



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS (*P<sup>2</sup>CEM*)**

**P<sup>2</sup>CEM**

**JEFFERSON DAVID OLIVEIRA DA SILVA**

**SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE MnO<sub>2</sub> UTILIZANDO  
EXTRATO DE FOLHA DA ACEROLA E APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE  
PARA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

**SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL**

**2025**

**SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE MnO<sub>2</sub> UTILIZANDO  
EXTRATO DE FOLHA DA ACEROLA E APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE  
PARA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

**JEFFERSON DAVID OLIVEIRA DA SILVA**

Tese apresentada junto ao curso de  
Doutorado em Ciência e Engenharia de  
Materiais da Universidade Federal de  
Sergipe, na área de concentração ciência e  
tecnologia de materiais como requisito  
necessário à obtenção do título de Doutor.

**ORIENTADORA: Prof.<sup>a</sup> DR.<sup>a</sup> IARA DE FATIMA GIMENEZ**

**COORIENTADORA: Prof.<sup>a</sup> DR.<sup>a</sup> ANA KARLA DE SOUZA ABUD**

**SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL**

**2025**

# **FICHA CATALOGRÁFICA**

# FOLHA DE APROVAÇÃO

## AGRADECIMENTOS

---

Primeiramente, agradeço a Deus pela oportunidade de estar vivendo esta experiência e aos meus guias espirituais pelas boas inspirações e ensinamentos: a Jesus Cristo Redentor, a Virgem Soberana Mãe Maria Santíssima, a São João Batista, ao Patriarca São José, ao Mestre Irineu e ao Padrinho Sebastião.

Agradeço de coração aos meus pais Fabiola Maria e Jesus José, por todo o investimento que fizeram na minha educação, desde a pré-escola até a pós-graduação. Tudo o que conquistei devo a vocês! Sou muito grato por toda a força e incentivo. Mãe você é luz na minha vida. Ainda me lembro dos dias em que me acordava, preparava meu café e ia me deixar no ponto de ônibus pra viajar até Mossoró. Passamos por muita coisa juntos, mas vencemos! Agora vamos colher os frutos do nosso investimento!

Minha mais sincera gratidão às minhas professoras orientadoras Ana Karla e Iara Gimenez. Ana, se cheguei até aqui saiba que foram através dos seus ensinamentos e conselhos. Ana, além de orientadora, você é uma verdadeira mãe e amiga para mim! Iara, muito obrigado pela orientação deste trabalho! Pela paciência, confiança, e por acreditar em mim sempre, me aconselhando e orientando em todas as vezes que precisei. Vencemos!

Também quero agradecer especialmente aos meus colegas Hericles Campos e Jéssica Fernanda. Vocês são amigos que o Doutorado meu deu e que vou levar pra vida toda! Sempre me ajudando no desenvolvimento do trabalho, desde o experimental até à escrita da Tese e dos artigos. Serei eternamente agradecido por tudo!

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em especial: Ledjane Barreto, Euler Araujo, Rosane Betâncio, Eduardo Tentardini e Zélia Macêdo. Por todos os conhecimentos compartilhados, orientações,

discussões relevantes e contribuições pra este trabalho. Rosane, obrigado por todo o suporte e apoio! Vocês são inspiração pra mim!

À Henrique Oliveira e Sara Oliveira, pela ajuda com os experimentos de Fotocatálise.

À Rennan (pelas análises FTIR), à Yasmin (pelas análises EDR) e à Candice (pelas análises BET).

À Rafael Henrique, por realizar minha matrícula presencial no Doutorado em meio à pandemia de covid-19 e por todas as palavras de força e motivação.

Agradecimentos especiais ao CLMDCEM, CLQM, Sergipetec e DTA (Departamento de Tecnologia de Alimentos da UFS), por toda a infraestrutura instrumental e instalações físicas necessária para a realização e conclusão deste trabalho de Tese.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram de forma direta e indireta para a realização deste ciclo. Muito obrigado!

*“A educação é a ponte que conecta o  
conhecimento à aplicação”*

*George E. Davis*

**Resumo da tese apresentada ao P<sup>2</sup>CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (DSc.).**

**SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE MnO<sub>2</sub> UTILIZANDO EXTRATO DE FOLHA DA ACEROLA E APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE PARA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO**

Jefferson David Oliveira da Silva

Fevereiro/2025

Orientadora: Iara de Fatima Gimenez

Coorientadora: Ana Karla de Souza Abud

Departamento: Ciência e Engenharia de Materiais

Efluentes líquidos contendo corantes orgânicos são poluentes que apresentam alto risco ambiental. A fotocatalise é reportada como um método efetivo para a degradação destes contaminantes. Neste trabalho, foi realizada a síntese verde de nanopartículas de MnO<sub>2</sub> utilizando extrato aquoso de folhas de acerola, investigando o efeito do pH e da concentração do extrato vegetal nas propriedades do material e avaliada a sua eficiência na remoção do corante azul de metileno. A dopagem das nanopartículas com praseodímio também foi estudada. A caracterização estrutural, composicional e morfológica foi investigada por diversas técnicas. Os experimentos de descoloração foram realizados sob radiação luminosa UV. Os resultados mostraram que para 30 g.L<sup>-1</sup> de extrato, um aumento no pH diminuiu o diâmetro de partícula enquanto com 60 g.L<sup>-1</sup> um efeito oposto foi observado. A fase cristalina foi identificada como  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, com estrutura mesoporosa. A dopagem com 1% de Pr<sup>3+</sup> aumentou a razão Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>, promovendo a geração de defeitos superficiais que induziram mudanças morfológicas e levaram ao crescimento de nanoagulhas na estrutura, aumentando a área disponível (180,8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Estes fatores melhoraram a separação de cargas fotogeradas, diminuindo a lacuna de banda e otimizando a atividade fotocatalítica das nanopartículas, que removeram cerca de 85,3% do corante (50 mg.L<sup>-1</sup>) após 60 min de contato, apresentando assim um desempenho superior ao verificado para as amostras sem dopante. O MnO<sub>2</sub> produzido à verde demonstra possuir um excelente potencial de aplicação tecnológica na remediação de poluentes orgânicos como corantes, em solução aquosa.

Palavras-chave: nanomateriais; síntese verde; dióxido de manganês; fotocatalise; dopagem.

Thesis abstract presented to P<sup>2</sup>CEM/UFS as part of the requirements necessary to obtain the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (DSc.).

**GREEN SYNTHESIS OF MnO<sub>2</sub> NANOPARTICLES USING ACEROLA LEAF EXTRACT AND APPLICATION IN PHOTOCATALYSIS FOR REMOVAL OF METHYLENE BLUE DYE**

Jefferson David Oliveira da Silva

February/2025

Advisor: Iara de Fátima Gimenez

Co-advisor: Ana Karla de Souza Abud

Department: Material Science and Engineering

Liquid effluents containing organic dyes are pollutants that pose a high environmental risk. Photocatalysis has been reported as an effective method for the degradation of these contaminants. In this work, green synthesis of MnO<sub>2</sub> nanoparticles was carried out using an aqueous extract of acerola leaves. The effect of pH and plant extract concentration on the material properties was investigated, and its efficiency in removing methylene blue dye was evaluated. The doping of nanoparticles with praseodymium was also studied. Structural, compositional, and morphological characterizations were conducted using various techniques. The discoloration experiments were performed under UV light radiation. The results showed that for 30 g·L<sup>-1</sup> of extract, an increase in pH decreased the particle diameter, while with 60 g·L<sup>-1</sup>, the opposite effect was observed. The crystalline phase was identified as α-MnO<sub>2</sub> with a mesoporous structure. Doping with 1% Pr<sup>3+</sup> increased the Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> ratio, promoting the generation of surface defects that induced morphological changes, leading to the growth of nanoneedles in the structure and increasing the available surface area (180.8 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). These factors improved the separation of photogenerated charges, reduced the bandgap, and optimized the photocatalytic activity of the nanoparticles, which removed about 85.3% of the dye (50 mg·L<sup>-1</sup>) after 60 minutes of contact, showing superior performance compared to undoped samples. The green-synthesized MnO<sub>2</sub> demonstrates excellent potential for technological applications in the remediation of organic pollutants, such as dyes, in aqueous solutions.

Keywords: nanomaterials; green synthesis; manganese dioxide; photocatalysis; doping.

**SUMÁRIO**

---

LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE TABELAS .....	XI
LISTA DE ABREVIACÕES .....	XII
LISTA DE EQUAÇÕES .....	XV
ESTRUTURA DA TESE .....	17
1. INTRODUÇÃO .....	18
2. OBJETIVOS.....	21
2.1. Objetivo geral .....	21
2.2. Objetivos específicos .....	21
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	22
3.1. FOTOCATÁLISE.....	22
3.1.1. Definição e importância .....	22
3.1.2. Mecanismo de ação .....	24
3.2. DIÓXIDO DE MANGANÊS (MnO <sub>2</sub> ).....	28
3.2.1. Estrutura cristalina.....	29
3.2.2. Nanoestruturas de MnO <sub>2</sub> .....	34
3.2.3. Métodos de síntese .....	37
3.3. SÍNTESE VERDE .....	42
3.3.1. Síntese verde de nanomateriais: uma estratégia sustentável .....	42
3.3.2. Síntese verde de nanopartículas de MnO <sub>2</sub> .....	44
3.3.3. Dopagem de Nanopartículas verdes de MnO <sub>2</sub> .....	51
3.4. NANOPARTÍCULAS VERDES DE MnO <sub>2</sub> : FOTOCATÁLISE PARA REMOÇÃO DE CORANTES .....	53
3.5. DOPAGEM COM PRASEODÍMIO .....	55
4. METODOLOGIA .....	57
4.1. MATERIAIS.....	57
4.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	58

4.3.	PREPARAÇÃO DO EXTRATO VEGETAL .....	58
4.4.	SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE MnO <sub>2</sub> .....	59
4.5.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	60
4.5.1.	Difração de raios X (DRX) .....	60
4.5.2.	Análise de adsorção-dessorção de nitrogênio .....	61
4.5.3.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	61
4.5.4.	Microscopia eletrônica de varredura .....	61
4.5.5.	Microscopia eletrônica de transmissão .....	62
4.5.6.	Análise termogravimétrica (TGA/DTG) .....	62
4.5.7.	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva .....	62
4.5.8.	Espectroscopia no ultravioleta visível por reflectância difusa .....	62
4.5.10.	Análise de pH no ponto de carga zero (pH <sub>PCZ</sub> ) .....	64
4.6.	ENSAIOS DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	64
4.6.1.	Descrição do sistema reacional e das condições de processo .....	64
4.6.2.	Reciclabilidade do fotocatalisador .....	67
4.6.3.	Ensaio de mineralização .....	67
4.6.4.	Identificação das espécies reativas (experimento de captura).....	68
5.	SÍNTESE VERDE E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NÃO DOPADAS	
	69	
5.1.	Mecanismo de síntese .....	69
5.2.	Efeito dos fatores .....	70
5.3.	Difração de raios X .....	72
5.4.	Análise de adsorção-dessorção de nitrogênio .....	74
5.5.	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	79
5.6.	Análise termogravimétrica.....	80
5.7.	Microscopia eletrônica de varredura.....	82
5.8.	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) .....	83

6. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DOPADAS.....	85
6.1. Difração de raios X .....	85
6.2. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X .....	88
6.3. Análise de adsorção-dessorção de nitrogênio .....	94
6.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.....	95
6.5. Microscopia eletrônica de varredura.....	97
6.6. Microscopia eletrônica de transmissão .....	101
6.7. Espectroscopia no ultravioleta visível por reflectância difusa.....	104
7. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO MnO <sub>2</sub> NÃO DOPADO.....	106
7.1. Efeito do pH.....	107
7.2. Cinética de descoloração .....	110
7.3. Efeito da massa de fotocatalisador.....	112
7.4. Efeito da concentração de corante .....	113
8. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO MnO <sub>2</sub> DOPADO COM Pr <sup>3+</sup> .....	114
8.1. Cinética de descoloração .....	114
8.2. Reciclabilidade do fotocatalisador.....	118
8.3. Ensaio de mineralização .....	119
8.4. Identificação das espécies reativas (experimento de captura) .....	120
8.5. Mecanismo de fotodegradação .....	121
9. CONCLUSÕES.....	125
10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	127
11. REFERÊNCIAS .....	128
ANEXO: Respostas do planejamento experimental.....	146

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 3.1. Mecanismo de degradação fotocatalítica de poluentes. Adaptado de CHATTERJEE; DASGUPTA [31]. .....	26
Figura 3.2. Unidade octaédrica estruturante do MnO <sub>2</sub> . Adaptado de SHATNAWI <i>et al.</i> [51]. .....	30
Figura 3.3. Estruturas polimórficas do MnO <sub>2</sub> (a) α-MnO <sub>2</sub> (b) β-MnO <sub>2</sub> (c) δ-MnO <sub>2</sub> (d) γ-MnO <sub>2</sub> (e) ε-MnO <sub>2</sub> . Adaptado de NAKAYAMA e YOSHIDA [52].....	30
Figura 3.4. Microscopias de diferentes morfologias encontradas para nanoestruturas de MnO <sub>2</sub> . Adaptado de JULIEN e MAUGER [79].....	35
Figura 4.1. Sistema utilizado na execução dos experimentos de Fotocatálise. ....	65
Figura 5.1. Mecanismo da síntese verde de nanopartículas de MnO <sub>2</sub> .....	69
Figura 5.2. Difrátogramas dos pós preparados em diferentes condições de pH e concentração de extrato. ....	72
Figura 5.3. Isotermas de adsorção-dessorção de todas as amostras preparadas em diferentes condições de pH e concentração de extrato. ....	75
Figura 5.4. Distribuição de tamanho de poros usando o método BJH. ....	75
Figura 5.5. Espectros FTIR das amostras de MnO <sub>2</sub> . ....	79
Figura 5.6. Análise termogravimétrica das amostras sintetizadas à verde (a) NP2 (b) NP6. ....	81
Figura 5.7. Microscopia eletrônica de varredura de todas as amostras produzidas a) NP1 b) NP2 c) NP3 d) NP4 e) NP5 f) NP6 g) NP7.....	83
Figura 5.8. Espectroscopia de raios X por energia dispersiva da amostra NP2 sintetizada à verde.....	84
Figura 6.1. Difrátogramas para as amostras preparadas em diferentes condições de processo. ....	85
Figura 6.2. Espectros XPS obtidos para as amostras a) NP2 b) Mn-Pr1 c) Mn-Pr2. ...	90
Figura 6.3. Espectros FTIR das amostras dopadas.....	96
Figura 6.4. Microscopia eletrônica de varredura da amostra Mn-Pr1 a) morfologia .....	98

Figura 6.5. Microscopia eletrônica de varredura da amostra Mn-Pr2 a) morfologia b) distribuição de tamanho.....	99
Figura 6.6. Espectro e mapeamento EDS para Mn-Pr1.....	100
Figura 6.7. Espectro e mapeamento EDS para Mn-Pr2.....	100
Figura 6.8. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra NP2 a) morfologia b) Franjas de retículo c) distribuição de tamanho das partículas.....	101
Figura 6.9. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão a) Mn-Pr1: morfologia b) Mn-Pr1: distribuição de tamanho c) Mn-Pr2: morfologia d) Mn-Pr2: distribuição de tamanho .....	102
Figura 6.10. Gráficos de $Tauc$ para cálculo do $bandgap$ a) NP2 b) Mn-Pr1 c) Mn-Pr2. ....	104
Figura 7.1. Efeito do pH na descoloração fotocatalítica do azul de metileno. ....	108
Figura 7.2. $pH_{PCZ}$ para amostra de $MnO_2$ (NP2) produzida por síntese verde com extrato de folha da acerola.....	109
Figura 7.3. Cinética de fotocatalise para remoção do corante azul de metileno .....	112
Figura 8.1. Cinética de descoloração das amostras dopadas com praseodímio. ....	114
Figura 8.2. Representação esquemática da introdução de níveis de energia por uma impureza ou dopante na banda proibida de um material [166]. ....	116
Figura 8.3. %Descoloração do azul de metileno após 5 ciclos sucessivos.....	118
Figura 8.4. Padrões de DRX para a amostra Mn-Pr1 antes e após 5 ciclos sucessivos de reutilização.....	119
Figura 8.5. Taxa de mineralização do corante azul de metileno por Mn-Pr1.....	120
Figura 8.6. %Descoloração do azul de metileno na presença de diferentes agentes sequestrantes.....	121
Figura 8.7. Estrutura molecular do corante azul de metileno.....	122
Figura 8.8. Mecanismo fotocatalítico de $MnO_2$ para descoloração do corante azul de metileno. ....	124

