V_{Zn} , V_O^{++} , e O_i^+ e Zn_O . Esses defeitos da estrutura das nanopartículas dessas amostras ampliam a absorção óptica das nanopartículas de ZnO e retardam a recombinação de elétrons e buracos foto gerados, propiciando um ambiente químico melhor para geração de espécies químicas que ajudam a degradar as moléculas de MB.

A partir desses resultados, é possível elaborar o mecanismo responsável pela degradação fotocatalítica das moléculas de MB em soluções contendo as nanopartículas de ZnO sob ação de luz visível. Nesse sentido, o processo fotocatalítico se inicia quando as nanopartículas na solução absorvem uma quantidade de energia que supera ou se iguala a sua energia de gap, como mostrado no esquema da Fig. 20. Tal situação promove a transferência de elétrons de VB para CB ou a estados de defeitos adjacentes a CB, o que gera o par e^-/h^+ . De acordo Ferreira et al. [9] o aumento da concentração de elétrons em CB induz os buracos a saltarem para VB, como mostrado na Eq. 20.



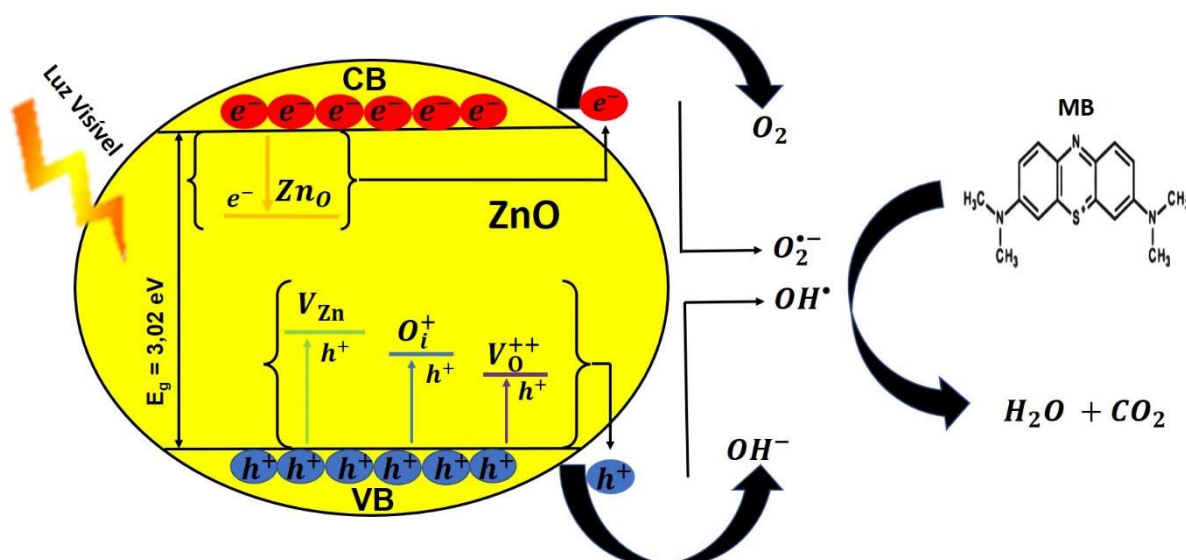


Figura 20. Provável caminho da reação fotocatalítica de MB usando as nanopartículas de ZnO sintetizadas usando leite de Amapá como agente quelante.

Esse fenômeno permite a difusão do par e^-/h^+ para a superfície das nanopartículas, onde haverá interação com as moléculas orgânicas de MB adsorvidas e as reações redox possam ocorrer. Na superfície das nanopartículas, os e^-_{CB} advindos da CB interagem com moléculas de oxigênio gerando o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (Eq. 21).



De uma forma similar, os h^+_{VB} advindo da VB oxidam o íon hidroxila formando radicais hidroxila altamente reativos (Eq. 22).

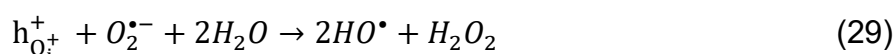
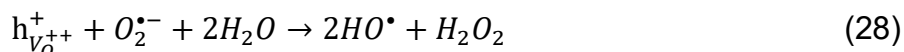
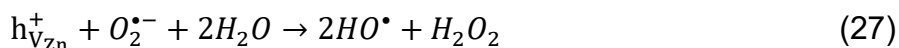


Adicionalmente, h^+_{VB} pode interagir com H_2O para formar $HO^\bullet$ e $O_2^{\bullet-}$ pode interagir com hidrônios H^+ e H_2O formando $HO_2^\bullet$, como mostrado nas Eqs. (20)–(22).

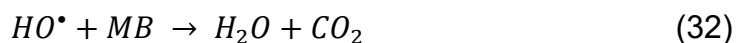
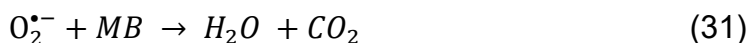


O mecanismo mostrado acima representa de uma maneira geral a ação dos portadores de carga durante o processo fotocatalítico. Contudo, como um resultado da melhor performance fotocatalítica encontrada para a amostra ZnO – 10mL, os defeitos V_{Zn} , V_O^{++} , O_i^+ e Zn_O desempenham um papel fundamental para esse processo porque atuam sequestrando cargas que posteriormente são transferidas para a superfície das nanopartículas onde interagem com O_2 e OH^- . Nesse contexto, Zn_O atua aprisionando elétrons fotoexcitados, que podem ser transferidos posteriormente para a superfície das

nanopartículas para produção de $O_2^{\bullet-}$ (Eq. 26). Da mesma forma, os h_{VB}^+ são capturados pelos defeitos V_{Zn} , V_O^{++} , e O_i^+ para serem usadas na superfície das nanopartículas na geração de $HO^\bullet$ e H_2O_2 (Eqs. (27)–(29)). O aumento da concentração dessas espécies na solução ajuda a aumentar a produção de H_2O_2 , que pode ser fotocatalizado para geração de $HO^\bullet$, como mostrado na Eq. (30).



A formação das espécies químicas $O_2^{\bullet-}$ e $HO^\bullet$ cria um ambiente favorável para a destruição de moléculas de MB, pois ambas podem reagir com as moléculas de MB formando moléculas mais simples tais como H_2O e CO_2 [263,264], como mostrado nas Eqs. (31)–(32). Esses processos são inicialmente suportados pelo ataque do radical $HO^\bullet$ ao grupo sulfidril ($R-S^+ = R$), cuja reação promove a abertura do anel aromático central e posterior geração de subprodutos, como sulfatos (SO_4^{2-}) e fenol (C_6H_6O) [9,265,266]. A partir daí, os elétrons foto-gerados promovem a redução de prótons na solução MB como um todo, resultando na formação de moléculas de ligação hidrogênio-carbono e nitrogênio-carbono [264]. Alguns subprodutos intermediários podem ser gerados durante a degradação de MB, explicitamente, 2-aminofenol, ácido 2-amino-5-(metilamino) hidroxibenzenossulfônico e ácido 2-amino-5-(N-metilformamido) benzenossulfônico [265,266]. Depois disso, $HO^\bullet$ interage persistentemente com os subprodutos de MB gerados até a decomposição completa dessas moléculas gerando H_2O e CO_2 . Detalhes completos da degradação do MB pela ação de $OH^\bullet$ e $O_2^{\bullet-}$ podem ser encontrados nas seguintes refs. [9,263–266].



5.2.2 Soluções sólidas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$)

5.2.2.1. Estrutural e microestrutural

A Fig. 21 mostra os padrões de DRX das nanopartículas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$), obtidas com diferentes volumes de leite de Amapá doce, calcinadas a 500 °C. Todos os padrões revelam que houve a formação de nanopartículas com uma

estrutura do tipo espinélio invertido, que se cristaliza na fase cúbica (grupo espacial de simetria $Fd-3m$), o que foi verificado usando a ficha ICSD N° 159969 compatível com Fe_3O_4 . Como Mn e Fe possuem espalhamentos de raios X semelhantes, não foi possível identificar picos de difração atribuídos exclusivamente ao Mn. As reflexões (111), (220), (311), (400), (422), (333) e (440), encontradas nessas amostras, são reflexões características da fase cúbica de Fe_3O_4 , cujos picos estão centrados em torno de $2\theta = 21,32^\circ, 35,14^\circ, 41,43^\circ, 50,53^\circ, 63,07^\circ, 67,39^\circ$ e $74,20^\circ$. Além disso, como pode ser visto, mesmo com a variação da quantidade de Mn de $x = 0,075$ (2,5%) a $x = 0,30$ (10%) não foi observada a formação de fases secundárias.

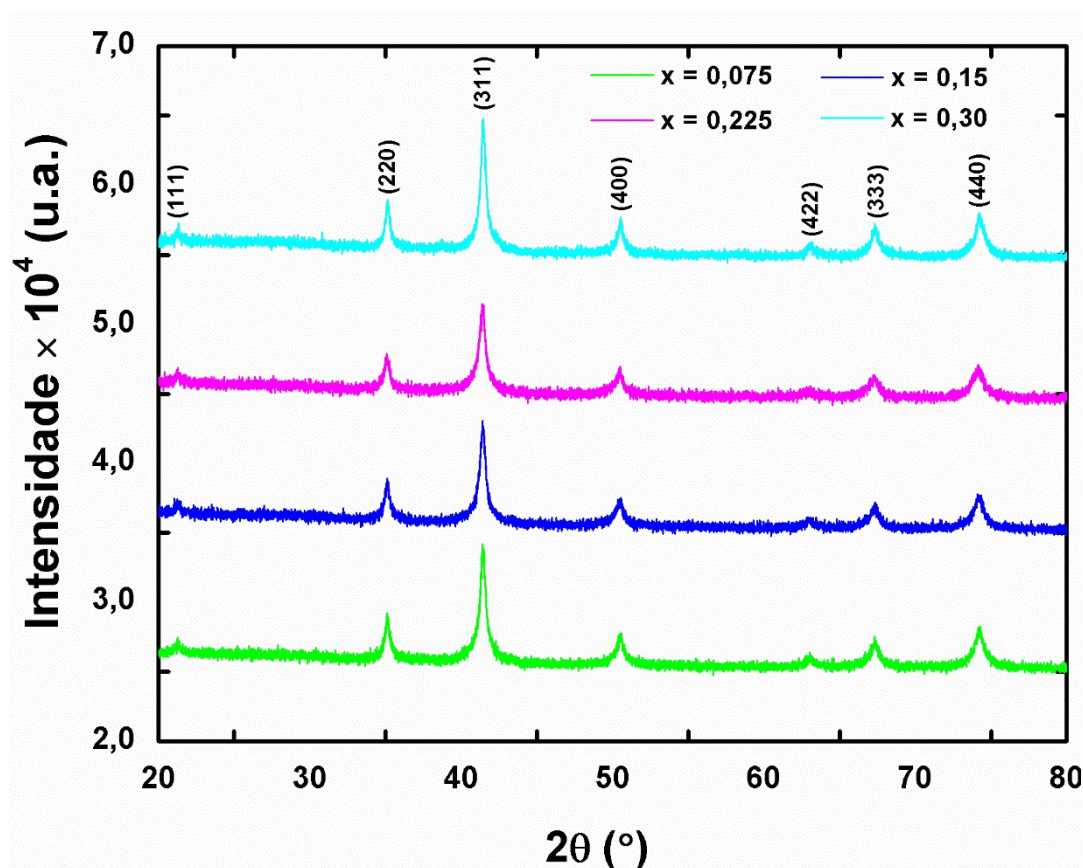


Figura 21. Gráfico dos padrões de DRX das nanopartículas das soluções sólidas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) calcinadas a 500°C .

Visando entender como a variação do conteúdo do dopante influencia a estrutura do material, os parâmetros estruturais das nanopartículas foram refinados, cujo padrões ajustados são exibidos na Fig. 22. Além disso, os parâmetros refinados mais relevantes são resumidos na Tab. 4. Como pode ser notado, o refinamento estrutural de Rietveld exibiu excelentes ajustes, o que pode ser comprovado pelos confiáveis valores encontrados para os fatores de qualidade do refinamento, explicitamente, R_{Bragg} , R_{Factor} ,

R_{wp} , R_{exp} e o principal fator de qualidade do ajuste (χ^2) que foi sempre menor do que 1.5. Os refinamentos foram realizados usando a ficha ICSD N° 159969, a partir do grupo espacial Fd-3m (estrutura cúbica). As posições atômicas refináveis das nanopartículas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) foram X, Y e Z da espécie O^{2-} . Nota-se que de $x = 0,075$ até $x = 0,225$ houve deslocamento do oxigênio para posições superiores, enquanto que de $x = 0,225$ para $x = 0,30$ houve um razoável deslocamento para posições menores (Tab. 4). Essas modificações na rede de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) se devem aos diferentes arranjos atômicos gerados pela incorporação das diferentes quantidades de Mn na rede. Além disso, tais modificações estão coerentes com a OCC encontrada para cada sistema, pois de $x = 0,075$ a $x = 0,225$ houve diminuição da fração do sítio octaédrico que pode ser ocupada por Fe^{2+}/Mn^{2+} e Fe^{3+}/Mn^{2+} . Em contraste, as frações de ocupação de Fe^{3+}/Mn^{2+} no sítio tetraédrico e de O^{2-} em ambos os sítios permaneceram inalteradas.

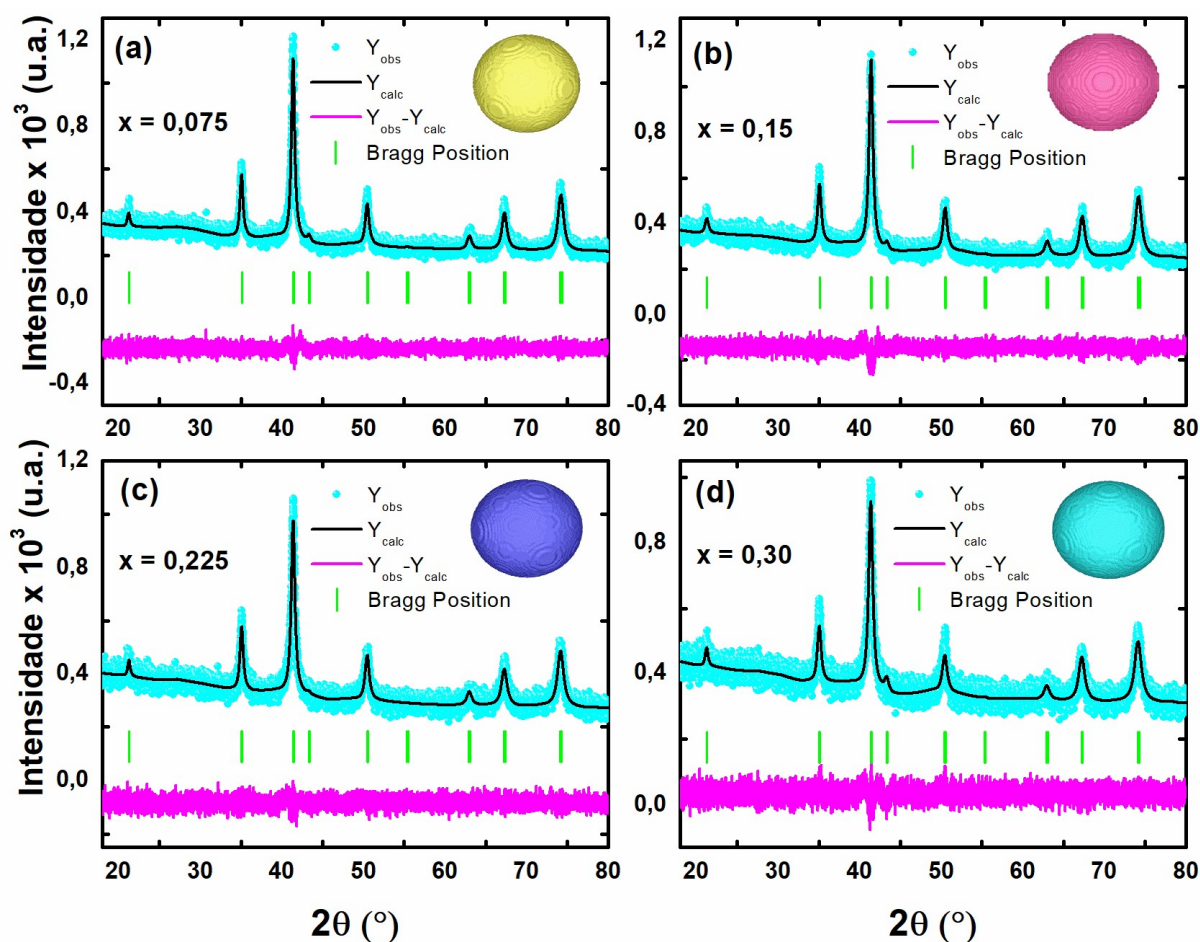


Figura 22. Padrões de DRX das nanopartículas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) refinados pelo método de Rietveld. As figuras incluídas dentro dos gráficos indicam as morfologias dos cristalitos das nanopartículas.

Tabela 4. Informação cristalográfica e parâmetros refinados mais relevantes das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

Parâmetro	x = 0,075	x = 0,15	x = 0,225	x = 0,30
Qualidade do refinamento				
R_{Bragg}	4,93	4,42	4,46	5,65
R_{Factor}	3,91	2,97	3,61	4,22
R_{wp}	32,72	36,41	40,33	42,67
R_{exp}	27,80	34,32	38,65	40,76
χ^2	1,26	1,14	1,17	1,16
Posições atômicas do $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ (Sítio Octaédrico)				
X (Å)	1/8	1/8	1/8	1/8
Y (Å)	1/8	1/8	1/8	1/8
Z (Å)	1/8	1/8	1/8	1/8
OCC(Fe^{3+})	0,04022(1)	0,03426(1)	0,02790(1)	0,03167(1)
OCC(Mn^{2+})	0,00103(2)	0,00181(3)	0,00226(1)	0,00352(2)
Notação de Wyckoff	8a	8a	8a	8a
Posições atômicas do $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ (Sítio Octaédrico)				
X (Å)	1/2	1/2	1/2	1/2
Y (Å)	1/2	1/2	1/2	1/2
Z (Å)	1/2	1/2	1/2	1/2
OCC(Fe^{3+})	0,07536(3)	0,06652(1)	0,05076(5)	0,06241(2)
OCC(Mn^{2+})	0,00193(1)	0,00350(2)	0,00411(1)	0,00693(1)
Notação de Wyckoff	16d	16d	16d	16d
Posições atômicas do $\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ (Sítio Tetraédrico)				
X (Å)	3/8	3/8	3/8	3/8
Y (Å)	3/8	3/8	3/8	3/8
Z (Å)	3/8	3/8	3/8	3/8
OCC(Fe^{3+})	0,00041	0,00040	0,00039	0,00038
OCC(Mn^{2+})	0,00001	0,00002	0,00003	0,00004
Notação de Wyckoff	8b	8b	8b	8b
Posições atômicas do O^{2-}				
X (Å)	0,25247(5)	0,25239(4)	0,25521(3)	0,25416(5)
Y (Å)	0,25247(5)	0,25239(4)	0,25521(3)	0,25416(5)
Z (Å)	0,25247(5)	0,25239(4)	0,25521(3)	0,25416(5)
OCC	0,16667	0,16667	0,16667	0,16667
Notação de Wyckoff	32e	32e	32e	32e
Parâmetros da ligação Fe/Mn-O				
CL [$\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}\text{-O1}$] (Å)	1.8275(1)	1.8282(1)	1.8422(1)	1.8483(1)
CL [$\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}\text{-O1}$] (Å)	2.0857(1)	2.0865(1)	2.0718(1)	2.0687(1)
CL [$\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}\text{-O1}$] (Å)	1.7954(1)	1.7956(1)	1.76961(1)	1.7617(1)
AL [$\text{O1-Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}\text{-O1}$] (°)	109.42(1)	109.42(1)	109.42(1)	109.42(1)
AL [$\text{O1-Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}\text{-O1}$] (°)	89.32(3)	89.29(5)	88.42(3)	88.18(7)
AL [$\text{O1-Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}\text{-O1}$] (°)	109.47(1)	109.47(1)	109.46(1)	109.46(1)
Parâmetros de Rede				
a=b=c (Å)	8,3873(2)	8,3932(1)	8,3949(4)	8,3992(6)
Volume da célula (Å ³)	590,31(1)	591,26(1)	591,62(3)	592,74(3)
Densidade (g/cm ³)	5,50(7)	5,53(1)	5,41(5)	5,39(1)
Informação microestrutural				
D_{XRD} (nm)	15,3(5)	12,76(6)	13,53(2)	12,79(7)
$\langle \epsilon \rangle$	5,37(7)	16,35(5)	11,78(3)	20,11(4)
δ_{D} (nm ⁻¹)	0,004272(1)	0,006142(7)	0,005463(4)	0,006113(2)

Em sistemas nanocristalinos, as diferentes configurações de parâmetros de estruturais são resultadas de configurações espaciais atômicas diferentes, como foi observado para as posições atômicas e OCC. Dessa maneira, conforme é observado na Tab. 4, as distâncias de ligação e ângulo de ligação na rede das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) foram afetados de acordo com o sítio analisado. Como pode ser visto, as distâncias variaram de acordo com o sítio ocupado. Para o sítio octaédrico de Fe^{3+} (Fe1) a distância entre os átomos aumentou de $x = 0,075$ a $x = 0,30$, exibindo uma variação de $\sim 0,013\%$. Contudo, o ângulo da ligação O1–Fe1–O1 se manteve inalterado em $109,42^\circ$. No sítio octaédrico de Fe^{2+} (Fe2) houve uma diminuição do CL de $2,0857 \text{ \AA}$ ($x = 0,075$) para $2,0687 \text{ \AA}$ ($x = 0,30$), onde o AL diminuiu de $89,32$ para $88,18$, representando variação de $\sim -0,0086 \%$, como um resultado da mudança das posições atômicas de O1 ao longo do sítio. Para o sítio tetraédrico de Fe^{3+} (Fe3) foi observado uma diminuição do CL de $1,7958 \text{ \AA}$ para $1,7605 \text{ \AA}$, o que fornece uma variação de $\sim -0,0197 \%$. Todos esses resultados também estão em concordância com outros reportados na literatura, como pode ser visto nas refs. [267,268].

Evidentemente, as movimentações atômicas na rede também foram importantes para promover mudanças nos parâmetros de rede da estrutura cúbica das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$). Notadamente, $a = b = c$ aumentaram de $x = 0,075$ a $x = 0,30$ (Tab. 4), produzindo uma expansão da célula, o que gerou uma variação positiva do volume da célula ($\Delta V/V \cong +0,0014 \%$). Essa expansão da célula é justificada pelo deslocamento do pico correspondente ao plano (311) para baixos ângulos devido ao aumento da substituição catiônica de $x = 0,075$ para $x = 0,30$, como mostrado na Fig. 23. Além disso, também há uma completa coerência entre os valores de volume e as densidades das fases, pois como densidade é $\propto a^{-3}$, é esperado que a densidade da fase diminua à medida que o volume de célula aumente. Todos os valores de volume encontrados para as amostras analisadas também estão em concordância com outros trabalhos publicados anteriormente na literatura, como pode ser verificado nas refs. [16–18,72]. O tamanho de cristalito das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) encontrados foram $15,3$, $12,76$, $13,53$ e $12,79 \text{ nm}$ (Tab. 4), o que confirma o caráter nanométrico das partículas que constituem os pós obtidos. A variação máxima de $\sim 3 \text{ nm}$ entre os tamanhos das nanopartículas obtidas com $x = 0,075$ e $x = 0,30$ mostra que o tamanho de cristalito não é influenciado consideravelmente pela quantidade de Mn na rede. Por outro lado, comparativamente, os presentes tamanhos de cristalito são menores do que outros valores reportados na literatura para sistemas

do tipo $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, como por exemplo, ~ 51 nm [16], ~ 34 nm [269], ~ 23 nm [270] e ~ 22 , ~ 25 e ~ 32 nm [271]. Como pode ser visto dentro das Figs. 23(a)-(d), todos os cristalitos das nanopartículas possuem morfologia esférica. Isso sugere que o presente processo de síntese é eficaz para a produção de nanopartículas com tamanho < 20 nm e formato esférico.

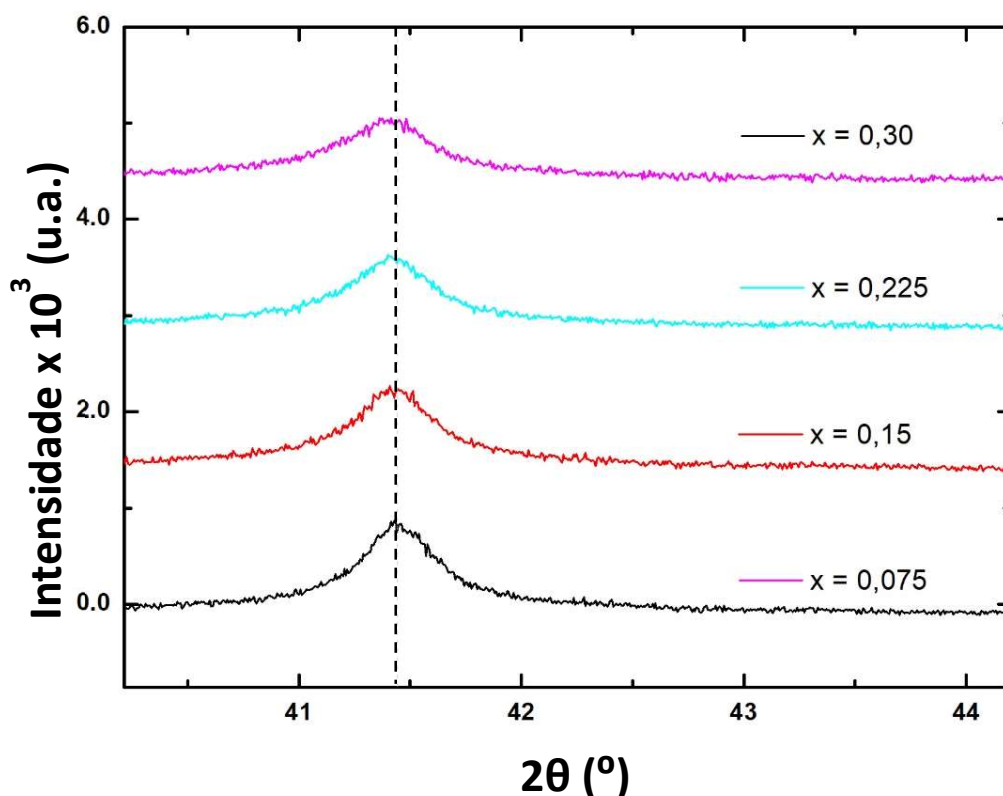


Figura. 23. Padrão de DRX ampliado do plano (311) exibido pelas amostras.

Uma consequência da variação do tamanho de cristalito entre as amostras foi observada no fator de microestresse da rede das nanopartículas, assim como na densidade de deslocamento. Observando os valores de microestresse da rede (ϵ) (Tab. 4) obtidos é possível ver que há uma relação direta com o tamanho de cristalito, pois à medida que o tamanho de cristalito é menor, ϵ exibe valores maiores. De fato, para as nanopartículas obtidas com $x = 0,075$ ($D_{\text{XRD}} = 15,7$ nm), ϵ exibiu um valor de ~ 5 , enquanto que para $x = 0,30$ ($D_{\text{XRD}} = 12,5$ nm), o valor encontrado foi de $20,11$. A partir disso, pode-se concluir que as nanopartículas obtidas com $x = 0,15$ e $0,30$, que tem os maiores valores de ϵ , possuem mais contorno de grão do que $x = 0,075$ e $0,225$, como um resultado do menor tamanho de cristalito registrado para essas amostras. Conforme reportado na literatura, a desordem estrutural em sistemas nanocristalinos deve ser esperada, naturalmente, no contorno de grão entre os cristalitos [272–274]. Dessa

forma, as amostras contendo 5% ($x = 0,15$) e 10% ($x = 0,30$) de Mn devem conter mais defeitos estruturais do que as amostras que contêm 2,5% ($x = 0,075$) e 7,5% ($x = 0,225$) de Mn. Estes resultados também estão de acordo com os valores estimados das densidades de deslocamento ($\delta_D = \frac{1}{D_{DRX}}$) dos defeitos estruturais, uma vez que $x = 0,15$ e $x = 0,30$ exibiram os maiores valores. Portanto, de acordo com o que foi discutido, é possível concluir que a estrutura das nanopartículas é afetada pela incorporação de diferentes quantidades de Mn.

5.2.2.2. Estrutura química

A Fig. 24 mostra os espectros de FTIR das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) que foram calcinadas a 500 °C.

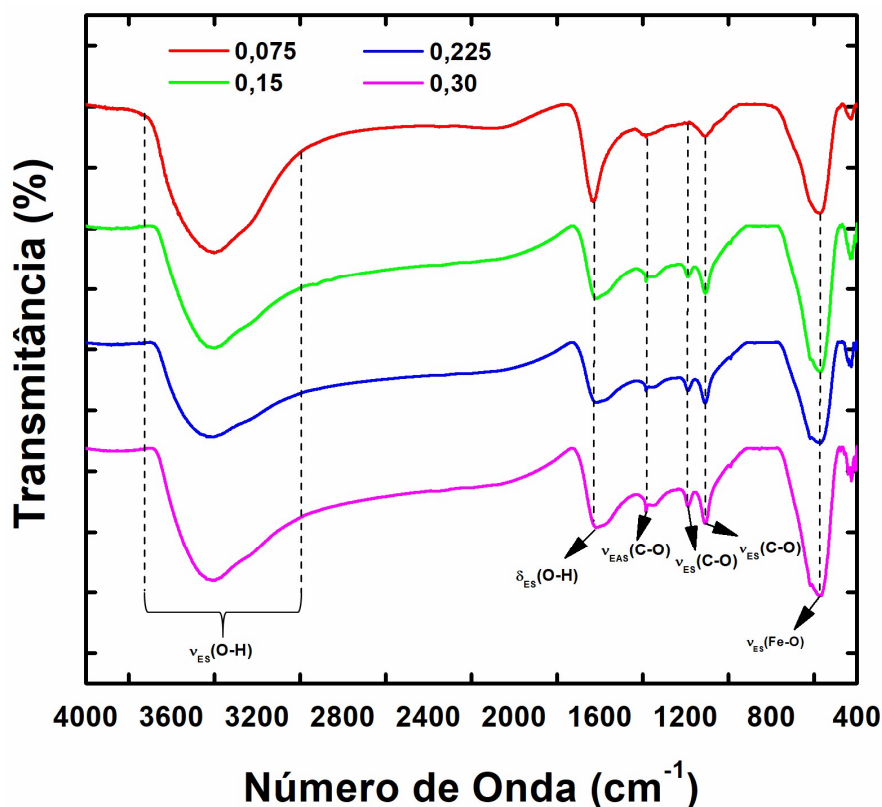
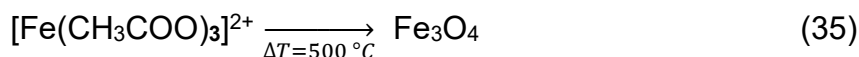
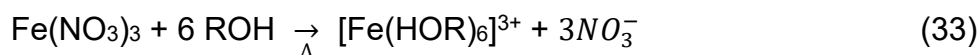


Figura 24. Espectros de FTIR das nanopartículas de magnetita dopada manganês $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) calcinadas a 500 °C.

Em todos os espectros é possível ver bandas em torno de $\sim 3407 \text{ cm}^{-1}$, que estão associadas com a vibração de estiramento de O-H [144,145]. Outra banda devida a deformação angular simétrica no plano de O-H [9,135] também é observada em 1630 cm^{-1} para todas as nanopartículas, que pode ser atribuída a água adsorvida na superfície das nanopartículas. A banda posicionada em 1380 cm^{-1} é devida a vibração de estiramento assimétrica de C-O, enquanto que as bandas posicionadas em 1200 e 1110

cm⁻¹ são resultados da vibração simétrica de C-O, que são consequências da contaminação da superfície das nanopartículas devida a decomposição dos compostos do leite de Amapá doce. Além disso, há uma banda estreita e forte posicionada em ~ 570 cm⁻¹, o que indica uma forte vibração Fe-O característica de Fe₃O₄ [275,276]. Isso prova que houve formação de óxido de ferro após o processo de calcinação. Esses resultados também estão em pleno acordo com o que foi encontrado nos padrões de difração de raios X (Fig. 23) discutidos anteriormente.

A análise dos xerogéis realizada na seção 5.1.2.2. sugere que o nitrato de ferro III reage com o leite de Amapá doce formando um complexo amorfo. Esse complexo quando desidratado pode resultar na formação de um acetato de ferro. Nesse sentido, a literatura tem mostrado que a decomposição térmica de acetato de ferro pode levar a formação de hematita [277], mas na presença de agentes redutores também pode levar a formação de magnetita [246,278]. Portanto, baseado no que foi visto na análise dos xerogéis e nos espectros exibidos na Fig 25, elaborou-se um mecanismo provável de formação das nanopartículas de Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075 ≤ x ≤ 0,30). O mecanismo pode ser entendido pelas Eqs. (33)–(35).



O processo completo pode ser dividido em quatro etapas, como mostrado no esquema exibido na Fig. 25. Na primeira delas, o Fe(NO₃)₃ interage com a água presente no leite para formar um complexo hidratado rico em íons Fe³⁺ [Fe(H₂O)₆]³⁺. Na segunda etapa, o íon de Fe³⁺ comporta-se como um ácido de Lewis, recebendo os pares de elétrons das bases de Lewis de grupos como o álcool secundário que possuem na estrutura dos triterpenos pentacíclicos do leite. A redução do íon de Fe³⁺ ocorre, então, porque os orbitais atômicos do ferro apresentam mais baixa energia em comparação com os elétrons presentes nos orbitais dos grupos doadores dos triterpenos pentacíclicos, o que permite a transferência de elétrons. Esse processo de redução pode ser melhor entendido de acordo com esquema mostrado na Fig 26. Inicialmente, o eletrófilo Fe³⁺ interage com o nucleófilo OH induzindo o oxigênio a fazer três ligações. Em seguida, compostos básicos como os alcalóides (representado como B⁻) promovem um ataque nucleofílico ao hidrogênio rompendo a ligação H-O, o que induz uma atração dos

elétrons pela espécie mais eletronegativa, o oxigênio. O hidrogênio ligado ao carbono também é atacado pelos alcalóides e os elétrons presentes nessa ligação passam a formar uma ligação dupla entre o carbono e o oxigênio. A ligação resultante entre o Fe^{3+} e o oxigênio é rompida de forma homolítica, reduzindo o Fe^{3+} para Fe^{2+} . O rompimento dessa ligação também forma o radical oxigênio, cujo elétron livre é doado ao Fe^{3+} resultando na sua persistente redução para Fe^{2+} e formação de um composto com função orgânica cetona. Na terceira etapa, a desidratação do xerogel e eliminação de alguns compostos altamente voláteis do leite promovem a formação do complexo $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^{2+}$. Finalmente, o material resultante é calcinado, o que leva a decomposição de vários outros compostos orgânicos presentes no xerogel e formação da solução sólida das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

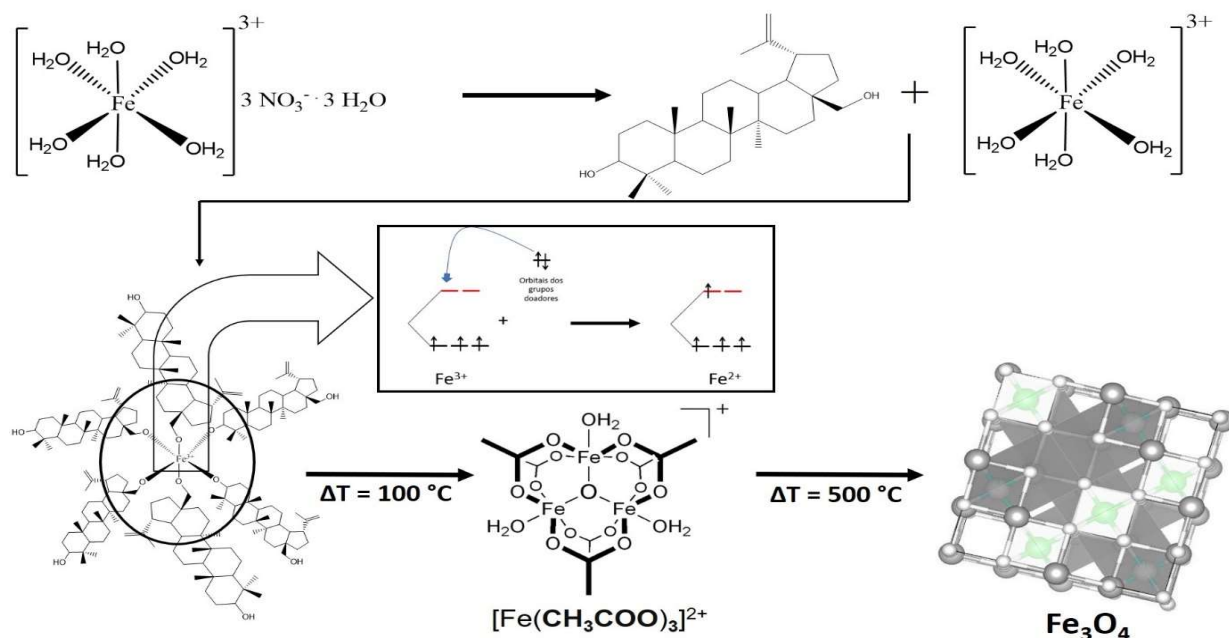


Figura 25. Provável mecanismo para a formação de nanopartículas de Magnetita dopada com manganês usando leite de Amapá doce como agente quelante.

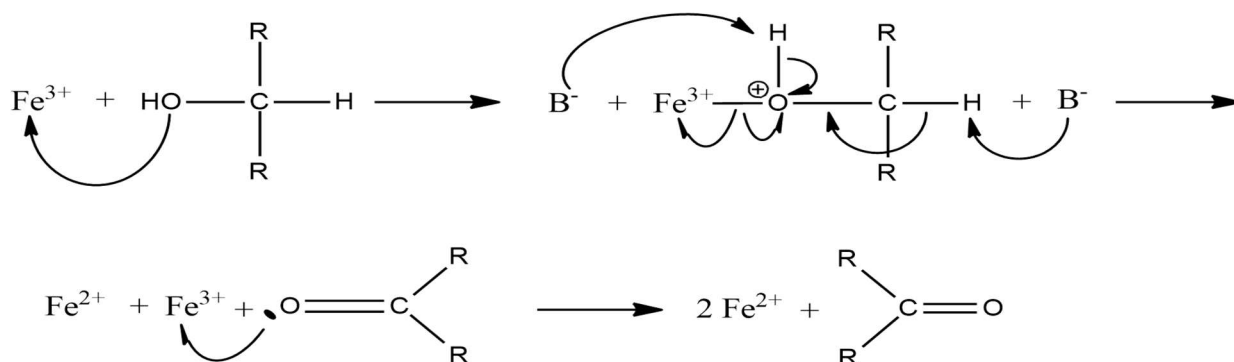


Figura 26. Representação esquemática da redução do Fe^{3+} pelo álcool secundário presente na estrutura de triterpenos pentacíclicos do leite de Amapá doce.

5.2.2.3. Morfologia

A Fig. 27 exibe imagens de MET das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$), bem como as distribuições dos tamanhos de partícula delas.

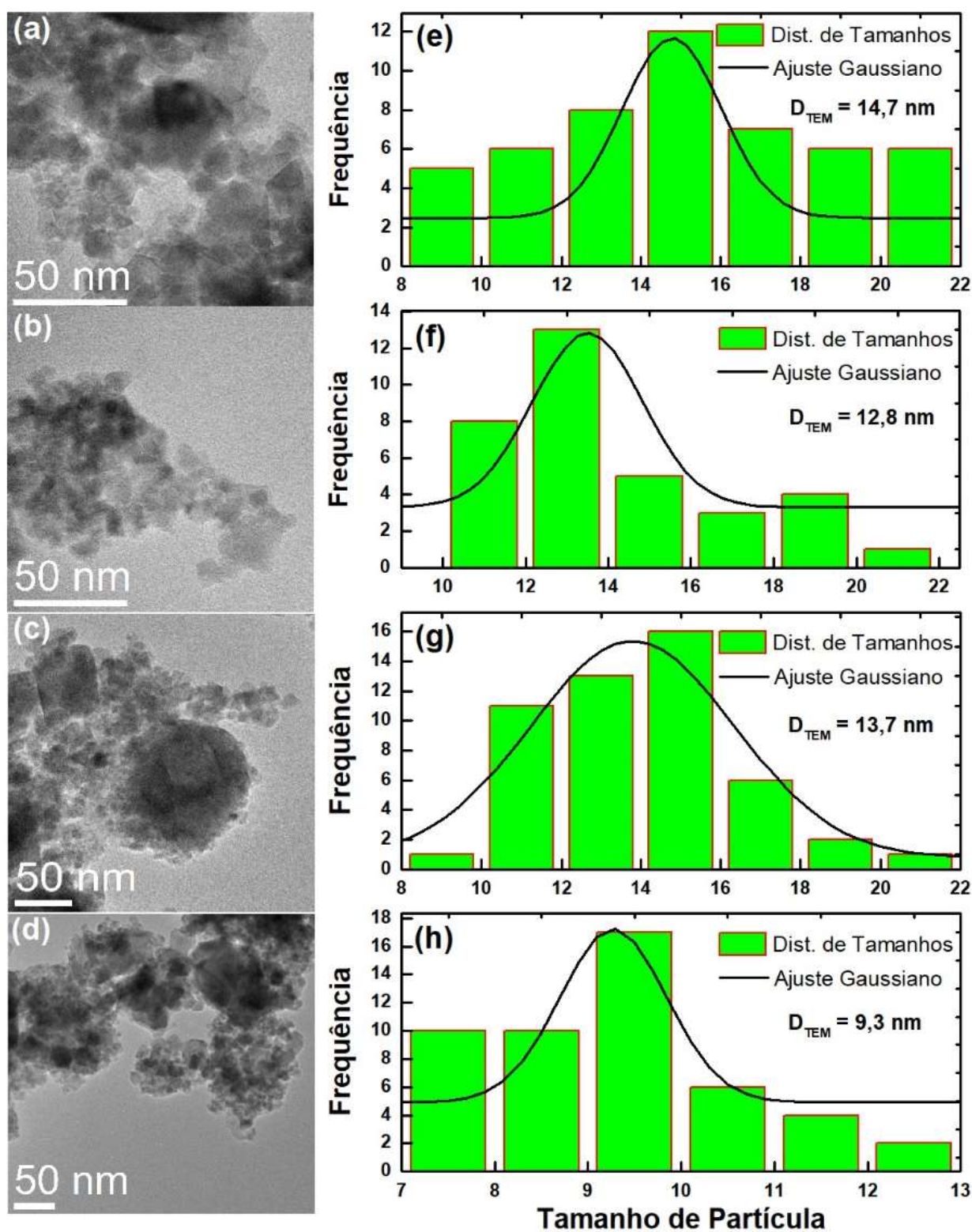


Figura 27. (a)-(d) Imagens de MET e (e)-(h) distribuição dos tamanhos de partícula das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) calcinadas a 500 °C.

As Figs. 28(a)–(d) mostram que as nanopartículas se encontram preferencialmente aglomeradas e possuem morfologia irregular, mas com tendência esférica. A análise por DRX estimou a morfologia dessas nanopartículas como sendo esférica (Fig. 22), o que está em consonância com o observado na presente análise por MET. Além disso, é possível ver que as nanopartículas exibem uma robusta semelhança de forma, mostrando que o aumento do conteúdo de Mn não influencia significativamente a forma assumida pelas nanopartículas. A morfologia esférica de nanopartículas de magnetita é a forma mais comumente encontrada na literatura recente [279–285], provando que a presente rota de síntese é capaz produzir nanopartículas quase esféricas para aplicação tecnológica. A análise da distribuição de tamanho das partículas para cada composição estudada (Figs. 27(e)–(h)) mostrou que as nanopartículas têm tamanho médio de 15 ($x = 0,075$), 13 ($x = 0,15$), 14 ($x = 0,225$) e 9 nm ($x = 0,30$), confirmando o caráter nanométrico das partículas. Esses valores também são similares aos encontrados por outros pesquisadores que fabricaram nanopartículas de magnetita por rotas verdes, a exemplo de extrato da raiz de *Persicaria bistorta* (13 nm) [283], *Euphorbia cochinchinensis* (10 nm) [282], *Couroupita guianensis* Aubl. (10 nm) [285] e Látex de borracha natural (8-12 nm) [284].

A Fig. 28 mostra imagens de alta resolução de MET e dos anéis representativos dos planos cristalográficos de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$). As Figs. 28(a)–(b) comprovam a natureza policristalina das nanopartículas, uma vez que exibem a existência de vários planos cristalográficos com diferentes distâncias interplanares em diferentes nanopartículas. Explicitamente, podem ser observados os planos (111), (400), (222), (220) e (311), cujas distâncias entre as franjas da rede encontradas foram de 0,478, 0,216, 0,241, 0,294 e 0,251 nm, respectivamente. Esses planos podem ser indexados como sendo referentes a fase cúbica de Fe_3O_4 [286,287]. Além disso, os anéis provenientes da difração de elétrons exibidos nas Figs. 28(c)–(f) confirmam que houve formação de fase única para as soluções sólidas das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$). De fato, esses anéis bem definidos revelam a existência dos planos (137), (335), (044), (115), (004) e (022), que são relacionados a estrutura cúbica de Fe_3O_4 [287,288]. Também pode ser notado, através da Tab. 5, que os valores dos espaçamentos interplanares calculados não mudam significativamente em função do aumento do conteúdo de Mn. Isso prova que não houve alteração robusta na rede das

soluções sólidas, o que está em perfeita sincronia com os padrões de DRX exibidos na Fig. 21, pois nenhum deslocamento significativo aparente de pico foi observado.

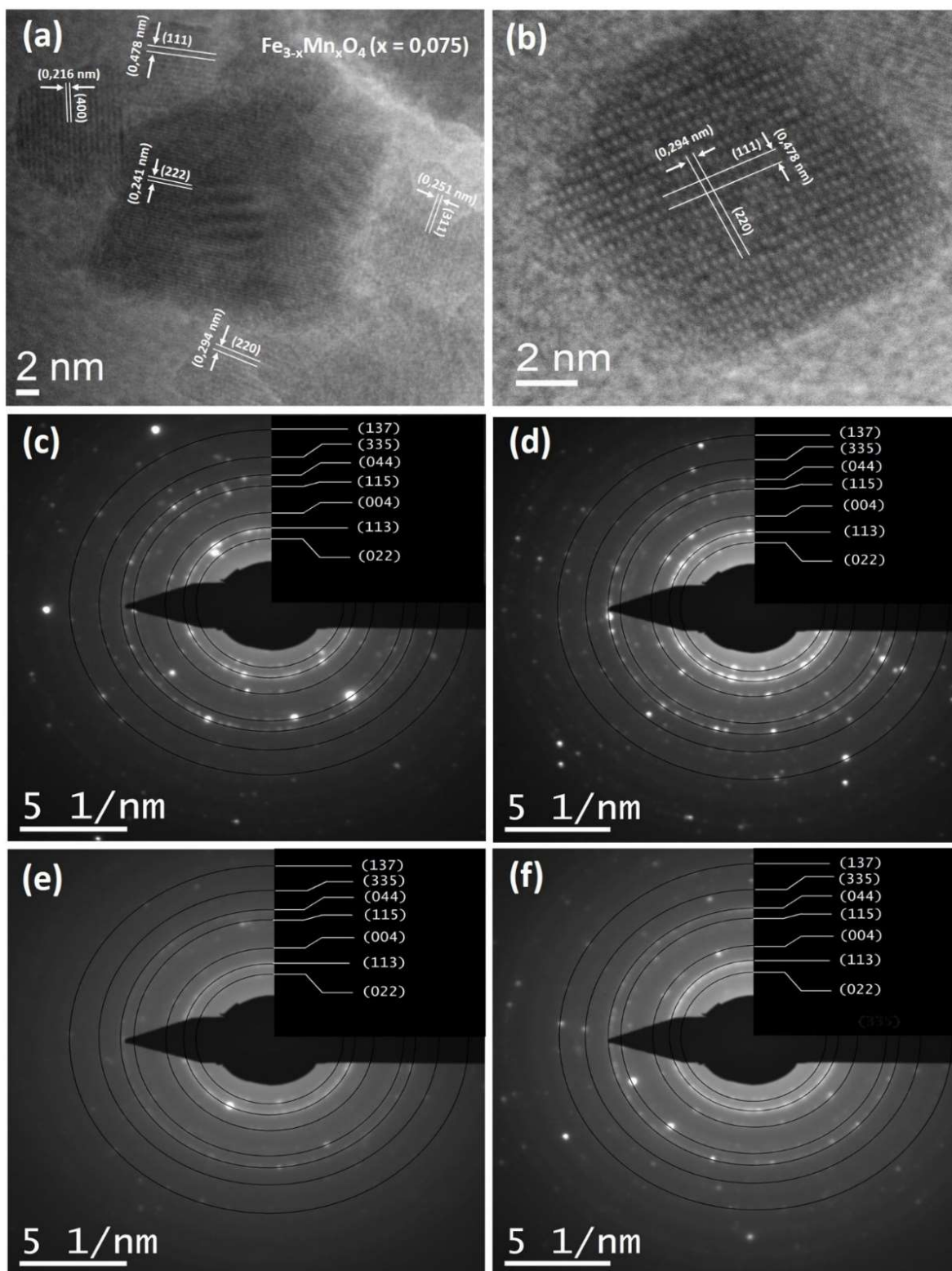


Figura 28. (a)-(b) Imagens de alta resolução da superfície de diferentes nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,075$) e (c)-(f) Difração de elétrons das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$), respectivamente.

Tabela 5. Espaços interplanar medidos das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

Amostra	Espaçamento Interplanar (nm)						
	(137)	(335)	(044)	(115)	(004)	(113)	(022)
x = 0,075	0,109	0,128	0,149	0,162	0,211	0,253	0,298
x = 0,15	0,110	0,128	0,149	0,162	0,211	0,254	0,297
x = 0,225	0,110	0,128	0,149	0,162	0,211	0,254	0,296
x = 0,30	0,109	0,128	0,149	0,162	0,211	0,255	0,296

5.2.2.4. Propriedades ópticas

Os espectros de UV-vis das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) obtidas pela síntese assistida com leite de Amapá doce são mostrados na Fig. 29.

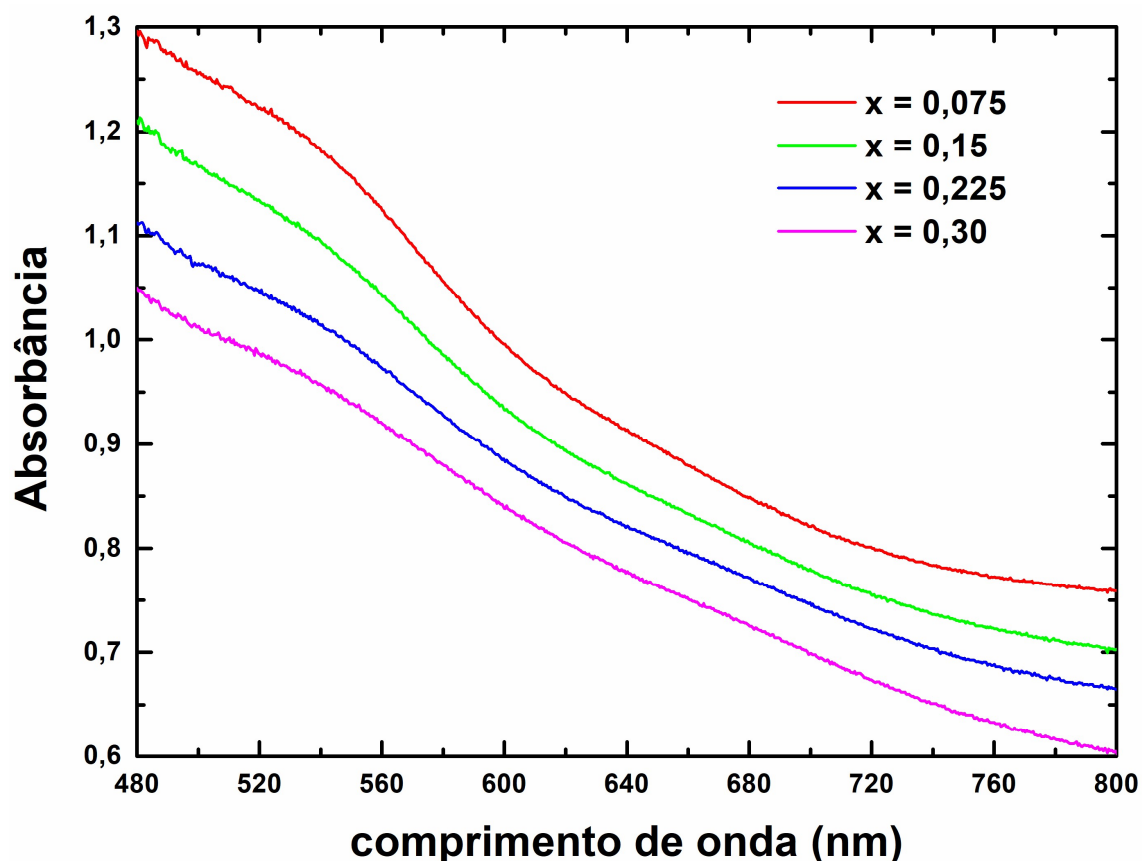


Figura 29. Espectros de absorção de UV-Vis de nanopartículas $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) calcinadas a 500 °C.

Os espectros revelam duas regiões de absorção de interesse posicionadas entre ~ 500 e ~ 610 nm (forte) e ~ 610 e ~ 780 nm (fraca). As bandas têm máxima absorção de início da banda posicionada em ~ 510 nm. Além disso, como pode ser notado, o

aumento da quantidade de Mn não influencia as características. As bandas mais fortes são devidas as transições eletrônicas de transferências de carga (metal-ligando) de VB para CB ($O\ 2p \rightarrow Fe\ 3d$) [289–291] ou de $O\ 2p \rightarrow Mn\ 3d$. As bandas fracas, podem ser atribuídas a transições eletrônicas de campo ligante em orbitais $Fe\ 3d\ t_{2g}$ e e_g não completamente preenchidos [289], mas também devidas transições em orbitais $Mn\ 3d\ t_{2g}$ e e_g , o que pode ocorrer tanto nos sítios octaédricos ocupados por Fe^{3+} e Fe^{2+} e tetraédricos ocupados por Fe^{3+} . Notadamente, a morfologia e o tamanho de partícula também contribuem para a formação de diferentes bandas em medidas de UV-vis, o que não foi observado aqui como resultado da similar morfologia e dos valores próximos de tamanho de partícula que as nanopartículas apresentaram.

A literatura tem mostrado que a energia de gap ótico diminui à medida que o conteúdo do dopante aumenta em sistemas do tipo $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ [73,292,293]. Por essa razão, os gráficos de Tauc para gap direto foram obtidos e os resultados são mostrados na Fig. 30.

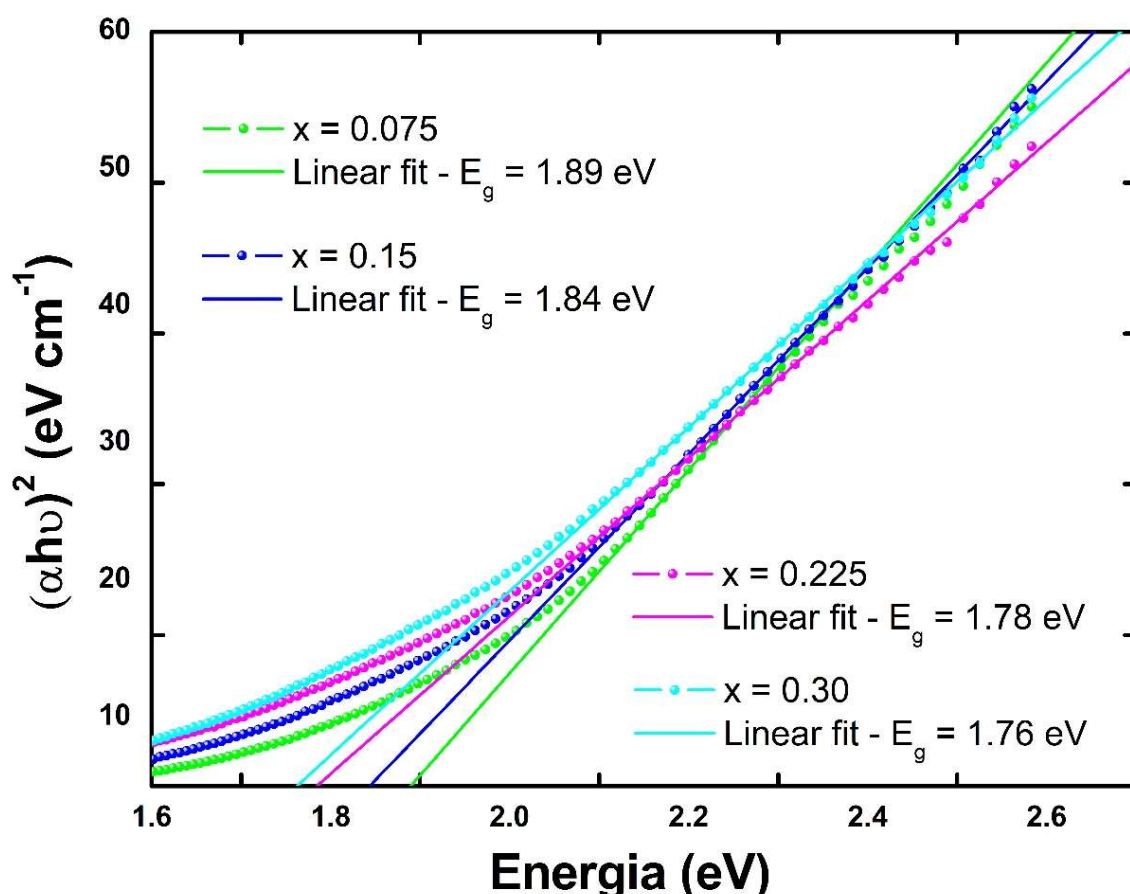


Figura 30. Gráficos de Tauc (gap direto) dos espectros UV-Vis das nanopartículas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

Os valores da energia de gap ótico (E_g) encontradas foram 1.89 eV ($x = 0.075$), 1.84 eV ($x = 0.15$), 1.78 eV ($x = 0.225$) e 1.76 eV ($x = 0.30$). Como pode ser observado, houve diminuição da energia de gap ótico quando a quantidade do dopante aumentou, representando uma variação de -6,87%, mostrando que esses resultados estão de acordo com o que já foi reportado por trabalhos anteriores. A consequência dessa diminuição do gap ótico é que o estado de valência da magnetita é modulado pelos estados de transição de Mn ligados a oxigênios na rede de Fe_3O_4 . Dessa maneira, o Mn entra na rede da Magnetita modificando a composição química e alterando a densidade de distribuição dos estados. Como um dopante, o Mn cria estados rasos cada vez mais adjacentes a VB ou CB (defeitos) quando sua quantidade aumenta, o que fornece uma ligeira diminuição na energia de gap ótico. Uma observação similar foi reportada por Meng et al. [294] para estruturas de $\alpha-Fe_2O_3$ dopada com Titânio.

Por outro lado, várias pesquisas têm reportado que óxidos de ferro puros, tais como hematita e magnetita não exibem propriedades fotoluminescentes [295–299]. Esse fato tem sido relacionado principalmente com a transição $d - d$ proibida [300,301], mas também com outras características, como relaxamentos magnéticos e transferências de energia ressonante cátion-cátion [302,303]. Contudo, em sistemas nanoestruturados, os espectros PL são muito sensíveis à estequiometria e aos defeitos de superfície [304]. Além disso, efeitos quânticos, tais como aqueles ligados a estados auto aprisionados podem conferir propriedades fotoluminescentes a óxidos de ferro nanoestruturados [303,305]. Com base nessas observações, alguns trabalhos relatam que a dependência entre o tamanho da partícula e as propriedades ópticas pode ser responsável por este fenômeno [303,306,307].

Para elucidar a natureza completa das propriedades ópticas das nanopartículas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$), foram obtidos espectros de fotoluminescência a temperatura ambiente, cujos gráficos são mostrados na Fig. 31. Todos os espectros foram obtidos usando um comprimento de onda de excitação máximo de 240 nm. Foram usados comprimentos de onda superiores, mas nenhuma emissão significativa foi encontrada. Como também pode ser notado, os espectros foram deconvoluídos, usando uma função gaussiana, para revelação dos picos sobrepostos. Visivelmente, duas bandas de emissão larga, uma na região de UVB e outra forte que compreende uma ampla faixa de UVA a região do azul são observadas. Os espectros exibem emissões em posições similares, explicitamente, em torno de ~ 290 nm (4,28 eV) (menos intensa) e ~ 389 nm (3,19 eV) (mais intensa). Os picos UV são geralmente associados a emissões

na borda da banda, enquanto na região visível, principalmente aquelas em torno de 400 nm são devidas à transição de transferência de carga ligante para metal [306], que é suportado pela abordagem da teoria do campo do ligante [308,309]. A literatura tem mostrado que, em óxidos de ferro, essas emissões próximas a 400 nm são raramente detectadas, como por exemplo, nas refs. [300,303], o que indica uma natureza ótico-estrutural única das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) sintetizadas pela presente rota verde

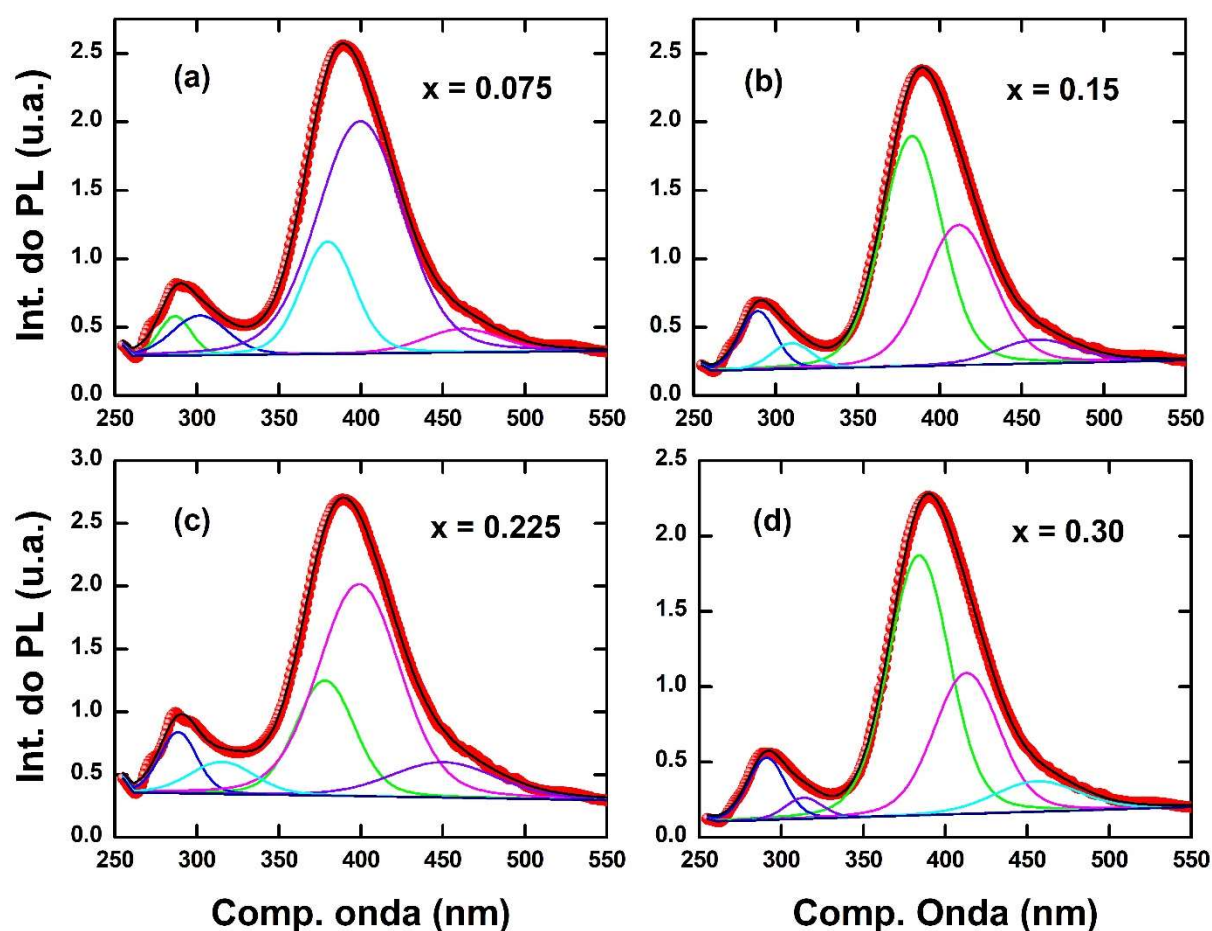


Figura 31. Espectros de fotoluminescência das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) e suas respectivas deconvoluções.

Pela deconvolução dos espectros, cujos resultados são resumidos na Tab. 6, é possível ver que na região UV há emissões próximas à borda da banda (NBE), explicitamente, de ~286 nm (4,34 eV) a 400 nm (3,1 eV), que são devidas à recombinação de éxcitons livres por meio de um processo exciton-exciton [310]. Essas emissões também podem ser devidas simplesmente a transições entre níveis de energia vibracionais [311]. As, três banda associadas a NBE das nanopartículas com $x = 0,075$

de Mn, posicionadas em ~287 nm (4,33 eV), ~302 nm (4,11 eV) e 380 nm (3,26 eV), sofrem um descolamento de ~12, ~11 e ~3 nm, respectivamente, com a variação da quantidade de Mn até $x = 0,30$. Isso prova que a quantidade de Mn e o tamanho de partícula influencia diretamente no posicionamento dessas bandas. Além disso, as bandas posicionadas em 399 e 398 nm só foram observadas nas amostras com $x = 0,075$ e $x = 0,225$, sugerindo que as transições entre níveis vibracionais são intensificadas nessas nanopartículas.

Tabela 6. Resultados das deconvoluções dos espectros de fotoluminescência das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

Amostra	Posição do pico (nm)	Nível de Energia (eV)	Defeito	Referências
$x = 0,075$	286.65	4,33	NBE	[310,312,313]
	301.73	4,11	NBE	[310,312]
	379.90	3,26	NBE	[303,310,314]
	399.66	3,10	NBE	[303,310]
	461.96	2,68	V_0^{++}	[311]
$x = 0,15$	289.04	4,29	NBE	[310,312,313]
	309.58	4,01	NBE	[310,312]
	383.16	3,24	NBE	[303,310,314]
	411.78	3,01	V_0	[310]
	459.30	2,70	V_0^{++}	[311]
$x = 0,225$	288.67	4,30	NBE	[310,312,313]
	315.42	3,93	NBE	[310,312]
	378.14	3,28	NBE	[303,310,314]
	398.98	3,11	NBE	[303,310]
	450.36	2,75	V_0^{++}	[311]
$x = 0,30$	289.16	4,26	NBE	[310,312,313]
	308.27	3,95	NBE	[310,312]
	378.30	3,23	NBE	[303,310,314]
	400.05	3,00	NBE	[310]
	425.74	2,72	V_0^{++}	[311]

Na região do visível há diferenças singulares entre as emissões das nanopartículas. As amostras com $x = 0,075$ e $x = 0,225$ não exibiram uma emissão violeta, mas $x = 0,15$ e $x = 0,30$ apresentaram emissões posicionadas em ~412 nm (3,01 eV) e ~413 nm (3 eV) (Tab. 6). Esse comportamento revela que há uma relação entre o tamanho e as propriedades ópticas das nanopartículas, já que essas amostras possuem os menores tamanho de partícula. Essas emissões violetas são devidas a defeitos do tipo Vacância de oxigênio neutra (V_0) [310]. Contudo, todas as nanopartículas apresentaram emissão azul, que estão posicionadas em ~462 (2,68 eV) ($x = 0,075$), ~460

nm (2,70 eV) ($x = 0,15$), ~ 450 nm (2,75 eV) ($x = 0,225$) e ~ 455 nm (2,72 eV) ($x = 0,30$). Essas emissões azuis são devidas a defeitos intrabandas que ocorrem em vacância de oxigênio duplamente ionizada (V_O^{++}) [311]. Dessa maneira, como foi visto, as nanopartículas de magnetita dopada com manganês, sintetizadas com leite de Amapá doce como agente quelante, exibiram propriedades fotoluminescentes, o que pode ser atribuído a seu caráter nanométrico. Essas características sugerem que essas nanopartículas podem ser usadas como fotocatalisadoras em processos oxidativos avançados.

5.2.2.5. Propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas das Nps de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) foram avaliadas a partir de medidas de magnetização em magnéton de Bohr por fórmula unitária ($\mu_B/f.u.$) vs. campo magnético $\mu_0 H$ em Tesla (T) à temperatura ambiente de 27 °C, cujas curvas são exibidas na Fig. 32.

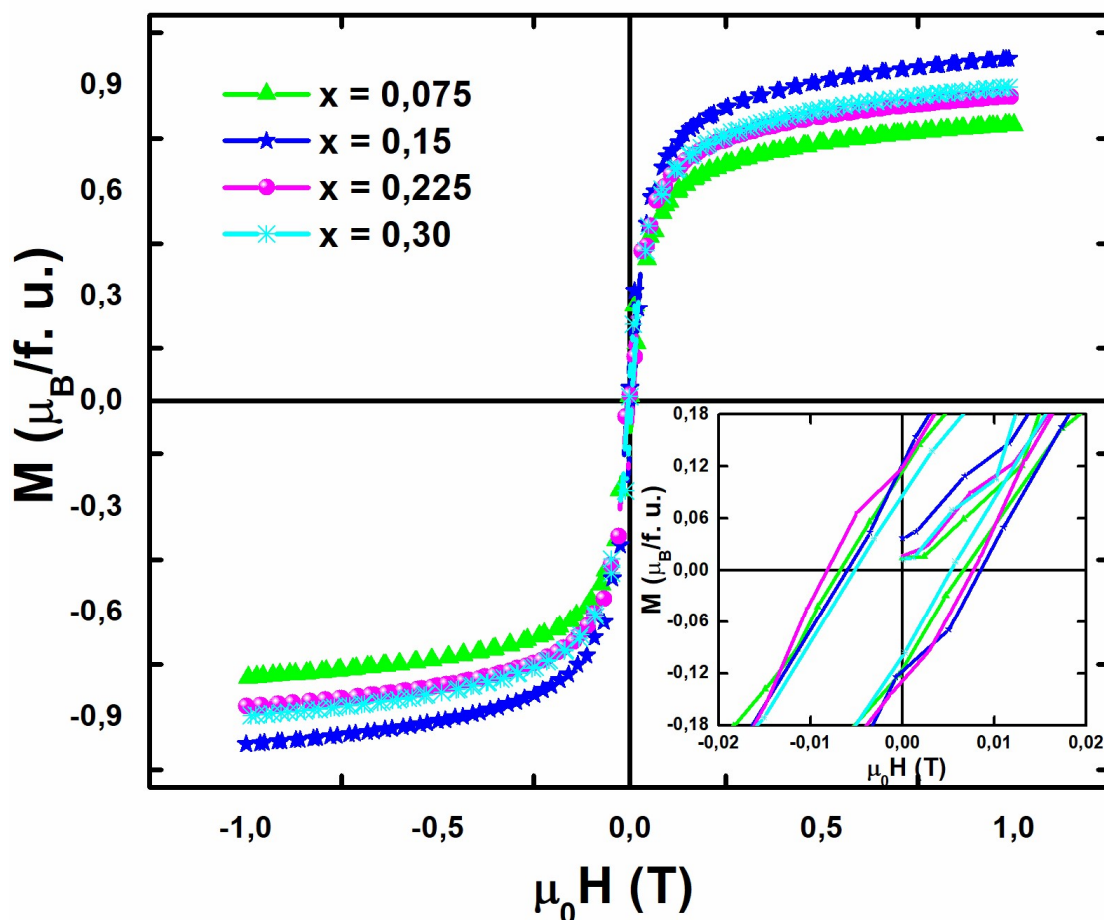


Figura 32. Curvas de histerese magnética das nanopartículas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) exibindo os ciclos de acordo com o conteúdo da dopagem. O gráfico

inserido no quarto quadrante mostra uma ampliação da região crítica onde a magnetização remanescente e a coercitividade podem ser estimadas.

Essas medidas foram obtidas de -1 a 1 T, cujos parâmetros associados podem ser encontrados na Tab. 7. Como pode ser visto, todas as nanopartículas exibem comportamento fracamente ferrimagnético com provável saturação magnética a partir de 1T. A este respeito, pode ser observado que a magnetização de saturação (M_s) aumentou de $x = 0,075$ para $x = 0,15$ e diminuiu de $x = 0,15$ para $x = 0,30$.

Tabela 7. Parâmetros magnéticos das nanopartículas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

Amostra	M_s ($\mu_B/f. u.$)	M_R ($\mu_B/f. u.$)	H_c (T)
$x = 0,075$	0,788	0,114	0,007
$x = 0,15$	0,978	0,122	0,006
$x = 0,225$	0,869	0,118	0,008
$x = 0,30$	0,897	0,086	0,005

Tabela 8. Quadro comparativo de valores de M_s de cristais de magnetita simples e dopados com Mn sintetizados por diferentes rotas.

Tipo de sistema	Qtd. de Mn	Rota	M_s ($\mu_B/f. u.$)	Ref.
Fe_3O_4	-	<i>Euphorbia cochinchinensis</i>	1,5	[282]
	-	<i>Dolichos lablab</i>	1,3	[315]
	-	<i>Persicaria bistorta</i>	1,7	[283]
	-	<i>Cydonia oblonga</i>	2,2	[316]
	-	<i>Excoecaria cochinchinensis</i>	2,3	[317]
	-	<i>Rubia tinctorum</i>	1,7	[318]
	-	<i>Aloe vera</i>	2,3	[319]
	-	<i>Cha verde</i>	0,8-1,0	[320]
$Fe_{3-x}Mn_xO_4$	$0,075 \leq x \leq 0,30$	<i>Brosimum parinarioides</i>	0,8-1,0	Aqui
	$x=0,6$	Co-precipitação	2	[16]
	$0,1 \leq x \leq 0,5$	Co-precipitação	2,3-2,5	[72]
	$x=0,3$	Solvotérmico	2,2	[18]
	$0 \leq x \leq 1$	Poliol	1,1-2,0	[73]

A literatura geralmente tem reportado valores de M_s superiores para monocristais de Fe_3O_4 obtidos por diferentes rotas verdes, como mostrado na Tab. 8. Contudo, Karade et al. [320] sintetizaram nanopartículas simples de Fe_3O_4 usando chá verde como agente redutor e encontraram valores de M_s na faixa de 0,8 a 1,0 $\mu_B/f. u.$, o que está em completa conformidade com os valores encontrados aqui. Além disso, também pode ser visto que os valores encontrados no presente trabalho são inferiores

aos encontrados para outros sistemas do tipo $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. Em relação a este sistema, Güner et al. [73] mostraram que a magnetização de saturação de nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$), obtidas por uma rota sol gel usando poliol como agente redutor, diminuiu de 1,96 para 1,06 $\mu_B/f.u$ a medida que a quantidade do dopante aumentou, o que foi associado com a robusta diminuição do tamanho de partícula. Esses resultados sugerem que altas quantidades de Mn tendem a diminuir o potencial magnético de soluções sólidas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, o que de fato também foi observado no presente trabalho a partir de $x = 0.15$.

Por outro lado, é comum observar na literatura que cristais de Fe_3O_4 dopados e não dopados exibam valores significativamente menores do que para o seu bulk ($\sim 4 \mu_B/f.u$) [321,322]. Isso ocorre porque a M_s pode ser associada com o tamanho de partícula, a desordem catiônica nos sítos octaédricos e tetraédricos [323] e a cristalinidade do material [16,324]. Contudo, há outros possíveis mecanismos responsáveis por uma menor M_s . A este respeito, Coey [325] argumenta que interações antiferromagnéticas concorrentes podem promover a inclinação de spins de superfície, o que favorece a redução da M_s . Outro possível mecanismo sugere que esse efeito também pode ser devido a presença de alta anisotropia magnetocristalina em menores nanopartículas distribuídas aleatoriamente [326].

A quantidade de Mn também influenciou outros parâmetros magnéticos das nanopartículas. Nesse sentido, o gráfico dentro do quarto quadrante da Fig. 33 mostra uma ampliação da região central do loop de histerese onde é possível obter os valores de magnetização remanente (M_R) e coercividade (H_c). Um comportamento similar a M_s foi observado para a M_R , pois o valor encontrado para esse parâmetro diminuiu de $x = 0,15$ a $x = 0,30$. Além disso, todas as nanopartículas exibiram similares coercitividades com diferença máxima de 0,003 T, indicando que o campo coercitivo necessário para as desmagnetizar é também similar. Dessa forma, a amostra contendo 5% de Mn exibe melhores propriedades magnética em comparação as demais. Esses valores são menores do que outros reportados na literatura, a exemplo de 0,172 [16], 0,7-0,8 [327] e 0,33 T [328]. Contudo, também é possível observar na literatura outros trabalhos que reportam valores similares aos encontrados no presente trabalho, como por exemplo, 0,044 [329], 0,004-0,006 [330] e 0,026 T [269]. Isso prova que os valores encontrados no presente trabalho estão numa faixa de valores intermediários, mostrando que o uso do leite de Amapá doce se apresenta eficaz para ser usado como um agente quelante para obtenção de Fe_3O_4 dopada com Mn com interessantes propriedades magnéticas.

Adicionalmente, a natureza da anisotropia magnética das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) foi investigada usando espectros de EPR obtidos a temperatura ambiente, como mostrado na Fig. 33. A forma dos sinais espectrais EPR obtidos são similares ao obtido por Fannin et al. [127]. Além disso, todos os espectros exibem uma única linha espectral larga, o que é uma característica típica do núcleo de um cristal de magnetita [331,332]. Apenas a amostra contendo 2.5% de Mn exibiu um sinal com intensidade significativamente diferente, o que pode ser atribuído a quantidade de impurezas adsorvidas na superfície das nanopartículas, como observado anteriormente por Köseoğlu [333].

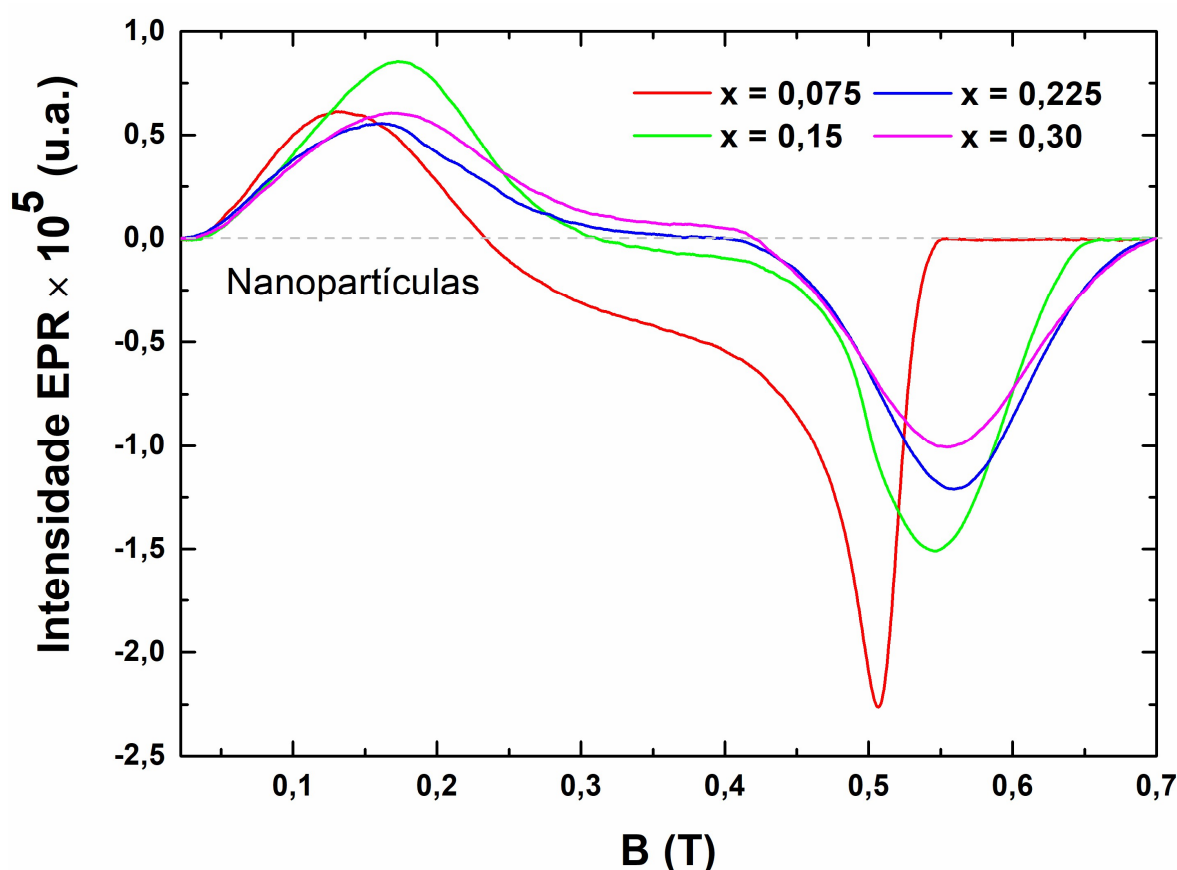


Figura 33. Espectros de EPR das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

Os parâmetros magnéticos provenientes dos espectros de EPR são mostrados na Tab. 9. Como pode ser visto, a dopagem da magnetita com diferentes concentrações de Mn promove sinais espectroscópicos com diferentes campos ressoantes (H_r). A este respeito, é possível ver que o campo ressonante aumenta à medida que a quantidade do dopante aumenta, representando uma variação total de 0,19 T de $x = 0,075$ a $x = 0,30$. Apesar disso, a largura de linha espectral (ΔH), que é determinada pela interação

spin-spin entre elétrons desemparelhados [334], não apresentou diferença significativa entre as amostras porque os valores encontrados estão na faixa de 0,38 a 0,40 T. Similarmente, como um resultado da sua relação inversamente proporcional a largura de linha espectral, o tempo de relaxação spin-spin (τ_R) (relaxação transversal) das nanopartículas exibiram valores em torno de 17 ns. Altos e baixos valores de (τ_R) indicam redução e aumento do volume de interações dipolares predominantes [18], respectivamente. Com base nisso, é possível concluir que as nanopartículas são dominadas por similares volumes de interações dipolares.

Tabela 9. Parâmetros magnéticos extraídos dos sinais EPR das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) obtidos à temperatura ambiente.

Amostra	H_r (T)	ΔH (T)	τ_R (ns)	fator-g (-)	H_a (T)	K_{eff} (kJ m⁻³)	T_B (K)
x = 0.075	0.23	0.38	0.017	2.98	0.118	28.38	137
x = 0.15	0.32	0.38	0.017	2.14	0.031	7.38	24
x = 0.225	0.39	0.40	0.016	1.75	-0.039	-9.33	36
x = 0.30	0.42	0.38	0.017	1.66	-0.069	-16.62	20

O fator-g, que dá informação sobre o tipo de centro paramagnético [335], revela que as propriedades magnéticas das nanopartículas têm diferentes naturezas. Para um elétron livre, o valor do Fator g é de 2.0023 [336] e quando o valor se desvia disso é possível observar diferentes características dos centros paramagnéticos. Para a magnetita, a literatura tem reportado que o Fator g pode variar de 1,4 a 2,0 para complexos de spin baixo e de 2,0 a 9,7 para complexos com spin alto [337]. Os valores do Fator g exibidos na Tab. 9 mostram que as amostras $x = 0,075$ e $x = 0,15$ são dominadas por complexos de spin alto, enquanto que $x = 0,225$ e $x = 0,30$ são dominadas por complexos de spin baixo. Isso ajuda a explicar o controverso comportamento magnético das nanopartículas em função do aumento da quantidade de Mn. Como foi visto anteriormente, $x = 0,075$ possui o menor valor de (M_s), o que pode ser devido à presença das impurezas adsorvidas sobre a superfície das nanopartículas [338]. Essas impurezas afetaram a linha espectral e o Fator g dessa amostra, preenchendo os centros paramagnéticos com um maior número de elétrons desemparelhados. De $x = 0,15$ a $x = 0,30$ ocorre uma mudança do tipo de centro paramagnético, pois o Fator g muda de 2,14 para 1,66, o que coincide com a diminuição das M_R dessas amostras. Dessa forma, é

possível concluir que o aumento da quantidade de Mn na rede da magnetita, a partir de 5%, forma complexos com um menor número de elétrons desemparelhados, o que acarreta na diminuição da M_R das nanopartículas.