**LISTA DE TABELAS**

---

Tabela 3.1. Síntese de dados cristalográficos de alguns polimorfos de MnO <sub>2</sub> . Adaptado de BHAT <i>et al.</i> [53].	32
Tabela 3.2. Síntese verde e aplicações de nanopartículas de MnO <sub>2</sub> .	50
Tabela 3.3. Síntese verde de óxidos dopados com metais de transição.	52
Tabela 3.4. Atividade fotocatalítica de MnO <sub>2</sub> produzido por síntese verde na remoção de corantes.	54
Tabela 4.1. Níveis e fatores do planejamento experimental.	58
Tabela 4.2. Parâmetros experimentais da síntese verde de nanopartículas de MnO <sub>2</sub> usando extrato de acerola.	58
Tabela 5.1. Rendimento, tamanho de cristalito, diâmetro de partícula e área superficial BET das nanopartículas de MnO <sub>2</sub> .	71
Tabela 5.2. Área superficial BET, volume e diâmetro de poros das nanopartículas de MnO <sub>2</sub> .	76
Tabela 6.1. Dados obtidos por análise de adsorção-dessorção de nitrogênio.	94
Tabela 7.1. Percentual de descoloração (%D) e dados cinéticos obtidos nas diferentes condições experimentais.	111
Tabela 8.1. A <sub>BET</sub> , <i>Bandgap</i> , %Descoloração e dados cinéticos das amostras sintetizadas à verde	115

## LISTA DE ABREVIACOES

---

<b>A<sub>BET</sub></b>	Área de superfície BET
<b>AM</b>	Azul de metileno
<b>BC</b>	Banda de condução
<b>BET</b>	Método de <i>Brunauer, Emmett e Teller</i>
<b>Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub></b>	Tungstato de bismuto
<b>Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub></b>	Vanadato de bismuto
<b>BJH</b>	Método de <i>Barrett-Joyner-Halenda</i>
<b>BV</b>	Banda de valência
<b>C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S·3H<sub>2</sub>O</b>	Azul de metileno hidratado
<b>C<sub>COR</sub></b>	Concentração inicial de corante
<b>CdS</b>	Sulfeto de cádmio
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>COT</b>	Carbono orgânico total
<b>CuO</b>	Óxido de cobre
<b>Dp</b>	Diâmetro de poros
<b>DRX</b>	Difração de raios X
<b>DTG</b>	Termogravimetria diferencial
<b>EDS</b>	Espectroscopia de dispersão de energia
<b>EROs</b>	Espécies reativas de oxigênio
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de ferro (III)
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Óxido de Ferro (II,III)
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
<b>h<sup>+</sup></b>	Buraco
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Água
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peróxido de hidrogênio
<b>HCl</b>	Ácido Clorídrico
<b>ICDD</b>	International Centre for Diffraction Data
<b>IO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	Periodato

<b>IUPAC</b>	União Internacional de Química Pura e Aplicada
<b>KMnO<sub>4</sub></b>	Permanganato de potássio
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	Manganês com valência 2+
<b>Mn<sup>3+</sup></b>	Manganês com valência 3+
<b>m<sub>CAT</sub></b>	Massa de fotocatalisador
<b>MET</b>	Microscopia eletrônica de transmissão
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O</b>	Acetato de manganês
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Trióxido de dimanganês
<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Tetróxido de trimanganês
<b>Mn<sub>5</sub>O<sub>8</sub></b>	Óxido de manganês (V)
<b>MnCl<sub>2</sub></b>	Cloreto de Manganês (II)
<b>MnO</b>	Óxido de manganês
<b>MnO<sub>2</sub></b>	Dióxido de manganês
<b>MnO<sub>6</sub></b>	Hexóxido de manganês
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	Borohidreto de Sódio
<b>NaOH</b>	Hidróxido de Sódio
<b>NiO</b>	Óxido de Níquel
<b>NOX</b>	Número de oxidação
<b>OH<sup>-</sup></b>	Íon hidroxila
<b>•OH</b>	Radical hidroxila
<b>O<sub>2</sub><sup>-</sup></b>	Radical superóxido
<b>O<sub>D</sub></b>	Oxigênio adsorvido ou oxigênio relativo à defeitos
<b>O<sub>R</sub></b>	Oxigênio estruturante da rede
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>pH<sub>PCZ</sub></b>	Potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero
<b>PMS</b>	Peroximonosulfato
<b>POAs</b>	Processos oxidativos avançados
<b>Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	Nitrato de praseodímio hexahidratado
<b>REH</b>	Reação de evolução de hidrogênio

<b>REO</b>	Reação de evolução de oxigênio
<b>rpm</b>	Rotações por minuto
<b>SnO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Estanho
<b>TGA</b>	Análise termogravimétrica
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de titânio
<b>UV</b>	Radiação ultravioleta
<b>UV-Vis</b>	Espectroscopia Ultravioleta-Visível
<b>V<sub>o</sub><sup>••</sup></b>	Vacância de oxigênio
<b>V<sub>p</sub></b>	Volume de poros
<b>V<sub>SOL</sub></b>	Volume de solução corante
<b>WO<sub>3</sub></b>	Óxido de tungstênio
<b>XPS</b>	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
<b>ZnO</b>	Óxido de zinco
<b>ZnS</b>	Sulfeto de zinco

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1	Mecanismo de fotocatalise.....	23
Equação 3.2	Mecanismo de fotocatalise.....	23
Equação 3.3	Mecanismo de fotocatalise.....	23
Equação 3.4	Mecanismo de fotocatalise.....	23
Equação 3.5	Mecanismo de fotocatalise.....	23
Equação 3.6	Mecanismo de fotocatalise.....	23
Equação 3.7	Mecanismo de fotocatalise.....	23
Equação 4.1	Equação de <i>Debye-Scherrer</i> .....	58
Equação 4.2	Equação de <i>Kubelka-Munk</i> .....	61
Equação 4.3	Cálculo do coeficiente de absorção.....	61
Equação 4.4	Cálculo do comprimento de onda $\lambda$ (nm) .....	61
Equação 4.5	Método de <i>Tauc</i> .....	61
Equação 4.6	%Descoloração.....	63
Equação 4.7	%Descoloração relativo à atividade fotocatalítica isolada.....	64
Equação 4.8	Equação de <i>Langmuir-Hinshelwood</i> ( <i>Pseudo-primeira ordem</i> ). .....	64
Equação 4.9	%Mineralização (remoção de carbono orgânico total).....	67
Equação 7.1	Efeito do pH na ionização de superfície do $MnO_2$ .....	94
Equação 7.2	Efeito do pH na ionização de superfície do $MnO_2$ .....	94
Equação 7.3	Efeito do pH na ionização de superfície do $MnO_2$ .....	94
Equação 7.4	Formação de radicais hidroxila em condições neutras.....	109
Equação 8.1	Mecanismo de fotodegradação do corante azul de metileno.....	122
Equação 8.2	Mecanismo de fotodegradação do corante azul de metileno.....	122
Equação 8.3	Mecanismo de fotodegradação do corante azul de metileno.....	122

Equação 8.4	Mecanismo de fotodegradação do corante azul de metileno.....	122
Equação 8.5	Mecanismo de fotodegradação do corante azul de metileno.....	122
Equação 8.6	Mecanismo de fotodegradação do corante azul de metileno.....	122
Equação 8.7	Mecanismo de fotodegradação do corante azul de metileno.....	122
Equação 8.8	Mecanismo de fotodegradação do corante azul de metileno.....	122
Equação 8.9	Mecanismo de fotodegradação do corante azul de metileno.....	123
Equação 8.10	Mecanismo de fotodegradação do corante azul de metileno.....	123
Equação 8.11	Mecanismo de fotodegradação do corante azul de metileno.....	123
Equação 8.12	Mecanismo de fotodegradação do corante azul de metileno.....	123
Equação 8.13	Mecanismo de fotodegradação do corante azul de metileno.....	123
Equação 8.14	Mecanismo de fotodegradação do corante azul de metileno.....	124
Equação 8.15	Mecanismo de fotodegradação do corante azul de metileno.....	124
Equação 8.16	Mecanismo de fotodegradação do corante azul de metileno.....	124

## **ESTRUTURA DA TESE**

Esta tese está organizada em 11 itens principais:

Os capítulos 1 e 2 contêm a introdução e os objetivos, respectivamente.

O capítulo 3 é utilizado para apresentar a revisão da literatura, abordando tópicos sobre fotocatalise, dióxido de manganês, síntese verde, nanopartículas verdes de  $\text{MnO}_2$ , fotocatalise para remoção de corantes e dopagem com praseodímio.

No capítulo 4 é feita a descrição das etapas de desenvolvimento da pesquisa, explicitando os materiais utilizados, o planejamento experimental, a metodologia de preparação do extrato vegetal e a síntese verde das nanopartículas de  $\text{MnO}_2$ . Além disso, são descritos os ensaios de caracterização e de atividade fotocatalítica.

No capítulo 5 são apresentados os resultados relativos à síntese e caracterização das amostras não dopadas.

No capítulo 6 estão mostrados os resultados referentes à caracterização das amostras dopadas com praseodímio.

O capítulo 7 aborda os resultados para atividade fotocatalítica das amostras não dopadas e no 8 são discutidos os resultados obtidos nos experimentos de fotocatalise com as amostras dopadas.

No capítulo 9 são apresentadas as conclusões. No capítulo 10 são listadas as sugestões para trabalhos futuros e no capítulo 11 são mostradas as referências, numeradas conforme citadas no texto.

## 1. INTRODUÇÃO

A escassez de água potável é um tema crucial nas discussões sobre sustentabilidade ambiental, especialmente com o crescimento populacional e a intensificação das atividades agroindustriais [1]. O uso de água em processos industriais gera grandes volumes de efluentes com poluentes que podem prejudicar ecossistemas e a saúde humana se não forem tratados adequadamente. Portanto, a proteção e o gerenciamento dos recursos hídricos, além do tratamento eficaz e econômico dos rejeitos líquidos, são essenciais para garantir a gestão sustentável da água disponível [2].

Entre os diversos tipos de compostos poluentes, os corantes orgânicos são comumente empregados em vários processos industriais, particularmente na indústria têxtil, e seu uso gera uma quantidade significativa de águas residuais contaminadas [3]. Essas substâncias são potencialmente tóxicas para a vida aquática, e seu descarte inadequado também pode reduzir a penetração da luz solar na água, prejudicando a fotossíntese e impactando negativamente o ecossistema [4].

Diferentes técnicas são tradicionalmente empregadas no tratamento destes efluentes, tais como processos biológicos, adsorção, filtração com membranas e a fotocatalise [5]. O processo fotocatalítico vem sendo reportado como uma técnica eficaz para degradar corantes orgânicos utilizando-se óxidos metálicos nanométricos ativados por luz [6].

Recentemente, estudos sobre novos materiais em escala nanométrica surgiram como uma área de pesquisa extremamente relevante. Nesta escala (1-100 nm), devido à sua menor dimensão, os materiais apresentam uma grande quantidade de átomos de superfície por unidade de volume, possibilitando o desenvolvimento de novas e melhores propriedades [7].

Neste contexto, o dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) possui atributos físico-químicos interessantes para ser utilizado em fotocatalise, tais como alta área de superfície, excelente estabilidade química e elevada atividade eletrocatalítica, com capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio sob irradiação luminosa e sendo assim prospectado como uma alternativa vantajosa para a degradação de poluentes [8].

A dopagem de materiais semicondutores também se configura como uma estratégia amplamente explorada para melhorar sua eficiência em processos fotocatalíticos [9]. Por exemplo, COJOCARU *et al.* [10] sintetizaram nanopartículas de ZnO dopadas com praseodímio ( $\text{Pr}^{3+}$ ). Os autores observaram que a inserção deste cátion metálico na rede hospedeira introduziu níveis de energia intermediários na banda proibida do óxido, favorecendo a separação das cargas fotoinduzidas e elevando a eficiência na geração de espécies reativas de oxigênio. Este mecanismo resultou em uma maior atividade de degradação fotocatalítica da oxitetraciclina, sugerindo que a dopagem de  $\text{MnO}_2$  com um íon terra rara como o praseodímio, poderia oferecer vantagens similares.

Sendo assim, a investigação de rotas de síntese que permitam a preparação controlada de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  com propriedades intrínsecas, torna-se importante. Diversos procedimentos podem ser empregados para a produção do  $\text{MnO}_2$ , dentre os quais se destacam os métodos hidrotérmicos, coprecipitação e sol-gel [11]. Entretanto, estes métodos tipicamente envolvem o uso de agentes redutores que podem ser tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente, além de muitas vezes exigirem altas temperaturas e pressões, aumentando o custo operacional [12].

A busca por métodos mais sustentáveis para a produção de nanomateriais tem se tornado cada vez mais atraente, e a síntese verde utilizando extratos vegetais se destaca como uma rota rápida, econômica e acessível, pois evita-se o uso de produtos químicos redutores e estabilizadores potencialmente nocivos e as condições de reação são mais

amenas [13]. Os extratos vegetais possuem compostos fitoquímicos que atuam na redução dos sais metálicos, promovendo a estabilização das nanopartículas formadas [12].

Parâmetros reacionais como natureza do extrato vegetal e sua concentração, pH, temperatura e tempo de contato estão diretamente relacionados à microestrutura do nanomaterial, impactando características como tamanho, forma e propriedades de superfície [13]. ABUZEID *et al.* [6] sintetizaram nanopartículas de dióxido de manganês utilizando extrato vegetal de folha da moringa. Os pesquisadores reportaram a formação da fase cristalina  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> e morfologia semelhante à do ouriço com nanofios interconectados de diâmetro entre 4-10 nm e eficiência de degradação fotocatalítica do azul de metileno de aproximadamente 90% em 140 min de irradiação luminosa.

A acerola (*Malpighia emarginata*), uma fruta tropical rica em compostos bioativos como polifenóis e ácido ascórbico, apresenta grande potencial como agente redutor e estabilizador na síntese de nanopartículas metálicas [14]. Apesar dos avanços na síntese verde com extratos vegetais, nenhum estudo relatou a aplicação do extrato de acerola na produção de nanopartículas de MnO<sub>2</sub> dopadas com praseodímio. Assim, este trabalho busca explorar a viabilidade do extrato de acerola na síntese sustentável de um MnO<sub>2</sub> aprimorado e avaliar seu desempenho como fotocatalisador na remoção do corante azul de metileno, contribuindo assim para a inovação em processos de remediação ambiental.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

Avaliar a aplicação de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  (puras e dopadas com praseodímio), sintetizadas por via verde utilizando extrato aquoso de acerola, no processo de descoloração do corante azul de metileno.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Verificar a viabilidade da utilização do extrato aquoso de folha da acerola na síntese de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  puras;
- Estudar a influência do pH e da concentração de extrato de folha no processo de síntese do material, caracterizando as amostras produzidas através de diversas técnicas visando uma análise de suas propriedades estruturais, morfológicas e composicionais;
- Avaliar a possibilidade de incorporação do praseodímio na estrutura cristalina do  $\text{MnO}_2$ ;
- Aplicar as amostras sintetizadas como fotocatalisadores na descoloração do corante azul de metileno em solução aquosa, elucidando os mecanismos de remoção envolvidos.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. FOTOCATÁLISE

##### 3.1.1. Definição e importância

A fotocatalise é um processo químico que ocorre na presença de luz, no qual a absorção de fótons por um catalisador viabiliza reações químicas de oxidação e/ou redução, diminuindo assim sua energia de ativação [15]. Esse processo é classificado como um dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) devido à sua capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio (EROs), como radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), que são altamente eficazes na degradação de diversos tipos de poluentes [16].

Além disso, esta técnica tem sido constantemente referenciada como uma tecnologia ambientalmente sustentável, devido ao potencial de utilização de luz solar como fonte de energia renovável e à ausência de subprodutos tóxicos, o que a torna uma alternativa promissora para mitigar impactos ambientais [15].

Os Processos Oxidativos Avançados, dentre os quais podem-se citar o processo Fenton, foto-Fenton, Ozonização e a Fotocatalise, têm ganhado destaque no tratamento de efluentes devido à sua elevada eficiência na remoção de poluentes emergentes como pesticidas, corantes, fármacos, fertilizantes, hormônios e outros compostos orgânicos recalcitrantes que não são completamente eliminados pelos métodos convencionais de tratamento [17]. Esses poluentes, mesmo em baixas concentrações, podem causar impactos significativos nos ecossistemas aquáticos e na saúde humana, devido à sua persistência, bioacumulação e potencial toxicidade [15].

Diferentemente dos tratamentos convencionais, como processos biológicos e físico-químicos (ex.: coagulação, filtração e adsorção), os POAs se baseiam na geração de espécies reativas, como radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que possuem elevado poder oxidante

e são capazes de mineralizar completamente os contaminantes em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos [18]. Essa capacidade de degradação completa evita a formação de subprodutos secundários potencialmente danosos, promovendo um tratamento mais eficiente, especialmente no caso de poluentes de difícil degradação [17]. Assim, os POAs representam uma solução promissora para atender aos desafios impostos pelos rejeitos industriais, contribuindo para a proteção dos recursos hídricos e para a mitigação de impactos ambientais [19].

Os processos Fenton e foto-Fenton, que produzem radicais hidroxila a partir da reação entre o ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), possuem alta eficiência, mas geram resíduos de lodo, exigem um rigoroso controle do pH (deve ser mantido entre 2,5 e 3,5) e consomem uma quantidade significativa de reagentes químicos, o que aumenta substancialmente o custo operacional [20]. A ozonização, embora também seja altamente eficiente na degradação de poluentes recalcitrantes, apresenta limitações que devem ser consideradas, como o elevado custo de produção do ozônio, a necessidade de sistemas especializados para sua geração e aplicação, e a formação de subprodutos potencialmente tóxicos, como bromatos, em águas contendo íons brometo [21].

Neste contexto, a fotocatalise se destaca entre os outros POAs, por ser um processo que pode ser projetado visando uma operação com menor impacto ambiental. No processo fotocatalítico, é possível a utilização de luz solar como fonte de energia renovável, evita-se a geração de rejeitos sólidos como lodo, não se necessita de um controle de pH tão severo, podendo ser aplicado em sistemas reacionais relativamente simples, além de ser capaz de promover a completa oxidação dos contaminantes, impedindo assim a permanência de resíduos tóxicos no sistema aquoso [19,20].

### 3.1.2. Mecanismo de ação

Os processos fotocatalíticos podem ser homogêneos ou heterogêneos, dependendo da fase em que o catalisador e os reagentes estão presentes. Nos processos homogêneos, tanto o catalisador quanto os reagentes estão na mesma fase, geralmente na fase líquida ou gasosa. Nesse tipo de sistema, os reagentes interagem diretamente com espécies fotoativas, como íons metálicos ou complexos dissolvidos, sendo que a geração de radicais reativos depende da ativação do catalisador através de radiação luminosa [15,22]. A principal desvantagem da fotocatalise homogênea é a baixa vida útil dos fotocatalisadores, sendo difíceis de reciclar [23].

Já no que diz respeito à fotocatalise heterogênea, esta baseia-se na ativação de materiais semicondutores, tais como óxidos de metais, sulfetos e nitretos, em suspensão no meio, mediante a incidência de luz solar ou artificial. Sendo assim, esse processo ocorre na interface sólido-líquido ou sólido-gás, onde os fótons irradiados fornecem energia suficiente para excitar os elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), resultando na formação de pares de cargas elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ) [24].

A diferença de energia entre essas bandas, definida como *bandgap*, determina que os fótons absorvidos pelo semicondutor devem possuir energia igual ou superior ao intervalo energético entre a BV e a BC [25]. Desta forma, o par de cargas gerados pode migrar para a superfície do semicondutor sólido e participar das reações redox [26].

Os buracos gerados na banda de valência possuem um amplo potencial positivo, possibilitando a ocorrência de reações de oxidação com moléculas de água ( $H_2O$ ) ou íons hidroxilas ( $OH^-$ ) presentes na solução, ocasionando a formação de radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ) que apresentam um elevado poder oxidante ( $E^\circ = +2,8 V$ ) e são espécies capazes de degradar uma ampla variedade de contaminantes [27]. As reações típicas podem ser representadas pelas Equações 3.1 e 3.2 [27]:

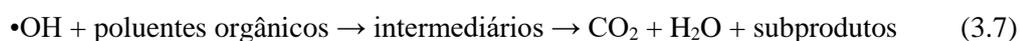
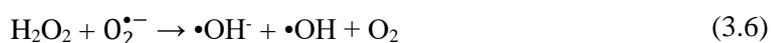
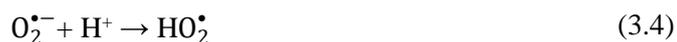


Por outro lado, a reação de redução ocorre na banda de condução, onde os elétrons que foram excitados são transferidos para moléculas de oxigênio dissolvido ( $O_2$ ) presentes no meio [25]. Esse processo reduz o oxigênio molecular, formando ânions superóxido ( $O_2^{\bullet -}$ ), que também participam das reações oxidativas indiretas, contribuindo para a degradação de contaminantes [28]. A reação típica de formação do radical superóxido pode ser representada pela Equação 3.3 [28]:



Adicionalmente, é importante mencionar que além dos radicais hidroxila e superóxido, outras espécies intermediárias como o radical hidroperoxila ( $HO_2^{\bullet}$ ) e o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), também podem ser formadas no sistema, a depender de condições específicas como pH, concentração de espécies reagentes e tipo de fotocatalisador utilizado, por exemplo [29].

Essas espécies intermediárias sustentam o ciclo redox, promovendo reações secundárias que intensificam a geração de radicais altamente oxidantes [30]. Embora menos reativas que o radical hidroxila, contribuem para aumentar a eficiência global do processo de degradação de poluentes [29]. As Equações 3.4 a 3.7 esquematizam como ocorre a formação destas espécies [27].



A Figura 3.1 ilustra o mecanismo fundamental de degradação fotocatalítica de poluentes utilizando-se um fotocatalisador sólido em suspensão, sob radiação luminosa.

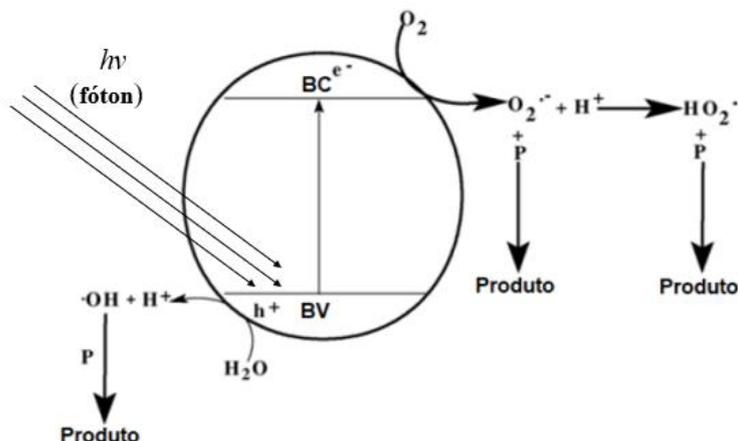


Figura 3.1. Mecanismo de degradação fotocatalítica de poluentes. Adaptado de CHATTERJEE e DASGUPTA [31].

De acordo com RUEDA-MARQUEZ *et al.* [32], a taxa de reação do processo fotocatalítico é geralmente referida como atividade fotocatalítica e a literatura reporta as seguintes etapas no decorrer deste processo:

- I. transferência de poluentes para a superfície do fotocatalisador;
- II. adsorção de poluentes na superfície;
- III. ativação fotônica e decomposição de moléculas adsorvidas;
- IV. dessorção do produto de reação;
- V. remoção de produtos de reação da superfície do fotocatalisador.

É bem conhecido que diversos fatores influenciam significativamente o desempenho fotocatalítico. Conforme relatam NAKATA e FUJISHIMA [33], variáveis relacionadas ao semicondutor empregado incluem estrutura cristalina, morfologia e microestrutura, enquanto pH do meio, massa de fotocatalisador e concentração do contaminante são parâmetros relativos ao dimensionamento do sistema reacional.

Atualmente, os materiais amplamente estudados em aplicações fotocatalíticas incluem o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), óxido de zinco ( $ZnO$ ), óxido de ferro III ( $Fe_2O_3$ ),

óxido de tungstênio (VI) ( $\text{WO}_3$ ), tungstato de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) e sulfeto de cádmio ( $\text{CdS}$ ), entre outros [34]. Dentre estes, o  $\text{TiO}_2$  se destaca como o composto mais estudado e aplicado devido à sua alta eficiência fotocatalítica, estabilidade química, baixo custo, elevada área superficial e atoxicidade [35].

O dióxido de titânio começou a ganhar destaque como material fotocatalítico em 1972, quando Fujishima e Honda verificaram a fotólise eletroquímica da água em um eletrodo constituído por este óxido semiconductor [36]. Desde então, pesquisadores como BORGARELLO *et al.* [37], MILLS *et al.* [38] entre outros, aprofundaram o estudo deste material em aplicações relacionadas à conversão e armazenamento de energia. Esses esforços geraram dados valiosos que possibilitaram um grande avanço na pesquisa e desenvolvimento na área da fotocatalise heterogênea, especialmente voltada à remediação ambiental [39].

No entanto, é importante destacar que o desafio mais significativo do  $\text{TiO}_2$  é seu grande intervalo de banda (3,0-3,4 eV), o que restringe sua ativação à utilização de radiação ultravioleta (UV) [15]. Essa característica limita a eficiência do material em aplicações que dependem de luz solar como fonte de energia.

Adicionalmente, o  $\text{TiO}_2$  também enfrenta o problema da rápida recombinação do par elétron-buraco gerado durante a excitação fotoquímica, o que reduz a quantidade de radicais reativos disponíveis para a degradação de contaminantes [15]. Esse fenômeno é inerente aos semicondutores e é influenciado pela estrutura cristalina, pelas propriedades eletrônicas do material, bem como pela presença de defeitos ou impurezas [30,31]. A recombinação é um processo indesejável, pois dissipa a energia absorvida na forma de calor, reduzindo significativamente a eficiência quântica e a geração de espécies reativas [35].

Posto isso, para aplicações práticas em fotocatalise, é fundamental minimizar a recombinação, aumentando o tempo de vida do par elétron-buraco. Estratégias como a dopagem com metais e não metais, a criação de heteroestruturas ou o uso de modificações superficiais, têm sido estudadas para facilitar a separação espacial das cargas e promover uma maior eficiência no processo fotocatalítico [15]. A reciclagem, ou regeneração de fotocatalisadores, também é essencial para promover a sustentabilidade e reduzir os custos operacionais [40]. Ainda de acordo com KUSPANOV *et al.* [40], é crucial garantir que esses materiais possam ser reutilizados várias vezes sem perda relevante de eficiência, mantendo assim o processo fotocatalítico uma alternativa vantajosa.

Além do  $\text{TiO}_2$ , outros materiais fotocatalíticos também estão sendo extensivamente investigados como alternativas promissoras, incluindo óxidos metálicos como  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  [41,42],  $\text{CuO}$  [43,44] e  $\text{MnO}_2$  [6,16,17,20,45,46], bem como materiais baseados em grafeno e compostos de carbono [47], além de outros semicondutores heteroestruturados [24]. Esses materiais têm atraído interesse devido às suas propriedades únicas e potencial para superar as limitações do  $\text{TiO}_2$  anteriormente mencionadas.

### **3.2. DIÓXIDO DE MANGANÊS ( $\text{MnO}_2$ )**

Os óxidos de manganês ( $\text{Mn}_x\text{O}_y$ ) despertaram um interesse característico dentro da pesquisa em ciência dos materiais, principalmente devido a sua rica variedade estrutural e composicional, como  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_5\text{O}_8$  [48]. O emprego destes compostos na forma de nanopartículas demonstra possuir um amplo potencial dentro do campo da nanotecnologia sustentável, visto que podem ser usados na produção de células solares, peneiras moleculares, baterias, dispositivos de troca iônica, fotocatalisadores, sensores e materiais magnéticos e optoeletrônicos [8].

Esta grande diversidade de aplicações tecnológicas dos óxidos de manganês é possível porque estes materiais possuem propriedades físicas e químicas privilegiadas, aliadas à não-toxicidade quando comparados a outros metais utilizados na síntese de nanopartículas, *bandgap* estreito (1-2 eV), abundância, forte capacidade de oxidação e adsorção, excelente compatibilidade ambiental e custo acessível [12]. MnO e MnO<sub>2</sub> recebem uma atenção especial dos pesquisadores, por apresentarem características eletroquímicas relevantes [45].

O dióxido de manganês (MnO<sub>2</sub>) é um semicondutor do tipo n, se apresenta como um pó preto em condições ambiente e tem sido extensivamente investigado em tratamentos de purificação ambiental, seja como um material adsorvente ou como um fotocatalisador em processos de degradação de poluentes [46].

### **3.2.1. Estrutura cristalina**

A estrutura cristalina do dióxido de manganês é constituída por um conjunto de unidades octaédricas [MnO<sub>6</sub>], onde átomos de manganês no centro estão coordenados a seis átomos de oxigênio [49]. Essas unidades octaédricas podem se ligar de diferentes maneiras, através de vértices, arestas ou faces, formando assim estruturas em formato de túneis ou em camadas, que geram os diferentes polimorfos do MnO<sub>2</sub> que podem ser encontrados na natureza ou sintetizados artificialmente [50].

A Figura 3.2 ilustra uma unidade octaédrica básica que forma o MnO<sub>2</sub>, enquanto a Figura 3.3 apresenta alguns dos principais polimorfos cristalinos existentes, destacando as diferenças estruturais entre eles.

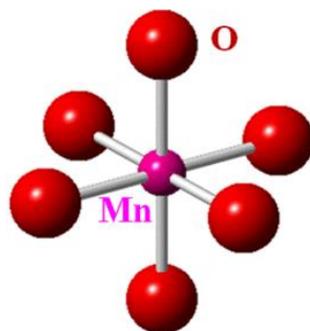


Figura 3.2. Unidade octaédrica estruturante do  $\text{MnO}_2$ . Adaptado de SHATNAWI *et al.* [51].

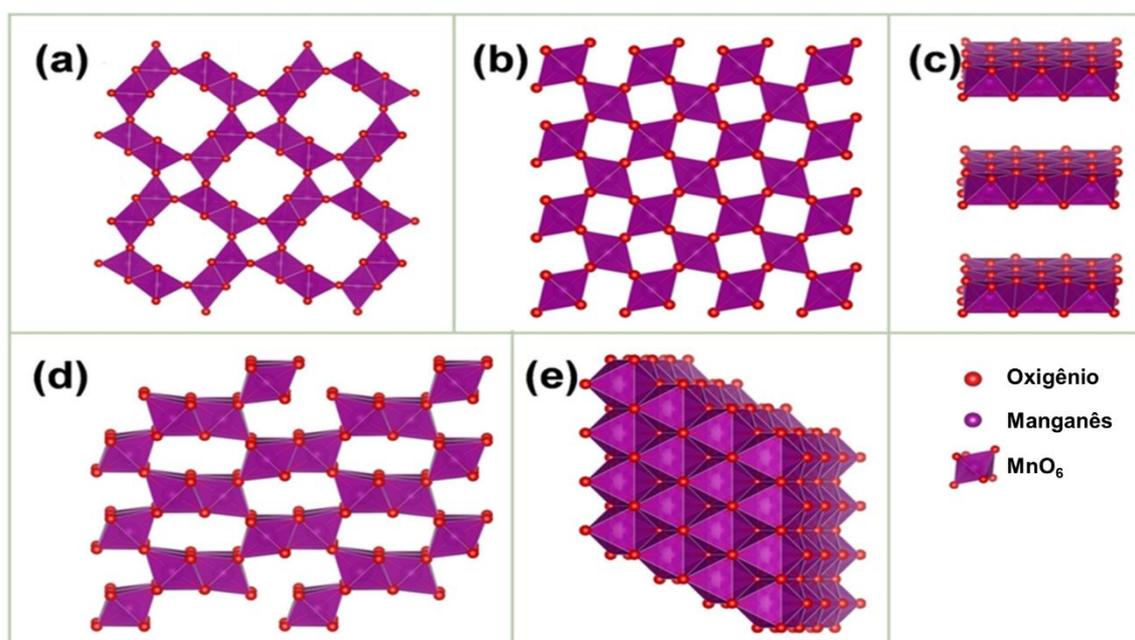


Figura 3.3. Estruturas polimórficas do  $\text{MnO}_2$  (a)  $\alpha\text{-MnO}_2$  (b)  $\beta\text{-MnO}_2$  (c)  $\delta\text{-MnO}_2$  (d)  $\gamma\text{-MnO}_2$  (e)  $\epsilon\text{-MnO}_2$ . Adaptado de NAKAYAMA e YOSHIDA [52].