As amostras de alto spin ($x = 0,075$ e $x = 0,15$) exibiram valores positivos de campo anisotrópico e anisotropia magnetocristalina efetiva (K_{eff}), enquanto amostras de baixo spin ($x = 0,225$ e $x = 0,30$) exibiram valores negativos. Isso significa que os momentos magnéticos superficiais de $x = 0,075$ e $x = 0,15$ são orientados radialmente, enquanto que para $x = 0,225$ e $x = 0,30$ eles são orientados tangencialmente [339]. Como pode ser observado, a magnitude do K_{eff} aumentou de $x = 0,15$ ($7,37 \text{ kJ.m}^{-3}$) para $x = 0,30$ ($16,62 \text{ kJ.m}^{-3}$), o que justifica a diminuição da M_R dessas amostras. O alto valor registrado para a amostra $x = 0,075$ ($28,38 \text{ kJ.m}^{-3}$) pode ser atribuído a um maior volume de interações dipolares geradas pela presença de impurezas adsorvidas na superfície das nanopartículas. As distorções geradas pelo aumento e diminuição da ligação covalente Fe-O nos sítios octaédricos Fe^{3+} e Fe^{2+} , respectivamente, estão por trás do aumento da magnitude de K_{eff} de $x = 0,15$ para $x = 0,30$. Além disso, como resultado do caráter fracamente ferromagnético das nanopartículas, foi registrado que todas as amostras apresentam temperaturas de bloqueio (T_B) abaixo da temperatura ambiente. O alto valor obtido para $x = 0,075$ (137 K) indica uma tendência mais superparamagnética para esta amostra [18]. Assim, a anisotropia magnética é modulada pelo teor de Mn na rede de Fe_3O_4 e desempenha um papel importante nas propriedades magnéticas das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$.

5.5.2.6. Atividade Fotocatalítica

Para conhecer a eficiência das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) sintetizadas pela nova rota como fotocatalisadoras, foi realizado um estudo baseado em um procedimento foto-fenton, onde a degradação das moléculas de MB ocorreu em soluções aquosas contendo as nanopartículas e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Os espectros de absorção UV-vis das soluções MB contendo essas nanopartículas são mostrados nas Figs. 34 e 35, que também exibem imagens da solução antes e após o tempo de exposição de 240 min.

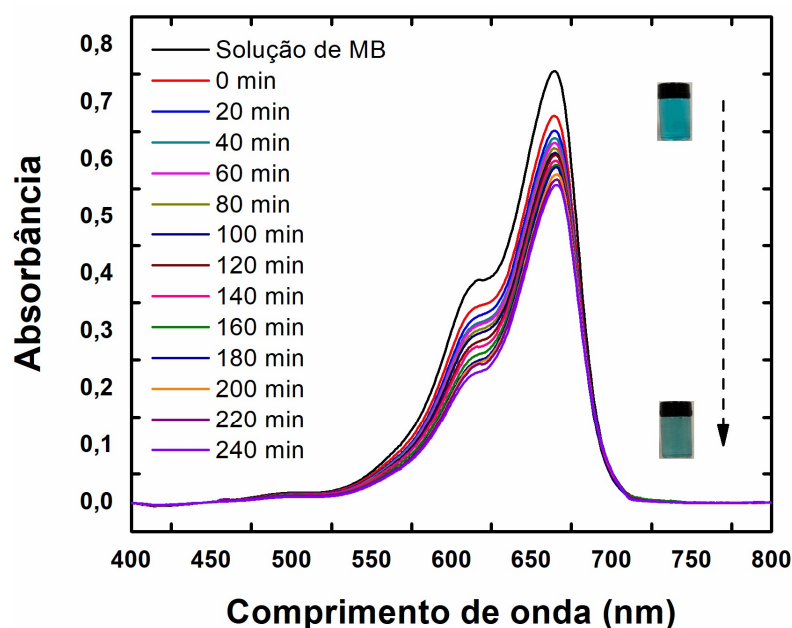


Figura 34. Espectro de absorção UV-vis da degradação de MB em soluções aquosas contendo nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,15$) no escuro.

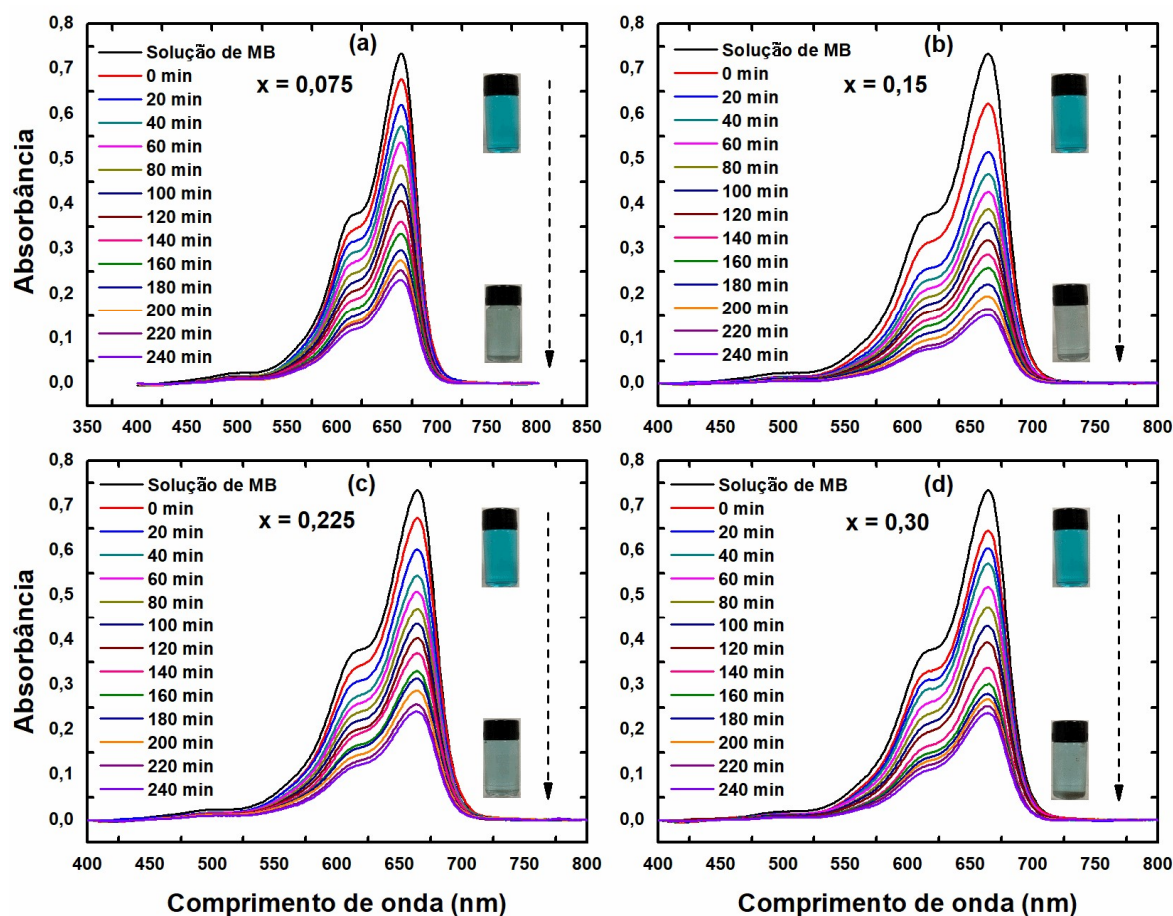


Figura 35. Espectros de absorção UV-vis da fotodegradação de MB, em soluções aquosas contendo nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$), mediada por luz visível em diferentes tempos de exposição.

As características da banda de MB contendo as nanopartículas em 664 nm foram analisadas em função do tempo de exposição à luz visível. No experimento controle (Fig. 34), pode ser observada uma pequena redução da banda de MB após 240 min, o que pode ser atribuído a uma rápida adsorção e destruição das moléculas orgânicas do corante na superfície das nanopartículas. Por outro lado, para todos os experimentos contendo as nanopartículas que foram irradiados (Fig. 35), a intensidade da banda de MB diminuiu drasticamente, como uma consequência da degradação efetiva dos anéis aromáticos do corante. Comparativamente, a amostra $x = 0,15$ exibe uma redução mais pronunciada da banda característica depois de 240 min, sugerindo que essa amostra possui a melhor performance como um fotocatalisador.

Adicionalmente, os resultados das análises das curvas de UV-vis, baseados na lei de Beer-Lambert e de um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood para avaliação das taxas de degradação e da cinética das reações, são exibidos na Fig. 36. A Fig. 36(a) mostra o comportamento da curva C/C_0 vs. tempo (t) da solução de MB contendo nanopartículas expostas e não expostas à luz visível. Observa-se que após a exposição, o fator C/C_0 de todos os experimentos é menor que o obtido para o experimento realizado no escuro (EC). Entre as soluções que foram expostas à luz visível, é notável que este fator diminuiu de forma mais consistente para a solução contendo as nanopartículas com 5% de Mn ($x = 0,15$) ao mesmo tempo que as outras amostras exibem similares tendências. Notavelmente, esse comportamento afetou a taxa de degradação de MB (Fig. 36(b)), onde pode ser observado que para $x = 0,15$ ocorrem as maiores taxas de degradação de 20 a 240 min de exposição à luz visível. Como esperado, o EC apresentou uma menor taxa de degradação, comprovando que a luz é necessária para ativar as transições eletrônicas responsáveis pela formação do par h^+/e^- , que pode atuar gerando espécies químicas que promovem a degradação do MB. Dessa forma, após 240 min de exposição à luz visível, as taxas de degradação foram de 17,8 (EC), 65,68 ($x = 0,075$), 75,32 ($x = 0,15$), 64,3 ($x = 0,225$) e 63,15 % ($x = 0,3$) (Fig. 36(c)). Isso confirma que a amostra contendo 5% de Mn apresenta o melhor desempenho fotocatalítico para a degradação de moléculas de MB sob luz visível.

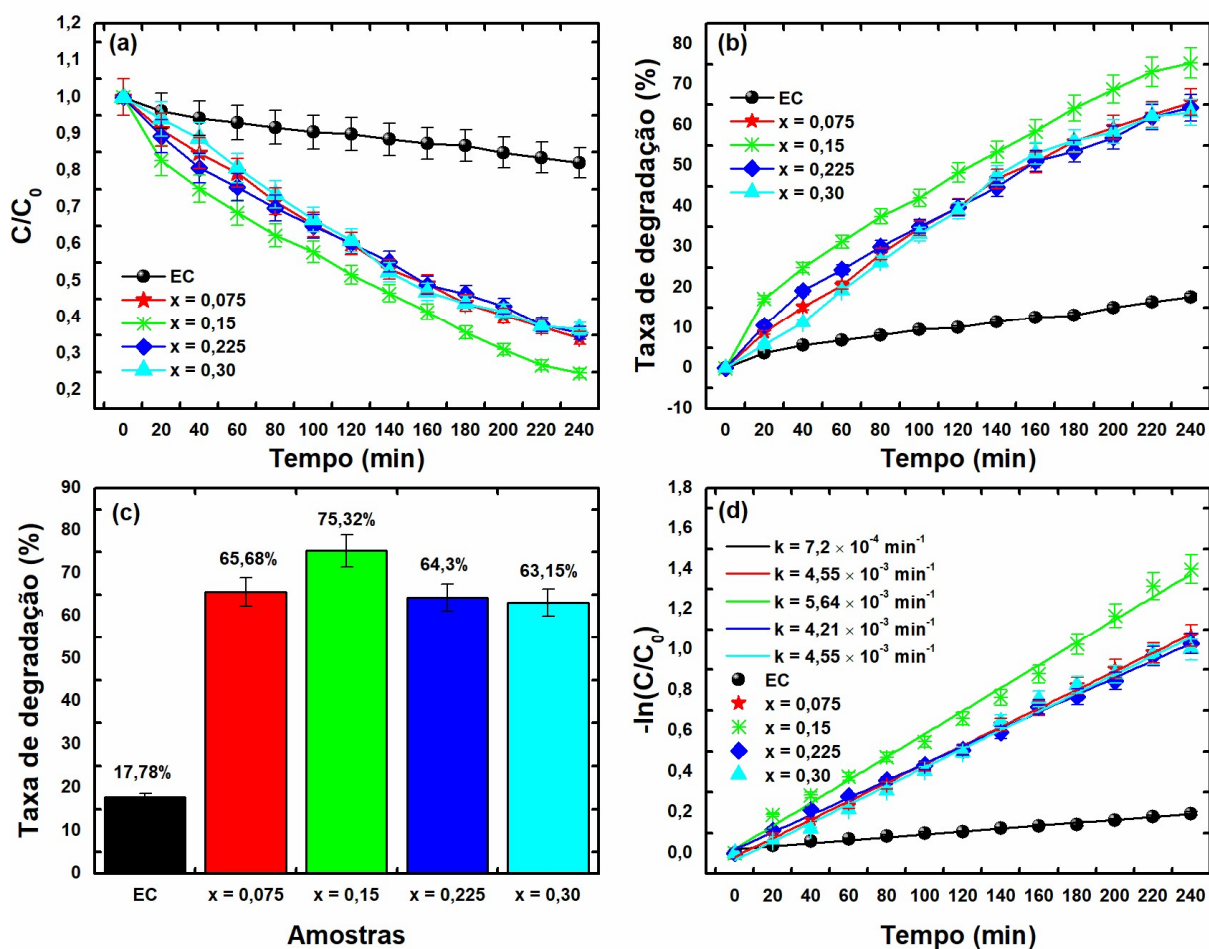


Figura 36. (a) C/C_0 e (b) taxa de degradação de MB em soluções aquosas contendo as nanopartículas de Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075 ≤ x ≤ 0,30) e H₂O₂, irradiadas ou não, em função do tempo exposição. (c) Eficiência da degradação da solução de corante MB contendo as nanopartículas de Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075 ≤ x ≤ 0,30) e H₂O₂ após 240 min de exposição. (d) Cinética de primeira ordem da degradação do corante MB contendo as nanopartículas de Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075 ≤ x ≤ 0,30) e H₂O₂, irradiadas ou não, em função do tempo exposição.

Em relação a cinética da reação, o valor da constante k obtido foi de 0,00072 (EC), 0,00455 ($x = 0,075$), 0,00564 (0,15), 0,00421 (0,225) e 0,00455 min^{-1} (0,3) (Fig. 36(d)). A partir disso, também é possível concluir que além de degradar mais, a reação fotocatalítica da amostra com $x = 0,15$ ocorre mais rapidamente do que as demais. Apesar disso, em comparação com os resultados obtidos para as nanopartículas de ZnO, em geral, as nanopartículas de Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075 ≤ x ≤ 0,30) têm um desempenho inferior, onde a diferença entre as maiores degradações, que foram obtidas para o ZnO – 10mL e para Fe_{3-x}Mn_xO₄ ($x = 0,15$), é de mais do que 24%. Esse fato prova que as nanopartículas de ZnO são mais eficientes do que as nanopartículas de Fe_{3-x}Mn_xO₄.

($0,075 \leq x \leq 0,30$), embora não possuam propriedades magnéticas que permitam sua recuperação e reutilização. Portanto, as nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) têm baixo desempenho fotocatalítico, mas tem a vantagem de possuir propriedades magnéticas, o que faz dessas nanopartículas estruturas promissoras para o desenvolvimento de compósitos para aplicação fotocatalítica que possam ser recuperáveis e reutilizáveis.

Um experimento catalítico foto-fenton cíclico foi realizado para a avaliação da estabilidade do processo usando a amostra $x = 0,15$, cujos resultados são mostrados na Fig. 37.

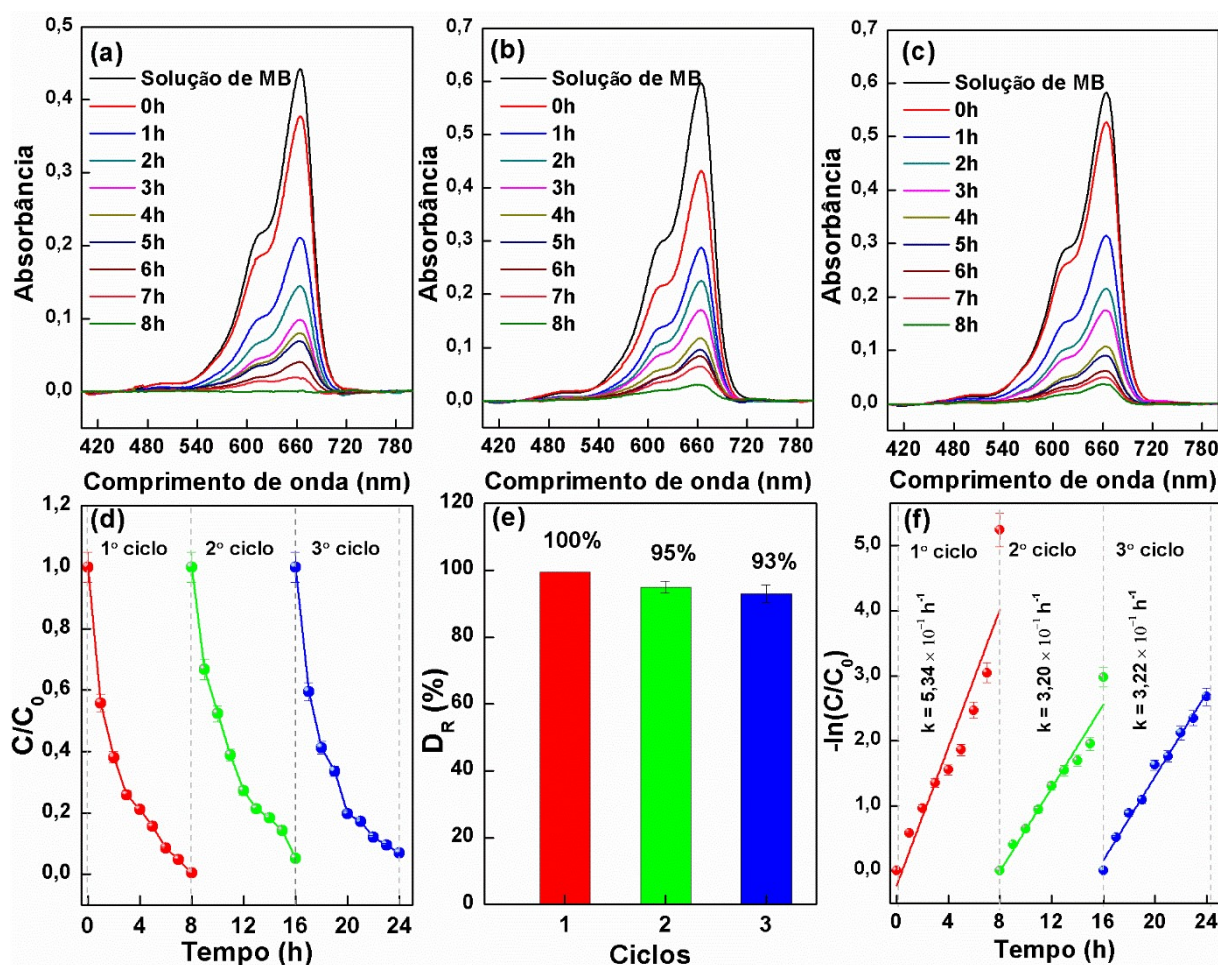


Figura 37. (a)-(c) espectros de absorção UV-vis do 1º, 2º e 3º ciclos de descoloração de MB, respectivamente, usando uma solução contendo a amostra $x = 0,15$ como fotocatalisador e H_2O_2 irradiada com luz visível. (d) Razão C/C_0 , (e) Cinética de descoloração de primeira ordem e (f) Eficiência geral de descoloração para cada ciclo de descoloração.

Neste novo ensaio, o tempo de exposição foi aumentado para 480 min (8h) para atingir a máxima eficiência do processo. Como pode ser observado, ao final do 1º ciclo

(Fig. 37(a)) nota-se um notável desaparecimento da banda MB, o que não foi observado após os ciclos subsequentes (Figs. 37(b)-(c)). Claramente, a intensidade da banda após 8h aumenta do 1º ao 3º ciclo, indicando uma redução da eficiência catalítica do processo foto-fenton. A razão C/C_0 (Fig. 37(d)) confirma que a eficiência do processo diminui do 1º ao 3º ciclo, bem como a cinética de descoloração do foto-fenton (Fig. 14(e)) porque a taxa de reação diminui de 0,0534 (1º ciclo) a 0,0322 min⁻¹ (3º ciclo). No entanto, a taxa geral de eficiência de descoloração (Fig. 37(f)) foi determinada como 100 (1º ciclo), 95 (2º ciclo) e 93% (3º ciclo), provando que a perda máxima de eficiência do 1º → 3º ciclo é de apenas 7%, indicando uma boa estabilidade do processo como um todo.

Essas nanopartículas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) podem ser vistas como boas fotocatalisadoras em relação a outros sistemas baseados em Fe_3O_4 , conforme mostra a análise comparativa da Tab. 10. Por exemplo, as nanopartículas de Fe_3O_4 de Bishnoi et al. [340] degradaram até 94% do corante MB sob luz solar após 110 min. No entanto, esses autores utilizaram uma maior proporção de massa e concentração do corante (PM:DC) do fotocatalisador (1,5:1) em comparação ao presente trabalho (1:1), o que permitiu uma maior degradação em menor tempo. No trabalho de Al-Abdallat et al. [109], Bibi et al. [108], e Ruíz-Baltazar et al. [5] eles usaram relações PM:DC mais baixas, explicitamente, 0,5:1, 0,75:1 e 0,1:1, respectivamente. Além disso, baixos tempos de irradiação foram empregados para obter seus altos desempenhos fotocatalíticos. A principal questão encontrada nestes trabalhos está relacionada com a fonte de luz usada para durante o experimento fotocatalítico, pois em todos os casos foi utilizada uma fonte de luz UV, ao contrário do presente trabalho onde foi utilizada uma fonte de luz visível. A luz UV é mais energética e pode induzir a quebra das moléculas orgânicas do corante aumentando a eficiência fotocatalítica, enquanto a luz visível é menos energética e permite uma maior absorção de fótons pelo material para superar o bandgap e gerar espécies químicas que clivam e quebram as moléculas do corante. Por outro lado, as soluções sólidas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ contendo 4 e 8% de Mn obtidas por Neto et al. [110] e Wahab et al. [112], foram capazes de degradar cerca de 50% do corante MB sob UV e luz visível após 80 min, respectivamente. O baixo tempo empregado em seu experimento fotocatalítico foi ofuscado pelas altas razões PM:DC 16,6:1 e 3:1 em comparação com o presente trabalho (1:1). Os ensaios do tipo foto-fenton realizados por Zhou et al. [111] e Chen et al. [72] mostraram que suas soluções sólidas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ são eficazes para a degradação de rodamina B e Ciprofloxacina sob irradiação de luz visível, respectivamente. Além disso, eles utilizaram um alto volume de peróxido de hidrogênio

(0,3 mL) em relação ao presente trabalho (0,1 mL), sugerindo que o desempenho fotocatalítico das presentes nanopartículas pode ser melhorado após ajustes nos parâmetros físico-químicos do experimento, pois sabe-se que o aumento da dosagem de peróxido de hidrogênio pode melhorar a reação foto-fenton [341].

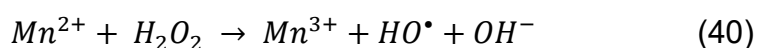
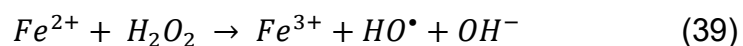
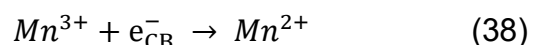
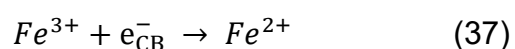
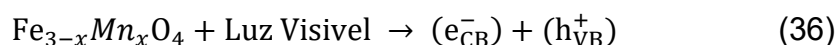
Tabela 10. Relação comparativa entre os parâmetros experimentais (teor de Mn (MC), tipo de corante (DT), massa do fotocatalisador (PM), concentração de corante (DC), tempo de irradiação (IT), fonte de luz (LS) e volume de peróxido (PC)) e eficiência fotocatalítica máxima (MPE) de nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,15$).

	MC	DT	PM	DC	IT	LS	PV	MPE	Refs.
Amostra	%	-	mg	mg.L ⁻¹	min	-	mL	%	-
Fe ₃ O ₄	-	Azul de metileno	30	20	110	Sol	-	94	[340]
	-	Alaranjado de metila	10	20	110	UV	-	98	[109]
	-	blue 4	15	20	56	UV	-	95	[108]
	-	Azul de metileno	3	30	80	UV	-	100	[5]
Fe _{3-x} Mn _x O ₄	4	Azul de metileno	50	3	80	UV	-	50	[110]
	8	Azul de metileno	30	10	80	Visível	-	50	[112]
	5	Azul de metileno	10	10	480	Visível	0.1	100	Aqui
	-	Rodamina B	10	20	80	Visível	0.3	62	[72]
	5	Ciprofloxacina	20	10	60	Visível	0.3	95	[111]

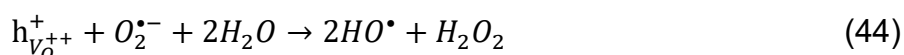
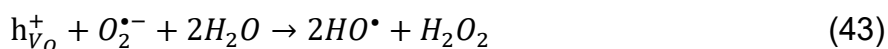
Uma análise comparativa das propriedades físicas dessas nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) foi realizada a fim de investigar as causas da melhor atividade fotocatalítica da amostra $x = 0,15$. Nesse sentido, não identificamos correlação entre morfologia, tamanho de partícula e desempenho fotocatalítico. De fato, todas as soluções sólidas apresentam morfologia similar e tamanho de partícula próximo (Fig. 27), confirmando que esses aspectos não desempenham um papel crítico para a melhoria da atividade fotocatalítica das nanopartículas. Da mesma forma, a quantidade de impurezas também não influenciou no processo fotocatalítico, uma vez que não foram observadas diferenças significativas nas bandas associadas às moléculas orgânicas adsorvidas na superfície das nanopartículas, conforme demonstrado na análise FTIR (Fig. 24). Uma taxa semelhante de impurezas adsorvidas na superfície das nanopartículas é esperada porque todas as amostras foram calcinadas sob a mesma temperatura. Por outro lado, pode-se observar uma forte correlação entre defeitos estruturais e atividade

fotocatalítica. Notavelmente, as medições de PL revelam que a coexistência de defeitos V_O e V_O^{++} foi registrada apenas para a amostra $x = 0,15$, mostrando que esses defeitos são os principais responsáveis por sua atividade fotocatalítica remarcavelmente melhor sob luz visível. A incorporação de 5% de Mn na rede Fe_3O_4 favoreceu a formação abundante desses defeitos na amostra $x = 0,15$ após sua estabilização, criando subníveis no bandgap óptico que surgem como centros de aprisionamento de buracos, o que retarda o processo de recombinação do par elétron/buraco (e^-/h^+). A formação de partículas aglomeradas com alto grau de contorno de grão, como observado nas análises de DRX e TEM, pode ser a principal causa da formação desses defeitos, que migram para a superfície das nanopartículas durante o crescimento do cristal. Apesar disso, o defeito V_O também pode atuar aumentando o processo de recombinação do portador de carga no centro do defeito [342,343], o que provavelmente é a razão da menor eficiência fotocatalítica das outras amostras. Isso ocorre porque na rede de Fe_3O_4 a transferência de portadores de carga entre sítios é feita por salto dipolar [344]. Assim, a presença adicional do defeito V_O^{++} desempenha um papel crucial para um melhor desempenho fotocatalítico da amostra contendo 5% de Mn ($x = 0,15$).

Portanto, os resultados mostram que essas nanopartículas têm desempenho fotocatalítico norteado pela ação conjunta dos defeitos estruturais. Com base nesta conclusão, foi formulado o mecanismo fotocatalítico da reação foto-fenton da degradação do MB sob luz visível. A reação geral do tipo foto-Fenton começa após a irradiação da solução com luz visível, o transporte de portadores de carga para a superfície das nanopartículas e a adsorção de moléculas MB na superfície das nanopartículas. Sob a luz visível, as nanopartículas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) absorvem fótons suficientes para superar seu bandgap óptico, gerando portadores de carga e^-/h^+ que são transportados para a superfície do fotocatalisador (Eq. 36). Na superfície do fotocatalisador, os elétrons podem reduzir $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ (Eq. 37) e $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ (Eq. 38). Depois disso, essas espécies químicas interagem persistentemente com H_2O_2 para formar as espécies altamente reativas radical hidroxila ($HO^\bullet$) e ânion hidroxila (OH^-) (Eqs. (39)–(40)) [345].



Concomitantemente, o oxigênio (O_2) e a água (H_2O) adsorvidos na superfície das nanopartículas interagem com elétrons e buracos para formar superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e $HO^\bullet$, respectivamente (Eqs. (41)–(42)). Além disso, os subníveis gerados no gap óptico como resultado dos defeitos V_O e V_O^{++} dificultam ligeiramente a recombinação de e^-/h^+ por aprisionamento de buracos que são transportados para a superfície das nanopartículas e interagem com $O_2^{\bullet-}$ e H_2O gerando mais H_2O_2 e $HO^\bullet$ (Eqs. (43)–(44)). O H_2O_2 pode ser decomposto em espécies reativas $HO^\bullet$ por ambas as reações mostradas nas Eqs. (39)–(40) como também por luz visível (Eq. 30).



A geração persistente de $O_2^{\bullet-}$ and $HO^\bullet$ durante a reação de foto-fenton promove a destruição dos anéis aromáticos do corante MB na solução aquosa. Vários processos ocorrem durante a redução dessas moléculas orgânicas nocivas, cujos subprodutos finais são geralmente não tóxicos e moléculas únicas de H_2O e CO_2 [263,264], como mostrado nas Eqs. (31)–(32). Portanto, a geração de espécies químicas reativas durante a reação foto-fenton é significativamente melhorada pela coexistência dos defeitos estruturais V_O e V_O^{++} nas nanopartículas contendo 5% de Mn, provando que sua natureza defeituosa desempenha um papel crucial por seu desempenho fotocatalítico aprimorado sob luz visível.

5.2.3. Óxido de Grafeno (OG)

5.2.3.1. Caracterização Estrutural

Os espectros Raman exibidos na Fig. 39 também confirmam a formação e OG pela carbonização do ácido cítrico. Os picos posicionados em 1358 e 1599 cm^{-1} estão bem definidos e são tipicamente associados com os modos D e G devidos a vibrações de carbonos sp^2 [353,354] e compatíveis com uma estrutura de OG. A banda D está relacionada com os defeitos estruturais, enquanto que a banda G representa a vibração de fônons E_{2g} no centro da zona de Brillouin como um resultado da vibração de estiramento de carbonos sp^2 nas cadeias de OG [355]. A razão entre as intensidades das bandas D e G indica se a estrutura do OG é mais ou menos defeituosa [356]. Valores superiores a 1, configuram uma maior desordem estrutural das folhas, enquanto que,

valores inferiores a 1, representam uma estrutura mais organizada [357–359]. A este respeito, a razão I_D/I_G encontrada foi de $\sim 0,81$, sugerindo que a estrutura do OG obtido não é robustamente defeituosa.

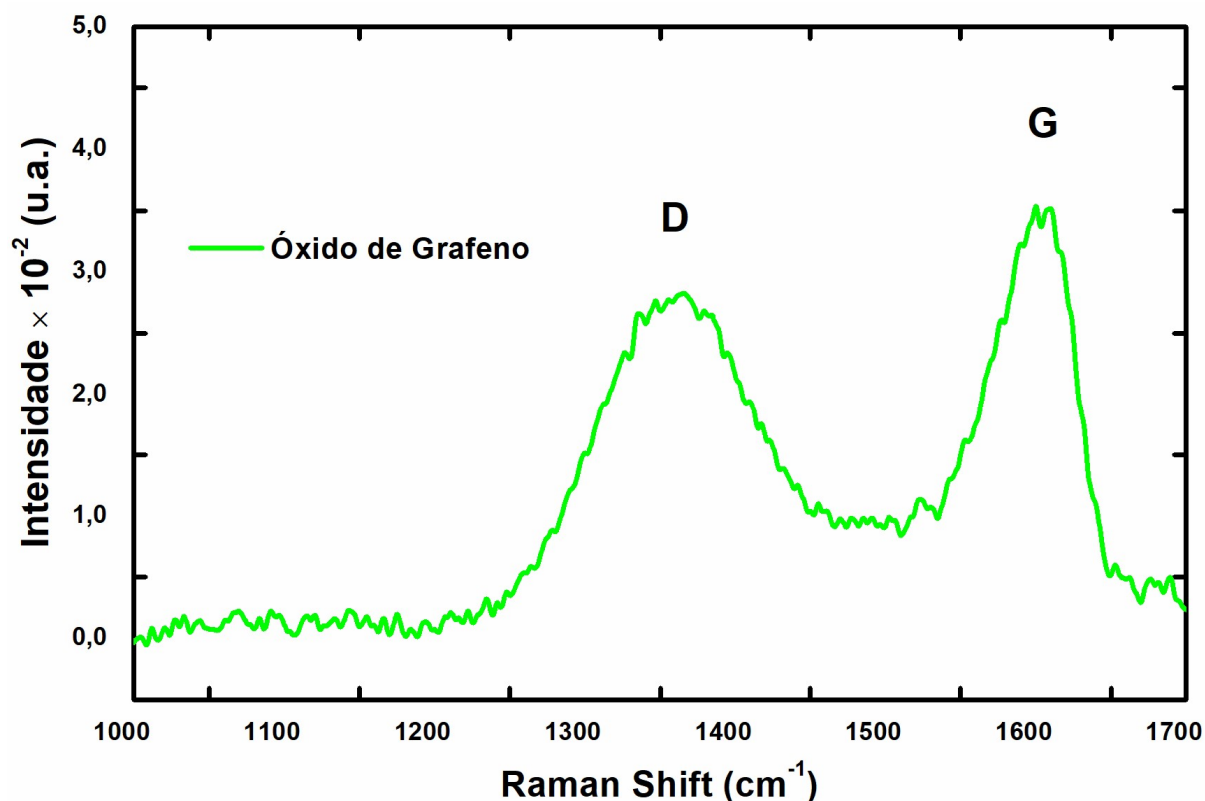


Figura 39. Espectro Raman do óxido de grafeno obtido pela carbonização do ácido cítrico.

5.2.3.2. Estrutura química

A Fig. 38 mostra os espectros de FTIR para as amostras de ácido cítrico (AC) e do óxido de grafeno (OG) obtido pela completa carbonização do AC. A partir dos resultados exibidos pelos espectros, foi possível confirmar a formação do OG, cujas bandas estão em completo acordo com outros trabalhos disponíveis na literatura [120,346–350]. Em relação ao AC, pode-se observar uma vibração intensa de estiramento de O-H entre 3705 a 2770 cm^{-1} e em 1200 cm^{-1} . Também pode ser notado a presença da vibração de estiramento de C-H entre 2770 e 2500 cm^{-1} , além da banda em 1750 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O [120], uma característica remarcável do AC [351]. Por outro lado, o espectro obtido para o OG exibe uma banda de estiramento O-H entre 3705 a 2760 cm^{-1} , o que está relacionado com a elevada quantidade de grupos hidroxilas e carboxilas ligados aos carbonos. A ausência das bandas de estiramento da

ligação C-H revela que o ácido cítrico foi completamente carbonizado no processo. Além disso, a apresentação de bandas de vibrações de estiramento intensas assimétrica e simétrica de COO localizada em 1584 e 1395 cm^{-1} , respectivamente, prova que houve a oxidação dos carbonos presentes na estrutura [346,352]. Portanto, esses resultados corroboram que o método reacional para a obtenção do OG a partir do ácido cítrico foi efetivo, da mesma forma como foi observado primeiramente por Dong et al. [120].

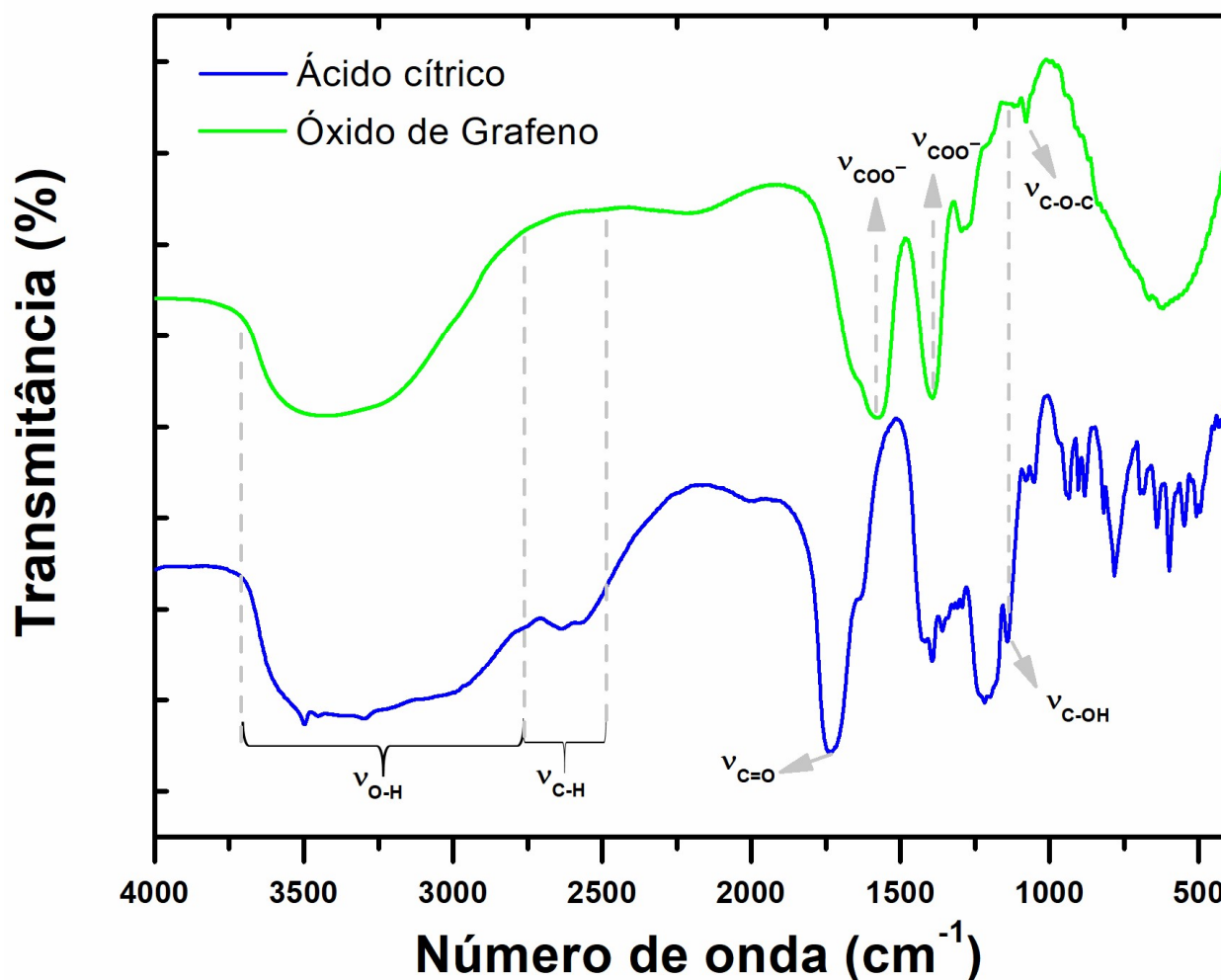


Figura 38. Espectros de FTIR do ácido cítrico e do óxido de grafeno obtido pela oxidação do AC.

5.2.3.3. Morfologia

As imagens de MET do OG obtido pela carbonização do ácido cítrico são mostradas na Fig. 40.