Compreender a estrutura cristalina é um dos aspectos mais importantes ao se projetar a síntese de um material, visto que muitas de suas propriedades derivam da forma como os átomos constituintes da rede se organizam em arranjos periódicos. Essa constatação é importante para ajudar no estudo do comportamento fotocatalítico de semicondutores, por exemplo, bem como nos mecanismos envolvidos no sistema [49,50].

Sendo assim, para o dióxido de manganês, é possível identificar estruturas cristalinas dispostas em três categorias principais: estruturas de túneis unidimensionais (1D), estruturas em camadas bidimensionais (2D) e estruturas em malha tridimensional

(3D). Pode-se verificar estruturas compostas por túneis 1D nos compostos  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>,  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> e  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>, enquanto a forma  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> se apresenta em camadas 2D. Já o polimorfo  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> (akhtenkita) apresenta uma estrutura 3D formada por átomos de oxigênio dispostos em um arranjo hexagonal compacto, com os íons Mn<sup>4+</sup> distribuídos aleatoriamente em metade dos sítios octaédricos disponíveis [46,50,52].

O  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, material estudado neste trabalho, pertence ao sistema cristalino tetragonal (I4/m), sendo amplamente encontrado na natureza como hollandita. Sua unidade arquitetônica [MnO<sub>6</sub>] organiza-se em uma estrutura de cadeia dupla ao longo do eixo longitudinal, conectada por arestas compartilhadas. Os octaedros dessas cadeias duplas compartilham um vértice com cadeias duplas adjacentes, o que resulta na geração de túneis 1D (1×1) e (2×2) [46,50,52].

O maior túnel (2×2) do  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, com tamanho de  $\sim 4,6 \times 4,6$  Å, pode acomodar cátions metálicos como K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>+</sup> ou Pb<sup>2+</sup>, permitindo sua difusão. Assim, esses íons podem atuar como dopantes, introduzindo níveis eletrônicos na banda proibida do material e reduzindo a recombinação do par elétron-buraco, aumentando a eficiência de processos fotocatalíticos. É relatado como o polimorfo mais versátil e eficiente para aplicações em catálise oxidativa e supercapacitores [46,50,52].

Já a fase  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> (pirolusita), pertence ao sistema tetragonal (P42/mnm) e apresenta uma estrutura típica de rutilo, possuindo túneis estreitos (1×1) com dimensões de  $\sim 1,89 \times 1,89$  Å. Esses túneis só podem acomodar pequenos íons como H<sup>+</sup> ou Li<sup>+</sup>, não favorecendo a difusão iônica de cátions maiores. Assim, o  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> é geralmente considerado a fase termodinamicamente mais estável, embora menos reativa [46,52,53].

Na célula unitária do  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, também conhecido como birnessita, os átomos de manganês ocupam os sítios dos octaedros [MnO<sub>6</sub>], enquanto os átomos de oxigênio estão organizados em uma configuração compacta hexagonal. Essa disposição forma uma

estrutura bidimensional em camadas infinitas, com distância intercamadas de  $\sim 7,0$  Å. É bastante aplicado em baterias e capacitores, sendo pertencente ao sistema romboédrico (R-3m) [53].

$\gamma$ -MnO<sub>2</sub> (nsutita) é um polimorfo cristalino que possui uma estrutura hexagonal compactada, caracterizada pela presença de túneis complexos e desordenados que crescem alternadamente. Essa fase apresenta uma mistura de túneis do tipo 1×1 ( $\sim 1,89 \times 1,89$  Å), típicos do  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> e túneis do tipo 1×2 ( $\sim 4,6 \times 2,3$  Å), característicos da ramsdelita. O crescimento desordenado e irregular desses túneis resulta em um material com baixa cristalinidade, mas bastante utilizado como cátodo de pilhas alcalinas e em armazenamento de energia [46,52–54].

Aspectos cristalográficos como geometria, parâmetros de rede e tamanho dos túneis, por exemplo, impactam diretamente as propriedades físico-químicas das nanoestruturas de MnO<sub>2</sub> [55]. A Tabela 3.1 apresenta um resumo de dados cristalográficos relevantes acerca dos polimorfos de MnO<sub>2</sub> anteriormente descritos.

Tabela 3.1. Síntese de dados cristalográficos de alguns polimorfos de MnO<sub>2</sub>. Adaptado de BHAT *et al.* [53].

Fase	$\alpha$ -MnO <sub>2</sub>	$\beta$ -MnO <sub>2</sub>	$\delta$ -MnO <sub>2</sub>	$\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	$\epsilon$ -MnO <sub>2</sub>
Mineral	Hollandita	Pirolusita	Birnessita	Nsutita	Akhtenkita
Estrutura cristalina	Tetragonal (I4/m)	Tetragonal (P42/mnm)	Romboédrica (R-3m)	Túnel complexo (hex.)	Hexagonal (P63/mmc)
Parâmetro de rede (Å)	a = 9.96 c = 2.85	a = 4.39 c = 2.87	a <sub>hex</sub> = 2.94 c <sub>hex</sub> = 21.86	a = 9.65 c = 4.43	a = 2.85 c = 4.65
Túnel	(1x1)/(2x2)	(1x1)	Camada (1×∞)	(1x1)/(1x2)	-

WANG *et al.* [56] relatam que a fase cristalina do MnO<sub>2</sub> influencia diretamente em suas propriedades catalíticas. Os autores mencionam que a maioria dos pesquisadores comumente abordam que as propriedades do óxido metálico estão geralmente relacionadas com as estruturas de túneis e a disposição das ligações Mn-O, mas que pouco

é descrito acerca do impacto da utilização de diferentes polimorfos cristalinos em aplicações práticas.

Em vista disso, os autores sintetizaram  $\text{MnO}_2$  em diferentes fases ( $\alpha\text{-MnO}_2$ ,  $\beta\text{-MnO}_2$ ,  $\gamma\text{-MnO}_2$  e  $\delta\text{-MnO}_2$ ) empregando um método hidrotérmico e testaram as amostras obtidas em experimentos de degradação cinética do corante amarelo reativo X-RG para avaliar seu desempenho na ativação catalítica de peroximonosulfato (PMS).

Os dados evidenciaram que a melhor atividade catalítica foi alcançada por  $\alpha\text{-MnO}_2$ , com eficiência de degradação do contaminante de aproximadamente 97,38% após 32 h. É relatado que a estrutura cristalina tetragonal, com ampla distância interplanar, é propícia para adsorver PMS em sua superfície e aumentar a geração de espécies reativas de oxigênio, o que explica o excelente desempenho desta forma cristalográfica [56].

ZHOU *et al.* [57] produziram  $\alpha\text{-MnO}_2$  e  $\delta\text{-MnO}_2$  nanoestruturados a partir de método hidrotérmico e investigaram a performance dos materiais na divisão eletroquímica da água. As amostras foram caracterizadas através de diferentes técnicas analíticas e os autores reportaram que, simplesmente ajustando o tempo reacional, é possível modular a transição de fase de  $\delta\text{-MnO}_2$  para  $\alpha\text{-MnO}_2$ .

Após 3 h de reação, o nanomaterial obtido foi  $\delta\text{-MnO}_2$  com morfologia predominantemente composta por nanofolhas ultrafinas, sendo que após decorridas 48 h, o produto alcançado foi  $\alpha\text{-MnO}_2$  disposto na forma de nanofios que cresceram na direção do túnel  $[0\ 0\ 1]$ . Os resultados dos testes eletroquímicos mostraram que o polimorfo  $\alpha\text{-MnO}_2$  apresentou desempenho eletrocatalítico superior, tanto para a reação de evolução de oxigênio (REO) quanto para a reação de evolução de hidrogênio (REH), com sobretensões de 0,45 V para REO a  $50\ \text{mA cm}^{-2}$  e 0,14 V para REH a  $50\ \text{mA cm}^{-2}$ .

Por fim, a estrutura em nanofios ofereceu um valor de área superficial significativamente maior, permitindo uma melhor exposição dos sítios ativos.

Adicionalmente, os espectros XPS evidenciaram que  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> apresentou uma maior razão Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>, indicando a presença significativa de defeitos Mn<sup>3+</sup> e vacâncias de oxigênio. Esses defeitos geram distorções estruturais, conhecidas como distorções de *Jahn-Teller*, que amplificam a reatividade superficial e potencializam os processos catalíticos. A alternância entre os estados de oxidação Mn<sup>3+</sup> e Mn<sup>4+</sup> favorece a mobilidade eletrônica, o que provavelmente contribuiu para as propriedades eletrocatalíticas superiores observadas.

WANG *et al.* [58] demonstraram que o  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> apresentou maior atividade catalítica na degradação de sulfametoxazol ativada por periodato (IO<sub>4</sub><sup>-</sup>) em comparação com os polimorfos  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. Foi descrito que o material sintetizado eliminou cerca de 91,1% do antibiótico em 30 min, com constante de taxa de degradação de 0,0649 min<sup>-1</sup> e pH do meio neutro exibindo melhores resultados em relação às condições ácidas e alcalinas.

ZHANG *et al.* [59], ao trabalharem com a aplicação de óxidos fotocatalisadores, detalham que a presença de defeitos como vacâncias de oxigênio ou excesso/ausência de íons estruturantes na rede cristalina, favorece o aprisionamento de elétrons fotoexcitados e possibilita o estabelecimento de estados eletrônicos intermediários dentro da banda proibida. Esse mecanismo é capaz de prolongar a separação dos portadores de carga. Como consequência, uma maior quantidade de buracos pode se difundir para a superfície das nanopartículas semicondutoras, facilitando a degradação subsequente de compostos orgânicos.

### 3.2.2. Nanoestruturas de MnO<sub>2</sub>

A morfologia das nanoestruturas de MnO<sub>2</sub> também é um dos fatores que influenciam diretamente a definição de suas propriedades físico-químicas, pois variáveis

como tamanho e forma possuem um papel crítico na determinação de características como porosidade, área de superfície específica e razão superfície/volume. Durante processos de transição de fase, variações na morfologia se correlacionam à deformação interfacial da estrutura cristalina, afetando a área de superfície disponível e impactando assim atributos funcionais como atividade fotocatalítica e capacitância [50,53,60].

A literatura relata a obtenção do dióxido de manganês com diferentes morfologias, sendo reportadas nanoestruturas como:

- i - 0D:** nanopartículas (nanoesferas) [61–63];
- ii - 1D:** nanotubos [64,65], nanobastões [66,67], nanofios [68,69] e nanoagulhas [70,71];
- iii - 2D:** nanofolhas [72,73] e nanoflocos [74,75];
- iv - 3D:** nanoflores [76,77] e “nanoouriços” [78,79].

As diversas morfologias citadas dos materiais nanoestruturados de  $\text{MnO}_2$  estão representadas pelas imagens presentes na Figura 3.4.

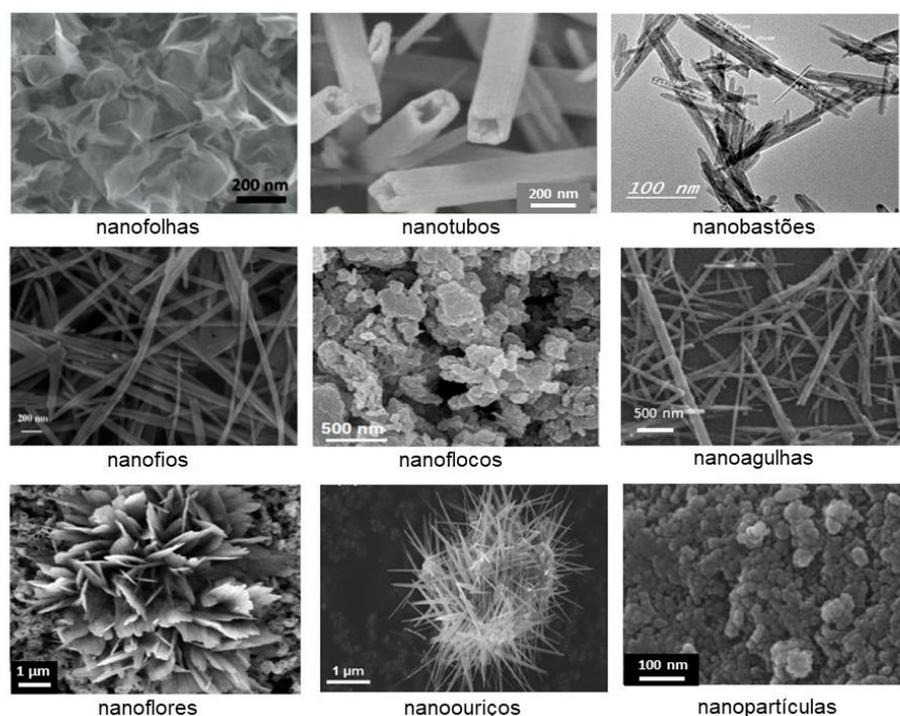


Figura 3.4. Microscopias de diferentes morfologias encontradas para nanoestruturas de  $\text{MnO}_2$ .

Adaptado de JULIEN e MAUGER [79].

Segundo CHIAM *et al.* [60], a morfologia pode ser modulada através do controle preciso das condições de síntese, como pH, temperatura de reação, concentração de precursores e a presença de impurezas ou dopantes. Essas condições afetam diretamente o formato, o tamanho e a organização das partículas durante os processos de crescimento do material, resultando nas diferentes nanoestruturas que podem ser produzidas visando aplicações específicas.

CHIAM *et al.* [60] destacam que a elevada área superficial de nanopartículas as torna uma das formas mais eficazes em fotocatalise, visto que também podem ser facilmente suspensas em solução e maximizam a capacidade de absorção de luz, promovendo a separação das cargas fotogeradas.

BARAL *et al.* [80] relataram uma ótima eficiência de fotodegradação (95-100%) para alguns corantes catiônicos (Rodamina-B, Rodamina-6G e azul de metileno) e aniônicos (Vermelho congo e Alaranjado de metila), quando utilizaram nanobastões de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> sob irradiação de luz visível. Os autores correlacionaram o excelente resultado constatado com a morfologia 1-D de alta razão de aspecto e baixa intensidade de fotoluminescência.

Nanoestruturas nas formas de ouriço-do-mar (nanouriços) e nanobastões também apresentaram um notável desempenho fotocatalítico para a oxidação do azul de metileno e degradação do nitrobenzeno sob luz solar, conforme reportado por THAKUR *et al.* [81].

DANUSHA e GIRISUN [82] verificaram que o aumento da temperatura de síntese hidrotérmica do  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> ocasiona a transformação de nanoflocos em nanobastões e nanofios. SUN *et al.* [83] demonstraram que a estrutura lamelar ultrafina das nanofolhas de MnO<sub>2</sub>, com alta área de superfície BET (50,23 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), permitiu que uma maior

quantidade do corante Rodamina-B fosse adsorvida em sua superfície, otimizando o mecanismo de ataque ao contaminante pelos radicais hidroxila reativos formados.

A morfologia esférica das nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  se destaca como uma das mais adequadas para aplicações desse material como um agente bactericida, conforme apontado por HOSEINPOUR *et al.* [12] em seu trabalho de revisão sistemática. Embora a maioria das pesquisas acerca das nanopartículas se concentre em suas propriedades eletrônicas e (foto)catalíticas, diversos estudos já evidenciam sua eficácia contra diferentes cepas de bactérias, incluindo *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* e *Escherichia coli* [84–86]. O mecanismo de ação também envolve a geração de espécies reativas de oxigênio, que são altamente danosas à estrutura celular dos patógenos estudados [12].

### 3.2.3. Métodos de síntese

Nanopartículas de dióxido de manganês podem ser produzidas a partir de diversas técnicas, tais como sol-gel [87,88], síntese eletroquímica [89,90], reações em estado sólido [91,92], coprecipitação [93,94], métodos hidrotérmicos [95,96] e novos métodos de síntese verde [8]. Como já mencionado, a metodologia de preparação está diretamente relacionada à microestrutura do nanomaterial, promovendo impacto em características como fase cristalina, tamanho, forma e propriedades de superfície, influenciando assim na performance do composto durante sua aplicação prática [17].

CHIAM *et al.* [60] mencionam que abordagens baseadas em soluções são as mais comumente utilizadas na síntese de nanoestruturas de  $\text{MnO}_2$ , sendo preferidas em razão de sua versatilidade, facilidade de ajuste e menor consumo de energia. Por meio do controle adequado das variáveis experimentais, como pH, natureza do solvente, tipo do

precursor, temperatura de reação e tempo de processamento, é possível alcançar o tamanho e a morfologia desejados.

Alguns dos principais precursores utilizados na produção do  $\text{MnO}_2$  são o acetato de manganês [ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] e o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ). No acetato de manganês, o metal está no estado de oxidação +2, enquanto no permanganato de potássio, o manganês se encontra no estado de oxidação +7. O  $\text{KMnO}_4$  é frequentemente preferido como precursor para aplicações em baterias e fotocatalisadores devido à sua capacidade de formar estruturas cristalinas com túneis que podem acomodar íons  $\text{K}^+$ . Isso contribui para a estabilidade estrutural em processos de inserção iônica e é capaz de melhorar a cinética de transferência de carga em sistemas eletroquímicos [60,79,97].

Os processos de nucleação e crescimento de  $\text{MnO}_2$  dependem das condições específicas de cada método de síntese e do estado de oxidação do precursor empregado [97]. Desta forma, o óxido pode ser obtido a partir de métodos que envolvem redução, quando são utilizados precursores que possuem estados de oxidação mais elevados, como o  $\text{KMnO}_4$  e por técnicas onde o mecanismo de formação envolve a oxidação de precursores onde o manganês possui um NOX maior, utilizando-se coprecipitação e métodos hidrotérmicos, por exemplo [50,52,79].

No processo sol-gel, precursores de metal são hidrolisados com álcool, água, ácido ou base. Posteriormente, a solução tem que ser condensada em um gel e o solvente restante deve ser removido do sistema [50]. TANG *et al.* [98] relataram a fabricação de nanobastões e nanofios ultrafinos de  $\text{MnO}_2$  por este método utilizando diferentes surfactantes, como brometo de cetiltrimetilamônio e polivinilpirrolidona. Estes foram primeiramente dissolvidos em etanol, antes da adição de acetato de manganês. Ácido nítrico foi então inserido à solução, que permaneceu mantida em um forno a  $80^\circ\text{C}$  para remoção do solvente.

BARAL *et al.* [97] destacam que o método sol-gel pode controlar a reação em nível molecular, permitindo que os produtos se apresentem de forma fina e altamente pura, com morfologia e estrutura cristalina uniformes, sendo extremamente útil para a produção de filmes multicomponentes com espessura controlada. Contudo, suas principais desvantagens incluem longa duração da síntese e maior ocorrência de aglomeração. Adicionalmente, DAWADI *et al.* [50] relatam a utilização comum de vários reagentes que podem ser considerados tóxicos e gerar resíduos contaminantes, como ácido nítrico, metanol, tetrabutilamônio e permanganato de tetraetilamônio.

De acordo com BARAL *et al.* [97], a síntese eletroquímica é geralmente utilizada para deposição de óxidos metálicos. Os depósitos obtidos possuem alta pureza, são homogêneos e crescem em um substrato condutor como aço inoxidável, grafite ou folha de titânio. Entretanto, esta técnica apresenta desafios com relação à reprodutibilidade, visto que pode ser afetada por pequenas variações nas condições de operação, como corrente, voltagem e temperatura, além de exigir equipamentos especializados com consumo de energia relativamente alto.

Já na síntese em fase sólida, os precursores são misturados em temperatura ambiente ou baixa, e a moagem dos reagentes inicia a difusão e o contato entre eles [99]. A nucleação ocorre quando as moléculas do produto atingem um tamanho específico e o crescimento dos núcleos segue até um determinado tamanho em uma única fase cristalina [91]. O processo envolve difusão, reação, nucleação e crescimento, com a etapa determinante variando conforme a temperatura: difusão e nucleação em alta temperatura, e reação química em baixa temperatura [91,100].

GRAGANI *et al.* [91] utilizaram síntese mecanoquímica (moagem) para produzir nanobastões de  $\text{MnO}_2$ , utilizando  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{MnCl}_2$  como reagentes em estado sólido. Os

pesquisadores relataram um percentual de degradação de aproximadamente 73% do corante Rodamina-B após 120 min, em condições de alta acidez (pH 3).

A síntese em fase sólida de nanoestruturas é descrita como um procedimento que possui vantagens como alto rendimento, ausência de solvente e boa seletividade [97]. Contudo, o  $\text{MnO}_2$  é muito sensível às condições experimentais sendo difícil sintetizar cristais de alta pureza com menor aglomeração a partir desta estratégia.

O método de coprecipitação é uma abordagem amplamente utilizada para a síntese de nanopartículas e compostos sólidos. Consiste em dissolver dois ou mais precursores iônicos em soluções que, por meio de uma reação química, são convertidos em um sólido insolúvel (precipitado). O coprecipitado pode então ser filtrado, lavado e tratado termicamente para se obter o material desejado [50,52,79].

KAHATTHA *et al.* [93] sintetizaram nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  pelo método de coprecipitação usando acetato de manganês e permanganato de potássio como materiais de partida e estudaram o efeito da temperatura de calcinação (200-500 °C/4h) nas propriedades morfológicas do material. Os autores demonstraram que nanopartículas cristalinas de  $\alpha\text{-MnO}_2$  foram obtidas à 400 °C, sendo que ao aumentar a temperatura para 500 °C, a morfologia das amostras mudou para agregados semelhantes a hastes.

Constatou-se que o tamanho médio dos grãos e o tamanho das partículas aumentam com a elevação da temperatura de calcinação. A análise das propriedades eletroquímicas revelou que o material calcinado à 300 °C apresentou a maior capacitância específica, de 90,87 F.g<sup>-1</sup>. Também foi verificado que a amostra calcinada à 400 °C exibiu a maior estabilidade a longo prazo. Todos os resultados indicam que a temperatura de calcinação é um parâmetro importante do processo.

As principais desvantagens do método de coprecipitação, segundo DONG *et al.* [101], incluem a dificuldade de reprodutibilidade na obtenção da morfologia e do

tamanho de partícula desejados, a possibilidade de contaminação e a presença de impurezas provenientes de precursores ou solventes, além do desafio no controle da estequiometria.

A síntese hidrotérmica se configura como uma maneira eficiente para a produção de óxidos semicondutores e é realizada em uma autoclave sob altas temperaturas e pressões. Entre suas principais vantagens, podem-se citar o crescimento controlado e homogêneo dos cristais, boa reprodutibilidade e ajuste preciso da morfologia e estrutura cristalina através da variação de parâmetros como a temperatura e a pressão de operação. No entanto, fatores como custo energético e utilização de solventes ambientalmente não-amigáveis como ácido clorídrico (HCl) e borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>), representam limitações consideráveis.

Diferentes polimorfos de MnO<sub>2</sub> ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -) foram preparados por BELOUSOV *et al.* [17] através de síntese hidrotérmica, empregando-se diferentes condições de temperatura, tempo e adição de agentes redutores. As fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  exibiram morfologia de nanobastões, mas com alterações significativas em suas dimensões:  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> com 2-5  $\mu$ m de comprimento (l) e 70-100 nm de diâmetro (d);  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> com l = 700-1000 nm e d = 30-60 nm e  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> com l = 600-800 nm e d = 20-50 nm. Já a fase  $\delta$  apresentou-se na forma de esferas com diâmetro de aproximadamente 1  $\mu$ m.

Com o passar do tempo, pesquisadores tendem a estudar, desenvolver e aperfeiçoar novas abordagens ecologicamente corretas para o projeto de nanomateriais. Estas estratégias devem levar em consideração o emprego de reagentes não-tóxicos, otimizar o custo operacional do processo e minimizar a geração de resíduos potencialmente nocivos. Neste contexto, os métodos de síntese verde de nanomateriais têm ganhado atenção e destaque, visto que podem ser considerados sustentáveis e

ecoeficientes, mostrando-se uma alternativa promissora para a obtenção do dióxido de manganês.

A próxima seção discutirá os princípios fundamentais da síntese verde, destacando as principais metodologias utilizadas, os benefícios associados à redução do impacto ambiental e os avanços recentes na preparação de  $\text{MnO}_2$  através dessa perspectiva.

### **3.3.SÍNTESE VERDE**

#### **3.3.1. Síntese verde de nanomateriais: uma estratégia sustentável**

De acordo com BHOLE *et al.* [102], os métodos químicos de síntese de nanomateriais apresentam a vantagem de proporcionar composição, morfologia e tamanho ajustados, mas geralmente envolvem o uso de agentes redutores que podem ser tóxicos à saúde humana e ao meio ambiente, além de frequentemente demandarem condições de alta temperatura e pressão, aumentando o custo operacional.

A busca de estratégias sustentáveis para a preparação de materiais tem se tornado cada vez mais relevante, levando ao desenvolvimento da síntese verde [103]. Os métodos de síntese verde são vistos como ambientalmente favoráveis, pois dispensam o uso de produtos químicos redutores e estabilizadores potencialmente prejudiciais e as condições de processo são mais amenas, como temperatura e pressão ambiente [104].

Sob essa ótica, esta alternativa se mostra bastante promissora, pois consome uma menor quantidade de energia e permite o uso de matérias-primas renováveis, resultando no decréscimo da poluição e da formação de resíduos, mitigando assim o impacto ambiental associado à sua implementação [105]. A síntese verde é comumente descrita como um método rápido, barato e confiável e, por esses motivos, a pesquisa e o desenvolvimento neste campo têm crescido consideravelmente [102].

As principais rotas de síntese verde de nanopartículas envolvem o emprego de extratos de plantas ou microorganismos, e os produtos em nanoescala possuem estruturas e propriedades similares ou até mesmo superiores, quando comparados às nanoestruturas produzidas através de métodos convencionais [105].

O uso de extratos vegetais aquosos tem despertado grande interesse na produção de óxidos metálicos devido às suas propriedades antioxidantes, maior estabilidade das nanopartículas, alta taxa de produção, e por se tratar de um método acessível e de fácil execução [106]. Os fitoquímicos presentes nas plantas, como compostos fenólicos, flavonoides, proteínas, alcaloides, terpenóides, ácidos e açúcares, atuam como agentes redutores de íons metálicos precursores. Além disso, contribuem para a estabilização das nanopartículas formadas, encapsulando-as, evitando sua aglomeração e auxiliando no controle de características como tamanho, forma e propriedades de superfície [105].

HOSEINPOUR e GHAEMI [12] relatam em seu trabalho de revisão que na síntese de nanopartículas utilizando-se extratos de plantas, este é simplesmente misturado com a solução de sal metálico à temperatura ambiente, e a reação é concluída em poucos minutos. A redução do metal é atribuída aos diferentes compostos que se encontram presentes no extrato vegetal. Os pesquisadores destacam, entretanto, que o controle morfológico de nanopartículas de óxido de manganês ainda representa um desafio em nanotecnologia.

Materiais sintetizados utilizando-se extrato vegetal como agente redutor, têm sido aplicados com sucesso em vários trabalhos. BHOLE *et al.* [102] produziram nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) adotando um extrato aquoso de *Sargassum spp.* e avaliaram sua capacidade de degradação do corante azul de metileno. Os pesquisadores evidenciaram uma atividade fotocatalítica rápida e eficiente, alcançando uma remoção de aproximadamente 98% do contaminante em cerca de 25 min. Eles atribuíram esse

resultado a características como alta área de superfície ( $45,11 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e a presença de mesoporos na estrutura das amostras.

### 3.3.2. Síntese verde de nanopartículas de $\text{MnO}_2$

A síntese verde de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  utilizando extratos vegetais é amplamente relatada na literatura, com o objetivo de ser investigada em diversas aplicações, incluindo: (foto)catálise [45,60,62,107], adsorção [7,108,109], baterias e dispositivos capacitores [49,110], agentes bactericida e fungicida [103,111], antioxidante e anticâncer [112–114], sensores [115,116], células solares [48,117], fluidos de perfuração [106], agentes antiviral [118] e antidiabético [119].

Variáveis como a natureza e concentração do extrato vegetal, pH, temperatura, tempo de contato, agitação e concentração de precursores metálicos, podem afetar significativamente características como rendimento e taxa de produção, bem como morfologia e microestrutura [12]. Diversos trabalhos recentes demonstram o esforço dos pesquisadores para compreender como essas variáveis influenciam as propriedades das nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  produzidas por síntese verde.

Extratos de cascas de frutas cítricas, por exemplo, são agentes redutores diretos (antioxidantes) porque são matérias-primas ricas em substâncias bioativas como flavonoides, compostos fenólicos e ácido ascórbico. AHMAD *et al.* [120] relatam que estes compostos promovem o processo de cristalização de óxidos metálicos.

SOURI *et al.* [104] sintetizaram nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  através de um método verde utilizando extrato de folha da planta *Yucca gloriosa* e extrato de cúrcuma como estabilizante, estudando a influência de parâmetros como pH (4, 6 e 8), tempo de contato (40, 80 e 120 min) e concentração de extrato (10, 25 e 50%) no desenvolvimento das nanopartículas. Técnicas de caracterização como difração de raios X (DRX), microscopia

eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), foram aplicadas para avaliação da morfologia e microestrutura do material.

Para otimizar o processo de síntese, foi utilizada a metodologia de superfície de resposta, com a absorvância sendo a variável de saída e medida através de espectrofotometria no ultravioleta e visível (UV-Vis). Os resultados evidenciaram o sucesso do processo, com as nanopartículas produzidas apresentando estrutura cristalina padrão do  $\text{MnO}_2$ , morfologia esférica e tamanho de cristalito estimado em 32 nm.

Em conclusão, os autores indicaram que a maior concentração do extrato foi o parâmetro mais significativo na preparação do material, sendo as condições ótimas de tempo e pH estabelecidas como 120 minutos e pH 6, respectivamente.

JAYANDRAN *et al.* [84] estudaram a produção de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  utilizando extrato de limão como um agente redutor e curcumina (extraída da cúrcuma) como um estabilizante. A concentração de solução precursora foi de 1 mM, enquanto o pH de síntese foi mantido entre 3 e 4 e a temperatura entre 50 e 60 °C.

Os autores mencionam que as nanoestruturas sintetizadas são reconhecidas na solução pela mudança de cor do meio reacional para uma cor entre verde pálido e amarelo pálido devido à redução de íons metálicos e de amarelo para marrom avermelhado devido ao capeamento do agente estabilizador, obtendo como resultado nanopartículas com tamanho de aproximadamente 50 nm e que apresentaram uma excelente atividade antimicrobiana.

MOON *et al.* [121] sintetizaram nanopartículas de dióxido de manganês pela redução de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) utilizando extrato de folha de *Kalopanax pictus* à temperatura ambiente. Uma coloração marrom-escura transparente apareceu após a adição de extrato de folha à solução de permanganato. Os autores caracterizaram a suspensão por meio de espectrofotometria de absorção no UV-Vis e relataram que um

pico distinto e amplo proeminente para nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  foi detectado em 360 a 404 nm.

O tamanho e a morfologia das nanopartículas foram determinados a partir de microscopia eletrônica de transmissão. As partículas eram de tamanho pequeno e formas predominantemente esféricas. O diâmetro de partícula variou na faixa entre 1-60 nm. Os autores ainda mencionam que diferentes agentes redutores foram empregues para produzir diferentes formas de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$ .