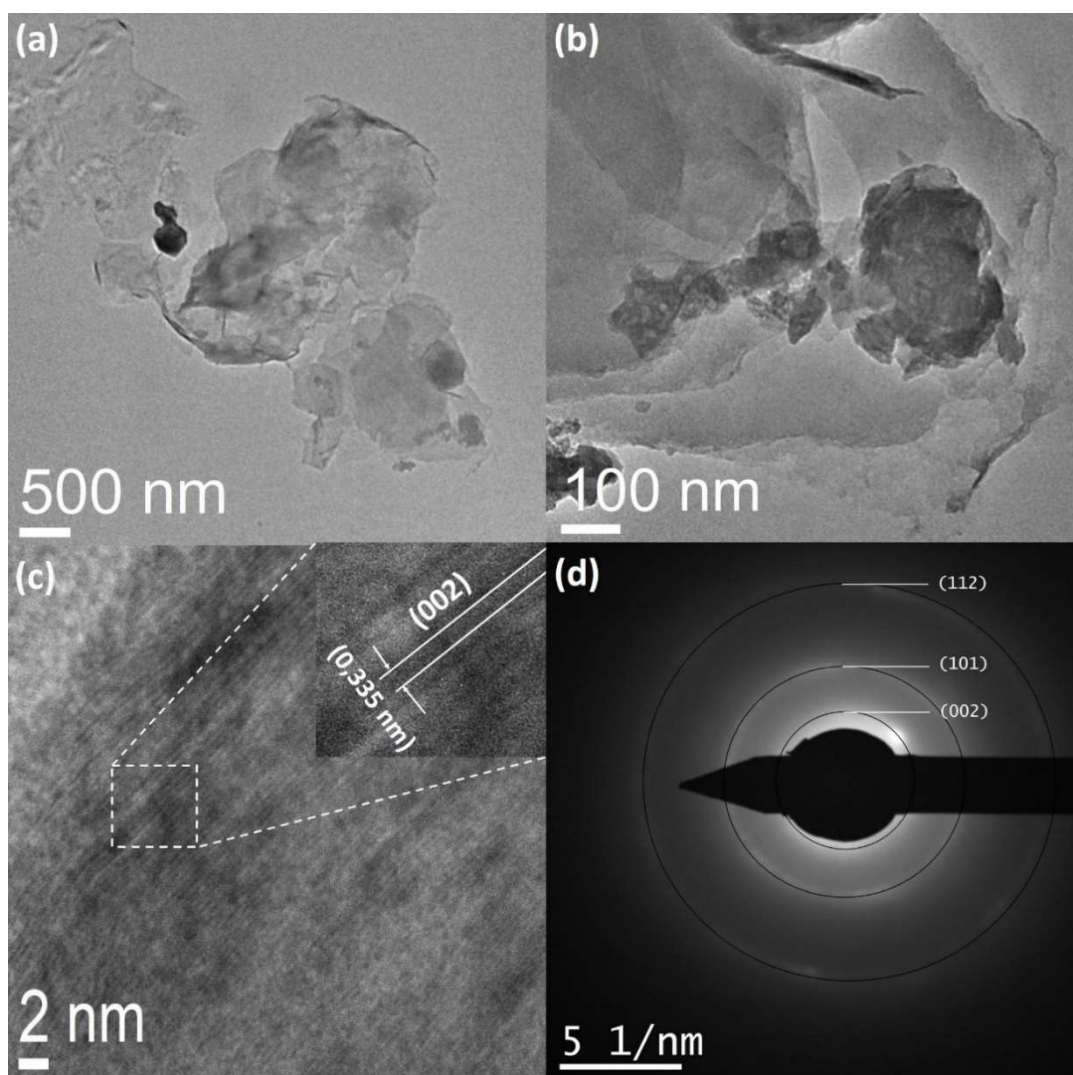


Figura 40. (a)-(b) Imagens de MET da superfície das nanofolha de OG obtidas pela carbonização do Ácido cítrico. (c) Imagem de alta resolução de MET da superfície de uma nanofolha de OG. (d) Difração de elétrons das nanofolhas de OG.

As Figs. 40(a)–(b) trazem diferentes escalas onde é possível observar a robusta formação de nanofolhas de OG. Também podem ser observadas em algumas regiões da imagem a presença de folhas aglomeradas. Além disso, a imagem de alta resolução mostrada na Fig. 40(c) mostra que a distância entre as franjas associadas com o plano (002) é de 0,335 nm [360]. Pode ser observado também uma organização estrutural na superfície da folha, o está de acordo com a observação feita na análise por Raman. Além disso, os anéis identificados pela análise por difração de elétrons mostrados na Fig. 41(d)

podem ser indexados como sendo de uma estrutura gráfica de acordo com a ficha cristalográfica ICSD nº 31170 [361]. Dessa forma, foi possível identificar a presença dos planos (112), (101) e (002), que estão associados com distancias interplanares 0,336, 0,209 e 0,119 nm, respectivamente. O valor calculado para o plano (002) é aproximadamente igual ao medido diretamente pela imagem de alta resolução da Fig. 40(c). A presença desses planos comprova que o ácido cítrico foi convertido em estruturas similares ao grafite, sendo notadamente associado com uma estrutura de OG.

5.2.4. Nanocompósitos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (0,075 ≤ x ≤ 0,30)

5.2.4.1. Estrutural e microestrutural

Os padrões de DRX dos compósitos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (0,075 ≤ x ≤ 0,30) são exibidos na Fig. 41.

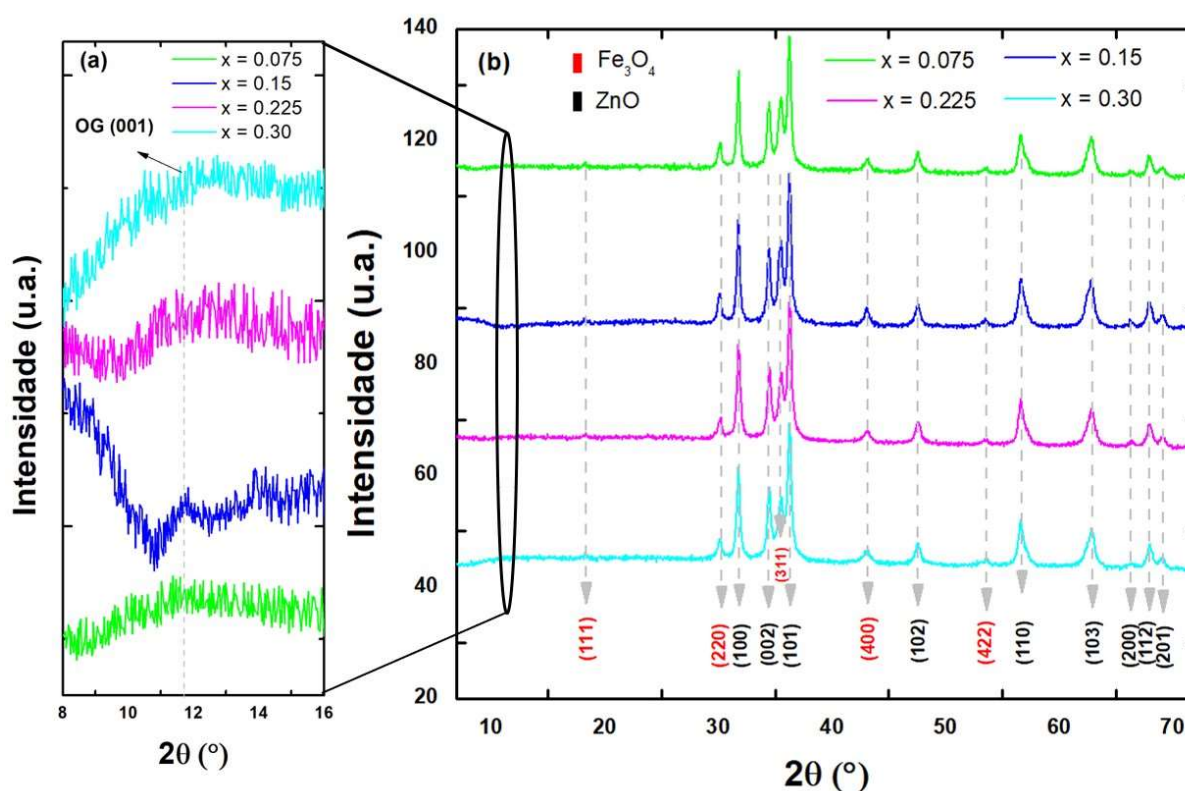


Figura 41. (a) Região dos padrões de DRX dos compósitos designada para exibir uma reflexão referente ao plano (001) de OG, (b) Gráfico dos padrões de DRX dos compósitos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (0,075 ≤ x ≤ 0,30) obtidos por um método hidrotérmico.

A Fig 41(a) exibe um destaque da região dos padrões exibidos na Fig. 41(b) onde é possível observar a reflexão referente ao plano (001) posicionada em 11,6°, que ocorre devido a presença de OG. Essa reflexão referente ao OG foi ofuscada nos padrões pela

maior intensidade das reflexões referentes as outras fases. A partir dos padrões (Fig. 41(b)) foi possível confirmar a coexistência da estrutura do tipo Wurtzita e de soluções sólidas com a estrutura do tipo espinélio invertido de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$). Essa confirmação foi feita usando as fichas cristalográficas da coleção ICSD N° 159969 (Fe_3O_4) e N° 082028 (ZnO). Neste sentido, a fase referente a $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) é caracterizada pela apresentação dos planos cristalográficos (111), (220), (311), (400) e (422) explicitamente relacionados as reflexões posicionadas em $18,3^\circ$, $30,2^\circ$, $35,6^\circ$, 43° e $53,6^\circ$, respectivamente. Por outro lado, a Wurtzita exibe os planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201), que são associadas as reflexões posicionadas em $31,8^\circ$, $34,4^\circ$, $36,4^\circ$, $47,4^\circ$, $56,7^\circ$, 63° , $66,3^\circ$, $68,1^\circ$ e $69,3^\circ$. Esses planos e reflexões também foram encontrados nas análises dos nanopós, o que prova que houve a formação do nanocompósito $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

Para investigar mais a fundo a estrutura e a microestrutura dos nanocompósitos, os padrões de DRX foram refinados usando o método de Rietveld. Os padrões experimentais e ajustados são exibidos na Fig. 42 e os resultados do refinamento são mostrados na Tab. 11.

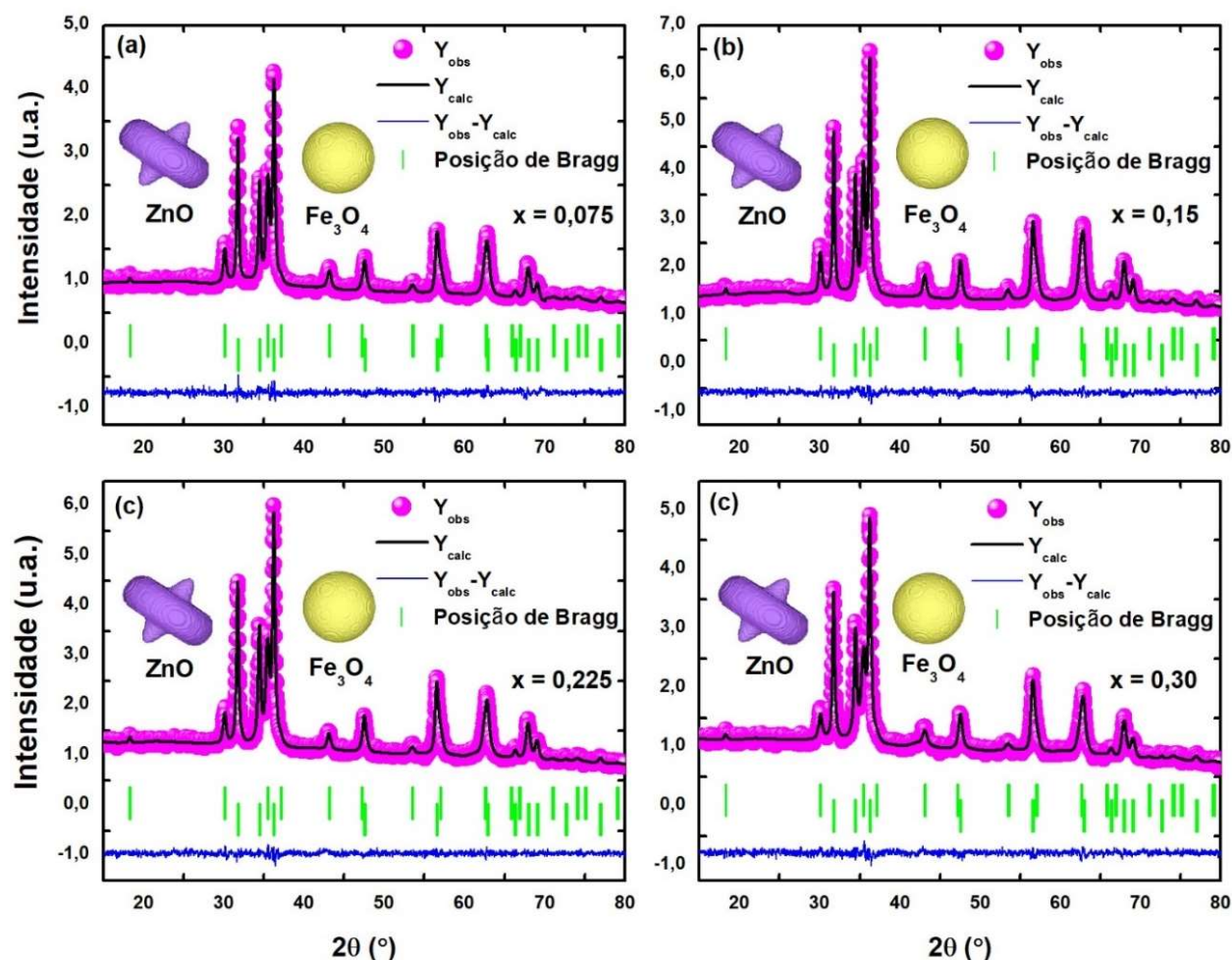


Figura 42. Refinamento de Rietveld dos nanocompósitos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (0,075≤x≤0,30). As figuras incluídas dentro dos gráficos indicam as morfologias dos cristalitos das nanopartículas de ZnO e Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075≤x≤0,30).

Table 11. Informação cristalográfica e parâmetros refinados mais relevantes das fases presentes no nanocompósito ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (0,075≤x≤0,30).

Parâmetro	x = 0,075	x = 0,15	x = 0,225	x = 0,30
Qualidade global do refinamento				
R_{Bragg} (ZnO)	4,13	1,80	1,13	2,73
R_{Bragg} (Fe₃O₄)	3,13	3,62	3,53	2,68
RF_{Factor} (ZnO)	4,34	1,43	0,77	1,87
RF_{Factor} (Fe₃O₄)	3,08	2,63	2,12	2,35
R_{wp}	3,93	2,86	3,31	3,43
R_{exp}	3,32	2,60	2,90	3,10
χ²	1,40	1,21	1,30	1,22
ZnO				
Parâmetros da rede				
a=b (Å)	3,2520(9)	3,2522(8)	3,2535(9)	3,2533(1)
c (Å)	5,2045(2)	5,2055(6)	5,2053(2)	5,2057(1)
Volume da célula (Å³)	47,66(9)	47,68(4)	47,72(0)	47,71(6)
c/a	1,600(3)	1,600(6)	1,599(9)	1,600(1)
Informação microestrutural				
D_{XRD} (nm)	26,26(1)	22,93(2)	19,93(4)	23,35(9)
<ε>	21,05(1)	15,74(2)	14,45(6)	24,43(3)
Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075 ≤ x ≤ 0,30)				
Parâmetros de Rede				
a=b=c (Å)	8,3842(1)	8,3931(7)	8,3908(2)	8,3926(2)
Volume da célula (Å³)	589,36(8)	591,26(0)	590,76(2)	591,14(4)
Informação microestrutural				
D_{XRD} (nm)	22,50(9)	20,31(7)	19,84(9)	16,62(2)
<ε>	32,84(3)	35,71(1)	37,79(2)	48,17(6)

Os gráficos exibem a diferença entre os padrões observados e os calculados (linhas azuis) e as posições de Bragg de cada fase. Como pode ser visto, todos os ajustes teóricos podem ser considerados excelentes, o que pode ser verificado através dos parâmetros de qualidade do refinamento. Como um exemplo, os valores encontrados para o qui-quadrado (χ²) foram notadamente sempre menores do que 1,5, o que confirma os excelentes ajustes obtidos.

Os parâmetros de rede, da fase hexagonal do ZnO, a = b e c apresentaram um aumento muito pequeno de x = 0,075 a x = 0,30, representando variações máximas de 0,0013 Å e 0,0012 Å, respectivamente. Esse comportamento está por trás dos iguais

valores de c/a ($\sim 1,6$), mostrando que os cristais de ZnO podem exibir similares anisotropias. Além disso, também houve um aumento muito pequeno do volume de célula, com variação máxima de $\Delta V = 0,05 \text{ \AA}^3$, sugerindo que o tratamento hidrotérmico usado para obtenção dos nanocompositos não é capaz de promover mudanças estruturais significativas em função do aumento do conteúdo de Mn. Como mostrado na Tab. 1, os valores desses parâmetros obtidos para amostra ZnO - 10mL, que foi usada para obtenção dos compósitos, foram de $a = b = 3,2532 \text{ \AA}$, $c = 5,2017 \text{ \AA}$ e $V = 47,67 \text{ \AA}^3$. Esses dados mostram que os valores de $a = b$ e do volume de célula não variaram significativamente em relação aos valores obtidos originalmente. No entanto, é possível notar que o valor de c aumentou, pois os valores encontrados para os nanocompositos estão na faixa de $5,2045$ a $5,2057 \text{ \AA}$. O tamanho de cristalito dessa fase em cada nanocompósito exibiu valores significativamente maiores do que os encontrados para a amostra original ZnO - 10mL ($13,48 \text{ nm}$), sugerindo que o tratamento hidrotérmico usado para obtenção dos nanocompósitos promoveu o crescimento dos cristais de ZnO. Também pode ser observado que o tamanho de cristalito diminuiu de $x = 0,075$ a $x = 0,225$, com diminuição do microestresse da rede. Apesar disso, a morfologia estimada do cristalito indica que sua forma não mudou com o tratamento térmico usado, uma vez que o formato exibido é similar ao exibido pelas amostras ZnO - 10mL.

Por outro lado, a fase cúbica da solução sólida de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) exibiu um aumento dos parâmetros de rede $a = b = c$ à medida que a quantidade de Mn aumentou, registrando uma variação máxima de $0,0084 \text{ \AA}$. Evidentemente, também houve aumento do volume de célula promovendo uma expansão da célula. Esses resultados estão em perfeita conformidade com aqueles mostrado na Tab. 3, onde também pode ser observado o aumento dos parâmetros de rede e volume de célula à medida que a quantidade de Mn aumenta. Além disso, o tamanho de cristalito diminuiu quando a quantidade de Mn aumentou, a exemplo do que foi observado para as amostras de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. Contudo, o tratamento hidrotérmico impôs um aumento global do tamanho de cristalito, pois os cristais originais exibem valores na faixa $12,49$ a $15,7 \text{ nm}$, enquanto que os valores mostrados na Tab. 6 apresentam valores entre $16,62$ e $22,50 \text{ nm}$. A morfologia do cristalito dessa fase no compósito foi estimada para ser esférica, da mesma forma como foi observado para as amostras originais, como indicado pelas figuras exibidas dentro dos gráficos de refinamento (Fig. 42). Portanto, a análise dos resultados de DRX mostra que houve a formação do nanocompósito, sugerindo que

o ZnO e a $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) foram impregnados sobre as folhas de OG com sucesso.

5.2.4.2. Estrutura química

Visando comprovar a coexistência das estruturas mencionadas acima, uma análise da estrutura química dos nanocompositos foi feita usando FTIR, cujos espectros são exibidos na Fig 43. A partir do espectro é possível ver que as bandas referentes a vibração de estiramento de O-H (3417 cm^{-1}) [144,145] e C-H (2970 cm^{-1}) são exibidas por todos os espectros. Notadamente, o estiramento de O-H está relacionado a presença de água adsorvida na superfície do nanocomposito e foi também observada nos espectros das nanopartículas de ZnO e $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) precursoras dos nanocompósitos. Contudo, de acordo com Chen et al. [22] essa banda também pode estar associada com a presença de grupos COOH referente ao OG. O estiramento C-H, por sua vez, está ligado a presença de CO_2 [9] adsorvido na superfície dos nanocompositos e surgiu devido as nanopartículas de ZnO terem exibido essa banda. Adicionalmente, devido a presença de resíduos orgânicos pela a incorporação das nanopartículas de ZnO – 10mL ricas em impurezas, foi observada uma banda referente a vibração de estiramento simétrica de C-O em 1132 cm^{-1} , que é devida a ligação C-O-C [9].

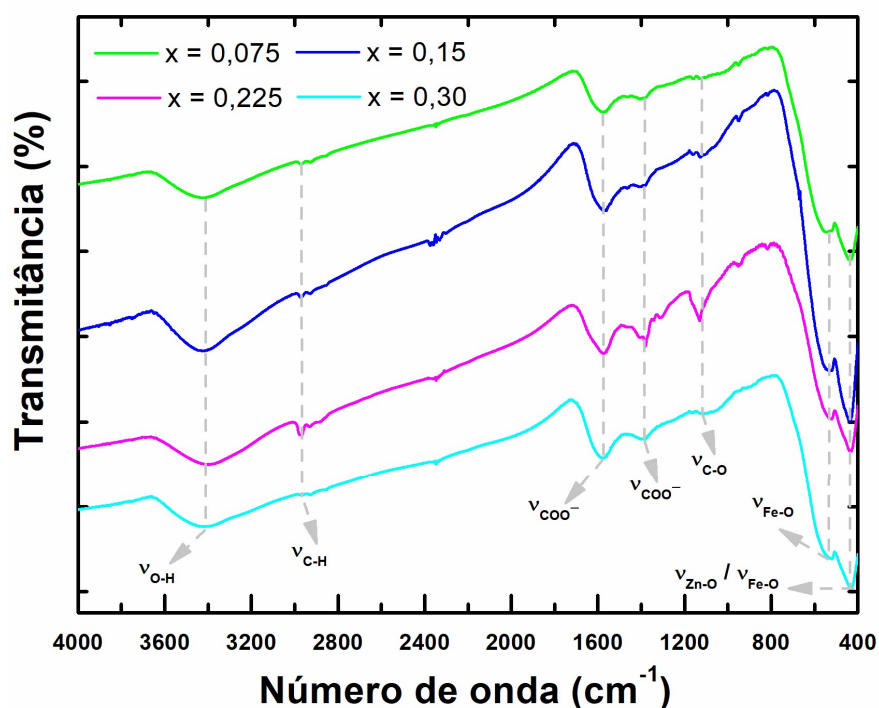


Figura 43. Espectros de FTIR dos nanocompositos $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

Uma característica remarcável dos espectros, que provam que as nanopartículas de ZnO e $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) foram impregnadas com sucesso sobre as folhas de OG, é a presença das bandas posicionadas em 580 cm^{-1} [362,363] e 435 cm^{-1} [364,365]. Além disso, a banda próxima a 400 cm^{-1} também pode indicar a vibração de estiramento Fe–O, o que é devido a presença da solução sólida de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$). Finalmente, as bandas posicionadas em 1584 e 1390 cm^{-1} devidas as vibrações de estiramento assimétrica e simétrica de COO^- [346,352], respectivamente, apresentam-se como uma prova irrefutável da existência de OG na estrutura do material. Portanto, esses resultados comprovam que houve a formação do nanocompósito $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

5.2.4.3. Morfologia

A morfologia dos compósitos foi investigada por MET, cujas imagens são mostradas na Fig. 44.

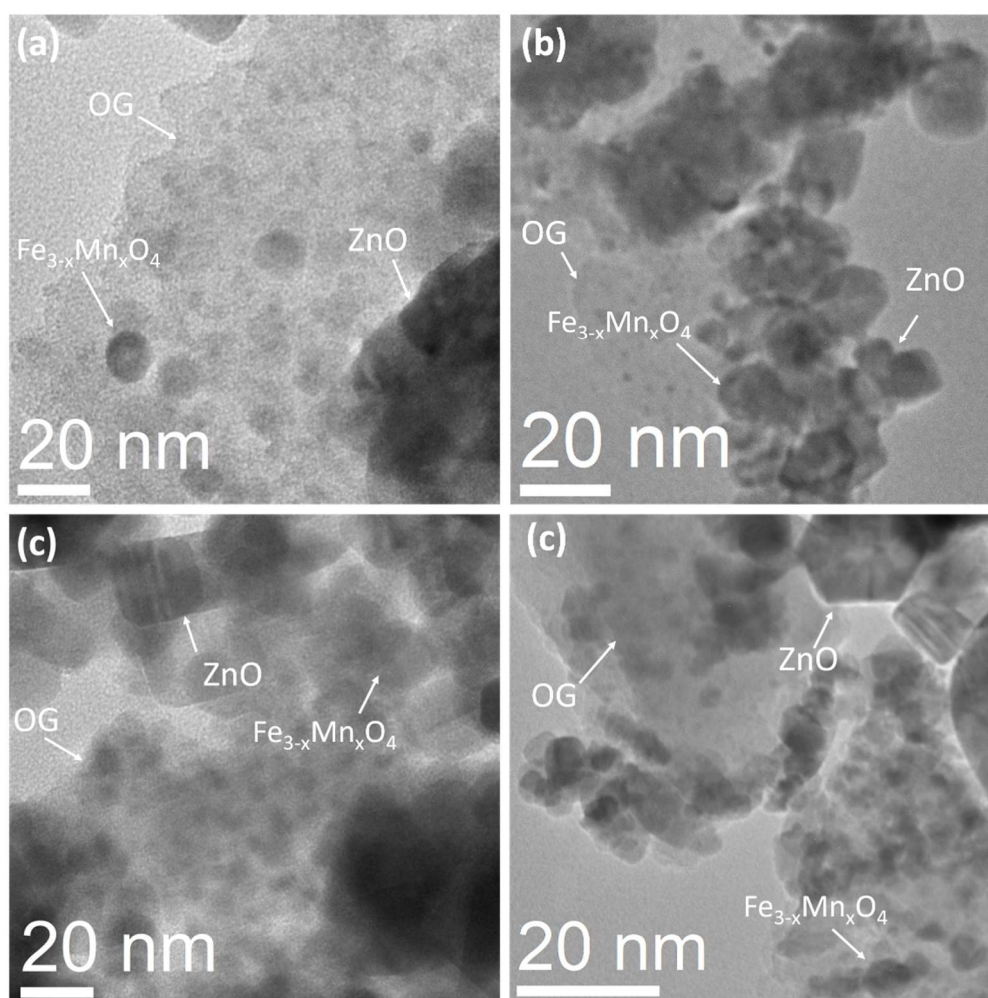


Figura 44. Imagens de MET dos compósitos $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ obtidas para a) $x = 0,075$, b) $x = 0,15$, c) $x = 0,225$ e d) $x = 0,30$.

Em todos os casos é possível observar que as nanopartículas de ZnO e $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) estão ancoradas na superfície de folhas de OG. Apesar disso, também pode ser visto uma alta aglomeração das nanopartículas sobre a superfície das folhas. A alta aglomeração induziu uma distribuição não uniforme das nanopartículas ao longo das folhas de OG. Essa distribuição aleatória também pode ser devido ao crescimento dos cristais em regiões defeituosas da superfície da folha de OG [22]. Notadamente, podem ser claramente observadas estruturas esféricas e prismáticas irregulares distribuídas aleatoriamente na superfície. As estruturas esféricas são associadas com as nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ao passo que as estruturas prismáticas estão relacionadas às nanopartículas de ZnO. Essas observações confirmam a existência das estruturas similares previstas na análise de DRX (Fig. 42).

A Fig. 45 mostra imagens de alta resolução de MET e padrões de difração de elétrons (SAED), que foram usadas para confirmar a existência das duas fases na superfície das folhas de OG. A partir das imagens de alta resolução de MET, os tamanhos médios de partícula foram estimados de acordo com a fase identificada. A fase de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ apresentou tamanho de partícula aproximado de 27,3 nm ($x = 0,075$), 25 nm ($x = 0,15$), 23 nm ($x = 0,225$) e 19,6 nm ($x = 0,30$). A fase do ZnO por sua vez exibiu partículas com tamanho de 32,1 nm ($x = 0,075$), 24,8 nm ($x = 0,15$), 21,7 nm ($x = 0,225$) e 23,3 nm ($x = 0,30$). Esses valores confirmam que os cristais de cada fase aumentaram de tamanho com o tratamento hidrotérmico imposto durante a formação dos nanocompósitos, o que foi também observado na análise de DRX. A Fig. 45(a) revela a existência de um plano cristalográfico sobre uma estrutura esférica com espaçamento interplanar de 0,293 nm, que é devido ao plano (220) da fase cúbica de Fe_3O_4 [286,287]. Por outro lado, o plano cristalográfico identificado sobre a superfície da estrutura prismática irregular mostrada na Fig. 45(b) tem distância interplanar de 0,282 nm e é atribuído ao plano (200) de uma estrutura do tipo wurtzita do ZnO [9]. Essas observações comprovam que as partículas esféricas são devidas as soluções sólidas $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, enquanto que as estruturas prismáticas são atribuídas ao Zn. Adicionalmente, os padrões de SAED mostrados nas Figs. 45(c)–(f) também confirmam a formação do compósito. Como pode ser visto, uma série de anéis concêntricos (destacados em azul) são observações nos padrões. Os anéis referentes aos planos (137), (044), (133), (222), (113) e (022) são devidos a fase cúbica de Fe_3O_4 [287,288], enquanto que os planos (112), (110), (011) e (010) são atribuídos ao ZnO [9]. Além disso, um anel referente ao plano (010), indexado de acordo com a ficha cristalográfica ICSD N° 31170, é atribuído

a estruturas carbônicas altamente organizadas presentes em estruturas grafiticas [361]. Portanto, essas observações combinadas com as análises de DRX e FTIR comprovam que os compósitos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (0,075≤x≤0,30) foram formados com sucesso.

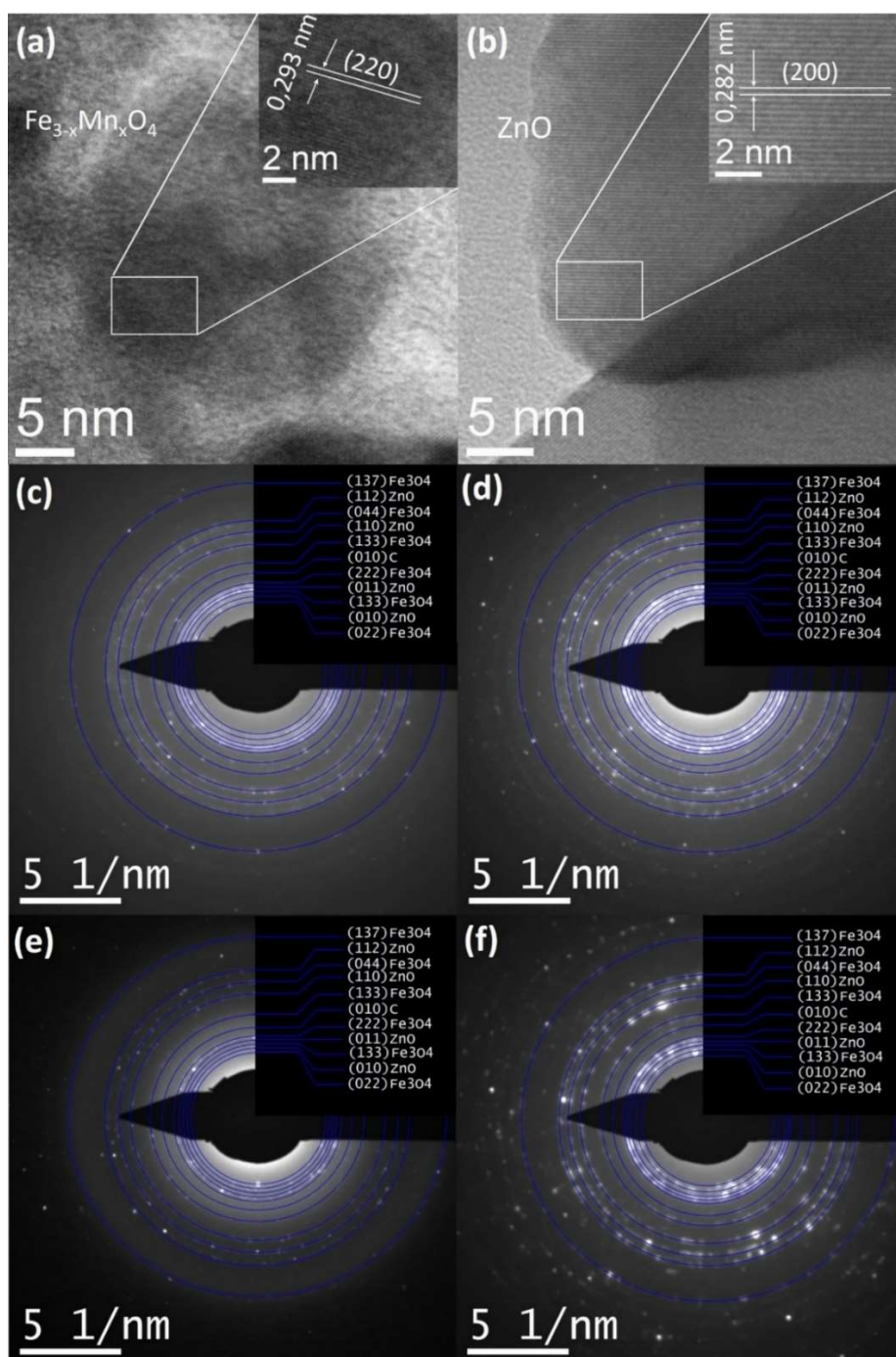


Figura 45. (a) e (b) Imagens de MET de alta resolução dos compósitos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (x = 0,075). As imagens destacadas mostram os planos cristalográficos das nanopartículas de ZnO e Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075≤x≤0,30). (c)-(d) padrões de difração de elétrons dos compósitos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (0,075≤x≤0,30).

5.2.4.4. Propriedades ópticas

Os espectros de UV-vis dos compósitos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (0,075 ≤ x ≤ 0,30) obtidos por uma síntese hidrotérmica são mostrados na Fig. 46.

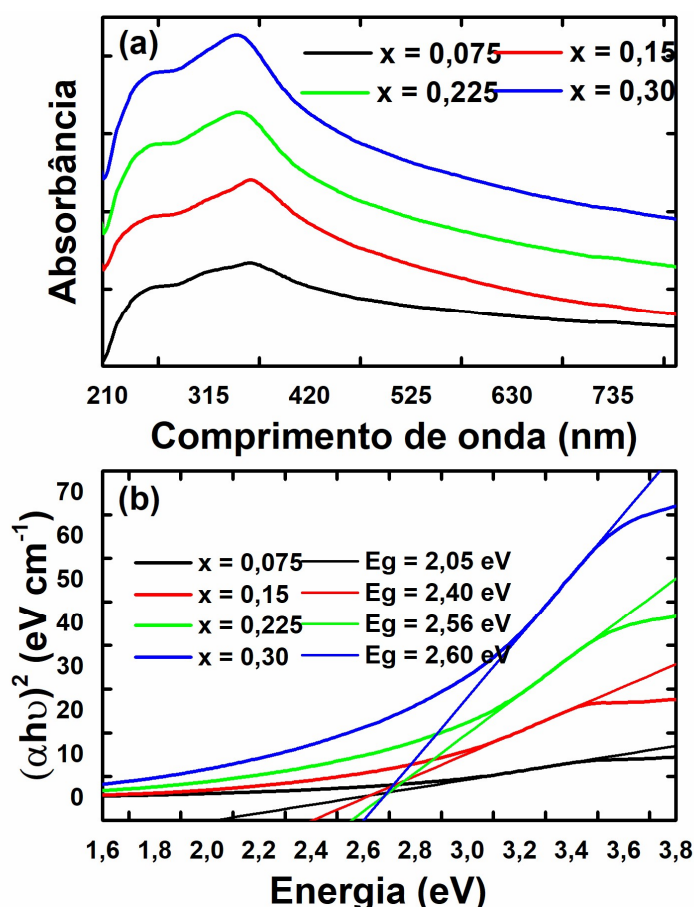


Figura 46. Espectros de absorção de UV-Vis de nanopartículas dos nanocompositos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (0,075 ≤ x ≤ 0,30).

Os espectros exibidos na Fig. 47(a) revelam a existência de duas bandas superpostas, sendo uma fraca e uma forte, em uma ampla faixa de absorção que compreende do UV ao visível. A banda mais fraca está centrada em ~ 260 nm (para todos os espectros), porém a banda mais forte possui diferentes características em função da quantidade de Mn. De x = 0,075 a 0,15 a banda forte está centrada em ~ 362 nm e de x = 0,225 a 0,30 ela está centrada em ~ 345 nm. A banda mais fraca pode ser atribuída a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ associadas com as ligações C=C presentes na estrutura do OG [366], o que é consistente uma vez que o OG exibe absorção UV em torno de ~ 270 nm [367]. A banda forte é consistente com os resultados encontrados por Chen et al. [22], onde foi revelado um espectro largo de absorção dos compósitos ZnO/Fe₃O₄-GO. Essa banda pode ser devida a presença do ZnO na matriz dos nanocompósitos, como resultado da transição (O 2p → Zn 3d).

A E_g dos nanocompósitos aumentou com o aumento da concentração de Mn de 2,05 para 2,60 eV, como mostrado na Fig. 46(b). Esse comportamento revela uma tendência diferente do que foi observado para as soluções sólidas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$), como relatado na seção 3.2.2.4. Além disso, os valores de E_g entre 2,05–2,60 são maiores do que 1,76–1,89 encontrados para essas soluções sólidas. Apesar disso, em comparação com o valor de E_g das nanopartículas de ZnO – 10 mL usadas para a fabricação dos nanocompositos (3,02 eV) houve uma diminuição. Naturalmente, isso sugere que os nanocompositos necessitam de menos energia para ativação do par e^-/h^+ , o que pode melhorar suas propriedades fotocatalíticas em comparação com as nanopartículas defeituosas de ZnO. A diminuição de E_g de compósitos baseados em nanopartículas de ZnO e Fe_3O_4 também foi robustamente observada por trabalhos anteriores [114,115,368,369]. Isso indica que os presentes nanocompósitos com E_g menor do que o ZnO podem exibir melhor performance como fotocatalizadores para a degradação de correntes sintéticos.

Adicionalmente, foi estabelecido a correlação entre as propriedades ópticas e estruturais dos compósitos usando os espectros de PL obtidos a temperatura ambiente, como mostrado na Fig. 47 e parâmetros apresentados na Tab. 12.

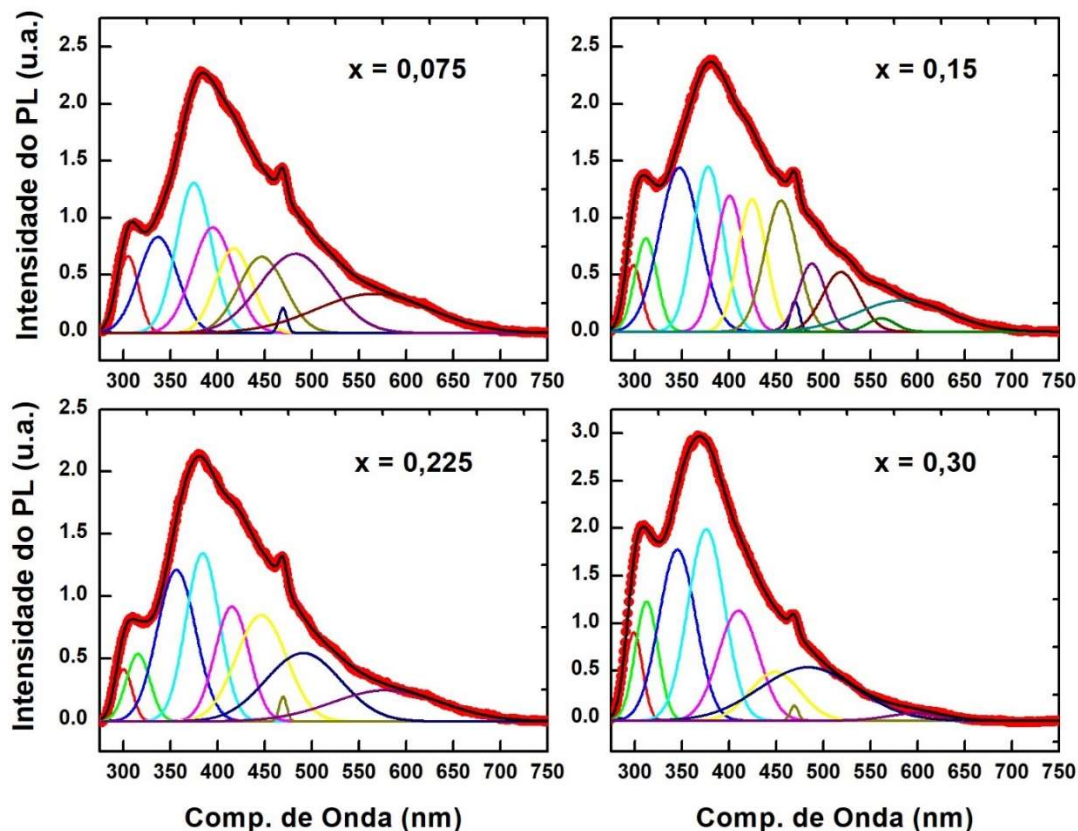


Figura 47. Espectros de fotoluminescência dos nanocompositos e suas respectivas deconvoluções.

Tabela 12. Resultados das deconvoluções dos espectros de fotoluminescência dos nanocompósitos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (0,075≤x≤0,30).