PRASAD e PATRA [48] descreveram em seu trabalho um método de síntese verde de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  usando sal acetato de manganês como precursor e extrato metanólico de *Phyllanthus amarus* como agente redutor. A caracterização das amostras foi realizada utilizando diversas técnicas analíticas.

O espectro de absorção do material sintetizado em suspensão, apresentou um valor máximo de absorbância em 360 nm, indicando claramente a sua formação e estabilização. Os pesquisadores descrevem que as imagens MET revelam a presença de nanopartículas automontadas em arquiteturas 3D com um formato de bastão. Foi verificado que os nanobastões crescem de maneira perpendicular/paralela a partir do núcleo, e possuem um tamanho médio de 40-50 nm. O espaçamento entre planos de 0,275 nm, visto nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de alta resolução, corresponde ao plano (103) de  $\text{MnO}_2$ .

PATRA *et al.* [7] desenvolveram nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  fazendo uso do extrato de *Acacia Concinna* como agente redutor. O fruto foi seco, moído e usado para preparar um extrato aquoso, sob aquecimento a 60 °C por 1 h, sendo posteriormente filtrado e armazenado. Em seguida, 10 mL do extrato foram misturados com 2 g de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e aquecidos a 70 °C durante 30 minutos até formar uma pasta gelatinosa. Essa pasta foi calcinada nas temperaturas de 400 °C e 900 °C por 2 horas.

Os autores reportaram que a amostra calcinada a 400 °C (M-400) era composta por uma mistura das fases  $\text{MnO}_2$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , com morfologia porosa semelhante a um favo de mel e distribuição de tamanho de poros entre 5-10 nm. Por outro lado, a amostra processada à 900 °C (M-900) é constituída pela fase única  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  com morfologia octaédrica rígida e sem cavidades. Assim, é proposto que fases de óxidos de manganês com menor valência podem ser obtidos utilizando maiores temperaturas de calcinação.

Em testes de adsorção preliminares do corante azul reativo, devido à sua estrutura mesoporosa, M-400 mostrou uma capacidade de remoção significativa, com  $q_m = 705,008 \text{ mg.g}^{-1}$ , enquanto M-900 foi bastante ineficaz. Os estudos posteriores foram então realizados com M-400 e os dados obtidos foram melhor ajustados pelo modelo de *pseudo*-segunda ordem e isoterma de *Freundlich*. O mecanismo de adsorção proposto envolve interações do tipo  $\pi$ - $\pi$  e ligações de hidrogênio entre as moléculas de corante e a superfície do sólido [7].

Nanopartículas verdes de  $\text{MnO}_2$  também foram produzidas por HASAN *et al.* [109] utilizando extrato aquoso de *Ficus benjamina* e avaliado seu desempenho na adsorção do corante verde malaquita. Os autores destacaram a obtenção de cristais esféricos, com diâmetro de aproximadamente 7 nm e  $A_{\text{BET}} = 149,68 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

A capacidade máxima de adsorção e o percentual de remoção estimados foram de 277,78  $\text{mg.g}^{-1}$  e 99,7%, respectivamente, nas seguintes condições: temperatura de 45°, pH 10, concentração de corante igual a 10  $\text{mg.L}^{-1}$  e 0,01 g de adsorvente, em 90 min. Os modelos de *Langmuir* e *Pseudo*-segunda ordem foram os que melhor representaram os dados experimentais. Complementarmente, o processo analisado foi endotérmico ( $+\Delta H^\circ$ ) e termodinamicamente espontâneo ( $-\Delta G^\circ$ ).

GONÇALVES *et al.* [122] relataram uma metodologia em uma única etapa para a obtenção de nanopartículas verdes de óxidos de manganês. Foram utilizados extratos

aquosos de folhas de *Corymbia citriodora* (CC) e *Eucalyptus robusta* (ER), nas concentrações de 20, 30 e 40 g.L<sup>-1</sup>. Para a síntese, 50 mL de uma solução 0,2 M de KMnO<sub>4</sub> foram submetidas à agitação magnética (300 rpm) em um béquer e em seguida titulados gota a gota 150 mL do extrato aquoso, sendo a reação estudada em três condições de tempo distintas: 24, 36 e 48 h.

Após o tempo reacional, a solução final foi centrifugada a 10.000 rpm e o precipitado lavado com água destilada três vezes. O sólido resultante foi seco em estufa à 60 °C por 48 h, triturado e calcinado em forno mufla à 600 °C por 3 h.

Os resultados da caracterização indicaram que a maior concentração do extrato ER proporcionou a redução do tamanho do cristalito, enquanto comportamento inverso ocorreu para o extrato CC. Os autores reportaram nanopartículas com diâmetro na faixa entre 14,14 e 26,18 nm e morfologia esférica quando produzidas a partir do extrato de *Corymbia citriodora*, e 23,77-28,69 nm e morfologia de nanoagulhas, quando se fez uso do extrato de *Eucalyptus robusta*. Esta observação confirma que o tipo de extrato usado na síntese verde afeta de maneira crucial as características morfológicas do material.

O refinamento *Rietveld* mostrou que a composição das nanopartículas também foi afetada pelo tipo de extrato empregado. Com o derivado de *Eucalyptus robusta*, foram obtidas as fases Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e K<sub>1,33</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>, e com o extrato de *Corymbia citriodora*, MnO<sub>2</sub> e MnCO<sub>3</sub>. Por fim, avaliou-se a eficiência das amostras como nanofertilizantes no tratamento de sementes de milho, destacando que as nanopartículas sintetizadas pela rota verde são promissoras para esta aplicação [122].

Pós nanométricos de MnO<sub>2</sub> foram processados por HASHEM *et al.* [49] utilizando extratos de casca de limão (P-MnO<sub>2</sub>) e também testando o suco do fruto (J-MnO<sub>2</sub>), pesquisando a aplicação dos materiais como eletrodo positivo para baterias de íons de lítio. As análises de DRX e espectroscopia Raman mostraram que os dois grupos de

amostras cresceram como o polimorfo  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> e estrutura tetragonal, sendo que J-MnO<sub>2</sub> apresentou menor percentual de cristalinidade.

Os resultados evidenciaram que J-MnO<sub>2</sub> é composto por aglomerados de partículas extremamente finas, com tamanhos inferiores a 10 nm. Além disso, algumas partículas exibem uma tendência a crescer em uma forma semelhante a nanoagulhas, com comprimento aproximado de 50 nm. Em contraponto, P-MnO<sub>2</sub> apresentou morfologia de nanobastões uniformes, com tamanho médio de aproximadamente 17 nm de diâmetro e 150 nm de comprimento.

Os testes de voltametria cíclica revelaram que o fator cristalinidade e a morfologia desempenharam um papel crucial para que o P-MnO<sub>2</sub> apresentasse desempenho superior em relação ao J-MnO<sub>2</sub>, evidenciando propriedades eletroquímicas aprimoradas. O P-MnO<sub>2</sub> exibiu uma capacidade reversível de até 160 mAh g<sup>-1</sup> (capacidade inicial de 212 mAh g<sup>-1</sup>) a uma densidade de corrente de 10 mA g<sup>-1</sup>, além de uma excelente capacidade de taxa. Com base nas investigações descritas acima, fica claramente demonstrado que a natureza do agente redutor tem um forte efeito sobre a performance final do material [49].

A Tabela 3.2 apresenta uma visão geral acerca de outros trabalhos recentes onde nanopartículas de MnO<sub>2</sub> foram produzidas utilizando extrato de plantas, destacando suas promissoras aplicações tecnológicas. As aplicações específicas em fotocatalise serão resumidas e discutidas na seção posterior. Os tamanhos de partícula reportados são o tamanho médio calculado ou a faixa de distribuição de tamanho.

Tabela 3.2. Síntese verde e aplicações de nanopartículas de MnO<sub>2</sub>.

Extrato de planta	Precursor	Fase obtida	Morfologia	Condições de síntese	Aplicação	Ref.
<i>Lyngbya Majuscula</i>	MnSO <sub>4</sub>	β-MnO <sub>2</sub>	Forma esférica, 60-80 nm	*C <sub>M</sub> = 0,5 M T= ambiente t = 2h	Atividade antimicrobiana	[63]
<i>Saraca asoca</i>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	α-MnO <sub>2</sub>	Cubos empilhados, 17,29 nm	C <sub>M</sub> = 1mM T= 80 °C t = 2h	Atividade anticâncer	[112]
<i>Pimpinella anisum L.</i>	MnCl <sub>2</sub>	-	Forma esférica 55,5-134 nm	C <sub>M</sub> = 0,5 M T= 80 °C t = 30 min	Antidiabético	[119]
<i>Euphorbia heterophylla L.</i>	MnCl <sub>2</sub>	α-MnO <sub>2</sub>	Forma irregular, 56,68 nm	T= 80 °C	-	[123]
<i>Tilia cordata</i>	KMnO <sub>4</sub>	α-MnO <sub>2</sub>	Forma irregular, 5 nm	C <sub>M</sub> = 0,337 M T= ambiente t = 90 min	Supercapacitores	[124]
<i>Martynia annua</i>	KMnO <sub>4</sub>	-	Forma esférica, 1-8 nm	C <sub>M</sub> = 1mM T= ambiente t = 24 h	Redução catalítica	[125]
<i>Acacia senegal</i>	KMnO <sub>4</sub>	-	Nanofolhas, 100 x 5 nm.	C <sub>M</sub> = 9,5 mM T= 50 °C t = 5 h	Antiviral	[118]
<i>Rauvolfia tetraphylla</i>	KMnO <sub>4</sub>	α-MnO <sub>2</sub>	Forma esférica irregular	C <sub>M</sub> = 0,253 M T= ambiente t = 12 h	Adsorção e bactericida	[126]
<i>Nasturtium officinale</i>	KMnO <sub>4</sub>	α-MnO <sub>2</sub>	Forma irregular, aglomeração	C <sub>M</sub> = 0,076 M T= ambiente t = 1 h	Supercapacitores	[127]
<i>Ocimum basilicum</i>	MnCl <sub>2</sub>	α-MnO <sub>2</sub>	Forma esférica, 56 nm	C <sub>M</sub> = 0,1 M T= 80 °C t = 24 h	Adsorção	[128]
<i>Fagonia cretica</i>	Mn(Ac)	α-MnO <sub>2</sub>	Forma esférica, 15.5 nm	C <sub>M</sub> = 1 mM T= 40 °C t = 70 min	Inibição enzimática	[129]
<i>Viola betonicifolia</i>	Mn(Ac)	α-MnO <sub>2</sub>	Forma esférica, 10.5 nm	C <sub>M</sub> = 1 mM T= 40 °C t = 70 min	Antioxidante e antimicrobiano	[130]
<i>Vigna unguiculata</i>	MnCl <sub>2</sub>	α-MnO <sub>2</sub>	Formas variáveis, 26 nm	C <sub>M</sub> = 0,1 M T= 40 °C t = 3 h	Nanofertilizante	[131]

\*C<sub>M</sub> = concentração de precursor; T = temperatura de síntese; t = tempo de síntese; (Ac) = acetato.

### 3.3.3. Dopagem de Nanopartículas verdes de MnO<sub>2</sub>

A dopagem de nanopartículas é uma estratégia amplamente explorada para melhorar suas características físicas e químicas, visando ampliar sua aplicabilidade em diferentes áreas tecnológicas. Essa abordagem pode incluir a incorporação de cátions ou ânions na estrutura cristalina do material, promovendo assim modificações em propriedades morfológicas ou eletrônicas, por exemplo [132].

De um modo geral, a dopagem de íons em materiais pode ser classificada como substitucional ou intersticial. Na dopagem substitucional, os íons dopantes substituem átomos na rede cristalina, enquanto na dopagem intersticial, eles ocupam posições vazias na estrutura. Fatores como natureza do dopante (catiônico ou aniônico), concentração utilizada e tamanho iônico são determinantes, pois afetam na distribuição dos defeitos estruturais influenciando no ajuste das propriedades almejadas [132,133].

Neste sentido, a dopagem com metais de transição destaca-se por introduzir defeitos na rede cristalina, criando novos níveis de energia dentro da banda proibida do material que podem elevar a geração de espécies reativas de oxigênio (ERO). Em aplicações de nanopartículas de óxido metálico como agente antimicrobiano, essas espécies são altamente efetivas na destruição de micro-organismos, pois atacam membranas celulares, proteínas e ácidos nucleicos. Já em fotocatalise, os radicais oxigenados apresentam amplo potencial na degradação de poluentes emergentes [9,10,15].

No contexto da síntese verde com extratos de plantas, a dopagem de nanoestruturas pode representar um desafio significativo, devido à possibilidade de interações químicas entre os íons dopantes e os fitoquímicos presentes no extrato, como flavonoides, taninos, alcaloides e polifenóis [134]. Esses compostos podem estabelecer ligações com os íons dopantes por meio de complexação ou outros mecanismos,

dificultando sua incorporação eficiente na rede cristalina durante os processos de nucleação e crescimento do material [134,135].

Como consequência, essas interações podem comprometer a homogeneidade do processo e alterar as propriedades estruturais e funcionais desejadas. Para superar essas barreiras, muitas vezes é necessário fornecer energia adicional ao sistema, como aquecimento ou irradiação, a fim de facilitar a inserção do dopante na matriz do material [135]. Esses fatores tornam o processo de síntese mais complexo, exigindo um controle preciso das condições reacionais para alcançar os resultados esperados.

A literatura relata a síntese verde de óxidos semicondutores, utilizando extratos de plantas e dopados com metais de transição. A Tabela 3.3 fornece um resumo de alguns estudos relevantes sobre o tema.

Tabela 3.3. Síntese verde de óxidos dopados com metais de transição.

<b>Material</b>	<b>Extrato de planta</b>	<b>Dopante</b>	<b>Aplicação</b>	<b>Referência</b>
TiO <sub>2</sub>	<i>Zanthoxylum armatum</i>	Zn	Microbicida	[136]
ZnO	<i>Synadenium grantii</i>	Cu	Fotocatálise	[132]
ZnO	<i>Prunus cerasifera</i>	Ag	Fotocatálise e microbicida	[137]
MgO	<i>Aloe vera</i>	Zn	-	[137]
NiO	<i>Abelmoschus esculentus</i>	Cu	Fotocatálise	[138]

Já em relação ao MnO<sub>2</sub> produzido com extratos de plantas, não foram encontrados estudos acerca da dopagem desse material, o que destaca uma lacuna importante na literatura sobre as possibilidades de modulação das suas propriedades através da dopagem com metais de transição.

No estudo de SAIKIA *et al.* [139], onde se reportou a síntese verde de MnO<sub>2</sub> utilizando extrato de *Acroscyphus sphaerophoroides* e prata (Ag<sup>+</sup>) como “dopante”, não

se pode afirmar que houve dopagem no sentido tradicional da palavra. O que parece ter ocorrido é a formação de um nanohíbrido Ag@MnO<sub>2</sub>, no qual a prata provavelmente se associou ao dióxido de manganês, mas sem se incorporar diretamente à sua estrutura cristalina.

Nesse trabalho, pode-se verificar que a formação de picos distintos correspondentes tanto ao β-MnO<sub>2</sub> (fase tetragonal) quanto à prata metálica (fase cúbica de face centrada) sugere que este íon não foi incorporado na rede do MnO<sub>2</sub>, mas sim que houve uma formação de uma fase secundária de prata metálica junto à fase de MnO<sub>2</sub>.

### **3.4. NANOPARTÍCULAS VERDES DE MnO<sub>2</sub>: FOTOCATÁLISE PARA REMOÇÃO DE CORANTES**

KARTHIK *et al.* [62] sintetizaram nanopartículas de MnO<sub>2</sub> utilizando extrato de folha de goiaba (*Psidium guajava*) e avaliaram sua eficiência na descoloração do corante verde malaquita, sob radiação solar. As condições empregadas no processo foram: massa de fotocatalisador ( $m_{CAT}$ ) = 20 mg; concentração inicial de corante ( $C_{COR}$ ) =  $1 \times 10^{-5}$  M; volume de solução corante ( $V_{SOL}$ ) = 100 mL e tempo de corrida ( $t$ ) = 90 min. A remoção do poluente foi monitorada pela diminuição da absorbância em  $\lambda = 616$  nm, fazendo-se uso de espectrofotômetro UV-visível, sendo reportado um percentual máximo de eliminação igual a 75,5%.