Amostra	Posição do pico (nm)	Nível de Energia (eV)	Defeito	Referências
x = 0,075	305,18	4,06	NBE	[310,312]
	337,04	3,67	NBE, $\pi \rightarrow \pi^*$	[310,312,370]
	375,02	3,31	NBE, O_{ls}	[202-205,370]
	395,12	3,14	NBE	[303,310]
	417,28	2,97	$V_{Zn}, Zn_i \rightarrow VB, e^- \rightarrow \pi$	[206,207,370]
	447,04	2,77	$V_{Zn}^+, Zn_i \rightarrow VB, CB \rightarrow O_i, V_0^{++}$	[205,208-210]
	469,37	2,64	$V_0^+ \rightarrow VB$	[211]
	482,82	2,57	V_0^+	[212,233]
	565,08	2,19	V_0^+	[239,240]
x = 0,15	298,66	4,15	NBE	[310,312]
	311,84	3,98	NBE	[310,312]
	347,49	3,57	NBE, $\pi \rightarrow \pi^*$	[310,312,370]
	377,89	3,28	NBE, O_{ls}	[202-205,370]
	400,70	3,09	NBE	[303,310]
	424,47	2,92	$V_{Zn}, Zn_i \rightarrow VB, e^- \rightarrow \pi$	[206,207,370]
	455,23	2,72	$V_{Zn}^+, Zn_i \rightarrow VB, CB \rightarrow O_i, V_0^{++}$	[205,208-210]
	469,84	2,64	$V_0^+ \rightarrow VB$	[211]
	487,96	2,54	V_0^+	[212,233]
x = 0,225	518,81	2,39	V_0^+	[234-238]
	561,61	2,21	V_0^+	[239,240]
	584,45	2,12	V_0, V_0^+	[217,218]
	299,00	4,15	NBE	[310,312]
	312,48	3,97	NBE	[310,312]
	345,82	3,56	NBE, $\pi \rightarrow \pi^*$	[310,312,370]
	375,76	3,30	NBE, O_{ls}	[202-205,370]
	410,44	3,02	$V_{Zn}, Zn_i \rightarrow VB, e^- \rightarrow \pi$	[206,207,310,370]
	449,12	2,76	$V_{Zn}^+, Zn_i \rightarrow VB, CB \rightarrow O_i, V_0^{++}$	[205,208-210]
x = 0,30	469,42	2,64	$V_0^+ \rightarrow VB$	[211]
	483,80	2,56	V_0^+	[212,233]
	601,47	2,06	V_0^+	[217,218]
	300,40	4,13	NBE	[310,312]
	315,75	3,93	NBE	[310,312]
	356,47	3,48	NBE, $\pi \rightarrow \pi^*$	[310,312,370]
	384,29	3,23	NBE, O_{ls}	[202-205,370]
	415,33	2,99	$V_{Zn}, Zn_i \rightarrow VB, e^- \rightarrow \pi$	[206,207,370]
	446,53	2,78	$V_{Zn}^+, Zn_i \rightarrow VB, CB \rightarrow O_i, V_0^{++}$	[205,208-210]
	469,50	2,64	$V_0^+ \rightarrow VB$	[211]
	491,05	2,52	V_0^{++}	[221,222]
	579,35	2,14	V_0^+	[371]

Todos os espectros foram obtidos mediante a aplicação de um comprimento de excitação de 260 nm. Como pode ser visto, os espectros exibem uma linha larga com intensidade máxima sendo observada entre 370 e 385 nm. Além disso, as linhas largas se estendem de 275 a 700 nm, uma característica similar observada nos espectros das nanopartículas de ZnO. Dessa maneira, é possível notar que os espectros são constituídos por emissões no UV e visível, o que é resultado da formação do nanocompósito híbrido.

A deconvolução os espectros levaram a exibição de picos superpostos que ajudam a explicar a natureza dos defeitos estruturais que compõem as nanopartículas de ZnO e $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) impregnadas sobre as folhas de OG. A Tab. 12 exibe as posições dos picos e os defeitos associado a cada emissão encontrada. Notadamente, a amostra contendo 5% de Mn ($x = 0,15$) exibiu uma maior quantidade de picos (12) comparada as demais (9), sugerindo que essa amostra possui uma maior quantidade de defeitos estruturais associados. Todos os espectros exibiram bandas NBE posicionadas entre 275 (4,51 eV) a 400 nm (3,1 eV), que podem ser devidas a transições do tipo $\text{Zn}_i \rightarrow \text{VB}$ [247] em nanopartículas de ZnO e recombinação de éxcitons livres [310] em nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$. Além disso, as emissões posicionadas entre 337 (3,68 eV) e 356 nm (3,48 eV) pode também ser atribuídas a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ ao passo que aquelas localizadas entre 375 (3,68 eV) e 384 nm (3,68 eV) estão relacionadas com estados localizados de oxigênio (O_{ls}) [370], ambas presentes na estrutura das folhas de OG.

Por outro lado, as emissões no visível revelam a existência de transições associadas a defeitos nativos tanto nas nanopartículas de ZnO como nas nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$). Todas as nanopartículas impregnadas sobre as folhas de OG exibem quase os mesmos defeitos encontrados nas nanopartículas antes da formação do compósito. As emissões violetas posicionadas entre 410,44 (3,02 eV) e 417,28 nm (2,97 eV) são atribuídas a defeitos V_{Zn} e $\text{Zn}_i \rightarrow \text{VB}$ presentes nas nanopartículas de ZnO. Contudo, essas emissões também podem ser relacionadas a transições eletrônicas para a banda ($e^- \rightarrow \pi$) devidas as folhas de OG. As emissões azuis encontradas entre 446,53 (2,77 eV) e 455,23 nm (2,72 eV) são devidas a V_{O}^{++} [311] presentes nas nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$). Essas bandas também podem ser associadas a defeitos do tipo $V_{\text{Zn}}^+, \text{Zn}_i \rightarrow \text{VB}$ e $\text{CB} \rightarrow O_i$ presentes nas nanopartículas de ZnO [205,209]. As emissões azuis em torno de 460 nm são atribuídas a defeitos do tipo $V_{\text{O}}^+ \rightarrow \text{VB}$ [211] presentes na rede do ZnO. Ainda podem ser observadas

emissões verdes, amarelas e laranjas associadas a defeitos V_O^+ e V_O também presentes na rede do ZnO. Como pode ser visto, a rede do ZnO exibe estrutura altamente defeituosa. Por outro lado, uma observação comparativa dos defeitos encontrados em ambas as fases é possível notar há uma maior distribuição de vacâncias de oxigênio nas nanopartículas contendo 5% de Mn. Isso revela que durante o tratamento hidrotérmico e a estabilização da rede das nanopartículas de ZnO houve maior formação de vacâncias nessa amostra.

5.2.4.5. Propriedades magnéticas

As medidas magnéticas dos nanocompósitos, obtidas à temperatura ambiente, são mostradas na Fig. 48, cujos parâmetros quantitativos de interesse são resumidos na Tab. 13.

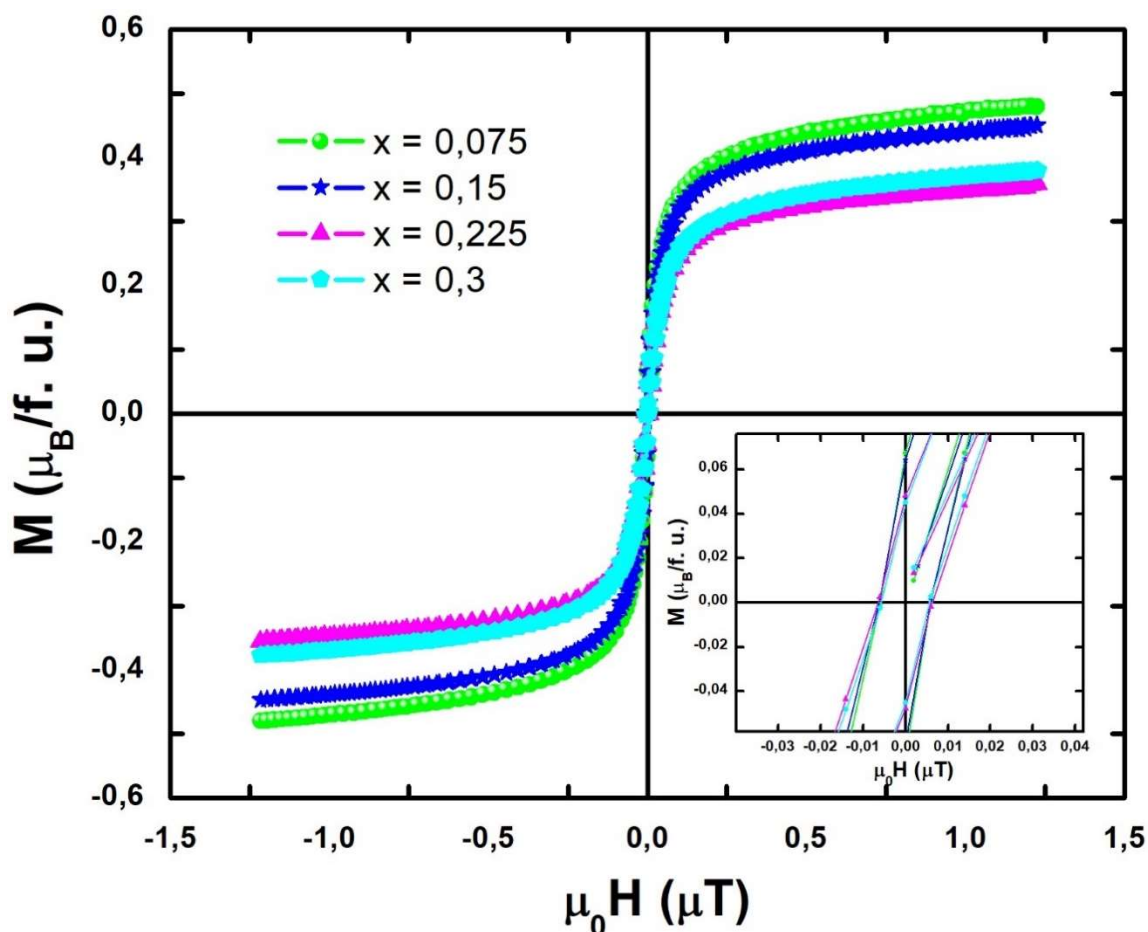


Figura 48. Curvas de histerese magnética dos compósitos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG ($0,075 \leq x \leq 0,30$) exibindo os ciclos de acordo com a quantidade de Mn. O gráfico inserido no quarto quadrante mostra uma ampliação da região crítica onde a magnetização remanescente e a coercitividade foram $0,075 \leq x \leq 0,30$ estimadas.

Tabela 13. Parâmetros magnéticos das nanopartículas de ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (0,075 ≤ x ≤ 0,30).

Amostra	M _S (μ _B /f. u.)	M _R (μ _B /f. u.)	H _c (μT)
x = 0,075	0,480	0,067	0,006
x = 0,15	0,450	0,064	0,007
x = 0,225	0,379	0,048	0,007
x = 0,30	0,357	0,045	0,005

Como pode ser visto, todos os nanocompósitos apresentam comportamento quase superparamagnético. O superparamagnetismo é um comportamento tipicamente esperado para partículas de Fe₃O₄ com tamanho menor do que 30 nm [372–374]. De fato, como foi observado na análise por DRX e MET, o tamanho médio de partícula das nanopartículas da fase Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075 ≤ x ≤ 0,30) nos nanocompósitos não foi superior a 27,3 nm, provando que o comportamento superparamagnético era esperado para esses sistemas. Além disso, é possível concluir também que a formação do compósito com as outras fases não magnéticas (ZnO e OG) influenciou as propriedades magnéticas dos nanocompósitos. Isso se deve porque as soluções sólidas de Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075 ≤ x ≤ 0,30), apresentadas na seção 5.2.2.5, exibiram menor tamanho de partícula (9-15 nm) e, portanto, deveriam exibir um comportamento com tendência mais para o superparamagnetismo do que os nanocompósitos, onde o tamanho médio de partícula da fase Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075 ≤ x ≤ 0,30) foi maior (19-27 nm).

Os ciclos de histerese revelam que todas os sistemas exibem provável M_S a partir de 1,25 T, onde pode ser observado, pelos dados apresentados na Tab. 13, que o valor de M_S diminui de 0,480 para 0,357 μ_B/f. u. à medida que a quantidade de Mn aumenta. A diminuição de M_S é consistente com o que foi observado para as nanopartículas de Fe_{3-x}Mn_xO₄ (0,075 ≤ x ≤ 0,30) e também pode ser atribuída a interações antiferromagnéticas concorrentes na superfície das nanopartículas [325]. Isso está relacionado principalmente ao uso dos materiais diamagnéticos para a fabricação dos nanocompósitos. Da mesma forma, os baixíssimos valores de M_R também diminuem de 0,067 para 0,045 μ_B/f. u., mostrando que os nanocompósitos vão se aproximando cada vez mais do superparamagnetismo, à medida que a quantidade de Mn aumenta na rede da Fe₃O₄.

Além disso, os valores baixos de H_c , explicitamente na ordem de 0,005 a 0,006 μT confirmam a natureza quase superparamagnética desses nanocompósitos. Comparativamente, as soluções sólidas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) exibiram valor de H_c na ordem de 0,005 a 0,008 T, como um resultado do robusto melhor comportamento ferrimagnético dessas nanopartículas. Dessa forma, a utilização do OG e ZnO, que são materiais fortemente diamagnéticos [375,376], para a fabricação dos materiais pode ser entendida como a principal causa da diminuição da natureza ferrimagnética dos nanocompósitos em relação as soluções sólidas de $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$).

A Tab. 14 exhibe dados comparativos dos presentes resultados e outros recentes reportados na literatura. Chen et al. [22] produziram o compósito ZnO/ Fe_3O_4 -GO com $M_s \sim 1,107 \mu B/f.u.$ (38,7 emu/g), cujas curvas de histerese apresentaram uma forma do tipo S bem definida, onde não foi observado M_R ou campo coercitivo. Esse valor de M_s é notavelmente superior aos encontrados para os nanocompósitos do presente trabalho. Os compósitos rGO/ Fe_3O_4 /ZnO de Dehghan et al. [23] exibiram $M_s \sim 0,686 \mu B/f.u.$ (24 emu/g) que embora seja menor do que o valor encontrado por Chen et al. [22] os autores sustentam que tem propriedades magnéticas suficientes para uma separação magnética adequada. Eles também observaram uma diminuição da M_s (de $\sim 67\%$) com relação as nanopartículas de magnetita pura, o que também foi observado no presente trabalho. Saleh et al. [377] produziram uma matriz composta por Fe_3O_4 /ZnO/GO variando a concentração e grafeno, onde a maior concentração de grafeno exibiu uma curva de histerese com M_s não superior a $0,829 \mu B/f.u.$ (29 emu/g). Diferente do presente trabalho, eles observaram um aumento da M_s , com o aumento da concentração de grafeno, em relação as nanopartículas de Fe_3O_4 puras. Outros trabalhos recentes, explicitamente, Singh et al. [19], Długosz et al. [369], Pathak et al. [378] e Manikandan et al. [379] desenvolveram compósitos do tipo Fe_3O_4 /ZnO com M_s de até $\sim 0,034 \mu B/f.u.$ (1,18 emu/g), $0,272 \mu B/f.u.$ (9,5 emu/g), $0,163 \mu B/f.u.$ (5,7 emu/g) e $0,253 \mu B/f.u.$ (8,56 emu/g). Também vale destacar que quase todos os trabalhos reportam que as partículas tem comportamento superparamagnético, sem M_R e campo coercitivo, exceto Manikandan et al. [379] que relatou a existência de uma fraca magnetização remanescente ($0,082 \mu B/f.u.$) e um desprezível campo coercitivo 0,004T. Como pode ser visto, os valores dos parâmetros magnéticos encontrados no presente trabalho são comparáveis com trabalhos anteriores, mostrando que as nanopartículas de ZnO e $Fe_{3-x}Mn_xO_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) obtidas pela nova rota de síntese são viáveis para a fabricação de

nanocompósitos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/OG (0,075≤x≤0,30) com razoáveis propriedades magnéticas.

Tabela 14. Dados comparativos de magnetização de saturação e remanescente do presente trabalho e outros reportados pela literatura.

Material	M _s (μB/f.u.)	M _R (μB/f.u.)	Ref.
ZnO/ Fe _{3-x} Mn _x O ₄ / GO	0,357-0,480	0,045-0,067	Aqui
ZnO/Fe ₃ O ₄ -GO	1,107	-	[22]
rGO/Fe ₃ O ₄ /ZnO	0,686	-	[23]
Fe ₃ O ₄ /ZnO/G	0,658-0,829	-	[377]
Fe ₃ O ₄ /ZnO	0,034	-	[19]
Fe ₃ O ₄ /ZnO	0,272	-	[369]
Fe ₃ O ₄ /ZnO	0,008-0,163		[378]
Fe ₃ O ₄ /ZnO	0,253	0,082	[379]

Assim como para as nanopartículas de Fe_{3-x}Mn_xO₄, a natureza anisotrópica e estado de spin dos compósitos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/GO foram avaliadas usando espectros de EPR obtidos a temperatura ambiente, cujos resultados são mostrados na Fig. 49.

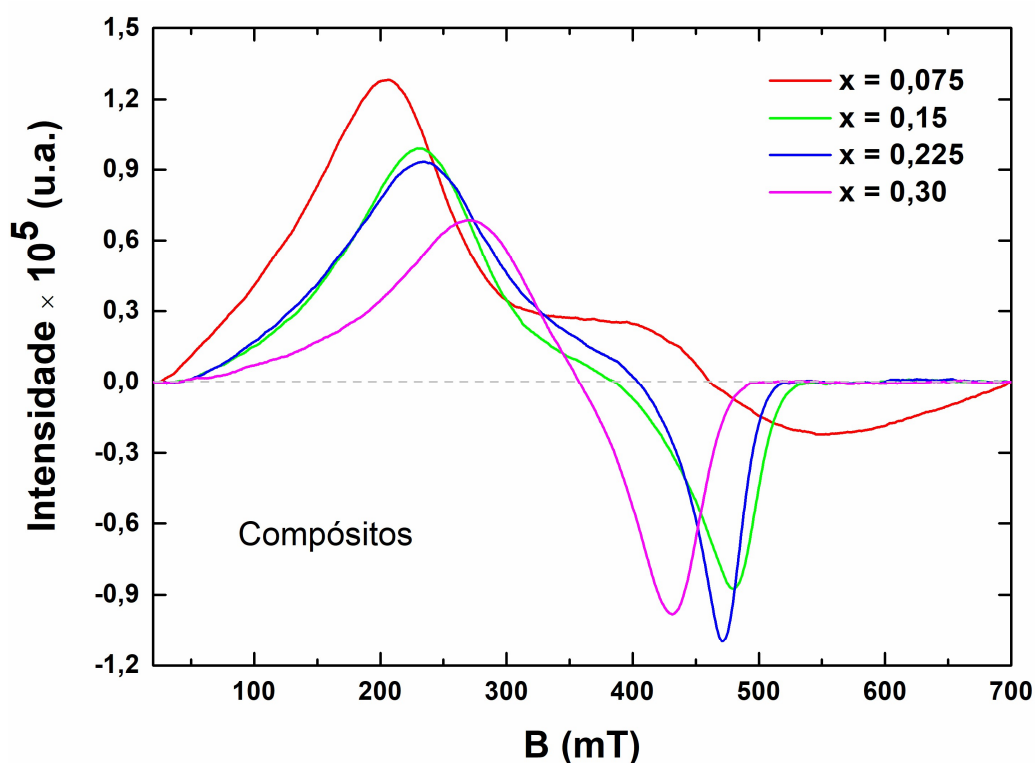


Figura 49. Espectros de EPR dos compósitos ZnO/Fe_{3-x}Mn_xO₄/GO (0,075≤x≤0,30).

Os sinais espectrais são similares aos obtidos para as nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, onde uma única linha espectral é exibida comprovando a da fase cubica magnética da magnetita [331,332]. A amostra $x = 0,075$ apresenta forma de linha espectral diferente, o que pode ser atribuído a existência de impurezas adsorvidas sobre as nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$, o que está em pleno acordo com o observado para essas nanopartículas antes da formação do compósito. A Tab. 15 revela, contudo, que esses sinais espectroscópicos foram influenciados pelo crescimento das nanopartículas após o tratamento hidrotermal e distorções na rede da fase magnética. O maior campo ressonante é observado para a amostra contendo 2,5% de Mn ($x = 0,075$) e é similar para as demais amostras. Isso mostra que as impurezas adsorvidas na superfície das nanopartículas requerem um maior campo magnético para promover a ressonância paramagnética eletrônica durante a detecção das espécies portadoras de elétrons desemparelhados. A largura da linha espectral diminuiu à medida que a quantidade de Mn na rede de Fe_3O_4 aumentou, o que afetou o tempo de relaxação spin-spin, que aumentou de $x = 0,075$ a $x = 0,30$. Isso mostra que há uma diminuição no volume de interações dipolares em função do aumento da quantidade de Mn na rede da magnetita, o que é um comportamento diferente do encontrado para as nanopartículas antes da formação do compósito.

Tabela 15. Parâmetros magnéticos extraídos dos sinais EPR das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) obtidos à temperatura ambiente.

Amostra	Hr (T)	ΔH (T)	τ_R (ns)	Fator g (-)	Ha (T)	K_{eff} (kJ m ⁻³)	T _B (K)
x = 0,075	0,46	0,35	0,019	1,51	-0.112	-26,99	833
x = 0,15	0,39	0,25	0,026	1,80	-0.042	-10,10	240
x = 0,225	0,40	0,24	0,027	1,74	-0.052	-12,50	231
x = 0,30	0,36	0,16	0,041	1,92	-0.012	-2,90	33

O Fator g de todos os nanocompósitos se mantiveram < 2 , mostrando que todos os sistemas são formados por complexos de baixo spin. Em outras palavras, todos têm o mesmo tipo de centro paramagnético, o que pode ser atribuído ao crescimento dos cristais durante a formação do compósito. Os valores exibidos na Tab. 15 revelam ainda que há um pequeno aumento do fator g de $x = 0,075$ a $x = 0,15$, mostrando que os centros paramagnéticos são preenchidos com um maior número de elétrons desemparelhados.

Isso mostra que as propriedades magnéticas das nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ no compósito são moduladas pelo estado de baixo spin e concentração de elétrons desemparelhados no complexo. Além disso, todos compósitos exibiram H_a e K_{eff} negativos indicando que os momentos magnéticos superficiais são orientados tangencialmente [339]. Como uma consequência da desordem superficial justificada pela presença das fases não magnéticas do ZnO e GO além da alta aglomeração das nanopartículas na superfície das folhas de GO, a intensidade de K_{eff} diminuiu significativamente de $26,99 \text{ kJ.m}^{-3}$ ($x = 0,075$) para $2,9 \text{ kJ.m}^{-3}$ ($x = 0,30$). Tal comportamento também pode ser atribuído ao crescimento das nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ e as distorções geradas nos cristais durante o crescimento deles. Assim como foi observado para as nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ antes da obtenção do compósito, a amostra $x = 0,075$ apresentou uma T_B significativamente elevada (833 K), como um resultado sua tendência mais superparamagnética. As demais amostras exibiram T_B menor do que a temperatura ambiente, onde o menor valor foi registrado para a amostra $x = 0,30$ (33 K). Portanto, as propriedades magnéticas dos compósitos são dependentes do estado de spin das espécies magnéticas presentes nos sítios tetraédrico e octaédrico da magnetita.

5.2.4.6. Atividade fotocatalítica

Um procedimento foto-Fenton similar ao realizado para as nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) foi realizado para os nanocompósitos. A Fig. 50 mostra os espectros de UV-vis coletados durante 240 min usando suspensões contendo MB, o nanocompósito $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($x = 0,15$) e H_2O_2 no escuro, como um experimento controle. Nesse experimento pode ser visto que a banda de MB centrada em 664 nm sofre uma pequena redução de intensidade de 0 a 240 min, que pode ser atribuída a adsorção das moléculas de MB sobre a superfície do nanocompósito. Contudo, a descoloração do corante não foi significativa, como pode ser visto pela comparação entre a cor da solução inicial de MB e a suspensão final mostradas dentro da Fig. 50. Por outro lado, a Fig. 51 exhibe os espectros dos sistemas que foram irradiados com luz visível durante 240 min. Como pode observado, a banda de MB posicionada em 664 nm, em todos os sistemas, apresenta uma redução robusta de intensidade. Isso ocorreu graças a destruição consistente das moléculas de MB após 240 min de exposição a luz. Tal comportamento é devido a atuação conjunta das propriedades físicas do ZnO, $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ e GO.

$x\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) e OG, cujo resultado é a geração de espécies químicas reativas que destroem as moléculas de MB.

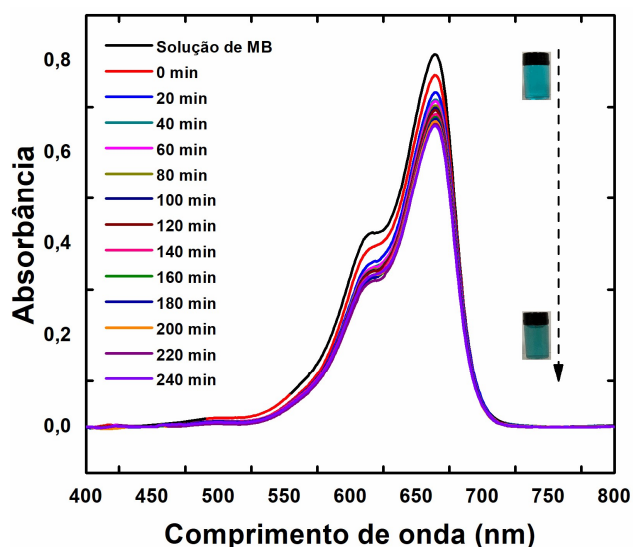


Figura 50. Espectro de absorção UV-vis da degradação de MB em soluções aquosas contendo o nanocompósito $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) no escuro.

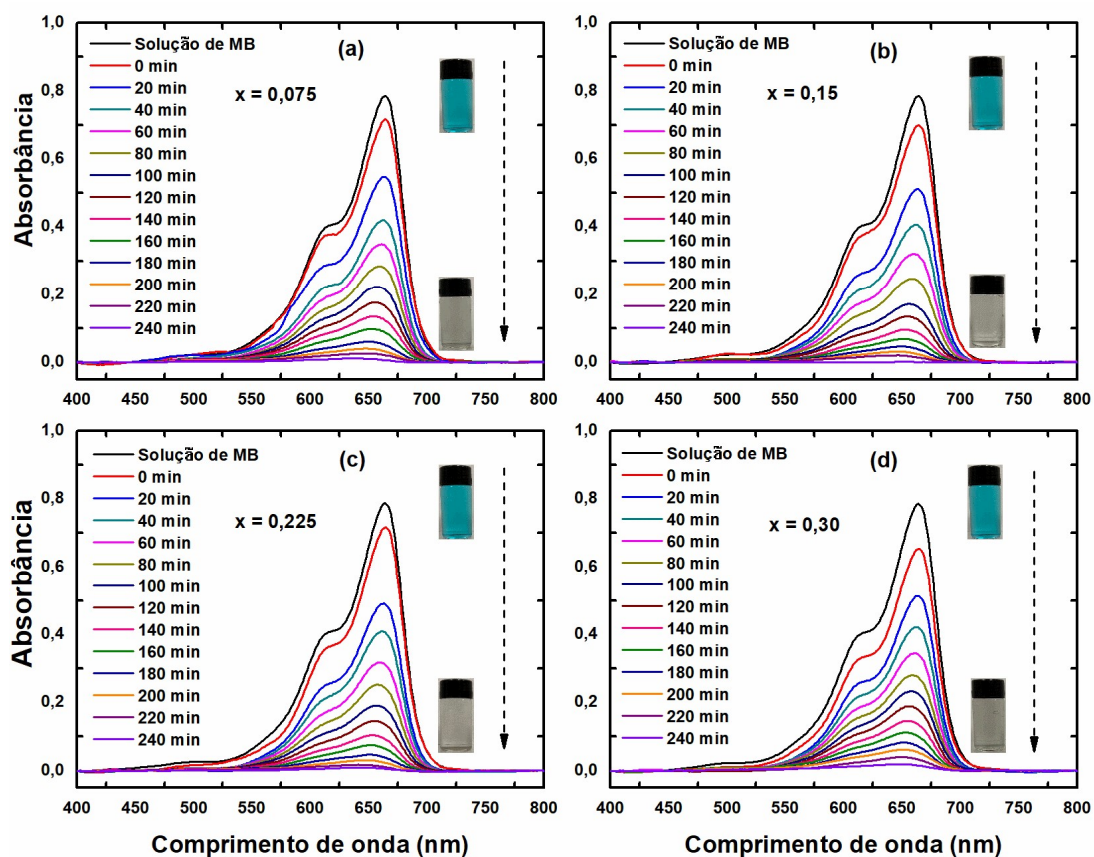


Figura 51. Espectros de absorção UV-vis da fotodegradação de MB, em soluções aquosas contendo o nanocompósito $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) e H_2O_2 , mediada por luz visível em diferentes tempos de exposição.

Os espectros acima foram extensivamente estudados usando a lei de Beer–Lambert e um modelo cinético de Langmuir–Hinshelwood para um entendimento completo do processo de fotodegradação das moléculas de MB, cujos resultados são mostrados na Fig. 52.

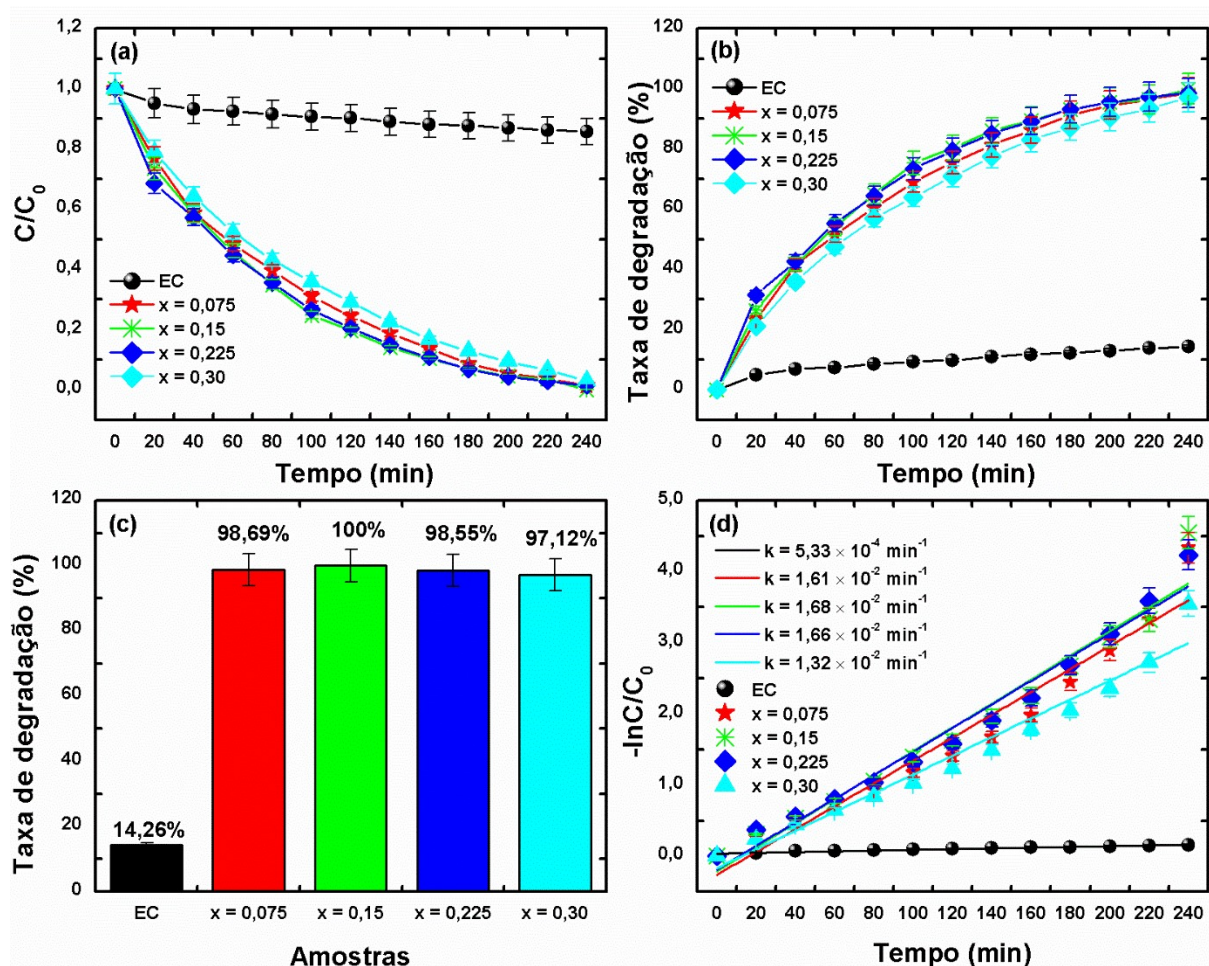


Figura 52. (a) C/C_0 e (b) taxa de degradação de MB em soluções aquosas contendo o nanocompósito $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) e H_2O_2 , irradiadas ou não, em função do tempo exposição. (c) Eficiência da degradação da solução de corante MB contendo o nanocompósito $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) e H_2O_2 após 240 min de exposição. (d) Cinética de primeira ordem da degradação do corante MB contendo o nanocompósito $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) e H_2O_2 , irradiadas ou não, em função do tempo exposição.

A este respeito, a Fig. 52(a) revela que C/C_0 diminui drasticamente de 0 a 240 min em todos os sistemas irradiados, o que não foi observado para o EC. Além disso, pode ser notado que as amostras que foram irradiadas exibem uma tendência similar, enquanto que EC exibe uma tendência diferente. Consequentemente, a taxa de

degradação das amostras irradiadas também exibiu similar tendência, como mostrado na Fig. 52(b). Além disso, pode ser visto claramente que as amostras irradiadas apresentam maiores taxas de degradação. As taxas de degradação encontradas foram de 14,26 (EC), 98,69 ($x = 0,075$), 100 ($x = 0,15$), 98,55 ($x = 0,225$) e 97,12 % ($x = 0,3$) (Fig. 52(c)), mostrando que a exemplo do que ocorreu para as nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$), o sistema contendo 5% de Mn ($x = 0,15$) apresenta a melhor performance para a degradação de moléculas de MB na presença de luz visível. As taxas das reações encontradas para os diferentes sistemas foram de 0,000533 (EC), 0,0161 ($x = 0,075$), 0,0168 (0,15), 0,0163 (0,225) e 0,0132 min^{-1} (0,3) (Fig. 52(d)). Portanto, a amostra contendo 5% de Mn possui a reação mais rápida do que as demais. Notadamente, essa amostra exibe uma performance superior ao exibido pelas nanopartículas de ZnO e $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($x = 0,15$), mostrando que o desenvolvimento do nanocompósito melhorou o desempenho fotocatalítico em comparação com a nanopartículas sozinhas. Além disso, essa amostra foi a única que alcançou uma taxa de degradação de 100%, sugerindo que a quantidade de 5% de Mn é a mais apropriada para o emprego do nanocompósito como um fotocatalisador.

A partir disso, a amostra $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($x = 0,15$) foi usada para avaliação da recuperação e reutilização do nanocompósito em diferentes ciclos de fotodegradação de moléculas de MB, cujos resultados são exibidos Fig. 53. Do primeiro para o segundo ciclo a recuperação foi de 92% da massa inicial do nanocompósito e do segundo para o terceiro foi de 87%. Nos três ciclos foi observada redução da banda de MB centrada em 664 nm, contudo o primeiro ciclo (I1) (Fig. 53(a)) revela claramente que a redução dessa banda após 240 min foi maior do que o segundo (I2) (Fig. 53(b)) e o terceiro (I3) (Fig. 53(c)), seguindo a ordem $I1 < I2 < I3$. Consequentemente, as taxas de degradação foram afetadas, como mostrado na Fig 53(d)), onde é possível ver que taxa de degradação reduz de 93% (primeiro ciclo) para 77% (terceiro ciclo). Isso é corroborado pelos resultados apresentados na Fig. 54(a) porque, comparativamente, do 1º ao 3º ciclo C/C_0 aumenta progressivamente ao final do processo, embora em todos os ciclos esse parâmetro tenha diminuído consistentemente de 0 a 240 min. Esses resultados mostram que o nanocompósito contendo 5% de Mn pode ser empregado em até 3 ciclos com perda de performance não superior a 16% e razoável estabilidade. Além disso, as taxas das reações encontradas foram de 0,0225, 0,0163 e 0,0127 min^{-1} (Fig. 54(b)), revelando que a velocidade da reação também diminui do 1º ao 3º ciclo. Contudo, essa diminuição não é superior a 0,0098 min^{-1} . A redução na quantidade de material de um ciclo para

outro pode estar por trás da redução da performance fotocatalítica do nanocompósito, vez que o volume da suspensão final contendo o nanocompósito, MB e H_2O_2 não mudou de um ciclo para o outro.

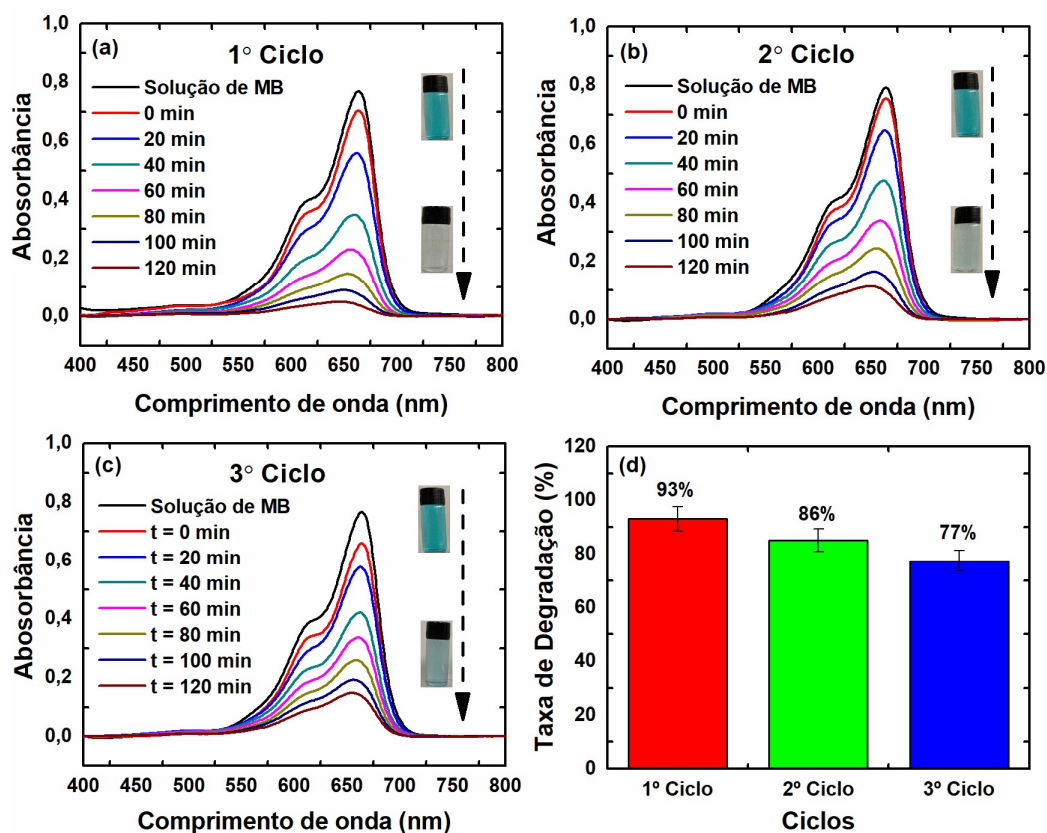


Figura 53. (a)-(c) Espectros de UV-vis dos ciclos de fotodegradação de MB em soluções aquosas contendo o nanocompósito $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($x = 0,15$) e H_2O_2 irradiadas com luz visível. (d) Taxas de degradação de MB em função do ciclo de fotodegradação.

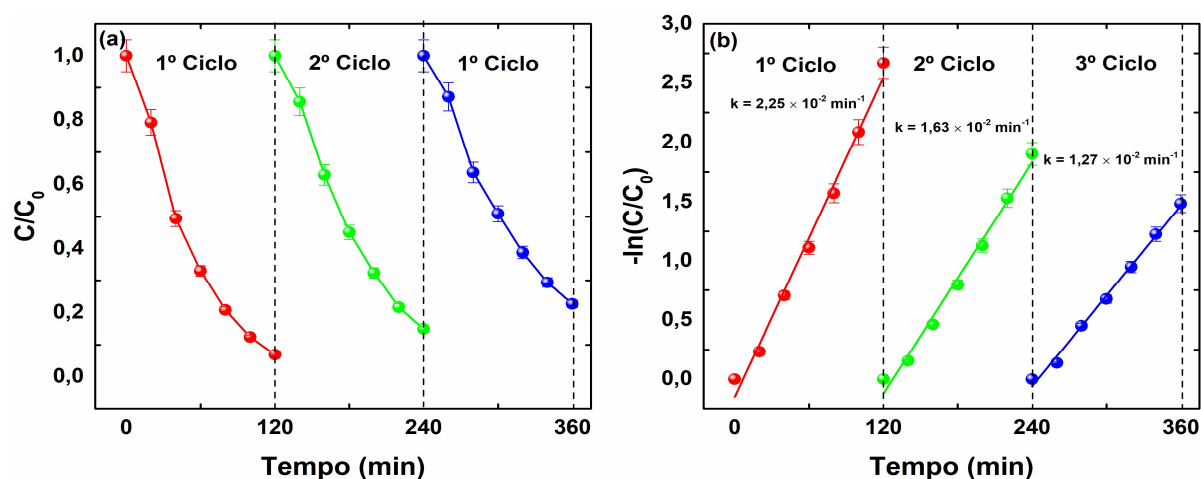


Figure 54. (a) C/C_0 e (b) Cinética de primeira ordem da degradação do corante MB em solução aquosa contendo o nanocompósito $\text{ZnO}/\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4/\text{OG}$ ($x = 0,15$) e H_2O_2 , irradiada luz visível.

A literatura recente tem reportado a síntese de nanocompósitos para aplicação fotocatalítica com resultados similares ou inferiores aos encontrados na presente pesquisa, como mostrado na Tab. 16.

Tabela 16. Relação comparativa entre os parâmetros experimentais dos diferentes nanocompósitos obtidos.