A degradação do corante violeta cristal foi avaliada no trabalho de RAHMAT *et al.* [140], empregando-se como material fotocatalisador nanopartículas de MnO<sub>2</sub> preparadas com extrato de *Caryota mitis* Lour., submetidas à radiação ultravioleta (UV). Foram estudadas diferentes variações nas condições operacionais:  $C_{COR} = 0,01- 0,05\%$  m/v;  $V_{SOL} = 40$  mL; concentração de fotocatalisador =  $0,001-0,005$  g.L<sup>-1</sup>; pH = 4-8, temperaturas de 40 e 50 °C e  $t = 70$  min. Adicionalmente, também foi verificada a

degradação efetiva do contaminante através de análises de carbono orgânico total (COT). Os pesquisadores reportaram que, a uma concentração de violeta cristal de 0,004 g.L<sup>-1</sup>, pH 4 e concentração de nanopartículas igual a 0,005 g.L<sup>-1</sup>, em 50 °C, o corante alvo foi descolorido em até 91%, enquanto a redução de COT foi de aproximadamente 73,7%.

HOSEINPOUR *et al.* [45] em outro trabalho, avaliaram a atividade fotocatalítica sob luz visível de nanopartículas de MnO<sub>2</sub> produzidas utilizando-se o extrato de *Yucca gloriosa*, na descoloração do corante laranja de metila. A taxa de degradação (excluindo-se a contribuição por adsorção) do corante, foi monitorada através da absorbância das soluções, analisada em comprimento de onda de 492 nm. Os parâmetros fixados foram: m<sub>CAT</sub> = 20 mg; C<sub>COR</sub> = 50 mg.L<sup>-1</sup>; V<sub>SOL</sub> = 100 mL e t = 20 min. Os autores destacaram um percentual de decomposição estimado em cerca de 33%, com uma constante de taxa igual a 0,02 min<sup>-1</sup>.

A Tabela 3.4 apresenta uma síntese de outros estudos disponíveis na literatura sobre fotocatalise com MnO<sub>2</sub> sintetizado com extratos de plantas na remediação de corantes.

Tabela 3.4. Atividade fotocatalítica de MnO<sub>2</sub> produzido por síntese verde na remoção de corantes.

<b>Extrato de planta</b>	<b>Fonte de luz</b>	<b>Corante</b>	<b>Eficiência (%)</b>	<b>Tempo</b>	<b>Ref.</b>
<i>Moringa oleifera</i>	Luz visível	Azul de metileno e Vermelho congo	96; 93	140 min	[6]
<i>Lemanea manipurensis</i>	Luz solar	Rodamina-B, Laranja de Metila e Azul de metileno	91,6; 79,2; 74,5	30 min	[107]
<i>Acroscyphus sphaerophoroides</i>	Luz solar	Rodamina-B e Azul de metileno	100	60;36 min	[140]
<i>Syzygium Aromaticum (cravo)</i>	Luz visível	Verde malaquita	92	80 min	[141]
<i>Mentha pulegium</i>	Luz solar	Azul de metileno e Verde malaquita	97; 97	100 min	[142]
<i>Extrato de limão</i>	Luz solar	Azul de metileno	95,3	420 min	[143]

Por sua vez, RAMESH e RAJENDRAN *et al.* [63] testaram a capacidade de eliminação do corante azul de metileno através de processo fotocatalítico, empregando para isto MnO<sub>2</sub> nanoparticulado produzido com auxílio do extrato aquoso de *Lyngbya Majuscula*. Foram utilizadas 5 mg de fotocatalisador, C<sub>COR</sub> = 0,00313 M e V<sub>SOL</sub> = 100 mL. A reação foi promovida em reator multi-lâmpada ajustado para radiação UV e monitorada pelo tempo total de 180 min. A capacidade máxima de remoção alcançada foi de 72%.

É importante destacar que, na grande maioria dos trabalhos disponíveis na literatura, os autores frequentemente reportam percentuais de "degradação" que podem não refletir a verdadeira eficiência do processo fotocatalítico. Isso ocorre porque esses valores geralmente incluem a contribuição por adsorção do poluente na superfície do catalisador, o que não implica necessariamente em sua transformação ou mineralização.

Para se obter uma estimativa mais precisa do real potencial de degradação fotocatalítica, é fundamental realizar testes complementares, como a medição do percentual de mineralização, por exemplo, que pode ser avaliado por meio do carbono orgânico total (COT). Essa abordagem permite verificar a conversão efetiva dos compostos orgânicos em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O), assegurando uma análise mais confiável.

### 3.5. DOPAGEM COM PRASEODÍMIO

O praseodímio (Pr) é um elemento químico da família dos lantanídeos (terras raras), possuindo número atômico 59 e configuração eletrônica [Xe]4f<sup>3</sup>6s<sup>2</sup>. Devido à sua estrutura eletrônica, ele possui elétrons no subnível 4f, que são responsáveis por suas propriedades ópticas e magnéticas únicas, tornando-o amplamente utilizado em processos de dopagem de materiais [144,145].

A dopagem utilizando íons lantanídeos com níveis 4f pode melhorar significativamente a taxa de separação fotoinduzida de portadores de carga em materiais semicondutores e aumentar significativamente a sua atividade fotocatalítica [144]. Neste trabalho, CHIOU e JUANG [144] demonstraram que as propriedades dos materiais óxidos semicondutores dopados com terras raras variam devido a mudanças em sua estrutura cristalina, sendo que a incorporação destes metais na rede estrutural do hospedeiro afeta a fotoreatividade, deslocando o gap dos catalisadores para a região do visível.

KAUR *et al.* [146] reportaram que a utilização do praseodímio como elemento dopante para o SnO<sub>2</sub>, reduziu ligeiramente o *bandgap* e restringiu a recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados, bem como induziu o desenvolvimento de uma morfologia específica com menor tamanho de partícula e maior área de superfície (10% Pr), impondo uma melhoria significativa na performance de degradação fotocatalítica do corante Rodamina-B. Neste trabalho, os autores relataram que a concentração de Pr<sup>3+</sup> foi o parâmetro mais essencial para a indução de alterações morfológicas no material produzido.

Nanopartículas de Vanadato de bismuto (Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>) dopadas com praseodímio em diferentes concentrações, foram sintetizadas por ANWAR *et al.* [147] através de um método hidrotérmico. É descrito que o acréscimo na concentração de Pr<sup>3+</sup>, substituindo íons V<sup>5+</sup> na rede cristalina, levou a um aumento na concentração de defeitos como vacâncias de oxigênio e pode ter introduzido níveis intermediários na lacuna de banda, retardando assim a transição de elétrons fotoinduzidos da banda de valência para a banda de condução. Os pesquisadores apontam que esse mecanismo pode melhor explicar os dados obtidos para a amostra produzida com maior concentração de dopante, na remoção do corante azul de metileno.

A literatura relata a produção de diversos óxidos semicondutores dopados com praseodímio, para aplicação como material fotocatalisador, tais como  $\text{TiO}_2$  [144],  $\text{SnO}_2$  [146],  $\text{ZnO}$  [10],  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  [147],  $\text{ZnS}$  [145] e  $\text{Bi}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_3$  [9]. Com relação ao  $\text{MnO}_2$ , é possível encontrar apenas um trabalho onde os autores descreveram a dopagem com este elemento. No entanto, eles utilizaram um método de pirólise (decomposição térmica de precursores químicos), obtiveram como produto a fase  $\beta\text{-MnO}_2$  e testaram o catalisador no processo de eletrossíntese de formamida a partir de metanol e água.

Assim, observa-se uma lacuna na literatura no que diz respeito à utilização de métodos sustentáveis (síntese verde) para a dopagem do  $\text{MnO}_2$  com praseodímio e à avaliação de sua atividade fotocatalítica. O presente trabalho busca contribuir significativamente para essa área, propondo um método de síntese ambientalmente amigável e investigando o desempenho do material dopado como fotocatalisador em processos de degradação de poluentes orgânicos.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. MATERIAIS

Para a síntese dos nanomateriais, todos os reagentes utilizados neste trabalho possuem grau analítico: permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), nitrato de praseodímio hexahidratado [ $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). Esses produtos químicos foram fornecidos pela *Sigma Aldrich* com pureza > 99,9%. Para os experimentos de fotocatalise, o azul de metileno hidratado ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), também foi fornecido pela *Sigma Aldrich*, com pureza > 95%. Todas as soluções, incluindo extratos, foram preparadas usando água destilada. As folhas de acerola foram obtidas na cidade de São Cristóvão, no estado de Sergipe.

## 4.2. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar os efeitos dos parâmetros experimentais no tamanho do cristalito, diâmetro das partículas e área de superfície BET das nanopartículas de MnO<sub>2</sub> não modificadas, foi aplicado um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com três replicações no ponto central, variando o pH e a concentração do extrato vegetal, conforme disposto na Tabela 4.1. A concentração do extrato vegetal foi expressa em termos de massa de folhas (g) por litro de água. A Tabela 4.2 descreve detalhadamente as condições de cada execução experimental.

Tabela 4.1. Níveis e fatores do planejamento experimental.

<b>Fator</b>	<b>Nível</b>		
	-1	0	1
<b>pH</b>	7	9	11
<b>Concentração de extrato (g.L<sup>-1</sup>)</b>	30	45	60

Tabela 4.2. Parâmetros experimentais da síntese verde de nanopartículas de MnO<sub>2</sub> usando extrato de acerola.

<b>Amostra</b>	<b>pH</b>	<b>Concentração de extrato (g.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>NP1</b>	7	30
<b>NP2</b>	11	30
<b>NP3</b>	7	60
<b>NP4</b>	11	60
<b>NP5</b>	9	45
<b>NP6</b>	9	45
<b>NP7</b>	9	45

## 4.3. PREPARAÇÃO DO EXTRATO VEGETAL

As folhas de acerola foram inicialmente lavadas com água destilada para a remoção de quaisquer sujidades, e secas em desidratador Pardal à 50 °C durante 24 h.

Posteriormente, as folhas foram trituradas em moinho de facas do tipo *Willey*, para a obtenção de um pó homogêneo. Em seguida, o extrato vegetal foi preparado a partir da adição de massa desejada (4,5; 6,75 e 9 g) de biomassa em 150 mL de água destilada na temperatura de 70 °C, sendo a mistura agitada magneticamente e mantendo-se o aquecimento por 1 h. Após o resfriamento à temperatura ambiente, o sobrenadante foi então filtrado e estocado em frasco de vidro âmbar para sua subsequente utilização.

#### **4.4. SÍNTESE VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE MnO<sub>2</sub>**

Para a síntese das nanopartículas não dopadas, foram adicionados 100 mL de uma solução de KMnO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> em um béquer e submetidos à agitação magnética (400 rpm) em temperatura ambiente (~26 °C). O ajuste de pH foi realizado utilizando uma solução diluída de hidróxido de sódio. Em seguida, 30 mL do extrato aquoso de folhas foram titulados gota a gota a uma taxa constante de 2,5 mL min<sup>-1</sup>, mantendo-se a agitação contínua da mistura por 12 horas.

Após o término da reação, a suspensão resultante foi centrifugada a 5000 rpm por 5 min usando uma centrífuga *Eppendorf* (modelo 5804 R), e o precipitado preto resultante foi lavado duas vezes com água destilada, seguido por duas lavagens adicionais com etanol até que um valor de pH neutro fosse alcançado. O sólido resultante foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas, triturado em almofariz e calcinado em forno mufla a 450 °C por 2 horas. Essa temperatura foi selecionada com base na comparação dos padrões de difração de raios X das amostras NP0, NP1 e NP2, analisadas nas condições sem calcinação, e após calcinação a 350 °C e 450 °C, respectivamente. Por fim, o material final foi armazenado em recipientes plásticos à temperatura ambiente.

Já para a produção das nanopartículas dopadas com praseodímio, foram escolhidas as melhores condições de pH e concentração de extrato, definidas com base

nos resultados obtidos através do planejamento experimental. Nesse processo, foram realizadas algumas modificações na metodologia de síntese. Antes da adição do extrato de folha à solução precursora de  $\text{KMnO}_4$ , 25 mL de uma solução de nitrato de praseodímio, com a concentração desejada (1 e 2 mol%), foram titulados gota a gota na solução, sob agitação contínua por 30 minutos para assegurar a homogeneização. Posteriormente, após a adição do extrato, a agitação foi mantida por aproximadamente 1 hora para garantir o efetivo contato entre os reagentes.

Em seguida, a mistura líquida foi transferida para uma autoclave de teflon e mantida em uma estufa na temperatura de 80 °C durante 11 h. Para a obtenção do sólido final, foram executados os mesmos passos descritos anteriormente de centrifugação, lavagem, secagem e calcinação.

## 4.5. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 4.5.1. Difração de raios X (DRX)

Os padrões de raios X foram obtidos utilizando-se um difratômetro *Shimadzu XRD-6000* com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm), ângulo de incidência de 1°, tamanho de passo de 0,02°, tempo de passo de 1,2 s e faixa de varredura  $2\theta$  de 10 a 80°. A voltagem e a corrente usadas foram 40 kV e 30 mA, respectivamente.

Os padrões de DRX foram analisados com o auxílio do software *OriginPro v9.8*, e o tamanho médio do cristalito foi determinado através da equação de *Debye-Scherrer* (Equação 4.1). A estimativa do tamanho foi realizada com base nos picos mais intensos observados em cada amostra.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

Onde  $D$  é o diâmetro médio do cristalito,  $k$  é a constante de *Scherrer* (igual a 0,9) [107],  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (0,15406 nm),  $\beta$  é a largura à meia altura e  $\theta$  é o ângulo de difração.

#### **4.5.2. Análise de adsorção-dessorção de nitrogênio**

As análises de área de superfície e porosidade foram executadas usando as isotermas de *Brunauer, Emmett e Teller* (BET) e o método de *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH), respectivamente. O equipamento utilizado foi um analisador *Quantachrome* NOVA 1200e. Primeiramente, 0,3 g da amostra foram pesadas e então colocadas em um tubo capilar de vidro conectado ao equipamento. A temperatura de desgaseificação foi ajustada para 150 °C e mantida por 90 min.

#### **4.5.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Os espectros FTIR das amostras foram obtidos com o espectrômetro *Spectrum Two* da *PerkinElmer*. Os grupos funcionais de superfície foram identificados na faixa de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras. As pastilhas foram preparadas utilizando KBr como agente dispersante.

#### **4.5.4. Microscopia eletrônica de varredura**

A morfologia de superfície das nanopartículas foi investigada usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) *JEOL JSM-5700* operado sob condições de alto vácuo, aceleração do feixe de elétrons de 15 kV e uma distância de trabalho de 10 mm. As imagens obtidas foram processadas com o software *ImageJ* para estimar o diâmetro das nanopartículas.

#### **4.5.5. Microscopia eletrônica de transmissão**

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas com o emprego de um microscópio *JEOL (JEM-1400 plus)* operando em 120 kV. As amostras foram dispersas em solução de álcool isopropílico em banho ultrassônico durante 20 min antes de serem gotejadas sobre os suportes de cobre.

#### **4.5.6. Análise termogravimétrica (TGA/DTG)**

Para investigação do comportamento térmico, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA/DTG) com o auxílio de um analisador *NETZSCH* modelo *STA 449 F1 JUPITER* sob atmosfera de nitrogênio gasoso, com aquecimento de 0 a 1000 °C, a uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

#### **4.5.7. Espectroscopia de raios X por energia dispersiva**

A composição química do material sintetizado foi avaliada usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) *JEOL JSM-5700* operado sob condições de alto vácuo e aceleração do feixe de elétrons igual a 15 kV. As amostras foram submetidas à metalização com prata, sob vácuo.

#### **4.5.8. Espectroscopia no ultravioleta visível por reflectância difusa**

O *bandgap* ( $E_g$ ) das amostras de MnO<sub>2</sub> foi determinado por meio de espectroscopia de reflectância difusa, utilizando um espectrômetro *Shimadzu* Modelo UV-2600. As análises foram realizadas na Universidade Tiradentes, com faixa de varredura entre 200-800 nm.