Amostra	DT	PM	DC	IT	LS	PV	MPE	Refs.
	-	mg	mg.L ⁻¹	min	-	mL	%	-
ZnO/Fe _{3-x} Mn _x O ₄ /OG	Azul de metileno	10	10	240	visível	0.1	100	Aqui
ZnO/Fe ₃ O ₄ -GO	Norfloxacin	25	10	120	visível	-	66	[22]
ZnO/Fe ₃ O ₄ /GO	Metalaxil	25	30	120	visível	-	92	[23]
ZnO/Fe ₃ O ₄ /g-C ₃ N ₄	Alaranjado de metila	10	30	150	visível	-	95	[380]
SWCNT/ZnO/Fe ₃ O ₄	Cefixima	460	23	180	UV	-	94	[119]
rGO/ZnO/Fe ₃ O ₄	Rodamina B	25	5	180	UV	-	100	[118]
Fe ₃ O ₄ /ZnO	Nitrofenol	50	35	60	visível	-	100	[114]
Fe ₃ O ₄ /ZnO	Fenol	1500	20	150	visível	-	74	[115]
Fe ₃ O ₄ /ZnO	Rodamina B	40	5	120	UV	-	99	[116]

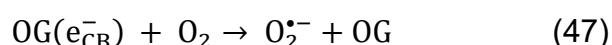
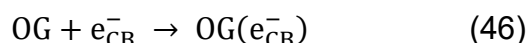
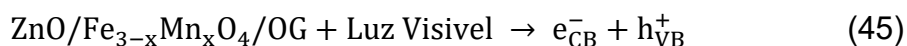
Por exemplo, Chen et al. [22] estudou a atividade fotocatalítica de nanocompósitos ZnO/Fe₃O₄-GO para a degradação de moléculas orgânicas do antibiótico norfloxacin e obteve uma degradação máxima de 66% depois de 120 min de irradiação com luz visível. Além da degradação ter sido menor do que a apresentada no presente trabalho para o corante MB, esses autores usaram uma proporção PM:DC de 2,5:1, que é superior a 1:1 usada aqui. Dehghan et al. [23], por sua vez, estudaram a degradação do fungicida metalaxil usando nanocompósitos ZnO/Fe₃O₄/GO e conseguiram remover até 92% depois de 120 min de irradiação com luz visível. Nesse caso os autores usaram uma proporção PM:DC de 0,83:1, que é menor do que o usado no presente trabalho, mas ainda exibe uma menor degradação, embora eles tenham usado um tempo menor de exposição a luz visível. O compósito ZnO/Fe₃O₄/g-C₃N₄ obtido por Wu et al. [380] foi capaz de remover até 95% do corante alaranjado de metila depois de 150 min de irradiação com luz visível. Apesar disso, esses autores também usaram uma relação PM:DC inferior 1:3, sugerindo que se aumentassem essa proporção haveria uma maior degradação senão similar à do presente trabalho. Por outro lado, os nanocompósitos SWCNT/ZnO/Fe₃O₄ e rGO/ZnO/Fe₃O₄ obtidos por [119] e eliminaram até 94 do antibiótico Cefixima e 100% do corante rodamina B, respectivamente. Contudo, esses autores usaram radiação UV, o que potencializa a destruição das moléculas

orgânicas. Além disso, ambos também usaram relações PM:DC superiores, explicitamente 20:1 e 5:1, indicando que se as proporções fossem equiparadas as do presente trabalho as degradações seriam menores.

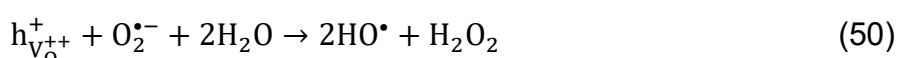
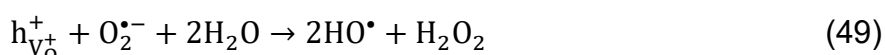
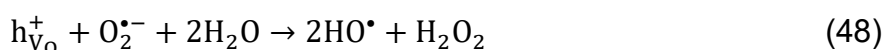
O sistema binário $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ sintetizado por Liu et al. [114] degradou 100% do nitrofenol em 60 min de exposição a luz visível. Embora esse tempo de exposição seja consideravelmente baixo, a relação PM:DC usada foi de 1,4:1, sugerindo que a degradação pode ser menor se fosse usado uma relação de 1:1. O compósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ de Sin et al. [115] degradou 74% do fenol usado como poluidor em até 150 min de exposição a luz visível, mas esse resultado também é ofuscado pela alta relação PM:DC (75:1). Da mesma forma, Zhang et al. [116] obtiveram um compósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ capaz de remover até 99% do corante rodamina B após 120 min de irradiação com luz UV. Apesar da alta taxa de degradação, esses autores usaram luz UV e uma alta relação PM:DC, o que sugere uma menor degradação se fossem usados os mesmos parâmetros físicos no experimento fotocatalítico usados aqui. Portanto, como pode ser visto, em geral é visto que compósitos sintetizados recentemente e descritos na literatura exibem degradação menor ou similar os valores encontrados no presente trabalho, mostrando que o compósito magnético reciclável e reutilizável obtido aqui pode ser robustamente usado para a descontaminação de águas residuais.

Assim como mencionado anteriormente, essa degradação observada pode ser devida as propriedades físicas únicas dos nanocompósitos. Contudo, a este respeito, pode ser notado que nem a morfologia nem o tamanho de partícula do ZnO e $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) foram responsáveis pela melhor performance fotocatalítica da amostra $x = 0,15$. De fato, como mostrado na Fig. 44, a morfologia do ZnO e $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) não mudou de uma amostra para a outra, embora tenha sido observado um crescimento dos cristais após o tratamento hidrotérmico durante a formação dos nanocompósitos. Da mesma forma, a contaminação presente na superfície dessas nanopartículas não exerce uma influência significativa nesse processo porque não há diferenças significativas observadas nos espectros de FTIR exibidos na Fig. 43. Contudo, os espectros de fotoluminescência revelaram que a estabilização da rede das nanopartículas levou a formação de vários defeitos estruturais, mas apenas na amostra $x = 0,15$ foi observado a robusta coexistência dos defeitos V_O , V_O^+ , e V_O^{++} . A presença desses defeitos promoveu um forte retardamento da recombinação dos portadores de carga, o que aumentou a atividade fotocatalítica dessa amostra.

Baseado na análise acima foi possível elaborar um provável mecanismo que norteia a geração de espécies químicas responsáveis pela destruição das moléculas orgânicas do MB. Primeiramente, vale a pena mencionar que as folhas do OG tem grande área de superfície e grupos oxigenados que permitem uma rápida adsorção das moléculas do MB [381]. Dessa forma, após a adsorção de H_2O , O_2 e as moléculas de MB na superfície do fotocatalisador e o início da irradiação da solução com luz visível, o fenômeno foto-Fenton passa a ocorrer após geração dos portadores de carga (Eq. (45)). Esses portadores de carga são transferidos para a superfície do fotocatalisador e interagem com as folhas de OG e as espécies químicas presentes na superfície das nanopartículas de ZnO e $Fe_{3-x}Mn_xO_4$. A este respeito, os elétrons interagem com as folhas de OG gerando uma superfície altamente carregada (Eq. (46)), que posteriormente interagem com O_2 adsorvido na superfície das folhas para gerar $(O_2^{\bullet-})$ (Eq. (47)). Ao mesmo tempo, os elétrons na superfície do fotocatalisador reduzem a espécie Fe^{3+} para Fe^{2+} , como indicado na Eq. 5. Depois disso, as espécies Fe^{2+} e Mn^{2+} interagem com H_2O_2 formando hidroxila $HO^{\bullet}$ e OH^- , como indicado nas Eqs. 39 e 40 [345].



Os buracos também exercem um papel fundamental no processo fotocatalítico. Como indicado anteriormente, a água adsorvida na superfície das nanopartículas interage com os buracos para formar $HO^{\bullet}$ (Eqs. 23 e 42). A geração dessas espécies faz parte do mecanismo geral do processo fotocatalítico que é significativamente melhorado pela coexistência dos defeitos V_O , V_O^+ , e V_O^{++} na amostra $x = 0,15$. Esses defeitos aprisionam buracos que interagem com $O_2^{\bullet-}$ e H_2O para gerar $HO^{\bullet}$ e H_2O_2 , como indicado nas Eqs. (48)–(50). A persistente geração de $HO^{\bullet}$ e H_2O_2 proporciona nesse caso a melhor performance fotocatalítica dessa amostra porque o H_2O_2 pode ser fotocatalizado para gerar mais $O_2^{\bullet-}$, como já mostrado na Eq. (30).



CAPÍTULO VI

Conclusões

6. CONCLUSÕES

Nesta pesquisa, nanopartículas de ZnO e $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) foram sintetizadas com sucesso usando leite de Amapá doce como um efetivo agente quelante. Essas nanopartículas foram utilizadas para obtenção de nanocompósitos ZnO/ $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ /OG para aplicação fotocatalítica. As análises de DRX confirmaram a formação de cristais com simetria hexagonal (wurtizita) e cúbica (espinélio invertido) para as nanopartículas de ZnO e $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$), respectivamente, que se mantiveram nos nanocompósitos. As morfologias das nanopartículas em forma de pião (ZnO) e esférica irregular ($\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$)) preditas pelo refinamento estrutural de Rietveld foram confirmadas pelas análises de MET. Os espectros de FTIR confirmaram a existência de vibrações de Zn-O e Fe-O atribuídas a nanopartículas de ZnO e $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$), respectivamente, que se uniram as bandas de vibração de COO^- devidas ao OG após a síntese dos nanocompósitos. O bandgap óptico das nanopartículas e dos nanocompósitos foram modificados pela presença de defeitos estruturais. Os espectros de fotoluminescência das nanopartículas revelaram que as vacâncias de oxigênio são os defeitos prevaletentes, que são potencializados nos nanocompósitos. Além disso, tanto as nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$) quanto os nanocompósitos apresentaram comportamento ferrimagnético fraco, com pequenas modificações que são ditadas pelos diferentes tipos de centro paramagnéticos atribuídos a diferentes condições de anisotropias magnetocristalinas. Os experimentos fotocatalíticos revelaram que tanto as nanopartículas quanto os nanocompósitos são viáveis para aplicação fotocatalítica. A este respeito, as nanopartículas de ZnO sintetizadas com 10 mL do leite de Amapá doce exibiram uma melhor eficiência fotocatalítica comparado as nanopartículas de $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0,075 \leq x \leq 0,30$). Contudo, o nanocompósito obtido com 5% de Mn foi o único capaz de produzir espécies químicas suficientes para remover 100% do corante após 240 min de irradiação com luz visível, com boa estabilidade após 3 ciclos de reutilização. A estrutura defeituosa única dessas nanopartículas e nanocompósitos foi atribuída como o principal fator para a obtenção de melhores atividades fotocatalíticas. Portanto, esses resultados provam que a nova rota verde se mostrou eficaz para a síntese de nanopartículas viáveis para a obtenção de nanocompósitos com excelentes performances fotocatalíticas, que podem ser úteis para o tratamento de águas residuais contaminadas por corantes AZO.

CAPÍTULO VII

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MANI, S., CHOWDHARY, P., AND BHARAGAVA, R. N. "Textile Wastewater Dyes: Toxicity Profile and Treatment Approaches". In *Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management*, Springer Singapore, Singapore, pp. 219–244, 2019.
- [2] INGRID, R., MARQUES DA SILVA, F., MARIA, M., SALVADOR, S., FILIPE, ;, PATRÍCIO, E., SANTOS, D., GONÇALVES, F., FERREIRA, D., ALVES DA, M., SOBRINHO, M., FLÁVIA, AND AZEVEDO, G. "*Tratamento de efluentes na remoção de corantes utilizando biomassas.*" *Revista Eletrônica da Estácio Recife*, v. 4, n. 2, 2018.
- [3] ESLAMI, H., EHRAPOUSH, M. H., ESMAEILI, A., EBRAHIMI, A. A., SALMANI, M. H., GHANEIAN, M. T., AND FALAHZADEH, H. "Efficient Photocatalytic Oxidation of Arsenite from Contaminated Water by $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ Nanocomposite under UVA Radiation and Process Optimization with Experimental Design." *Chemosphere*, Vol. 207, pp. 303–312, 2018.
- [4] MANSUR, A. A. P., MANSUR, H. S., RAMANERY, F. P., OLIVEIRA, L. C., AND SOUZA, P. P. "'Green' Colloidal ZnS Quantum Dots/Chitosan Nano-Photocatalysts for Advanced Oxidation Processes: Study of the Photodegradation of Organic Dye Pollutants." *Applied Catalysis B: Environmental*, Vols. 158–159, pp. 269–279, 2014.
- [5] RUÍZ-BALTAZAR, Á. DE J., REYES-LÓPEZ, S. Y., MONDRAGÓN-SÁNCHEZ, M. DE L., ROBLES-CORTÉS, A. I., AND PÉREZ, R. "Eco-Friendly Synthesis of Fe_3O_4 Nanoparticles: Evaluation of Their Catalytic Activity in Methylene Blue Degradation by Kinetic Adsorption Models." *Results in Physics*, Vol. 12, pp. 989–995, 2019.
- [6] SAHARAN, P., CHAUDHARY, G. R., MEHTA, S. K., AND UMAR, A. "Efficient Photocatalytic Degradation of Victoria Blue R and Fast Green FCF Dyes Using $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 Nanoparticles." *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, Vol. 8, No. 11, pp. 965–971, 2016.
- [7] SIRDESHPANDE, K. D., SRIDHAR, A., CHOLKAR, K. M., AND SELVARAJ, R. "Structural Characterization of Mesoporous Magnetite Nanoparticles Synthesized Using the Leaf Extract of *Calliandra Haematocephala* and Their Photocatalytic Degradation of Malachite Green Dye." *Applied Nanoscience*, Vol. 8, No. 4, pp. 675–683, 2018.

- [8] VILLEGAS, V. A. R., RAMÍREZ, ESÚS I. DE L., GUEVARA, E. H., SICAIROS, S. P., AYALA, L. A. H., AND SANCHEZ, B. L. "Synthesis and Characterization of Magnetite Nanoparticles for Photocatalysis of Nitrobenzene." *Journal of Saudi Chemical Society*, Vol. 24, No. 2, pp. 223–235, 2020.
- [9] FERREIRA, N. S., SASAKI, J. M., SILVA JR, R. S., ATTAH-BAAH, J. M., AND MACÊDO, M. A. "Visible-Light-Responsive Photocatalytic Activity Significantly Enhanced by Active [$V^{+}_{Zn} V^{+}_O$] Defects in Self-Assembled ZnO Nanoparticles." *Inorganic Chemistry*, Vol. 60, No. 7, pp. 4475–4496, 2021.
- [10] SHARMA, S., KUMAR, K., THAKUR, N., CHAUHAN, S., AND CHAUHAN, M. S. "The Effect of Shape and Size of ZnO Nanoparticles on Their Antimicrobial and Photocatalytic Activities: A Green Approach." *Bulletin of Materials Science*, Vol. 43, No. 1, p. 20, 2020.
- [11] ATLA, S. B., LIN, W.-R., CHIEN, T.-C., TSENG, M.-J., SHU, J.-C., CHEN, C.-C., AND CHEN, C.-Y. "Fabrication of Fe_3O_4/ZnO Magnetite Core Shell and Its Application in Photocatalysis Using Sunlight." *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 216, pp. 380–386, 2018.
- [12] HUANG, S., WANG, H., ZHU, N., LOU, Z., LI, L., SHAN, A., AND YUAN, H. "Metal Recovery Based Magnetite Near-Infrared Photocatalyst with Broadband Spectrum Utilization Property." *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 181, pp. 456–464, 2016.
- [13] DELSOUZ KHAKI, M. R., SHAFEEYAN, M. S., RAMAN, A. A. A., AND DAUD, W. M. A. W. "Evaluating the Efficiency of Nano-Sized Cu Doped TiO_2/ZnO Photocatalyst under Visible Light Irradiation." *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 258, pp. 354–365, 2018.
- [14] DE JONG, S., KUKREJA, R., TRABANT, C., PONTIUS, N., CHANG, C. F., KACHEL, T., BEYE, M., SORGENFREI, F., BACK, C. H., BRÄUER, B., SCHLOTTER, W. F., TURNER, J. J., KRUPIN, O., DOEHLER, M., ZHU, D., HOSSAIN, M. A., SCHERZ, A. O., FAUSTI, D., NOVELLI, F., ESPOSITO, M., LEE, W. S., CHUANG, Y. D., LU, D. H., MOORE, R. G., YI, M., TRIGO, M., KIRCHMANN, P., PATHEY, L., GOLDEN, M. S., BUCHHOLZ, M., METCALF, P., PARMIGIANI, F., WURTH, W., FÖHLISCH, A., SCHÜßLER-LANGEHEINE, C., AND DÜRR, H. A. "Speed Limit of the Insulator–Metal Transition in Magnetite." *Nature Materials*, Vol. 12, No. 10, pp. 882–886, 2013.
- [15] NKURIKIYIMFURA, I., WANG, Y., SAFARI, B., AND NSHINGABIGWI, E.

- "Temperature-Dependent Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles Synthesized via Coprecipitation Method." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 846, p. 156344, 2020.
- [16] RAMADAN, R., EL-DEK, S. I., AND ARMAN, M. M. "Enhancement of Mn-Doped Magnetite by Mesoporous Silica for Technological Application." *Applied Physics A*, Vol. 126, No. 11, p. 900, 2020.
- [17] VARSHNEY, D., AND YOGI, A. "Structural and Transport Properties of Stoichiometric Mn^{2+} -Doped Magnetite: $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$." *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 128, No. 3, pp. 489–494, 2011.
- [18] SHEBHA ANANDHI, J., ANTILEN JACOB, G., AND JUSTIN JOSEYPHUS, R. "Factors Affecting the Heating Efficiency of Mn-Doped Fe_3O_4 Nanoparticles." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 512, p. 166992, 2020.
- [19] SINGH, H., KUMAR, A., THAKUR, A., KUMAR, P., NGUYEN, V.-H., VO, D.-V. N., SHARMA, A., AND KUMAR, D. "One-Pot Synthesis of Magnetite-ZnO Nanocomposite and Its Photocatalytic Activity." *Topics in Catalysis*, Vol. 63, Nos. 11–14, pp. 1097–1108, 2020.
- [20] QASIM, S., ZAFAR, A., SAIF, M. S., ALI, Z., NAZAR, M., WAQAS, M., HAQ, A. U., TARIQ, T., HASSAN, S. G., IQBAL, F., SHU, X.-G., AND HASAN, M. "Green Synthesis of Iron Oxide Nanorods Using Withania Coagulans Extract Improved Photocatalytic Degradation and Antimicrobial Activity." *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Vol. 204, p. 111784, 2020.
- [21] ABEBE, B., MURTHY, H. C. A., AND AMARE, E. "Enhancing the Photocatalytic Efficiency of ZnO: Defects, Heterojunction, and Optimization." *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, Vol. 14, p. 100336, 2020.
- [22] CHEN, L., PENG, J., WANG, F., LIU, D., MA, W., ZHANG, J., HU, W., LI, N., DRAMOU, P., AND HE, H. "ZnO Nanorods/ Fe_3O_4 -Graphene Oxide/Metal-Organic Framework Nanocomposite: Recyclable and Robust Photocatalyst for Degradation of Pharmaceutical Pollutants." *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 28, No. 17, pp. 21799–21811, 2021.
- [23] DEHGHAN, S., JAFARI, A. J., FARZADKIA, M., ESRAFILI, A., AND KALANTARY, R. R. "Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Metalaxyl by Reduced Graphene Oxide/ Fe_3O_4 /ZnO Ternary Nanohybrid: Influential Factors, Mechanism and Toxicity Bioassay." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 375, pp. 280–292, 2019.

- [24] LU, K.-Q., CHEN, Y., XIN, X., AND XU, Y.-J. "Rational Utilization of Highly Conductive, Commercial Elicarb Graphene to Advance the Graphene-Semiconductor Composite Photocatalysis." *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 224, pp. 424–432, 2018.
- [25] HAFEEZ, H. Y., LAKHERA, S. K., KARTHIK, P., ANPO, M., AND NEPPOLIAN, B. "Facile Construction of Ternary $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ Nanocomposite Supported Reduced Graphene Oxide (RGO) Photocatalysts for the Efficient Hydrogen Production." *Applied Surface Science*, Vol. 449, pp. 772–779, 2018.
- [26] DURMUS, Z., KURT, B. Z., AND DURMUS, A. "Synthesis and Characterization of Graphene Oxide/Zinc Oxide (GO/ZnO) Nanocomposite and Its Utilization for Photocatalytic Degradation of Basic Fuchsin Dye." *ChemistrySelect*, Vol. 4, No. 1, pp. 271–278, 2019.
- [27] MISHRA, S., PRIYADARSHINEE, M., DEBNATH, A. K., MUTHE, K. P., MALLICK, B. C., DAS, N., AND PARHI, P. "Rapid Microwave Assisted Hydrothermal Synthesis Cerium Vanadate Nanoparticle and Its Photocatalytic and Antibacterial Studies." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 137, p. 109211, 2020.
- [28] ANVARINEZHAD, M., JAVADI, A., AND JAFARIZADEH-MALMIRI, H. "Green Approach in Fabrication of Photocatalytic, Antimicrobial, and Antioxidant Zinc Oxide Nanoparticles – Hydrothermal Synthesis Using Clove Hydroalcoholic Extract and Optimization of the Process." *Green Processing and Synthesis*, Vol. 9, No. 1, pp. 375–385, 2020.
- [29] DURAIMURUGANAB., J., KUMARC, S. G., SHANAVASD, S., RAMESHD, R., ACEVEDOE, R. ANBARASAND, P.M., MAADESWARAN, P. "Hydrothermal Assisted Phytofabrication of Zinc Oxide Nanoparticles with Different Nanoscale Characteristics for the Photocatalytic Degradation of Rhodamine B." *Optik*, Vol. 202, p. 163607, 2020.
- [30] THAMBIDURAI, S., GOWTHAMAN, P., VENKATACHALAM, M., AND SURESH, S. "Natural Sunlight Assisted Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Spherical Zinc Oxide Nanoparticles Prepared by Facile Chemical Co-Precipitation Method." *Optik*, Vol. 207, p. 163865, 2020.
- [31] GNANAMOZHI, P., RAJIVGANDHI, G., ALHARBI, N. S., KADAIKUNNAN, S., KHALED, J. M., ALMANAA, T. N., PANDIYAN, V., AND LI, W.-J. "Enhanced Antibacterial and Photocatalytic Degradation of Reactive Red 120 Using Lead Substituted ZnO Nanoparticles Prepared by Ultrasonic-Assisted Co-Precipitation

- Method." *Ceramics International*, Vol. 46, No. 11, pp. 19593–19599, 2020.
- [32] FERREIRA-NETO, E. P., WORSLEY, M. A., AND RODRIGUES-FILHO, U. P. "Towards Thermally Stable Aerogel Photocatalysts: TiCl_4 -Based Sol-Gel Routes for the Design of Nanostructured Silica-Titania Aerogel with High Photocatalytic Activity and Outstanding Thermal Stability." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 7, No. 5, p. 103425, 2019.
- [33] PHATTEPUR, H., BYCHAPUR SIDDIAIAH, G., AND GANGANAGAPPA, N. "Synthesis and Characterisation of Mesoporous TiO_2 Nanoparticles by Novel Surfactant Assisted Sol-Gel Method for the Degradation of Organic Compounds." *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, Vol. 63, No. 1, pp. 85–95, 2018.
- [34] PERVEEN, R., SHUJAAT, S., QURESHI, Z., NAWAZ, S., KHAN, M. I., AND IQBAL, M. "Green versus Sol-Gel Synthesis of ZnO Nanoparticles and Antimicrobial Activity Evaluation against Panel of Pathogens." *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 9, No. 4, pp. 7817–7827, 2020.
- [35] HAQUE, M. J., BELLAH, M. M., HASSAN, M. R., AND RAHMAN, S. "Synthesis of ZnO Nanoparticles by Two Different Methods & Comparison of Their Structural, Antibacterial, Photocatalytic and Optical Properties." *Nano Express*, Vol. 1, No. 1, p. 010007, 2020.
- [36] FERREIRA, N. S., ANGÉLICA, R. S., MARQUES, V. B., DE LIMA, C. C. O., AND SILVA, M. S. "Cassava-Starch-Assisted Sol–Gel Synthesis of CeO_2 Nanoparticles." *Materials Letters*, Vol. 165, pp. 139–142, 2016.
- [37] GAEENI, M. R., TOHIDIAN, M., AND MAJLES-ARA, M. "Green Synthesis of CdSe Colloidal Nanocrystals with Strong Green Emission by the Sol–Gel Method." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53, No. 18, pp. 7598–7603, 2014.
- [38] BUAZAR, F., BAVI, M., KROUSHAWI, F., HALVANI, M., KHALEDI-NASAB, A., AND HOSSIENI, S. A. "Potato Extract as Reducing Agent and Stabiliser in a Facile Green One-Step Synthesis of ZnO Nanoparticles." *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. 11, No. 3, pp. 175–184, 2016.
- [39] CHENNIMALAI, M., VIJAYALAKSHMI, V., SENTHIL, T. S., AND SIVAKUMAR, N. "One-Step Green Synthesis of ZnO Nanoparticles Using *Opuntia Humifusa* Fruit Extract and Their Antibacterial Activities." *Materials Today: Proceedings*, Vol. 47, pp. 1842–1846, 2021.
- [40] SADIQ, H., SHER, F., SEHAR, S., LIMA, E. C., ZHANG, S., IQBAL, H. M. N.,

- ZAFAR, F., AND NUHANović, M. "Green Synthesis of ZnO Nanoparticles from Syzygium Cumini Leaves Extract with Robust Photocatalysis Applications." *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 335, p. 116567, 2021.
- [41] CLARINA, T., FLOMINA, P. J., THANGESWARI, P., AND RAMA, V. "Polpala Flower Extract Mediated One Step Green Synthesis and Characterization of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles." *Asian Journal of Research in Chemistry*, Vol. 11, No. 2, p. 459, 2018.
- [42] LAKSHMANAN, G., SATHIYASEELAN, A., KALAICHELVAN, P.T., MURUGESAN, K. "Plant-Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles Using Fruit Extract of Cleome Viscosa L.: Assessment of Their Antibacterial and Anticancer Activity." *Karbala International Journal of Modern Science*, Vol. 4, No. 1, pp. 61–68, 2018.
- [43] DAVID, E. S., RABELO, É. M., MARTINS, R. L., AND DE ALMEIDA, S. S. M. S. "Estudo Fitoquímico, Microbiológico, Citotoxicidade e Antioxidante Do Látex Brosimum Parinarioides Spp. Parinarioides Ducke (Moraceae) Com o Parahancornia Amapa (Huber) Ducke (Apocinaceae)." *Biota Amazônia*, Vol. 9, No. 2, pp. 16–20, 2019.
- [44] SALLES, R. *Estudo Químico e de Atividade Biológica Comparativo Do Látex Do Leite de Amapá Extraído de Duas Espécies Botânicas Distintas*. Universidade Federal do Amazonas, 2013.
- [45] DAVID, E. DOS S., ÉRICA DE MENEZES RABELO., R. L. M., AND ALMEIDA, S. S. M. "Estudo Fitoquímico, Microbiológico, Citotoxicidade e Antioxidante Do Látex Brosimum Parinarioides Spp. Parinarioides Ducke (Moraceae) Com o Parahancornia Amapa (Huber) Ducke (Apocinaceae)." *Biota Amazônia*, Vol. 9, No. 2, pp. 16–20, 2019.
- [46] SÁ, I. S. C., NEVES, K. O. G., MESQUITA, R. DA S., BASTOS, L. M., SALES, M. L. F., DA SILVA, F. M. A., AND NUNOMURA, R. DE C. S. "Parinarioidins A-B, Unprecedented Flavonoids from the Bark of Brosimum Parinarioides Ducke." *Biochemical Systematics and Ecology*, Vol. 91, p. 104075, 2020.
- [47] XUE, X., ZANG, W., DENG, P., WANG, Q., XING, L., ZHANG, Y., AND WANG, Z. L. "Piezo-Potential Enhanced Photocatalytic Degradation of Organic Dye Using ZnO Nanowires." *Nano Energy*, Vol. 13, pp. 414–422, 2015.
- [48] GHOSH, J., GHOSH, R., AND GIRI, P. K. "Tuning the Visible Photoluminescence in Al Doped ZnO Thin Film and Its Application in Label-Free Glucose Detection." *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 254, pp. 681–689, 2018.

- [49] PAULSON, A., MUHAMMED SABEER, N. A., AND PRADYUMNAN, P. P. "A Synergetic Approach of Band Gap Engineering and Reduced Lattice Thermal Conductivity for the Enhanced Thermoelectric Property in Dy Ion Doped ZnO." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 786, pp. 581–587, 2019.
- [50] KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A., AND JESIONOWSKI, T. "Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review." *Materials*, Vol. 7, No. 4, pp. 2833–2881, 2014.
- [51] LI, Y., YANG, Y., QING, Y., LI, R., TANG, X., GUO, D., AND QIN, Y. "Enhancing ZnO-NP Antibacterial and Osteogenesis Properties in Orthopedic Applications: A Review." *International Journal of Nanomedicine*, Vol. Volume 15, pp. 6247–6262, 2020.
- [52] KIM, I., VISWANATHAN, K., KASI, G., THANAKKASARANEE, S., SADEGHI, K., AND SEO, J. "ZnO Nanostructures in Active Antibacterial Food Packaging: Preparation Methods, Antimicrobial Mechanisms, Safety Issues, Future Prospects, and Challenges." *Food Reviews International*, pp. 1–29, 2020.
- [53] SORBIUN, M., SHAYEGAN MEHR, E., RAMAZANI, A., AND TAGHAVI FARDOOD, S. "Green Synthesis of Zinc Oxide and Copper Oxide Nanoparticles Using Aqueous Extract of Oak Fruit Hull (Jaft) and Comparing Their Photocatalytic Degradation of Basic Violet 3." *International Journal of Environmental Research*, Vol. 12, No. 1, pp. 29–37, 2018.
- [54] ISHWARYA, R., VASEEHARAN, B., KALYANI, S., BANUMATHI, B., GOVINDARAJAN, M., ALHARBI, N. S., KADAIKUNNAN, S., AL-ANBR, M. N., KHALED, J. M., AND BENELLI, G. "Facile Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Ulva Lactuca Seaweed Extract and Evaluation of Their Photocatalytic, Antibiofilm and Insecticidal Activity." *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Vol. 178, pp. 249–258, 2018.
- [55] VELAYI, E., AND NOROUZBEIGI, R. "Synthesis of Hierarchical Superhydrophobic Zinc Oxide Nano-Structures for Oil/Water Separation." *Ceramics International*, Vol. 44, No. 12, pp. 14202–14208, 2018.
- [56] ZHOU, Q., WEN, J., ZHAO, P., AND ANDERSON, W. "Synthesis of Vertically-Aligned Zinc Oxide Nanowires and Their Application as a Photocatalyst." *Nanomaterials*, Vol. 7, No. 1, p. 9, 2017.
- [57] SCHLUR, L., CALADO, J. R., AND SPITZER, D. "Synthesis of Zinc Oxide Nanorods or Nanotubes on One Side of a Microcantilever." *Royal Society Open Science*, Vol. 5, No. 8, p. 180510, 2018.

- [58] LI, M., BAO, L., YIN, Z., AND JI, X. "Heparin-Mediated Growth of Self-Organized ZnO Quasi-Microspheres with Twinned Donut-Like Hierarchical Structures." *ChemistrySelect*, Vol. 4, No. 27, pp. 7805–7810, 2019.
- [59] GOVINDASAMY, M., WANG, S.-F., SUBRAMANIAN, B., RAMALINGAM, R. J., AL-LOHEDAN, H., AND SATHIYAN, A. "A Novel Electrochemical Sensor for Determination of DNA Damage Biomarker (8-Hydroxy-2'-Deoxyguanosine) in Urine Using Sonochemically Derived Graphene Oxide Sheets Covered Zinc Oxide Flower Modified Electrode." *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 58, p. 104622, 2019.
- [60] GAO, R., GAO, S., WANG, P., XU, Y., ZHANG, X., CHENG, X., ZHOU, X., MAJOR, Z., ZHU, H., AND HUO, L. "Ionic Liquid Assisted Synthesis of Snowflake ZnO for Detection of NO_x and Sensing Mechanism." *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 303, p. 127085, 2020.
- [61] BRAGG, W. L. "LXII. The Crystalline Structure of Zinc Oxide." *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Vol. 39, No. 234, pp. 647–651, 1920.
- [62] ERHART, P., KLEIN, A., AND ALBE, K. "First-Principles Study of the Structure and Stability of Oxygen Defects in Zinc Oxide." *Physical Review B*, Vol. 72, No. 8, p. 085213, 2005.
- [63] MIRZAEI, H., AND DARROUDI, M. "Zinc Oxide Nanoparticles: Biological Synthesis and Biomedical Applications." *Ceramics International*, Vol. 43, No. 1, pp. 907–914, 2017.
- [64] VIDYA., C., MANJUNATHA., C., CHANDRAPRABHA., M. ., RAJSHEKAR, M., AND RAJ.M.A.L, A. "Hazard Free Green Synthesis of ZnO Nano-Photo-Catalyst Using Artocarpus Heterophyllus Leaf Extract for the Degradation of Congo Red Dye in Water Treatment Applications." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 5, No. 4, pp. 3172–3180, 2017.
- [65] OBAIDAT, I., ISSA, B., AND HAIK, Y. "Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia." *Nanomaterials*, Vol. 5, No. 1, pp. 63–89, 2015.
- [66] QUEIROZ, D. F. DE. *Nanopartículas Magnéticas de Ferritas Recobertas Com Sílica e Funcionalizadas Com Vinil Silano*. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- [67] BANERJEE, S. K., AND MOSKOWITZ, B. M. Ferrimagnetic Properties of Magnetite. In: Kirschvink, J.L., Jones, D.S., MacFadden, B.J. (eds) *Magnetite*

- Biomineralization and Magnetoreception in Organisms. Topics in Geobiology, vol 5. Springer, Boston, MA, pp. 17–41, 1985.
- [68] DE ARMITT, C. Magnetite. In *Encyclopedia of Polymers and Composites*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 1–11, 2014.
- [69] PRASAD, C., YUVARAJA, G., AND VENKATESWARLU, P. “Biogenic Synthesis of Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles Using Pisum Sativum Peels Extract and Its Effect on Magnetic and Methyl Orange Dye Degradation Studies.” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 424, pp. 376–381, 2017.
- [70] VENKATESWARLU, S., NATESH KUMAR, B., PRASAD, C. H., VENKATESWARLU, P., AND JYOTHI, N. V. V. “Bio-Inspired Green Synthesis of Fe_3O_4 Spherical Magnetic Nanoparticles Using Syzygium Cumini Seed Extract.” *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 449, pp. 67–71, 2014.
- [71] MASCOLO, M., PEI, Y., AND RING, T. “Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large PH Window with Different Bases.” *Materials*, Vol. 6, No. 12, pp. 5549–5567, 2013.
- [72] CHEN, Z., ZHENG, Y., LIU, Y., ZHANG, W., WANG, Y., GUO, X., TANG, X., ZHANG, Y., WANG, Z., AND ZHANG, T. “Magnetic Mn-Doped Fe_3O_4 Hollow Microsphere/RGO Heterogeneous Photo-Fenton Catalyst for High Efficiency Degradation of Organic Pollutant at Neutral PH.” *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 238, p. 121893, 2019.
- [73] GÜNER, S., AMIR, M., GELERI, M., SERTKOL, M., AND BAYKAL, A. “Magneto-Optical Properties of Mn^{3+} Substituted Fe_3O_4 Nanoparticles.” *Ceramics International*, Vol. 41, No. 9, pp. 10915–10922, 2015.
- [74] VILLASEÑOR, N. C. G. *Síntesis verde, caracterización y evaluación de la actividad fotocatalítica de los compósitos ZnO-GO y TiO₂-GO*. Universidad Autónoma de Nuevo León, 2020.
- [75] COOPER, D. R., D’ANJOU, B., GHATTAMANENI, N., HARACK, B., HILKE, M., HORTH, A., MAJLIS, N., MASSICOTTE, M., VANDSBURGER, L., WHITEWAY, E., AND YU, V. “Experimental Review of Graphene.” *ISRN Condensed Matter Physics*, Vol. 2012, pp. 1–56, 2012.
- [76] MARUYAMA, M., CUONG, N. T., AND OKADA, S. “Coexistence of Dirac Cones and Kagome Flat Bands in a Porous Graphene.” *Carbon*, Vol. 109, pp. 755–763, 2016.
- [77] PEI, S., WEI, Q., HUANG, K., CHENG, H.-M., AND REN, W. “Green Synthesis of

- Graphene Oxide by Seconds Timescale Water Electrolytic Oxidation.” *Nature Communications*, Vol. 9, No. 1, p. 145, 2018.
- [78] SIGMUND, W., YUH, J., PARK, H., MANEERATANA, V., PYRGIOTAKIS, G., DAGA, A., TAYLOR, J., AND NINO, J. C. “Processing and Structure Relationships in Electrospinning of Ceramic Fiber Systems.” *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, No. 2, pp. 395–407, 2006.
- [79] LEE, J. S., AND JANG, J. “Hetero-Structured Semiconductor Nanomaterials for Photocatalytic Applications.” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, No. 2, pp. 363–371, 2014.
- [80] ZHANG, Y., LIU, J., DU, X., AND SHAO, W. “Preparation of Reusable Glass Hollow Fiber Membranes and Methylene Blue Adsorption.” *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 39, No. 15, pp. 4891–4900, 2019.
- [81] LIU, Y., TAN, X., AND LI, K. “Mixed Conducting Ceramics for Catalytic Membrane Processing.” *Catalysis Reviews*, Vol. 48, No. 2, pp. 145–198, 2006.
- [82] FESTAS, A., RAMOS, A., AND DAVIM, J. “Medical Devices Biomaterials Review.” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, Vol. 234, No. 1, pp. 218–228, 2020.
- [83] ZANURIN, A., JOHARI, N. A., ALIAS, J., MAS AYU, H., REDZUAN, N., AND IZMAN, S. “Research Progress of Sol-Gel Ceramic Coating: A Review.” *Materials Today: Proceedings*, Vol. 48, pp. 1849–1854, 2022.
- [84] LI, H.-L., LIU, X.-J., XIE, R.-J., ZENG, Y., AND PING HUANG, L. “Fabrication of Transparent Cerium-Doped Lutetium Aluminum Garnet Ceramics by Co-Precipitation Routes.” *Journal of the American Ceramic Society*, pp. 2356-2358, 2006.
- [85] SUCHANEK, W. L., AND RIMAN, R. E. "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders", *Advances in Science and Technology*, vol. 45, pp. 184-193, 2006.
- [86] TILLOTSON, T. ., GASH, A. ., SIMPSON, R. ., HRUBESH, L. ., SATCHER, J. ., AND POCO, J. “Nanostructured Energetic Materials Using Sol–Gel Methodologies.” *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 285, Nos. 1–3, pp. 338–345, 2001.
- [87] RAMESH, S. “Sol-Gel Synthesis and Characterization of Nanoparticles.” *Journal of Nanoscience*, Vol. 2013, pp. 1–8, 2013.
- [88] GUGLIELMI, M., AND CARTURAN, G. “Precursors for Sol-Gel Preparations.”

- Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 100, Nos. 1–3, pp. 16–30, 1988.
- [89] DANKS, A. E., HALL, S. R., AND SCHNEPP, Z. “The Evolution of ‘sol-Gel’ Chemistry as a Technique for Materials Synthesis.” *Materials Horizons*, Vol. 3, No. 2, pp. 91–112, 2016.
 - [90] FREITAS, I. DE. *Síntese verde para obtenção de nanopartículas de prata a partir de extratos naturais*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.
 - [91] NUNES, A. *Síntese, Caracterização e Aplicações de Fotocatalisadores de TiO₂ Nanoestruturados*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
 - [92] TURCHI, C. “Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack.” *Journal of Catalysis*, Vol. 122, No. 1, pp. 178–192, 1990.
 - [93] ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. J. “Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada Por TiO₂.” *Quimica Nova*, Vol. 21, No. 3, pp. 319–325, 1998.
 - [94] HASHIMOTO, K., IRIE, H., AND FUJISHIMA, A. “TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects.” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 44, No. 12, pp. 8269–8285, 2005.
 - [95] BUENO, M. J. *Propriedades Eletrônicas de Grafeno Com Defeitos*. Universidade Federal da Paraíba, 2011.
 - [96] OKAMOTO, K., YAMAMOTO, Y., TANAKA, H., TANAKA, M., AND ITAYA, A. “Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder.” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 58, No. 7, pp. 2015–2022, 1985.
 - [97] SAEID TAGHAVI FARDOOD, F. M., AMIR HOSSEIN GHALAICHI, S. D., AND HEIDARI, M. “Facile Green Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Using Tragacanth Gel: Investigation of Their Photocatalytic Performance for Dye Degradation under Visible Light Irradiation.” *Nanochem Res*, Vol. 5, No. 1, pp. 69–76, 2020.
 - [98] ALHARTHI, F. A., ALGHAMDI, A. A., ALOTHMAN, A. A., ALMARHOON, Z. M., ALSULAIMAN, M. F., AND AL-ZAQRI, N. “Green Synthesis of ZnO Nanostructures Using *Salvadora Persica* Leaf Extract: Applications for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye.” *Crystals*, Vol. 10, No. 6, p. 441, 2020.
 - [99] SOTO-ROBLES, C. A., LUQUE, P. A., GÓMEZ-GUTIÉRREZ, C. M., NAVA, O., VILCHIS-NESTOR, A. R., LUGO-MEDINA, E., RANJITHKUMAR, R., AND CASTRO-BELTRÁN, A. “Study on the Effect of the Concentration of *Hibiscus Sabdariffa* Extract on the Green Synthesis of ZnO Nanoparticles.” *Results in*

- Physics*, Vol. 15, p. 102807, 2019.
- [100] MADHUMITHA, G., FOWSIYA, J., GUPTA, N., KUMAR, A., AND SINGH, M. "Green Synthesis, Characterization and Antifungal and Photocatalytic Activity of Pithecellobium Dulce Peel–Mediated ZnO Nanoparticles." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 127, pp. 43–51, 2019.
- [101] KARNAN, T., AND SELVAKUMAR, S. A. S. "Biosynthesis of ZnO Nanoparticles Using Rambutan (*Nephelium Lappaceum*L.) Peel Extract and Their Photocatalytic Activity on Methyl Orange Dye." *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1125, pp. 358–365, 2016.
- [102] SINGH, K., SINGH, J., AND RAWAT, M. "Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Punica Granatum Leaf Extract and Its Application towards Photocatalytic Degradation of Coomassie Brilliant Blue R-250 Dye." *SN Applied Sciences*, Vol. 1, No. 6, p. 624, 2019.
- [103] CHEN, L., BATJIKH, I., HURH, J., HAN, Y., HUO, Y., ALI, H., LI, J. F., RUPA, E. J., AHN, J. C., MATHIYALAGAN, R., AND YANG, D. C. "Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles from Root Extract of *Scutellaria Baicalensis* and Its Photocatalytic Degradation Activity Using Methylene Blue." *Optik*, Vol. 184, pp. 324–329, 2019.
- [104] Osuntokun, J., Onwudiwe, D. C., And Ebenso, E. E. "Green Synthesis of ZnO Nanoparticles Using Aqueous Brassica Oleracea L. Var. Italica and the Photocatalytic Activity." *Green Chemistry Letters and Reviews*, Vol. 12, No. 4, pp. 444–457, 2019.
- [105] KAHSAY, M. H., TADESSE, A., RAMADEVI, D., BELACHEW, N., AND BASAVAIHAH, K. "Green Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures and Investigation of Their Photocatalytic and Bactericidal Applications." *RSC Advances*, Vol. 9, No. 63, pp. 36967–36981, 2019.
- [106] NNADOZIE, E. C., AND AJIBADE, P. A. "Green Synthesis and Characterization of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles Using Chromolaena Odorata Root Extract for Smart Nanocomposite." *Materials Letters*, Vol. 263, p. 127145, 2020.
- [107] KUMAR, B., SMITA, K., CUMBAL, L., DEBUT, A., GALEAS, S., AND GUERRERO, V. H. "Phytosynthesis and Photocatalytic Activity of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles Using the Andean Blackberry Leaf." *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 179, pp. 310–315, 2016.
- [108] BIBI, I., NAZAR, N., ATA, S., SULTAN, M., ALI, A., ABBAS, A., JILANI, K., KAMAL,

- S., SARIM, F. M., KHAN, M. I., JALAL, F., AND IQBAL, M. "Green Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Using Pomegranate Seeds Extract and Photocatalytic Activity Evaluation for the Degradation of Textile Dye." *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 8, No. 6, pp. 6115–6124, 2019.
- [109] AL-ABDALLAT, Y., JUM'H, I., AL BSOUL, A., JUMAH, R., AND TELFAH, A. "Photocatalytic Degradation Dynamics of Methyl Orange Using Coprecipitation Synthesized Fe₃O₄ Nanoparticles." *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 230, No. 12, 2019, p. 277, 2019.
- [110] ANDRADE NETO, N. F., NASCIMENTO, L. E., CORREA, M., BOHN, F., BOMIO, M. R. D., AND MOTTA, F. V. "Characterization and Photocatalytic Application of Ce⁴⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Ni²⁺ Doped Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles Obtained by the Co-Precipitation Method." *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 242, p. 122489, 2020.
- [111] ZHOU, H., YANG, J., CAO, W., CHEN, C., JIANG, C., AND WANG, Y. "Hollow Meso-Crystalline Mn-Doped Fe₃O₄ Fenton-like Catalysis for Ciprofloxacin Degradation: Applications in Water Purification on Wide PH Range." *Applied Surface Science*, Vol. 590, p. 153120, 2022.
- [112] WAHAB, A., IMRAN, M., IKRAM, M., NAZ, M., AQEEL, M., RAFIQ, A., MAJEED, H., AND ALI, S. "Dye Degradation Property of Cobalt and Manganese Doped Iron Oxide Nanoparticles." *Applied Nanoscience*, Vol. 9, No. 8, pp. 1823–1832, 2019.
- [113] BAGHERI, S., AND JULKAPLI, N. M. "Magnetite Hybrid Photocatalysis: Advance Environmental Remediation." *Reviews in Inorganic Chemistry*, Vol. 36, No. 3, 2016.
- [114] LIU, Q., ZHOU, L., LIU, L., LI, J., WANG, S., ZNAD, H., AND LIU, S. "Magnetic ZnO@Fe₃O₄ Composite for Self-Generated H₂O₂ toward Photo-Fenton-like Oxidation of Nitrophenol." *Composites Part B: Engineering*, Vol. 200, p. 108345, 2020.
- [115] SIN, J.-C., TAN, S.-Q., QUEK, J.-A., LAM, S.-M., AND MOHAMED, A. R. "Facile Fabrication of Hierarchical Porous ZnO/Fe₃O₄ Composites with Enhanced Magnetic, Photocatalytic and Antibacterial Properties." *Materials Letters*, Vol. 228, pp. 207–211, 2018.
- [116] ZHANG, D., ZUO, X., GAO, W., HUANG, H., ZHANG, H., CONG, T., YANG, S., ZHANG, J., AND PAN, L. "Recyclable ZnO/Fe₃O₄ Nanocomposite with Piezotronic Effect for High Performance Photocatalysis." *Materials Research Bulletin*, Vol. 148, p. 111677, 2022.

- [117] FANG, Y., HUANG, W., YANG, S., ZHOU, X., GE, C., GAO, Q., FANG, Y., AND ZHANG, S. "Facile Synthesis of Anatase/Rutile $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Multi-Heterostructure for Efficient Photocatalytic Overall Water Splitting." *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 35, pp. 17378–17387, 2020.
- [118] YOU, J., XIANG, Y., GE, Y., HE, Y., AND SONG, G. "Synthesis of Ternary RGO– $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4$ Nanocomposites and Their Application for Visible Light Photocatalytic Degradation of Dyes." *Clean Technologies and Environmental Policy*, Vol. 19, No. 8, pp. 2161–2169, 2017.
- [119] ERIM, B., CIĞEROĞLU, Z., ŞAHİN, S., AND VASSEGHIAN, Y. "Photocatalytic Degradation of Cefixime in Aqueous Solutions Using Functionalized SWCNT/ $\text{ZnO/Fe}_3\text{O}_4$ under UV-A Irradiation." *Chemosphere*, Vol. 291, p. 132929, 2022.
- [120] DONG, Y., SHAO, J., CHEN, C., LI, H., WANG, R., CHI, Y., LIN, X., AND CHEN, G. "Blue Luminescent Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Prepared by Tuning the Carbonization Degree of Citric Acid." *Carbon*, Vol. 50, No. 12, pp. 4738–4743, 2012.
- [121] LI, J.-J., LIU, M.-C., KONG, L.-B., WANG, D., HU, Y.-M., HAN, W., AND KANG, L. "Advanced Asymmetric Supercapacitors Based on $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2@\text{GO}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{GO}$ Electrodes with High Specific Capacitance and High Energy Density." *RSC Advances*, Vol. 5, No. 52, pp. 41721–41728, 2015.
- [122] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. "Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction." *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 192, Nos. 1–2, pp. 55–69, 1993.
- [123] ROISNEL, T., AND RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Analysis. 2001.
- [124] CAGLIOTI, G., PAOLETTI, A., AND RICCI, F. P. "Choice of Collimators for a Crystal Spectrometer for Neutron Diffraction." *Nuclear Instruments*, Vol. 3, No. 4, pp. 223–228, 1958.
- [125] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J., AND ROISNEL, T. "Line Broadening Analysis Using FullProf*: Determination of Microstructural Properties." *Materials Science Forum*, Vols. 443–444, pp. 123–126, 2004.
- [126] MAKUŁA, P., PACIA, M., AND MACYK, W. "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra." *The Journal of Physical Chemistry Letters*, Vol. 9, No. 23, pp. 6814–6817, 2018.

- [127] FANNIN, P. C., MALAESCU, I., AND MARIN, C. N. "The Effective Anisotropy Constant of Particles within Magnetic Fluids as Measured by Magnetic Resonance." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 289, pp. 162–164, 2005.
- [128] WU, K., LI, H., YANG, C., AND CHEN, H. "Effect of PH on the EPR Properties of NiZn Ferrite/SiO₂ Nanocomposite." *Applied Surface Science*, Vol. 228, Nos. 1–4, pp. 285–291, 2004.
- [129] AYALA-VALENZUELA, O., FANNIN, P. C., BETANCOURT-GALINDO, R., RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, O., AND MATUTES-AQUINO, J. "Characterization of Different Magnetite–Cobalt Nanoparticles in Hydrocarbon-Based Magnetic Fluids by Means of Static and Dynamic Magnetization Measurements." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 311, No. 1, pp. 111–113, 2007.
- [130] ZHANG, Z. J., WANG, Z. L., CHAKOUMAKOS, B. C., AND YIN, J. S. "Temperature Dependence of Cation Distribution and Oxidation State in Magnetic Mn–Fe Ferrite Nanocrystals." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 120, N. 8, pp. 1800–1804, 1998.
- [131] CULLITY, B. D., AND GRAHAM, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008.
- [132] SURESH, S., KARTHIKEYAN, S., AND JAYAMOORTHY, K. "Spectral Investigations to the Effect of Bulk and Nano ZnO on Peanut Plant Leaves." *Karbala International Journal of Modern Science*, Vol. 2, No. 2, pp. 69–77, 2016.
- [133] GALUPPO, S. C. *Documentação do Uso e Valorização do Óleo de Piquiá (Caryocar Villosum (Aubl) Pers.) e do Leite Do Amapá-Doce (Brosimum Parinarioides Ducke) Para a Comunidade de Piquiatuba, Floresta Nacional Do Tapajós. Estudos Físicos, Químicos, Fitoquímicos e Farmacoló.* Dissertação mestrado em Ciências Florestais-Universidade Federal Rural da Amazônia, 2004.
- [134] PALHETA, R. A., FILHO, R. F. D. C., CARNEIRO, A. L. B., AND TEIXEIRA, M. F. S. "Composição Nutricional e Controle de Qualidade Do Leite de Amapá Doce (Brosimum Parinarioides Ducke)." *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*, Vol. 33, No. 2, 2015.
- [135] KOODYNSKA, D., RYCZKOWSKI, J., AND HUBICKI, Z. "FT-IR/PAS Studies of Chelates Adsorption on Anion Exchangers." *The European Physical Journal Special Topics*, Vol. 154, No. 1, pp. 339–343, 2008.
- [136] KANARI, N., MISHRA, D., GABALLAH, I., AND DUPRÉ, B. "Thermal

- Decomposition of Zinc Carbonate Hydroxide.” *Thermochimica Acta*, Vol. 410, Nos. 1–2, pp. 93–100, 2004.
- [137] HALES, M. C., AND FROST, R. L. “Synthesis and Vibrational Spectroscopic Characterisation of Synthetic Hydrozincite and Smithsonite.” *Polyhedron*, Vol. 26, No. 17, pp. 4955–4962, 2007.
- [138] SANTHOSHKUMAR, J., KUMAR, S. V., AND RAJESHKUMAR, S. “Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Plant Leaf Extract against Urinary Tract Infection Pathogen.” *Resource-Efficient Technologies*, Vol. 3, No. 4, pp. 459–465, 2017.
- [139] BOGLIOLO, L., LEDDA, S., INNOCENZI, P., ARIU, F., BEBBERE, D., ROSATI, I., LEONI, G. G., AND PICCININI, M. “Raman Microspectroscopy as a Non-Invasive Tool to Assess the Vitrification-Induced Changes of Ovine Oocyte Zona Pellucida.” *Cryobiology*, Vol. 64, No. 3, pp. 267–272, 2012.
- [140] YANG, W. Z., ZHOU, D. L., YIN, G. F., WANG, R. S., & ZHANG, Y. “Characterization of ZnO Based Varistor Derived from Nano ZnO Powders and Ultrafine Dopants.” *Journal of materials science & technology*, Vol. 21, No. 2, pp. 183–186, 2005.
- [141] NASSAR, M. Y., MOUSTAFA, M. M., AND TAHA, M. M. “Hydrothermal Tuning of the Morphology and Particle Size of Hydrozincite Nanoparticles Using Different Counterions to Produce Nanosized ZnO as an Efficient Adsorbent for Textile Dye Removal.” *RSC Adv.*, Vol. 6, No. 48, pp. 42180–42195, 2016.
- [142] HADIA, N. M. A., GARCÍA-GRANDA, S., AND GARCÍA, J. R. “Effect of the Temperature on Structural and Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles.” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 14, No. 7, pp. 5443–5448, 2014.
- [143] QUY, C. T., HUNG, C. M., VAN DUY, N., HOA, N. D., JIAO, M., AND NGUYEN, H. “Ethanol-Sensing Characteristics of Nanostructured ZnO: Nanorods, Nanowires, and Porous Nanoparticles.” *Journal of Electronic Materials*, Vol. 46, No. 6, pp. 3406–3411, 2017.
- [144] MAHMOUD, H. H., BATTISHA, I. K., AND EZZ-ELDIN, F. M. “Structural, Optical and Magnetic Properties of γ -Irradiated SiO_2 Xerogel Doped Fe_2O_3 .” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 150, pp. 72–82, 2015.
- [145] MELERO, J. A., CALLEJA, G., MARTÍNEZ, F., MOLINA, R., AND LÁZÁR, K. “Crystallization Mechanism of Fe-MFI from Wetness Impregnated Fe_2O_3 – SiO_2 Amorphous Xerogels: Role of Iron Species in Fenton-like Processes.” *Microporous*

- and Mesoporous Materials*, Vol. 74, Ns. 1–3, pp. 11–21, 2004.
- [146] XIA, T., GUAN, Y., YANG, M., XIONG, W., WANG, N., ZHAO, S., AND GUO, C. “Synthesis of Polyethylenimine Modified Fe_3O_4 Nanoparticles with Immobilized Cu^{2+} for Highly Efficient Proteins Adsorption.” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 443, pp. 552–559, 2014.
- [147] LIU, X., HU, Q., FANG, Z., WU, Q., AND XIE, Q. “Carboxyl Enriched Monodisperse Porous Fe_3O_4 Nanoparticles with Extraordinary Sustained-Release Property.” *Langmuir*, Vol. 25, No. 13, pp. 7244–7248, 2009.
- [148] IBRAHIM, M., NADA, A., AND KAMAL, D. “Density Functional Theory and FTIR Spectroscopic Study of Carboxyl Group.” *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, Vol. 34, No. 12, pp. 911–917, 2005.
- [149] ASOUFI, H. M., AL-ANTARY, T. M., AND AWWAD, A. M. “Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles Synthesis and Anti Green Peach Aphid Activity (*Myzus persicae* Sulzer).” *Journal of Chemistry and Biochemistry*, Vol. 6, No. 1, 2018.
- [150] GAO, L., WU, J., LYLE, S., ZEHR, K., CAO, L., AND GAO, D. “Magnetite Nanoparticle-Linked Immunosorbent Assay.” *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, No. 44, pp. 17357–17361, 2008.
- [151] IWASITA, T., AND PASTOR, E. “A Dens and FTIR Spectroscopic Investigation of Adsorbed Ethanol on Polycrystalline Platinum.” *Electrochimica Acta*, Vol. 39, No. 4, pp. 531–537, 1994.
- [152] KLOPROGGE, J. T., HICKEY, L., AND FROST, R. L. “FT-Raman and FT-IR Spectroscopic Study of Synthetic Mg/Zn/Al-Hydrotalcites.” *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 35, No. 11, pp. 967–974, 2004.
- [153] EDWARDS, H. G. M., AND LEWIS, I. R. “Vibrational Spectroscopic Studies of Iron(II) Acetate.” *Journal of Molecular Structure*, Vol. 296, Nos. 1–2, pp. 15–20, 1993.
- [154] PINTO, P., LANZA, G., ARDISSON, J., AND LAGO, R. “Controlled Dehydration of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ to Fe_2O_3 : Developing Mesopores with Complexing Iron Species for the Adsorption of β -Lactam Antibiotics.” *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2018.
- [155] CAI, W., AND WAN, J. “Facile Synthesis of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles in Liquid Polyols.” *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 305, No. 2, pp. 366–370, 2007.
- [156] SCHNEPP, Z., WIMBUSH, S. C., ANTONIETTI, M., AND GIORDANO, C.

- "Synthesis of Highly Magnetic Iron Carbide Nanoparticles via a Biopolymer Route." *Chemistry of Materials*, Vol. 22, No. 18, pp. 5340–5344, 2010.
- [157] DE ABREU FILHO, P. P., PINHEIRO, E. A., GALEMBECK, F., AND LABAKI, L. C. "Formation of Magnetite from Non-Crystalline Iron(III) Hydroxoacetate." *Reactivity of Solids*, Vol. 3, No. 3, pp. 241–250, 1987.
- [158] CHEN, Y. H. "Thermal Properties of Nanocrystalline Goethite, Magnetite, and Maghemite." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 553, pp. 194–198, 2013.
- [159] ONG, B. H., DEVARAJ, N. K., MATSUMOTO, M., AND ABDULLAH, M. H. "Thermal Stability of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles." *MRS Proceedings*, Vol. 1118, pp. 1118-K03-09, 2008.
- [160] MONAZAM, E. R., BREAUULT, R. W., AND SIRIWARDANE, R. "Reduction of Hematite (Fe_2O_3) to Wüstite (FeO) by Carbon Monoxide (CO) for Chemical Looping Combustion." *Chemical Engineering Journal*, Vol. 242, pp. 204–210, 2014.
- [161] ALMEIDA, W. L. DE, RODEMBUSCH, F. S., FERREIRA, N. S., AND CALDAS DE SOUSA, V. "Eco-Friendly and Cost-Effective Synthesis of ZnO Nanopowders by Tapioca-Assisted Sol-Gel Route." *Ceramics International*, Vol. 46, No. 8, pp. 10835–10842, 2020.
- [162] LOPES DE ALMEIDA, W., FERREIRA, N. S., RODEMBUSCH, F. S., AND CALDAS DE SOUSA, V. "Study of Structural and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by an Eco-Friendly Tapioca-Assisted Route." *Materials Chemistry and Physics*, p. 123926, 2020.
- [163] THEMA, F. T., MANIKANDAN, E., DHLAMINI, M. S., AND MAAZA, M. "Green Synthesis of ZnO Nanoparticles via Agathosma Betulina Natural Extract." *Materials Letters*, Vol. 161, pp. 124–127, 2015.
- [164] DAVAR, F., MAJEDI, A., AND MIRZAEI, A. "Green Synthesis of ZnO Nanoparticles and Its Application in the Degradation of Some Dyes." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 98, No. 6, pp. 1739–1746, 2015.
- [165] RAMESH, M., ANBUVANNAN, M., AND VIRUTHAGIRI, G. "Green Synthesis of ZnO Nanoparticles Using Solanum Nigrum Leaf Extract and Their Antibacterial Activity." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 136, pp. 864–870, 2015.
- [166] SAHAI, A., AND GOSWAMI, N. "Structural and Vibrational Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by the Chemical Precipitation Method." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 58, pp. 130–137, 2014.

- [167] BEZERRA, J. B., MATOS, R. S., ZUCOLOTTI, B., PEDRA, P. P., AND FERREIRA, N. S. "Effects of Different Complexing Agents on the Physical Properties of ZnO Nanoparticles." *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, 2019.
- [168] SEETAWAN, U., JUGSUJINDA, S., SEETAWAN, T., RATCHASIN, A., EUVANANONT, C., JUNIN, C., THANACHAYANONT, C., AND CHAINARONK, P. "Effect of Calcinations Temperature on Crystallography and Nanoparticles in ZnO Disk." *Materials Sciences and Applications*, Vol. 02, No. 09, pp. 1302–1306, 2011.
- [169] KUMAR, S., ASOKAN, K., SINGH, R. K., CHATTERJEE, S., KANJILAL, D., AND GHOSH, A. K. "Investigations on Structural and Optical Properties of ZnO and ZnO:Co Nanoparticles under Dense Electronic Excitations." *RSC Adv.*, Vol. 4, No. 107, pp. 62123–62131, 2014.
- [170] KUMAR, S., BASU, S., RANA, B., BARMAN, A., CHATTERJEE, S., JHA, S. N., BHATTACHARYYA, D., SAHOO, N. K., AND GHOSH, A. K. "Structural, Optical and Magnetic Properties of Sol–Gel Derived ZnO:Co Diluted Magnetic Semiconductor Nanocrystals: An EXAFS Study." *J. Mater. Chem. C*, Vol. 2, No. 3, pp. 481–495, 2014.
- [171] KHORSAND ZAK, A., ABD. MAJID, W. H., ABRISHAMI, M. E., AND YOUSEFI, R. "X-Ray Analysis of ZnO Nanoparticles by Williamson–Hall and Size–Strain Plot Methods." *Solid State Sciences*, Vol. 13, No. 1, pp. 251–256, 2011.
- [172] SOARES, V. A., XAVIER, M. J. S., RODRIGUES, E. S., DE OLIVEIRA, C. A., FARIAS, P. M. A., STINGL, A., FERREIRA, N. S., AND SILVA, M. S. "Green Synthesis of ZnO Nanoparticles Using Whey as an Effective Chelating Agent." *Materials Letters*, Vol. 259, p. 126853, 2020.
- [173] KHALIL, M., AND ALQAHTANY, F. Z. "Comparative Studies of the Synthesis and Physical Characterization of ZnO Nanoparticles Using Nerium Oleander Flower Extract and Chemical Methods." *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, Vol. 30, No. 9, pp. 3750–3760, 2020.
- [174] PAUL, B., VADIVEL, S., DHAR, S. S., DEBBARMA, S., AND KUMARAVEL, M. "One-Pot Green Synthesis of Zinc Oxide Nano Rice and Its Application as Sonocatalyst for Degradation of Organic Dye and Synthesis of 2-Benzimidazole Derivatives." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 104, pp. 152–159, 2017.
- [175] ALAMDARI, S., SASANI GHAMSARI, M., LEE, C., HAN, W., PARK, H.-H.,

- TAFRESHI, M. J., AFARIDEH, H., AND ARA, M. H. M. "Preparation and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Using Leaf Extract of *Sambucus Ebulus*." *Applied Sciences*, Vol. 10, No. 10, p. 3620, 2020.
- [176] PAVITHRA, N. S., LINGARAJU, K., RAGHU, G. K., AND NAGARAJU, G. "Citrus Maxima (Pomelo) Juice Mediated Eco-Friendly Synthesis of ZnO Nanoparticles: Applications to Photocatalytic, Electrochemical Sensor and Antibacterial Activities." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 185, pp. 11–19, 2017.
- [177] RANA, N., CHAND, S., AND GATHANIA, A. K. "Tailoring the Structural and Optical Properties of ZnO by Doping with Cd." *Ceramics International*, Vol. 41, No. 9, pp. 12032–12037, 2015.
- [178] ZARGAR, R. A., ARORA, M., AND BHAT, R. A. "Study of Nanosized Copper-Doped ZnO Dilute Magnetic Semiconductor Thick Films for Spintronic Device Applications." *Applied Physics A*, Vol. 124, No. 1, p. 36, 2018.
- [179] KHOSHHEB, Z. M., SARFARAZ, M., AND ASADABAD, M. A. "Preparation of ZnO Nanostructures by Chemical Precipitation Method." *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, Vol. 41, No. 7, pp. 814–819, 2011.
- [180] FENG, Z., MA, Y., NATARAJAN, V., ZHAO, Q., MA, X., AND ZHAN, J. "In-Situ Generation of Highly Dispersed Au Nanoparticles on Porous ZnO Nanoplates via Ion Exchange from Hydrozincite for VOCs Gas Sensing." *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 255, pp. 884–890, 2018.
- [181] JAYAPPA, M. D., RAMAIAH, C. K., KUMAR, M. A. P., SURESH, D., PRABHU, A., DEVASYA, R. P., AND SHEIKH, S. "Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles from the Leaf, Stem and in Vitro Grown Callus of *Mussaenda Frondosa* L.: Characterization and Their Applications." *Applied Nanoscience*, Vol. 10, No. 8, pp. 3057–3074, 2020.
- [182] ROOPAN, S. M., MATHEW, R. S., MAHESH, S. S., TITUS, D., AGGARWAL, K., BHATIA, N., DAMODHARAN, K. I., ELUMALAI, K., AND SAMUEL, J. J. "Environmental Friendly Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and Estimation of Its Larvicidal Activity against *Aedes Aegypti*." *International Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 16, No. 12, pp. 8053–8060, 2019.
- [183] ARATHI, A., JOSEPH, X., AKHIL, V., AND MOHANAN, P. "L-Cysteine Capped Zinc Oxide Nanoparticles Induced Cellular Response on Adenocarcinomic Human

- Alveolar Basal Epithelial Cells Using a Conventional and Organ-on-a-Chip Approach." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 211, p. 112300, 2022.
- [184] JAVED, R., USMAN, M., TABASSUM, S., AND ZIA, M. "Effect of Capping Agents: Structural, Optical and Biological Properties of ZnO Nanoparticles." *Applied Surface Science*, Vol. 386, pp. 319–326, 2016.
- [185] BARZINJY, A. A., AND AZEEZ, H. H. "Green Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Using Eucalyptus Globulus Labill. Leaf Extract and Zinc Nitrate Hexahydrate Salt." *SN Applied Sciences*, Vol. 2, No. 5, p. 991, 2020.
- [186] GAWADE, V. V., GAVADE, N. L., SHINDE, H. M., BABAR, S. B., KADAM, A. N., AND GARADKAR, K. M. "Green Synthesis of ZnO Nanoparticles by Using Calotropis Procera Leaves for the Photodegradation of Methyl Orange." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 28, No. 18, pp. 14033–14039, 2017.
- [187] ÁLVAREZ-CHIMAL, R., GARCÍA-PÉREZ, V. I., ÁLVAREZ-PÉREZ, M. A., AND ARENAS-ALATORRE, J. Á. "Green Synthesis of ZnO Nanoparticles Using a Dysphania Ambrosioides Extract. Structural Characterization and Antibacterial Properties." *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 118, p. 111540, 2021.
- [188] ALOMAIR, N. A., AND MOHAMED, H. H. "Green Synthesis of ZnO Hollow Microspheres and ZnO/RGO Nanocomposite Using Red Rice Husk Extract and Their Photocatalytic Performance." *Materials Research Express*, Vol. 5, No. 9, p. 095012, 2018.
- [189] TALAM, S., KARUMURI, S. R., AND GUNNAM, N. "Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles." *ISRN Nanotechnology*, Vol. 2012, pp. 1–6, 2012.
- [190] WU, L., WU, Y., PAN, X., AND KONG, F. "Synthesis of ZnO Nanorod and the Annealing Effect on Its Photoluminescence Property." *Optical Materials*, Vol. 28, No. 4, pp. 418–422, 2006.
- [191] PIERCE, B. J., AND HENGHELD, R. L. "Depth-resolved Cathodoluminescence of Ion-implanted Layers in Zinc Oxide." *Journal of Applied Physics*, Vol. 47, No. 2, pp. 644–651, 1976.
- [192] STUDENIKIN, S. A., GOLEGO, N., AND COCIVERA, M. "Fabrication of Green and Orange Photoluminescent, Undoped ZnO Films Using Spray Pyrolysis." *Journal of Applied Physics*, Vol. 84, No. 4, pp. 2287–2294, 1998.
- [193] CHO, S., MA, J., KIM, Y., SUN, Y., WONG, G. K. L., AND KETTERSON, J. B.

- “Photoluminescence and Ultraviolet Lasing of Polycrystalline ZnO Thin Films Prepared by the Oxidation of the Metallic Zn.” *Applied Physics Letters*, Vol. 75, No. 18, pp. 2761–2763, 1999.
- [194] HENG, C. L., ZHAO, C. N., ZHANG, L., XIANG, W., SU, W. Y., YIN, H. X., GAO, Y. K., YIN, P. G., AND FINSTAD, T. G. “Effects of Yb Doping on the Structure and near Band-Edge Emission of ZnO Thin Films on Si after High Temperature Annealing.” *Journal of Luminescence*, Vol. 222, p. 117153, 2020.
- [195] GALDÁMEZ-MARTINEZ, A., SANTANA, G., GÜELL, F., MARTÍNEZ-ALANIS, P. R., AND DUTT, A. “Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review.” *Nanomaterials*, Vol. 10, No. 5, p. 857, 2020.
- [196] CHEN, W., YAO, C., GAN, J., JIANG, K., HU, Z., LIN, J., XU, N., SUN, J., AND WU, J. “ZnO Colloids and ZnO Nanoparticles Synthesized by Pulsed Laser Ablation of Zinc Powders in Water.” *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 109, p. 10491, 2020.
- [197] RUDRA, K., AND PRAJAPATI, Y. K. “Effect of Mn Doping on Defect-Related Photoluminescence and Nanostructure of Dense 3-D Nano-Root Network of ZnO.” *Ceramics International*, Vol. 46, No. 8, pp. 10135–10141, 2020.
- [198] RODRÍGUEZ-PEÑA, M., FLORES-CARRASCO, G., URBIETA, A., RABANAL, M. E., AND FERNÁNDEZ, P. “Growth and Characterisation of ZnO Micro/Nanostructures Doped with Cerium for Photocatalytic Degradation Applications.” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 820, p. 153146, 2020.
- [199] RODRIGUES, J., HOPPE, M., BEN SEDRINE, N., WOLFF, N., DUPPEL, V., KIENLE, L., ADELUNG, R., MISHRA, Y. K., CORREIA, M. R., AND MONTEIRO, T. “ZnAl₂O₄ Decorated Al-Doped ZnO Tetrapodal 3D Networks: Microstructure, Raman and Detailed Temperature Dependent Photoluminescence Analysis.” *Nanoscale Advances*, Vol. 2, No. 5, pp. 2114–2126, 2020.
- [200] PATRA, N., MANIKANDAN, M., SINGH, V., AND PALANI, I. A. “Investigations on LSPR Effect of Cu/Al Nanostructures on ZnO Nanorods towards Photodetector Applications.” *Journal of Luminescence*, Vol. 238, p. 118331, 2021.
- [201] WANG, X., YE, Q., BAI, L.-H., SU, X., WANG, T.-T., PENG, T.-W., ZHAI, X.-Q., HUO, Y., WU, H., LIU, C., BU, Y.-Y., MA, X.-H., HAO, Y., AND AO, J.-P. “Enhanced UV Emission from ZnO on Silver Nanoparticle Arrays by the Surface Plasmon Resonance Effect.” *Nanoscale Research Letters*, Vol. 16, No. 1, p. 8, 2021.
- [202] RAOUFI, D. “Synthesis and Photoluminescence Characterization of ZnO

- Nanoparticles.” *Journal of Luminescence*, Vol. 134, pp. 213–219, 2013.
- [203] SHIVAKUMARA, C., JOHN, A. K., BEHERA, S., DHANANJAYA, N., AND SARAF, R. “Photoluminescence and Photocatalytic Properties of Eu^{3+} -Doped ZnO Nanoparticles Synthesized by the Nitrate-Citrate Gel Combustion Method.” *The European Physical Journal Plus*, Vol. 132, No. 1, p. 44, 2017.
- [204] XUAN SANG, N., MINH QUAN, N., HUU THO, N., TRI TUAN, N., AND THANH TUNG, T. “Mechanism of Enhanced Photocatalytic Activity of Cr-Doped ZnO Nanoparticles Revealed by Photoluminescence Emission and Electron Spin Resonance.” *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 34, No. 2, p. 025013, 2019.
- [205] GANDHI, V., GANESAN, R., ABDULRAHMAN SYEDAHAMED, H. H., AND THAIYAN, M. “Effect of Cobalt Doping on Structural, Optical, and Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by Coprecipitation Method.” *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118, No. 18, pp. 9715–9725, 2014.
- [206] SOWRI BABU, K., RAMACHANDRA REDDY, A., SUJATHA, C., AND VENUGOPAL REDDY, K. “Optimization of UV Emission Intensity of ZnO Nanoparticles by Changing the Excitation Wavelength.” *Materials Letters*, Vol. 99, pp. 97–100, 2013.
- [207] ASHOKKUMAR, M., AND MUTHUKUMARAN, S. “Effect of Ni Doping on Electrical, Photoluminescence and Magnetic Behavior of Cu Doped ZnO Nanoparticles.” *Journal of Luminescence*, Vol. 162, pp. 97–103, 2015.
- [208] PENG-SHOU, X., YU-MING, S., CHAO-SHU, S., FA-QIANG, X., AND HAI-BIN, P. “Native Point Defect States in ZnO.” *Chinese Physics Letters*, Vol. 18, No. 9, pp. 1252–1253, 2001.
- [209] HAMEED, A. S. H., KARTHIKEYAN, C., AHAMED, A. P., THAJUDDIN, N., ALHARBI, N. S., ALHARBI, S. A., AND RAVI, G. “In Vitro Antibacterial Activity of ZnO and Nd Doped ZnO Nanoparticles against ESBL Producing Escherichia Coli and Klebsiella Pneumoniae.” *Scientific Reports*, Vol. 6, No. 1, p. 24312, 2016.
- [210] HAJA HAMEED, A. S., LOUIS, G., KARTHIKEYAN, C., THAJUDDIN, N., AND RAVI, G. “Impact of L-Arginine and L-Histidine on the Structural, Optical and Antibacterial Properties of Mg Doped ZnO Nanoparticles Tested against Extended-Spectrum Beta-Lactamases (ESBLs) Producing Escherichia Coli.” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 211, pp. 373–382, 2019.

- [211] RAVICHANDRAN, A. T., AND KARTHICK, R. "Enhanced Photoluminescence, Structural, Morphological and Antimicrobial Efficacy of Co-Doped ZnO Nanoparticles Prepared by Co-Precipitation Method." *Results in Materials*, Vol. 5, p. 100072, 2020.
- [212] MONTICONE, S., TUFEU, R., AND KANAEV, A. V. "Complex Nature of the UV and Visible Fluorescence of Colloidal ZnO Nanoparticles." *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 102, No. 16, pp. 2854–2862, 1998.
- [213] DUTTA, M., AND BASAK, D. "A Novel and Simple Method to Grow Beaded Nanochains of ZnO with Superior Photocatalytic Activity." *Nanotechnology*, Vol. 20, No. 47, p. 475602, 2009.
- [214] KUMAR, S., and SAHARE, P. D. "Effects Of Annealing On The Surface Defects Of Zinc Oxide Nanoparticles." *Nano*, Vol. 07, No. 03, p. 1250022, 2012.
- [215] HANTOUR, H., MOHSEN, N., EL-SAYED, S., AND MAHMOUD, A. "Luminescence Investigation Of Powder ZnO Nanoparticles Doped With Sm And Li Ions Prepared By Coprecipitation Method." *Al-Azhar Bulletin of Science*, Vol. 28, No. Issue 2-D, pp. 27–33, 2017.
- [216] GAUR, L. K., GAIROLA, P., GAIROLA, S. P., MATHPAL, M. C., KUMAR, P., KUMAR, S., KUSHAVAH, D., AGRAHARI, V., ARAGON, F. F. H., SOLER, M. A. G., AND SWART, H. C. "Cobalt Doping Induced Shape Transformation and Its Effect on Luminescence in Zinc Oxide Rod-like Nanostructures." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 868, p. 159189, 2021.
- [217] SAMAVATI, A., AWANG, A., SAMAVATI, Z., FAUZI ISMAIL, A., OTHMAN, M. H. D., VELASHJERDI, M., EISAABADI B., G., AND ROSTAMI, A. "Influence of ZnO Nanostructure Configuration on Tailoring the Optical Bandgap: Theory and Experiment." *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 263, p. 114811, 2021.
- [218] ZHAO, S., CAI, H., AND LI, P. "Pure Purple Line and Red Line Emissions of ZnO Nanomaterials." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 16, No. 7, pp. 7738–7741, 2016.
- [219] FANG, M., TANG, C. M., AND LIU, Z. W. "Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Cu-Doped ZnO Single Crystal Nanoparticles with Modified Photoluminescence and Confirmed Ferromagnetism." *Journal of Electronic Materials*, Vol. 47, No. 2, pp. 1390–1396, 2018.
- [220] MARIAPPAN, R., PONNUSWAMY, V., AND SURESH, P. "Effect of Doping Concentration on the Structural and Optical Properties of Pure and Tin Doped Zinc

- Oxide Thin Films by Nebulizer Spray Pyrolysis (NSP) Technique.” *Superlattices and Microstructures*, Vol. 52, No. 3, pp. 500–513, 2012.
- [221] ARUNPANDIAN, M., MARNADU, R., KANNAN, R., KARTHIK KANNAN, S., JOHNSY ARPUTHAVALLI, G., IGNATIUS AROCKIAM, S., MAHMOUD, Z. M. M., SHKIR, M., ALFAIFY, S., AND SREEDEVI, G. “Fabrication of Cu/ZnO System: A Dual Performer as Photocatalyst and Luminescent Material.” *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 134, p. 109022, 2021.
- [222] KARTHIKA, K., AND RAVICHANDRAN, K. “Tuning the Microstructural and Magnetic Properties of ZnO Nanopowders through the Simultaneous Doping of Mn and Ni for Biomedical Applications.” *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 31, No. 11, pp. 1111–1117, 2015.
- [223] RANA, S. B., SINGH, A., AND KAUR, N. “Structural and Optoelectronic Characterization of Prepared and Sb Doped ZnO Nanoparticles.” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 24, No. 1, pp. 44–52, 2013.
- [224] RANA, S. B., BHARDWAJ, V. K., SINGH, S., SINGH, A., AND KAUR, N. “Influence of Surface Modification by 2-Aminothiophenol on Optoelectronics Properties of ZnO Nanoparticles.” *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol. 9, No. 9, pp. 877–891, 2014.
- [225] CHEN, C., LIU, X., FANG, Q., CHEN, X., LIU, T., AND ZHANG, M. “Self-Assembly Synthesis of CuO/ZnO Hollow Microspheres and Their Photocatalytic Performance under Natural Sunlight.” *Vacuum*, Vol. 174, p. 109198, 2020.
- [226] BOUKHOUBZA, I., KHENFOUCH, M., ACHEHBOUNE, M., MOTHUDI, B. M., ZORKANI, I., AND JORIO, A. “Graphene Oxide/ZnO Nanorods/Graphene Oxide Sandwich Structure: The Origins and Mechanisms of Photoluminescence.” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 797, pp. 1320–1326, 2019.
- [227] MAHAJAN, P., SINGH, A., AND ARYA, S. “Improved Performance of Solution Processed Organic Solar Cells with an Additive Layer of Sol-Gel Synthesized ZnO/CuO Core/Shell Nanoparticles.” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 814, p. 152292, 2020.
- [228] GHAMSARI, M. S., ALAMDARI, S., RAZZAGHI, D., AND ARSHADI PIRLAR, M. “ZnO Nanocrystals with Narrow-Band Blue Emission.” *Journal of Luminescence*, Vol. 205, pp. 508–518, 2019.
- [229] SAWADA, K., SHIROTORI, Y., OZAWA, K., EDAMOTO, K., AND NAKATAKE, M. “Valence Band Structure of the ZnO (1010) Surface Studied by Angle-Resolved

- Photoemission Spectroscopy." *Applied Surface Science*, Vol. 237, Nos. 1–4, pp. 343–347, 2004.
- [230] LV, J., LI, C., AND CHAI, Z. "Defect Luminescence and Its Mediated Physical Properties in ZnO." *Journal of Luminescence*, Vol. 208, pp. 225–237, 2019.
- [231] PATWARI, G., BODO, B. J., SINGHA, R., AND KALITA, P. K. "Photoluminescence Studies of H₂O₂ Treated Chemically Synthesized ZnO Nanostructures." *Research Journal of Chemical Sciences*, Vol. 3, No. 9, pp. 45–50, 2013.
- [232] TUMMAPUDI, N., MODEM, S., JALADI, N. K., CHOUDARY, G., AND KURAPATI, S. R. "Structural, Morphological, Optical and Mechanical Studies of Annealed ZnO Nano Particles." *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 597, p. 412401, 2020.
- [233] WANG, J., AND GAO, L. "Hydrothermal Synthesis and Photoluminescence Properties of ZnO Nanowires." *Solid State Communications*, Vol. 132, Nos. 3–4, pp. 269–271, 2004.
- [234] BHARTI, D. B., AND BHARATI, A. V. "Synthesis of ZnO Nanoparticles Using a Hydrothermal Method and a Study Its Optical Activity." *Luminescence*, Vol. 32, No. 3, pp. 317–320, 2017.
- [235] SHARMA, D., AND JHA, R. "Transition Metal (Co, Mn) Co-Doped ZnO Nanoparticles: Effect on Structural and Optical Properties." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 698, pp. 532–538, 2017.
- [236] OTHMAN, A. A., ALI, M. A., IBRAHIM, E. M. M., AND OSMAN, M. A. "Influence of Cu Doping on Structural, Morphological, Photoluminescence, and Electrical Properties of ZnO Nanostructures Synthesized by Ice-Bath Assisted Sonochemical Method." *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 683, pp. 399–411, 2016.
- [237] PAL, B., SARKAR, D., AND GIRI, P. K. "Structural, Optical, and Magnetic Properties of Ni Doped ZnO Nanoparticles: Correlation of Magnetic Moment with Defect Density." *Applied Surface Science*, Vol. 356, pp. 804–811, 2015.
- [238] OTHMAN, A. A., OSMAN, M. A., IBRAHIM, E. M. M., AND ALI, M. A. "Sonochemically Synthesized ZnO Nanosheets and Nanorods: Annealing Temperature Effects on the Structure, and Optical Properties." *Ceramics International*, Vol. 43, No. 1, pp. 527–533, 2017.
- [239] HAMZAH, M., NDIMBA, R. M., KHENFOUCH, M., AND SRINIVASU, V. V. "Blue Luminescence from Hydrothermal ZnO Nanorods Based PVA Nanofibers." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 28, No. 16, pp. 11915–11920, 2017.

- [240] PERIYAYYA, U., KANG, J. H., RYU, J. H., AND HONG, C.-H. "Synthesis and Improved Luminescence Properties of OLED/ZnO Hybrid Materials." *Vacuum*, Vol. 86, No. 3, pp. 254–260, 2011.
- [241] ALJAWFI, R. N., ALAM, M. J., RAHMAN, F., AHMAD, S., SHAHEE, A., AND KUMAR, S. "Impact of Annealing on the Structural and Optical Properties of ZnO Nanoparticles and Tracing the Formation of Clusters via DFT Calculation." *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 13, No. 1, 2020, pp. 2207–2218, 2020.
- [242] ALI, M. Y., KHAN, M. K. R., KARIM, A. M. M. T., RAHMAN, M. M., AND KAMRUZZAMAN, M. "Effect of Ni Doping on Structure, Morphology and Opto-Transport Properties of Spray Pyrolysed ZnO Nano-Fiber." *Heliyon*, Vol. 6, No. 3, p. e03588, 2020.
- [243] BEN SAAD, L., SOLTANE, L., AND SEDIRI, F. "Pure and Cu-Doped ZnO Nanoparticles: Hydrothermal Synthesis, Structural, and Optical Properties." *Russian Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 93, No. 13, pp. 2782–2788, 2019.
- [244] JI, H., CAI, C., ZHOU, S., AND LIU, W. "Structure, Photoluminescence, and Magnetic Properties of Co-Doped ZnO Nanoparticles." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 29, No. 15, pp. 12917–12926, 2018.
- [245] ANANDAN, S., AND MUTHUKUMARAN, S. "Influence of Yttrium on Optical, Structural and Photoluminescence Properties of ZnO Nanopowders by Sol–Gel Method." *Optical Materials*, Vol. 35, No. 12, pp. 2241–2249, 2013.
- [246] SHAO, H. P., TAN, Y. M., LIN, T., AND GUO, Z. M. "Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles from Iron Acetate by Thermal Decomposition." *Applied Mechanics and Materials*, Vols. 217–219, pp. 256–259, 2012.
- [247] AHN, C. H., KIM, Y. Y., KIM, D. C., MOHANTA, S. K., AND CHO, H. K. "A Comparative Analysis of Deep Level Emission in ZnO Layers Deposited by Various Methods." *Journal of Applied Physics*, Vol. 105, No. 1, p. 013502, 2009.
- [248] GIRI, P. K., BHATTACHARYYA, S., SINGH, D. K., KESAVAMOORTHY, R., PANIGRAHI, B. K., AND NAIR, K. G. M. "Correlation between Microstructure and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Synthesized by Ball Milling." *Journal of Applied Physics*, Vol. 102, No. 9, p. 093515, 2007.
- [249] WANG, Z., HUANG, B., LIU, X., QIN, X., ZHANG, X., WEI, J., WANG, P., YAO, S., ZHANG, Q., AND JING, X. "Photoluminescence Studies from ZnO Nanorod Arrays Synthesized by Hydrothermal Method with Polyvinyl Alcohol as Surfactant." *Materials Letters*, Vol. 62, Nos. 17–18, pp. 2637–2639, 2008.

- [250] SUN, Q., WANG, H., YANG, C., AND LI, Y. "Synthesis and Electroluminescence of Novel Copolymers Containing Crown Ether Spacers." *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 13, No. 4, pp. 800–806, 2003.
- [251] KHAN, G. R. "Optical Band Gap Engineering of ZnO Nanophosphors via Cu Incorporation for Ultraviolet–Violet LED." *The European Physical Journal Plus*, Vol. 135, No. 8, p. 684, 2020.
- [252] SCHMIDT-MENDE, L., AND MACMANUS-DRISCOLL, J. L. "ZnO – Nanostructures, Defects, and Devices." *Materials Today*, Vol. 10, No. 5, pp. 40–48, 2007.
- [253] HAN, J., MANTAS, P. Q., AND SENOS, A. M. R. "Defect Chemistry and Electrical Characteristics of Undoped and Mn-Doped ZnO." *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, No. 1, pp. 49–59, 2002.
- [254] VANHEUSDEN, K., WARREN, W. L., SEAGER, C. H., TALLANT, D. R., VOIGT, J. A., AND GNADE, B. E. "Mechanisms behind Green Photoluminescence in ZnO Phosphor Powders." *Journal of Applied Physics*, Vol. 79, No. 10, pp. 7983–7990, 1996.
- [255] LU, H.-Y., CHU, S.-Y., AND TAN, S.-S. "The Characteristics of Low-Temperature-Synthesized ZnS and ZnO Nanoparticles." *Journal of Crystal Growth*, Vol. 269, Nos. 2–4, pp. 385–391, 2004.
- [256] WANG, Z. G., ZU, X. T., ZHU, S., AND WANG, L. M. "Green Luminescence Originates from Surface Defects in ZnO Nanoparticles." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 35, No. 1, pp. 199–202, 2006.
- [257] XU, Y., LI, H., SUN, B., QIAO, P., REN, L., TIAN, G., JIANG, B., PAN, K., AND ZHOU, W. "Surface Oxygen Vacancy Defect-Promoted Electron-Hole Separation for Porous Defective ZnO Hexagonal Plates and Enhanced Solar-Driven Photocatalytic Performance." *Chemical Engineering Journal*, Vol. 379, p. 122295, 2020.
- [258] ALDEEN, T. S., AHMED MOHAMED, H. E., AND MAAZA, M. "ZnO Nanoparticles Prepared via a Green Synthesis Approach: Physical Properties, Photocatalytic and Antibacterial Activity." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 160, p. 110313, 2022.
- [259] THANGAPANDI, J. R., CHELLIAH, P., BALAKRISHNAN, S., MUTHUSAMY, N., SATHIYA BALASINGH THANGAPANDI, E. J. J., KASI, M., AND KANNIAH, P. "Antibacterial and Photocatalytic Aspects of Zinc Oxide Nanorods Synthesized

- Using Piper Nigrum Seed Extract." *Journal of Nanostructure in Chemistry*, Vol. 11, No. 4, pp. 549–560, 2021.
- [260] FLORES, N. M., PAL, U., GALEAZZI, R., AND SANDOVAL, A. "Effects of Morphology, Surface Area, and Defect Content on the Photocatalytic Dye Degradation Performance of ZnO Nanostructures." *RSC Adv.*, Vol. 4, No. 77, pp. 41099–41110, 2014.
- [261] XIONG, G., PAL, U., SERRANO, J. G., UCER, K. B., AND WILLIAMS, R. T. "Photoluminescence and FTIR Study of ZnO Nanoparticles: The Impurity and Defect Perspective." *physica status solidi (c)*, Vol. 3, No. 10, pp. 3577–3581, 2006.
- [262] HE, C., SASAKI, T., USUI, H., SHIMIZU, Y., AND KOSHIZAKI, N. "Fabrication of ZnO Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation in Aqueous Media and PH-Dependent Particle Size: An Approach to Study the Mechanism of Enhanced Green Photoluminescence." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 191, No. 1, pp. 66–73, 2007.
- [263] VU, X. H., PHUOC, L. H., DIEN, N. D., PHAM, T. T. H., AND THANH, L. D. "Photocatalytic Degradation of Methylene Blue (MB) over α -Fe₂O₃ Nanospindles Prepared by a Hydrothermal Route." *Journal of Electronic Materials*, Vol. 48, No. 5, pp. 2978–2985, 2019.
- [264] HASEENA, S., SHANAVAS, S., AHAMAD, T., ALSHEHRI, S. M., BASKARAN, P., DURAIMURUGAN, J., ACEVEDO, R., KHAN, M. A. M., ANBARASAN, P. M., AND JAYAMANI, N. "Investigation on Photocatalytic Activity of Bio-Treated α -Fe₂O₃ Nanoparticles Using Phyllanthus Niruri and Moringa Stenopetala Leaf Extract against Methylene Blue and Phenol Molecules: Kinetics, Mechanism and Stability." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 9, No. 1, p. 104996, 2021.
- [265] HOUAS, A. "Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water." *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 31, No. 2, pp. 145–157, 2001.
- [266] XIA, S., ZHANG, L., PAN, G., QIAN, P., AND NI, Z. "Photocatalytic Degradation of Methylene Blue with a Nanocomposite System: Synthesis, Photocatalysis and Degradation Pathways." *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 17, No. 7, pp. 5345–5351, 2015.
- [267] HAN, Q., LIU, Z., XU, Y., AND ZHANG, H. "Synthesis and Magnetic Properties of Single-Crystalline Magnetite Nanowires." *Journal of Crystal Growth*, Vol. 307, No. 2, pp. 483–489, 2007.
- [268] FLEET, M. E. "The Structure of Magnetite." *Acta Crystallographica Section B*

- Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, Vol. 37, No. 4, pp. 917–920, 1981.
- [269] VENKATESWARLU, S., RAO, Y. S., BALAJI, T., PRATHIMA, B., AND JYOTHI, N. V. V. “Biogenic Synthesis of Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles Using Plantain Peel Extract.” *Materials Letters*, Vol. 100, pp. 241–244, 2013.
- [270] MÜRBE, J., RECHTENBACH, A., AND TÖPFER, J. “Synthesis and Physical Characterization of Magnetite Nanoparticles for Biomedical Applications.” *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 110, Nos. 2–3, pp. 426–433, 2008.
- [271] PHUMYING, S., LABUAYAI, S., THOMAS, C., AMORNKITBAMRUNG, V., SWATSITANG, E., AND MAENSIRI, S. “Aloe Vera Plant-Extracted Solution Hydrothermal Synthesis and Magnetic Properties of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles.” *Applied Physics A*, Vol. 111, No. 4, pp. 1187–1193, 2013.
- [272] BONETTI, E., DEL BIANCO, L., SIGNORETTI, S., AND TIBERTO, P. “Synthesis by Ball Milling and Characterization of Nanocrystalline Fe₃O₄ and Fe/Fe₃O₄ Composite System.” *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, No. 3, p. 1806, 2001.
- [273] DI CICCIO, A., BERRETTONI, M., STIZZA, S., BONETTI, E., AND COCCO, G. “Microstructural Defects in Nanocrystalline Iron Probed by X-Ray-Absorption Spectroscopy.” *Physical Review B*, Vol. 50, No. 17, pp. 12386–12397, 1994.
- [274] VURGAFTMAN, I., AND MEYER, J. R. “Band Parameters for Nitrogen-Containing Semiconductors.” *Journal of Applied Physics*, Vol. 94, No. 6, pp. 3675–3696, 2003.
- [275] SCHWERTMANN, U., AND CORNELL, R. *Iron Oxides in the Laboratory*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany., 2000.
- [276] STOIA, M., ISTRATIE, R., AND PĂCURARIU, C. “Investigation of Magnetite Nanoparticles Stability in Air by Thermal Analysis and FTIR Spectroscopy.” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 125, No. 3, pp. 1185–1198, 2016.
- [277] DUVAL, C. *Inorganic Thermogravimetric Analysis*. Elsevier, Amsterdam, Holand., 1963.
- [278] GOTIĆ, M., AND MUSIĆ, S. “Synthesis of Nanocrystalline Iron Oxide Particles in the Iron(III) Acetate/Alcohol/Acetic Acid System.” *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 2008, No. 6, pp. 966–973, 2008.
- [279] MOUSAVI, S. M., HASHEMI, S. A., RAMAKRISHNA, S., ESMAEILI, H., BAHRANI, S., KOOSHA, M., AND BABAPOOR, A. “Green Synthesis of Supermagnetic Fe₃O₄–MgO Nanoparticles via Nutmeg Essential Oil toward Superior Anti-Bacterial and Anti-Fungal Performance.” *Journal of Drug Delivery Science and Technology*,

Vol. 54, p. 101352, 2019.

- [280] ZAKI, S. A., ELTARAHONY, M. M., AND ABD-EL-HALEEM, D. A. "Disinfection of Water and Wastewater by Biosynthesized Magnetite and Zerovalent Iron Nanoparticles via NAP-NAR Enzymes of *Proteus Mirabilis* 10B." *Environmental Science and Pollution Research*, Vol. 26, No. 23, pp. 23661–23678, 2019.
- [281] TAHIR, A., SAEED, A., RAMZAN, I., HAYAT, S. S., AHMAD, W., NAEEM, S., AFZAL, M., MUKHTAR, A., MEHMOOD, T., AND KHAN, B. S. "Mechanism for the Formation of Magnetite Iron Oxide Nanostructures by *Ficus Carica* Dried Fruit Extract Using Green Synthesis Method." *Applied Nanoscience*, Vol. 11, No. 6, pp. 1857–1865, 2021.
- [282] WENG, X., MA, L., GUO, M., SU, Y., DHARMARAJAN, R., AND CHEN, Z. "Removal of Doxorubicin Hydrochloride Using Fe_3O_4 Nanoparticles Synthesized by *Euphorbia Cochinchinensis* Extract." *Chemical Engineering Journal*, Vol. 353, pp. 482–489, 2018.
- [283] AZADI, F., KARIMI-JASHNI, A., AND ZERAFAT, M. M. "Green Synthesis and Optimization of Nano-Magnetite Using *Persicaria Bistorta* Root Extract and Its Application for Rosewater Distillation Wastewater Treatment." *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 165, pp. 467–475, 2018.
- [284] ARSALANI, S., GUIDELLI, E. J., ARAUJO, J. F. D. F., BRUNO, A. C., AND BAFFA, O. "Green Synthesis and Surface Modification of Iron Oxide Nanoparticles with Enhanced Magnetization Using Natural Rubber Latex." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 6, No. 11, pp. 13756–13765, 2018.
- [285] SATHISHKUMAR, G., LOGESHWARAN, V., SARATHBABU, S., JHA, P. K., JEYARAJ, M., RAJKUBERAN, C., SENTHILKUMAR, N., AND SIVARAMAKRISHNAN, S. "Green Synthesis of Magnetic Fe_3O_4 Nanoparticles Using *Couroupita Guianensis* Aubl. Fruit Extract for Their Antibacterial and Cytotoxicity Activities." *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, Vol. 46, No. 3, pp. 589–598, 2018.
- [286] ZHANG, Q., LU, D., WANG, D., YANG, X., ZUO, P., YANG, H., FU, Q., LIU, Q., AND JIANG, G. "Separation and Tracing of Anthropogenic Magnetite Nanoparticles in the Urban Atmosphere." *Environmental Science & Technology*, Vol. 54, No. 15, pp. 9274–9284, 2020.
- [287] YAN, P., SHEN, Y., DU, X., AND CHONG, J. "Microwave Absorption Properties of Magnetite Particles Extracted from Nickel Slag." *Materials*, Vol. 13, No. 9, p. 2162,

2020.

- [288] SAKTHI SRI, S. P., TAJ, J., AND GEORGE, M. "Facile Synthesis of Magnetite Nanocubes Using Deep Eutectic Solvent: An Insight to Anticancer and Photo-Fenton Efficacy." *Surfaces and Interfaces*, Vol. 20, p. 100609, 2020.
- [289] POPOV, N., BOŠKOVIĆ, M., PEROVIĆ, M., NÉMETH, Z., WANG, J., KUANG, Z., REISSNER, M., KUZMANN, E., HOMONNAY, Z., KUBUKI, S., MARCIUŠ, M., RISTIĆ, M., MUSIĆ, S., STANKOVIĆ, D., AND KREHULA, S. "Influence of Low-Spin Co^{3+} for High-Spin Fe^{3+} Substitution on the Structural, Magnetic, Optical and Catalytic Properties of Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Nanorods." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 152, p. 109929, 2021.
- [290] Lad, R. J., and Henrich, V. E. "Photoemission Study of the Valence-Band Electronic Structure in Fe_xO , Fe_3O_4 , and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$." *Physical Review B*, Vol. 39, No. 18, pp. 13478–13485, 1989.
- [291] YE, Y., THORNE, J. E., WU, C. H., LIU, Y.-S., DU, C., JANG, J.-W., LIU, E., WANG, D., AND GUO, J. "Strong O 2p–Fe 3d Hybridization Observed in Solution-Grown Hematite Films by Soft X-Ray Spectroscopies." *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 122, No. 2, pp. 927–932, 2018.
- [292] BELKHEDKAR, M. R., UBALE, A. U., SAKHARE, Y. S., ZUBAIR, N., AND MUSADDIQUE, M. "Characterization and Antibacterial Activity of Nanocrystalline Mn Doped Fe_2O_3 Thin Films Grown by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method." *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, Vol. 21, No. 1, pp. 38–44, 2016.
- [293] Cha, H. G., Noh, H. S., Kang, M. J., and Kang, Y. S. "Photocatalysis: Progress Using Manganese-Doped Hematite Nanocrystals." *New Journal of Chemistry*, Vol. 37, No. 12, p. 4004, 2013.
- [294] Meng, X. Y., Qin, G. W., Li, S., Wen, X. H., Ren, Y. P., Pei, W. L., and Zuo, L. "Enhanced Photoelectrochemical Activity for Cu and Ti Doped Hematite: The First Principles Calculations." *Applied Physics Letters*, Vol. 98, No. 11, p. 112104, 2011.
- [295] RUFUS, A., SREEJU, N., AND PHILIP, D. "Size Tunable Biosynthesis and Luminescence Quenching of Nanostructured Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) for Catalytic Degradation of Organic Pollutants." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 124, pp. 221–234, 2019.
- [296] SHEN, S., KRONAWITTER, C. X., JIANG, J., MAO, S. S., AND GUO, L. "Surface Tuning for Promoted Charge Transfer in Hematite Nanorod Arrays as Water-

- Splitting Photoanodes.” *Nano Research*, Vol. 5, No. 5, pp. 327–336, 2012.
- [297] HJIRI, M., ALONIZAN, N. H., ALTHUBAYTI, M. M., ALSHAMMARI, S., BESBES, H., AND AIDA, M. S. “Preparation and Photoluminescence of NiFe_2O_4 Nanoparticles.” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 30, No. 16, pp. 15379–15387, 2019.
- [298] SUNDARA SELVAM, P. S., GOVINDAN, S., PERUMAL, B., AND KANDAN, V. “Screening of In Vitro Antibacterial Property of Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Nanoparticles: A Green Approach.” *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, Vol. 45, No. 1, pp. 177–187, 2021.
- [299] WU, N., TANG, Y., ZENG, M., GAO, J., LU, X., AND ZHENG, Y. “Design of Hybrid Inorganic-Organic Nanosensor Based on Fe_3O_4 as the Core and Recovery Features.” *Journal of Luminescence*, Vol. 202, pp. 502–507, 2018.
- [300] MATHEVULA, L. E., NOTO, L. L., MOTHUDI, B. M., CHITHAMBO, M., AND DHLAMINI, M. S. “Structural and Optical Properties of Sol-Gel Derived $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles.” *Journal of Luminescence*, Vol. 192, pp. 879–887, 2017.
- [301] RUFUS, A., N., S., AND PHILIP, D. “Synthesis of Biogenic Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Nanoparticles for Antibacterial and Nanofluid Applications.” *RSC Advances*, Vol. 6, No. 96, pp. 94206–94217, 2016.
- [302] TSUDA, N., NASU, K., YANASE, A., AND SIRATORI, K. *Electronic Conduction in Oxide, Springer Series in Solid State Science*. Springer-Vedag, Berlin, 1991.
- [303] LING, Y., WHEELER, D. A., ZHANG, J. Z., AND LI, Y. Optical Properties and Applications of Hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Nanostructures. In *One-Dimensional Nanostructures*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, pp. 167–184, 2013.
- [304] WEI, X., MAN, B., XUE, C., CHEN, C., AND LIU, M. “Blue Luminescent Center and Ultraviolet-Emission Dependence of ZnO Films Prepared by Pulsed Laser Deposition.” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 45, No. 11, pp. 8586–8591, 2006.
- [305] ZOU, B., HUANG, W., HAN, M. Y., LI, S. F. Y., XIAOCHUN, W., ZHANG, Y., ZHANG, J., PENGFEI, W., AND WANG, R. “Anomalous Optical Properties and Electron-Phonon Coupling Enhancement in Fe_2O_3 Nanoparticles Coated with a Layer of Stearates.” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 58, No. 9, pp. 1315–1320, 1997.
- [306] WHEELER, D. A., WANG, G., LING, Y., LI, Y., AND ZHANG, J. Z. “Nanostructured Hematite: Synthesis, Characterization, Charge Carrier Dynamics, and

- Photoelectrochemical Properties." *Energy & Environmental Science*, Vol. 5, No. 5, p. 6682, 2012.
- [307] ARCHANA, V., JOSEPH PRINCE, J., AND KALAINATHAN, S. "Simple One-Step Leaf Extract-Assisted Preparation of α -Fe₂O₃ Nanoparticles, Physicochemical Properties, and Its Sunlight-Driven Photocatalytic Activity on Methylene Blue Dye Degradation." *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2021, pp. 1–25, 2021.
- [308] VESTAL, C. R., AND ZHANG, Z. J. "Effects of Surface Coordination Chemistry on the Magnetic Properties of MnFe₂O₄ Spinel Ferrite Nanoparticles." *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 125, No. 32, pp. 9828–9833, 2003.
- [309] GIRI, A., GOSWAMI, N., BOOTHARAJU, M. S., XAVIER, P. L., JOHN, R., THANH, N. T. K., PRADEEP, T., GHOSH, B., RAYCHAUDHURI, A. K., AND PAL, S. K. "Emergence of Multicolor Photoluminescence in La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ Nanoparticles." *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 116, No. 48, pp. 25623–25629, 2012.
- [310] MANIKANDAN, A., VIJAYA, J. J., MARY, J. A., KENNEDY, L. J., AND DINESH, A. "Structural, Optical and Magnetic Properties of Fe₃O₄ Nanoparticles Prepared by a Facile Microwave Combustion Method." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, No. 4, pp. 2077–2085, 2014.
- [311] FAREED, S. S., MYTHILI, N., VIJAYAPRASATH, G., MURUGAN, R., MOHAIDEEN, H. M., CHANDRAMOHAN, R., AND RAVI, G. "Properties of SILAR Deposited Magnetite (Fe₃O₄) Thin Films: Effect of Bath Temperatures." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 28, No. 13, pp. 9450–9455, 2017.
- [312] WANG, J., WHITE, W. B., AND ADAIR, J. H. "Optical Properties of Hydrothermally Synthesized Hematite Particulate Pigments." *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88, No. 12, pp. 3449–3454, 2005.
- [313] JUSTUS, J. S., ROY, S. D. D., AND RAJ, A. M. E. "Influence of Lanthanum Doping on the Structural and Optical Properties of Hematite Nanopowders." *Journal of Applied Science and Engineering Methodology*, Vol. 2, No. 3, pp. 272–277, 2016.
- [314] LASSOUED, A., DKHIL, B., GADRI, A., AND AMMAR, S. "Control of the Shape and Size of Iron Oxide (α -Fe₂O₃) Nanoparticles Synthesized through the Chemical Precipitation Method." *Results in Physics*, Vol. 7, pp. 3007–3015, 2017.
- [315] BASAVIAIAH, K., KAHSAY, M. H., AND RAMADEVI, D. "Green Synthesis of Magnetite Nanoparticles Using Aqueous Pod Extract of Dolichos Lablab L for an Efficient Adsorption of Crystal Violet." *Emergent Materials*, Vol. 1, Nos. 3–4, pp. 121–132, 2018.

- [316] RAHMANI, R., GHARANFOLI, M., GHOLAMIN, M., DARROUDI, M., CHAMANI, J., AND SADRI, K. "Green Synthesis of ^{99m}Tc -Labeled- Fe_3O_4 Nanoparticles Using Quince Seeds Extract and Evaluation of Their Cytotoxicity and Biodistribution in Rats." *Journal of Molecular Structure*, Vol. 1196, pp. 394–402, 2019.
- [317] CAI, W., WENG, X., AND CHEN, Z. "Highly Efficient Removal of Antibiotic Rifampicin from Aqueous Solution Using Green Synthesis of Recyclable Nano- Fe_3O_4 ." *Environmental Pollution*, Vol. 247, pp. 839–846, 2019.
- [318] VEISI, H., MOHAMMADI, L., HEMMATI, S., TAMORADI, T., AND MOHAMMADI, P. "In Situ Immobilized Silver Nanoparticles on Rubia Tinctorum Extract-Coated Ultrasmall Iron Oxide Nanoparticles: An Efficient Nanocatalyst with Magnetic Recyclability for Synthesis of Propargylamines by A_3 Coupling Reaction." *ACS Omega*, Vol. 4, No. 9, pp. 13991–14003, 2019.
- [319] RAHMANI, R., GHARANFOLI, M., GHOLAMIN, M., DARROUDI, M., CHAMANI, J., SADRI, K., AND HASHEMZADEH, A. "Plant-Mediated Synthesis of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIONs) Using Aloe Vera and Flaxseed Extracts and Evaluation of Their Cellular Toxicities." *Ceramics International*, Vol. 46, No. 3, pp. 3051–3058, 2020.
- [320] KARADE, V. C., WAIFALKAR, P. P., DONGLE, T. D., SAHOO, S. C., KOLLU, P., PATIL, P. S., AND PATIL, P. B. "Greener Synthesis of Magnetite Nanoparticles Using Green Tea Extract and Their Magnetic Properties." *Materials Research Express*, Vol. 4, No. 9, p. 096102, 2017.
- [321] LIU, W. Q., SONG, M. Y., MALTBY, N. J., LI, S. P., LIN, J. G., SAMANT, M. G., PARKIN, S. S. P., BENCOK, P., STEADMAN, P., DOBRYNIN, A., XU, Y. B., AND ZHANG, R. "X-Ray Magnetic Circular Dichroism Study of Epitaxial Magnetite Ultrathin Film on $\text{MgO}(100)$." *Journal of Applied Physics*, Vol. 117, No. 17, p. 17E121, 2015.
- [322] ORNA, J., MORELLÓN, L., ALGARABEL, P., DE TERESA, J. M., FERNÁNDEZ-PACHECO, A., SIMÓN, G., MAGEN, C., PARDO, J. A., AND IBARRA, M. R. Fe_3O_4 Epitaxial Thin Films and Heterostructures: Magnetotransport and Magnetic Properties. 2010.
- [323] VOLLATH, D., SZABÓ, D. V., TAYLOR, R. D., AND WILLIS, J. O. "Synthesis and Magnetic Properties of Nanostructured Maghemite." *Journal of Materials Research*, Vol. 12, No. 8, pp. 2175–2182, 1997.
- [324] MODARESI, N., AFZALZADEH, R., ASLIBEIKI, B., AND KAMELI, P. "Competition

- between the Impact of Cation Distribution and Crystallite Size on Properties of $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ Nanoparticles Synthesized at Room Temperature.” *Ceramics International*, Vol. 43, No. 17, pp. 15381–15391, 2017.
- [325] COEY, J. M. D. “Noncollinear Spin Arrangement in Ultrafine Ferrimagnetic Crystallites.” *Physical Review Letters*, Vol. 27, No. 17, pp. 1140–1142, 1971.
- [326] PANKHURST, Q. A., AND POLLARD, R. J. “Origin of the Spin-Canting Anomaly in Small Ferrimagnetic Particles.” *Physical Review Letters*, Vol. 67, No. 2, pp. 248–250, 1991.
- [327] DE MENDONÇA, E. S. D. T., DE FARIA, A. C. B., DIAS, S. C. L., ARAGÓN, F. F. H., MANTILLA, J. C., COAQUIRA, J. A. H., AND DIAS, J. A. “Effects of Silica Coating on the Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles.” *Surfaces and Interfaces*, Vol. 14, pp. 34–43, 2019.
- [328] REN, G., YANG, L., ZHANG, Z., ZHONG, B., YANG, X., AND WANG, X. “A New Green Synthesis of Porous Magnetite Nanoparticles from Waste Ferrous Sulfate by Solid-Phase Reduction Reaction.” *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 710, pp. 875–879, 2017.
- [329] RAHMAWATI, R., KANETI, Y. V., TAUFIQ, A., SUNARYONO, YULIARTO, B., SUYATMAN, NUGRAHA, KURNIADI, D., HOSSAIN, M. S. A., AND YAMAUCHI, Y. “Green Synthesis of Magnetite Nanostructures from Naturally Available Iron Sands via Sonochemical Method.” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 91, No. 2, pp. 311–317, 2018.
- [330] ABDULLAH, M., ATTA, A., ALLOHEDAN, H., ALKHATHLAN, H., KHAN, M., AND EZZAT, A. “Green Synthesis of Hydrophobic Magnetite Nanoparticles Coated with Plant Extract and Their Application as Petroleum Oil Spill Collectors.” *Nanomaterials*, Vol. 8, No. 10, p. 855, 2018.
- [331] DOBOSZ, B., KRZYMINIEWSKI, R., KURCZEWSKA, J., AND SCHROEDER, G. “The Dynamics of Functionalized Magnetite Nanoparticles in Various Solutions Studied by ESR Method.” *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 198, pp. 297–302, 2017.
- [332] KRZYMINIEWSKI, R., KUBIAK, T., DOBOSZ, B., SCHROEDER, G., AND KURCZEWSKA, J. “EPR Spectroscopy and Imaging of TEMPO-Labeled Magnetite Nanoparticles.” *Current Applied Physics*, Vol. 14, No. 5, pp. 798–804, 2014.
- [333] KÖSEOĞLU, Y. “Effect of Surfactant Coating on Magnetic Properties of Fe_3O_4 Nanoparticles: ESR Study.” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.

- 300, No. 1, pp. e327–e330, 2006.
- [334] ATSARKIN, V. A., DEMIDOV, V. V., VASNEVA, G. A., AND CONDER, K. “Critical Slowing down of Longitudinal Spin Relaxation in $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.” *Physical Review B*, Vol. 63, No. 9, p. 092405, 2001.
- [335] Dobosz, B., Krzyminiewski, R., Kurczewska, J., And Schroeder, G. “The Influence of Surface Modification, Coating Agents and PH Value of Aqueous Solutions on Physical Properties of Magnetite Nanoparticles Investigated by ESR Method.” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 429, pp. 203–210, 2017.
- [336] JANAK, J. F. “g Factor of the Two-Dimensional Interacting Electron Gas.” *Physical Review*, Vol. 178, No. 3, pp. 1416–1418, 1969.
- [337] KALKAN, N. A., AKSOY, S., AKSOY, E. A., AND HASIRCI, N. “Adsorption of Reactive Yellow 145 onto Chitosan Coated Magnetite Nanoparticles.” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, No. 1, pp. 576–584, 2012.
- [338] LI, S., QIN, T, G. W., PEI, W., REN, Y., ZHANG, Y., ESLING, C., AND ZUO, L. “Capping Groups Induced Size and Shape Evolution of Magnetite Particles Under Hydrothermal Condition and Their Magnetic Properties.” *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 92, No. 3, pp. 631–635, 2009.
- [339] MAZO-ZULUAGA, J., RESTREPO, J., AND MEJÍA-LÓPEZ, J. “Effect of Surface Anisotropy on the Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles: A Heisenberg–Monte Carlo Study.” *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, No. 11, p. 113906, 2008.
- [340] BISHNOI, S., KUMAR, A., AND SELVARAJ, R. “Facile Synthesis of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles Using Inedible Cynometra Ramiflora Fruit Extract Waste and Their Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye.” *Materials Research Bulletin*, Vol. 97, pp. 121–127, 2018.
- [341] YAMAL-TURBAY, E., JAÉN, E., GRAELLS, M., AND PÉREZ-MOYA, M. “Enhanced Photo-Fenton Process for Tetracycline Degradation Using Efficient Hydrogen Peroxide Dosage.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 267, pp. 11–16, 2013.
- [342] WANG, Z., MAO, X., CHEN, P., XIAO, M., MONNY, S. A., WANG, S., KONAROVA, M., DU, A., AND WANG, L. “Understanding the Roles of Oxygen Vacancies in Hematite-Based Photoelectrochemical Processes.” *Angewandte Chemie*, Vol. 131, No. 4, pp. 1042–1046, 2019.
- [343] WANG, Z., AND WANG, L. “Role of Oxygen Vacancy in Metal Oxide Based Photoelectrochemical Water Splitting.” *EcoMat*, Vol. 3, No. 1, 2021.

- [344] ZULFIQAR, AFZAL, S., KHAN, R., ZEB, T., RAHMAN, M. UR, BURHANULLAH, ALI, S., KHAN, G., RAHMAN, Z. UR, AND HUSSAIN, A. "Structural, Optical, Dielectric and Magnetic Properties of PVP Coated Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 29, No. 23, pp. 20040–20050, 2018.
- [345] ZHENG, M., XING, C., ZHANG, W., CHENG, Z., LIU, X., AND ZHANG, S. "Hydrogenated Hematite Nanoplates for Enhanced Photocatalytic and Photo-Fenton Oxidation of Organic Compounds." *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 119, p. 108040, 2020.
- [346] KALAIARASI, S., KAVITHA, M., KARPAGAVINAYAGAM, P., VEDHI, C., AND MUTHUCHUDARKODI, R. R. "Tungsten Oxide Decorated Graphene Oxide Nanocomposite: Chemical Synthesis, Characterization and Application in Super Capacitors." *Materials Today: Proceedings*, Vol. 48, Part 2, pp. 282-289, 2022.
- [347] NEBOL'SIN, V. A., GALSTYAN, V., AND SILINA, Y. E. "Graphene Oxide and Its Chemical Nature: Multi-Stage Interactions between the Oxygen and Graphene." *Surfaces and Interfaces*, Vol. 21, p. 100763, 2020.
- [348] HAO, H., WANG, J., LV, Q., JIAO, Y., LI, J., LI, W., AKPINAR, I., SHEN, W., AND HE, G. "Interfacial Engineering of Reduced Graphene Oxide for High-Performance Supercapacitor Materials." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 878, p. 114679, 2020.
- [349] KRALJ, M., SUPINA, A., ČAPETA, D., SOVIĆ, I., AND HALASZ, I. "Mechanochemical Oxidation of Graphite for Graphene-Hydrogel Applications: Pitfalls and Benefits." *Materialia*, Vol. 14, pp. 100908, 2020.
- [350] WANG, R., GAN, J., LI, R., DUAN, J., ZHOU, J., LV, M., AND QI, R. "Controlled Delivery of Ketamine from Reduced Graphene Oxide Hydrogel for Neuropathic Pain: In Vitro and in Vivo Studies." *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, Vol. 60, No. August, p. 101964, 2020.
- [351] CASTRO-CABADO, M., PARRA-RUIZ, F. J., CASADO, A. L., AND ROMÁN, J. S. "Thermal Crosslinking of Maltodextrin and Citric Acid. Methodology to Control the Polycondensation Reaction under Processing Conditions." *Polymers and Polymer Composites*, Vol. 24, No. 8, pp. 643–654, 2016.
- [352] YAN, T., YAN, N., WANG, P., XIA, Y., HAO, H., WANG, G., AND GONZALEZ, F. J. "Herbal Drug Discovery for the Treatment of Nonalcoholic Fatty Liver Disease", *Acta Pharmaceutica Sinica B*. Volume 10, pp. 3–18, 2020.

- [353] SUREKHA, G., KRISHNAIAH, K. V., RAVI, N., AND PADMA SUVARNA, R. "FTIR, Raman and XRD Analysis of Graphene Oxide Films Prepared by Modified Hummers Method." *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1495, No. 1, p. 012012, 2020.
- [354] LÓPEZ-DÍAZ, D., DELGADO-NOTARIO, J. A., CLERICÒ, V., DIEZ, E., MERCHÁN, M. D., AND VELÁZQUEZ, M. M. "Towards Understanding the Raman Spectrum of Graphene Oxide: The Effect of the Chemical Composition." *Coatings*, Vol. 10, No. 6, p. 524, 2020.
- [355] SHAHRIARY, L., AND ATHAWALE, A. A. "Graphene Oxide Synthesized by Using Modified Hummers Approach." *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, Vol. 2, No. 1, pp. 58–63, 2014.
- [356] KANIYOOR, A., AND RAMAPRABHU, S. "A Raman Spectroscopic Investigation of Graphite Oxide Derived Graphene." *AIP Advances*, Vol. 2, No. 3, p. 032183, 2012.
- [357] RIVERA, L. M., BETANCUR, A. F., ZARATE, D. G., TORRES, D., HOYOS, L., AND GARCÍA, A. "Simultaneous N Doping and Reduction of GO: Compositional, Structural Characterization and Its Effects in Negative Electrostatic Charges Repulsion." *Diamond and Related Materials*, Vol. 97, p. 107447, 2019.
- [358] HARRAZ, F. A., FAISAL, M., ISMAIL, A. A., AL-SAYARI, S. A., AL-SALAMI, A. E., AL-HAJRY, A., AND AL-ASSIRI, M. S. "TiO₂/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite as Efficient Ascorbic Acid Amperometric Sensor." *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 832, pp. 225–232, 2019.
- [359] DE SILVA, K. K. H., HUANG, H.-H., AND YOSHIMURA, M. "Progress of Reduction of Graphene Oxide by Ascorbic Acid." *Applied Surface Science*, Vol. 447, pp. 338–346, 2018.
- [360] ALEKSANDRZAK, M., KUKULKA, W., AND MIJOWSKA, E. "Graphitic Carbon Nitride/Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Photoluminescence and Photocatalysis." *Applied Surface Science*, Vol. 398, pp. 56–62, 2017.
- [361] MBAMBO, M. C., MADITO, M. J., KHAMLICHE, T., MTSHALI, C. B., KHUMALO, Z. M., MADIBA, I. G., MOTHUDI, B. M., AND MAAZA, M. "Thermal Conductivity Enhancement in Gold Decorated Graphene Nanosheets in Ethylene Glycol Based Nanofluid." *Scientific Reports*, Vol. 10, No. 1, p. 14730, 2020.
- [362] KATHERIYA, D., PATEL, N., DADHANIA, H., AND DADHANIA, A. "Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles-Supported Dodecylbenzenesulfonic Acid as a Highly

- Efficient and Green Heterogeneous Catalyst for the Synthesis of Substituted Quinolines and 1-Amidoalkyl-2-Naphthol Derivatives.” *Journal of the Iranian Chemical Society*, Vol. 18, No. 4, pp. 805–816, 2021.
- [363] BELACHEW, N., DEVI, D. R., AND BASAVIAH, K. “Facile Green Synthesis of L-Methionine Capped Magnetite Nanoparticles for Adsorption of Pollutant Rhodamine B.” *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 224, pp. 713–720, 2016.
- [364] JAYACHANDRAN, A., T.R., A., AND NAIR, A. S. “Green Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles Using Cayratia Pedata Leaf Extract.” *Biochemistry and Biophysics Reports*, Vol. 26, p. 100995, 2021.
- [365] GEETHA, M. S., NAGABHUSHANA, H., AND SHIVANANJIAH, H. N. “Green Mediated Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles Using Euphorbia Jatropa Latex as Reducing Agent.” *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, Vol. 1, No. 3, pp. 301–310, 2016.
- [366] SAXENA, S., TYSON, T. A., SHUKLA, S., NEGUSSE, E., CHEN, H., AND BAI, J. “Investigation of Structural and Electronic Properties of Graphene Oxide.” *Applied Physics Letters*, Vol. 99, No. 1, p. 013104, 2011.
- [367] URAN, S., ALHANI, A., AND SILVA, C. “Study of Ultraviolet-Visible Light Absorbance of Exfoliated Graphite Forms.” *AIP Advances*, Vol. 7, No. 3, p. 035323, 2017.
- [368] SUGANYA, R., AND KRISHNAVENI, N. “Facile Polystyrene/ZnO/Fe₃O₄ Nanocomposites Prepared via a Hydrothermal Approach for Enhancement of MB Dye Degradation.” *Research on Chemical Intermediates*, Vol. 45, No. 2, pp. 287–301, 2019.
- [369] DŁUGOSZ, O., SZOSTAK, K., KRUPIŃSKI, M., AND BANACH, M. “Synthesis of Fe₃O₄/ZnO Nanoparticles and Their Application for the Photodegradation of Anionic and Cationic Dyes.” *International Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 18, No. 3, pp. 561–574, 2021.
- [370] LIANG, H. F., SMITH, C. T. G., MILLS, C. A., AND SILVA, S. R. P. “The Band Structure of Graphene Oxide Examined Using Photoluminescence Spectroscopy.” *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 3, No. 48, pp. 12484–12491, 2015.
- [371] MAMAT, M. H., KHUSAIMI, Z., MUSA, M. Z., SAHDAN, M. Z., AND RUSOP, M. “Novel Synthesis of Aligned Zinc Oxide Nanorods on a Glass Substrate by Sonicated Sol–Gel Immersion.” *Materials Letters*, Vol. 64, No. 10, pp. 1211–1214, 2010.

- [372] SHAN, Z., YANG, W.-S., ZHANG, X., HUANG, Q.-M., AND YE, H. "Preparation and Characterization of Carboxyl-Group Functionalized Superparamagnetic Nanoparticles and t He Potential for Bio-Applications." *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Vol. 18, No. 7, pp. 1329–1335, 2007.
- [373] BEYAZ, S., KOCKAR, H., OPTOELECTRONICS, T. T.-J. OF, AND 2009, U. "Simple Synthesis of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles and Ion Effect on Magnetic Fluids." *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 1, No. 3, pp. 447–450, 2009.
- [374] BAUMGARTNER, J., BERTINETTI, L., WIDDRAT, M., HIRT, A. M., AND FAIVRE, D. "Formation of Magnetite Nanoparticles at Low Temperature: From Superparamagnetic to Stable Single Domain Particles." *PLoS ONE*, Vol. 8, No. 3, p. e57070, 2013.
- [375] ZHANG, X., LI, G., LI, Q., SHAIKH, M. S., AND LI, Z. "The Pure Paramagnetism in Graphene Oxide." *Results in Physics*, Vol. 26, p. 104407, 2021.
- [376] HABANJAR, K., ALMOUSSAWI, M., ABDALLAH, A. M., AND AWAD, R. "Magneto-Optical Effect of (Sm, Co) Co-Doping in ZnO Semiconductor." *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 598, p. 412444, 2020.
- [377] SALEH, R., AND TAUFIK, A. "Degradation of Methylene Blue and Congo-Red Dyes Using Fenton, Photo-Fenton, Sono-Fenton, and Sonophoto-Fenton Methods in the Presence of Iron(II,III) Oxide/Zinc Oxide/Graphene (Fe₃O₄/ZnO/Graphene) Composites." *Separation and Purification Technology*, Vol. 210, pp. 563–573, 2019.
- [378] PATHAK, S., VERMA, R., SINGHAL, S., CHATURVEDI, R., KUMAR, P., SHARMA, P., PANT, R. P., AND WANG, X. "Spin Dynamics Investigations of Multifunctional Ambient Scalable Fe₃O₄ Surface Decorated ZnO Magnetic Nanocomposite Using FMR." *Scientific Reports*, Vol. 11, No. 1, p. 3799, 2021.
- [379] Manikandan, A., Yogasundari, M., Thanrasu, K., Dinesh, A., Raja, K. K., Slimani, Y., Jaganathan, S. K., Srinivasan, R., and Baykal, A. "Structural, Morphological and Optical Properties of Multifunctional Magnetic-Luminescent ZnO@Fe₃O₄ Nanocomposite." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 124, p. 114291, 2020.
- [380] Wu, Z., Chen, X., Liu, X., Yang, X., and Yang, Y. "A Ternary Magnetic Recyclable ZnO/Fe₃O₄/g-C₃N₄ Composite Photocatalyst for Efficient Photodegradation of Monoazo Dye." *Nanoscale Research Letters*, Vol. 14, No. 1, p. 147, 2019.

- [381] LI, B., LIU, T., WANG, Y., AND WANG, Z. "ZnO/Graphene-Oxide Nanocomposite with Remarkably Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance." *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 377, No. 1, pp. 114–121, 2012.