Para estimar o valor de  $E_g$ , foi aplicado o método de *Tauc* [148]. Primeiramente, os dados de transmitância foram convertidos em absorbância por intermédio da equação de *Kubelka-Munk* (Equação 4.2).

$$A = \frac{(1 - T)^2}{2T} \quad (4.2)$$

Onde A corresponde a absorbância e T é a transmitância equivalente medida. Em seguida, o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) é então calculado pela Equação 4.3.

$$\alpha = 2.302A \quad (4.3)$$

O comprimento de onda  $\lambda$  (nm) também foi convertido para seu correspondente valor em energia, E (eV), usando a Equação 4.4:

$$E \text{ (eV)} = \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}} \quad (4.4)$$

O método de *Tauc* relaciona a absorção da luz pela amostra com a energia dos fótons incidentes, de acordo com a equação 4.5.

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (4.5)$$

Onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência do fóton, B é uma constante e  $n$  é um fator que depende da natureza da transição eletrônica, sendo igual a 1/2 para uma transição indireta e 2 para uma transição direta. Sendo assim, o valor de  $E_g$  pode então ser estimado como sendo o ponto de interseção no eixo x, obtido pela extrapolação da seção linear da curva  $(\alpha h\nu)^n$  x E (eV) [149].

#### 4.5.9. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A análise de XPS foi realizada no Instituto de Química da UNESP em Araraquara. Foi utilizado um espectrômetro *UNI-SPECS UHV System*, em pressão menor que  $5 \times 10^{-7}$

Pa, utilizando a linha Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1254,6$  eV) para ionização. A energia do analisador foi ajustada para 10 eV. Os espectros de alta resolução (C 1s, O 1s, Mn 2p<sub>3/2</sub> e Pr 3d<sub>5/2</sub>) tiveram o ruído inelástico subtraído pelo método de Shirley. A composição química foi determinada a partir das áreas dos picos, corrigidas pelos fatores de sensibilidade atômica de Scofield. As deconvoluções dos espectros foram feitas usando uma função Voigtiana, com picos Gaussianos (70%) e Lorentzianos (30%).

#### **4.5.10. Análise de pH no ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)**

Para estimar o valor do pH no ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>), foram preparadas soluções de água deionizada em diferentes valores de pH: 2, 4, 6, 8, 10 e 12. Sendo assim, 25 mL de cada uma dessas soluções foram adicionados a erlenmeyers contendo 0,1 g de amostra cada, ou seja, cada erlenmeyer com uma solução em determinado valor de pH.

Os frascos foram mantidos sob agitação à 70 rpm em um agitador mecânico *Kline* do fabricante Novatecnica (modelo NT150), em temperatura ambiente, durante 24h. Logo após, o pH final do sobrenadante foi aferido utilizando-se um pHmetro digital e uma curva foi traçada plotando-se os dados de  $(\text{pH}_{\text{inicial}} - \text{pH}_{\text{final}}) \times (\text{pH}_{\text{inicial}})$ , sendo o pH<sub>PCZ</sub> o valor onde a variação de pH se torna nula.

### **4.6. ENSAIOS DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

#### **4.6.1. Descrição do sistema reacional e das condições de processo**

A atividade fotocatalítica das nanopartículas de MnO<sub>2</sub> foi examinada por meio da descoloração e da degradação do corante azul de metileno (AM), utilizando irradiação luminosa ultravioleta (UV) gerada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. Inicialmente, foram realizados testes preliminares em diferentes valores de pH (2, 4, 6, 8 e 10) para determinar as condições ideais para os experimentos subsequentes. Em

seguida, foram avaliadas três quantidades em massa de fotocatalisador ( $m_{\text{CAT}} = 10, 30$  e  $50$  mg) e três concentrações diferentes de corante ( $C_{\text{COR}} = 10, 30$  e  $50$  mg.L<sup>-1</sup>).

A massa foi adicionada em 50 mL de solução do corante ( $V_{\text{SOL}}$ ) contida em um béquer, que estava sob agitação magnética. Este sistema foi disposto no interior de uma caixa de cor preta, onde estava acoplada a lâmpada, com uma distância de aproximadamente 10 cm do aparato reacional. A Figura 4.1 mostra um esquema do sistema utilizado nos experimentos.

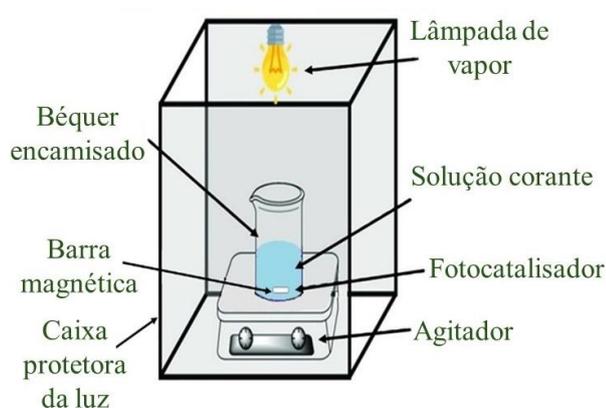


Figura 4.1. Sistema utilizado na execução dos experimentos de Fotocatálise.

O béquer encamisado permitiu a manutenção da temperatura constante, através da recirculação de água, em aproximadamente 23 °C. Os experimentos foram realizados em um tempo total de irradiação igual a 60 min, sendo que para a determinação da concentração residual de corante, alíquotas foram coletadas em intervalos regulares. De modo semelhante, foram executadas reproduções experimentais na ausência de luz (escuro) e na ausência de fotocatalisador (fotólise), a fim de se obter dados confiáveis relativos à atividade fotocatalítica. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

A concentração de corante das alíquotas foi determinada através da leitura de absorbância em espectrofotômetro UV-Vis ( $\lambda = 664$  nm), do fabricante *LGI Scientific*, modelo *LGI-VS-721N*. Antes da leitura, as alíquotas foram submetidas à centrifugação

para a separação do material sólido. A eficiência de descoloração foi calculada usando a Equação 4.6:

$$\%Descoloração = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (4.6)$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial da solução de corante no tempo  $t = 0$  e  $C_t$  é a concentração da solução de corante no tempo  $t$  (min).

A contribuição da fotocatalise na descoloração do corante (atividade fotocatalítica), foi determinada considerando os efeitos individuais da adsorção e da fotólise. Assim, a eficiência de remoção atribuída exclusivamente à fotocatalise foi calculada utilizando a Equação 4.7:

$$\%Descoloração = 1 - \left( \frac{C_{luz} - C_{fotólise}}{C_{escuro}} \right) \times 100 \quad (4.7)$$

Onde

$C_{luz}$  é a concentração do corante após o experimento sob irradiação luminosa com o catalisador;

$C_{fotólise}$  é a concentração do corante após o experimento sob irradiação luminosa sem o catalisador (fotólise);

$C_{escuro}$  é a concentração do corante após o experimento no escuro (adsorção).

A cinética de descoloração foi avaliada pelo modelo de *pseudo*-primeira ordem, que é derivado da Equação de *Langmuir-Hinshelwood* e está representado na Equação 4.8:

$$\frac{C_t}{C_0} = -kt \quad (4.8)$$

Onde  $k$  é a constante cinética do modelo de *pseudo*-primeira ordem, que foi calculada através de um procedimento simples de linearização.

#### 4.6.2. Reciclabilidade do fotocatalisador

De acordo com CHIAM *et al.* [60], a recuperação e reutilização do fotocatalisador após um ciclo de utilização são fatores essenciais para avaliar sua viabilidade e sustentabilidade em aplicações práticas. Sendo assim, o material deve ser capaz de suportar repetidamente as condições reacionais, regenerando-se para permitir sua reutilização subsequente.

O estudo de reciclabilidade foi realizado para a amostra com melhor desempenho, nas condições de processo que resultaram na melhor performance do sistema. A concentração de azul de metileno utilizada foi  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . O material foi avaliado em 5 ciclos consecutivos de reutilização. Ao final de cada ciclo, a mistura reacional foi centrifugada para separação do sólido, sendo este em seguida lavado com água destilada 3 vezes em ultrassom por 5 minutos à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . O material foi então novamente lavado mais três vezes sem ultrassom, centrifugado e seco em estufa à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h para posterior reutilização. A estabilidade estrutural do material foi verificada ao final dos 5 ciclos, através de difração de raios X.

#### 4.6.3. Ensaio de mineralização

A análise de carbono orgânico total (COT) permite medir o potencial real de degradação do corante e a eficiência de mineralização, quantificando o carbono remanescente em solução após o tratamento fotocatalítico e indicando a conversão do composto em  $\text{CO}_2$ .

Essa análise foi realizada para a amostra que apresentou o melhor desempenho de descoloração, utilizando-se um analisador de carbono orgânico total do fabricante *Shimadzu*, modelo *TOC-5000*. Foi mensurado o teor de COT inicialmente presente na solução  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de azul de metileno ( $\text{COT}_0$ ) e durante o processo fotocatalítico ( $\text{COT}_t$ ),

sendo as alíquotas tomadas em intervalos de tempo regulares. A Equação 4.9 foi utilizada para calcular a taxa de mineralização:

$$\%Mineralização: 1 - \frac{COT_t}{COT_0} \quad (4.9)$$

#### 4.6.4. Identificação das espécies reativas (experimento de captura)

Com o objetivo de identificar as espécies ativas predominantes responsáveis pela descoloração das moléculas de azul de metileno e propor o mecanismo de ação do material fotocatalisador, foram realizados experimentos de captura elementar com a amostra de melhor desempenho fotocatalítico.

Para isso, ensaios de fotocatalise foram conduzidos sob as mesmas condições previamente descritas, com a adição de sequestrantes ao meio reacional. Foram utilizados 2 mmol de EDTA (ácido etilenodiaminotetra-acético dissódico), álcool isopropílico (ISO) e 1,4-benzoquinona (BQ), como supressores de buracos ( $h^+$ ), radicais hidroxila ( $OH\bullet$ ) e radicais superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ), respectivamente [147].

## 5. SÍNTESE VERDE E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NÃO DOPADAS

### 5.1. Mecanismo de síntese

O possível mecanismo de síntese das nanopartículas verdes de  $\text{MnO}_2$  está representado na Figura 5.1.

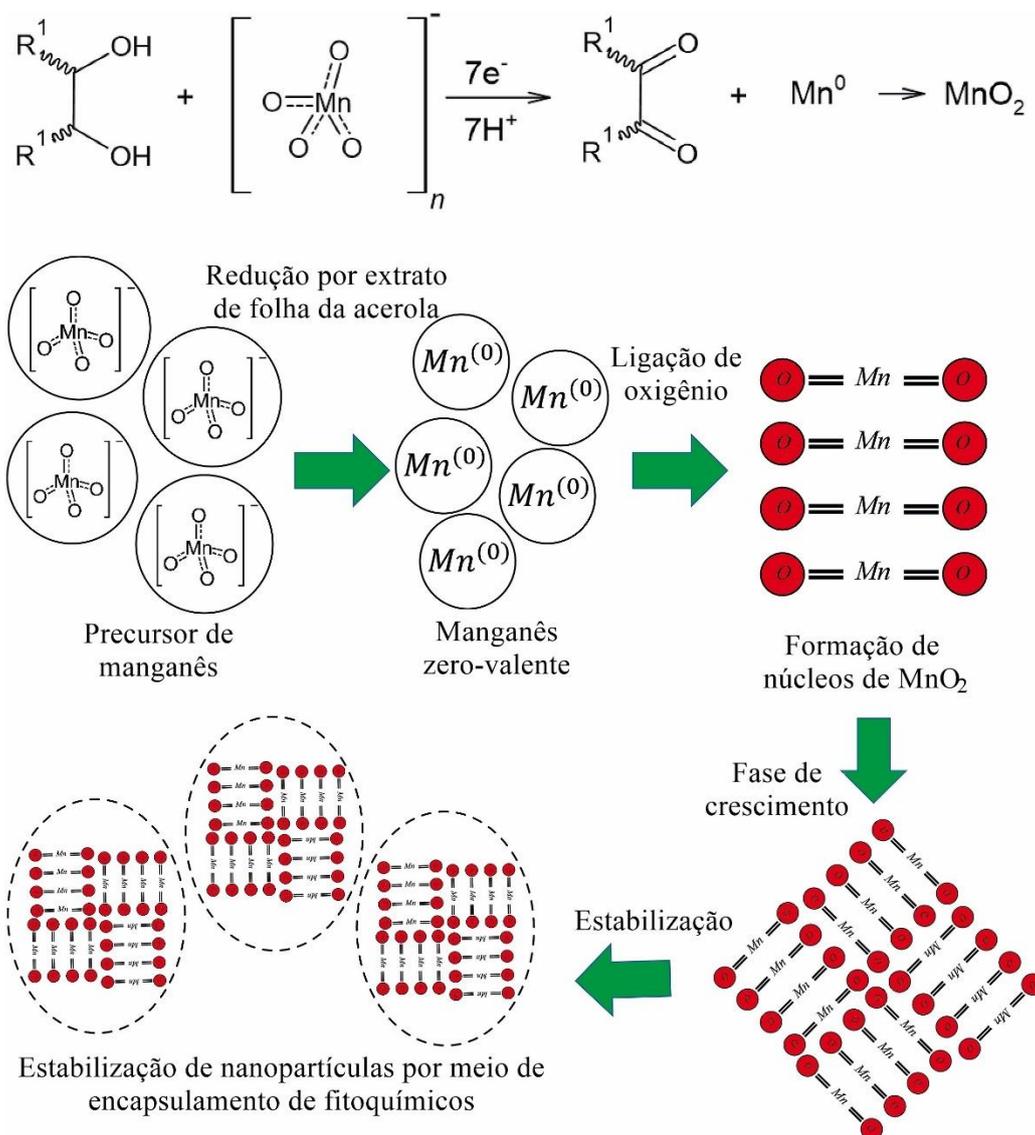


Figura 5.1. Mecanismo da síntese verde de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$ .

Conforme descrito por BARROS *et al.* [150], o extrato aquoso da folha de acerola (*Malpighia emarginata*) contém quatro compostos fitoquímicos principais, identificados

por meio de análise HPLC: dois ácidos fenólicos (ácido elágico e ácido cafeico), um bioflavonóide (rutina) e ácido ascórbico (vitamina C). Essas biomoléculas possuem grupos funcionais que atuam como doadores de elétrons, promovendo a redução dos íons permanganato ( $Mn^{+7}$ ) a formas de manganês com valência zero ( $Mn^0$ ), formando produtos em forma ceto (Etapa I) [107,130].

Em seguida, o oxigênio oriundo da atmosfera ou de fitoquímicos degradados, se liga aos íons de manganês reduzidos, resultando na formação dos núcleos iniciais de  $MnO_2$  (Etapa II) [151]. Finalmente, o crescimento do material é promovido pela interação eletrostática entre os núcleos formados, sendo a estabilização alcançada pelo capeamento das nanopartículas sintetizadas. (Etapa III) [62].

## 5.2. Efeito dos fatores

A Tabela 5.1 apresenta dados relacionados ao rendimento, tamanho de cristalito estimado pela equação de *Scherrer*, diâmetro de partícula obtido a partir das imagens MEV e área de superfície BET, para as amostras produzidas de acordo com o planejamento experimental. É importante mencionar que os experimentos de preparação das nanopartículas dopadas foram realizados com a melhor condição de síntese, obtida a partir deste delineamento. Dados estatísticos complementares se encontram no anexo.

Os resultados indicam que, em um nível de significância de 5%, os fatores e sua interação tiveram efeitos significativos no rendimento e no tamanho de partícula.

Tabela 5.1. Rendimento, tamanho de cristalito, diâmetro de partícula e área superficial BET das nanopartículas de MnO<sub>2</sub>.

<b>Amostra</b>	<b>Rendimento (g)</b>	<b>Tamanho de cristalito (nm)</b>	<b>Diâmetro de partícula (nm)</b>	<b>Área superficial BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
<b>NP1</b>	1,0441	24,79	94 ± 47	34,074
<b>NP2</b>	1,0228	23,44	49 ± 16	40,298
<b>NP3</b>	1,2104	23,39	49 ± 13	34,170
<b>NP4</b>	1,0051	22,97	73 ± 18	40,113
<b>NP5</b>	1,0832	25,91	65 ± 15	24,749
<b>NP6</b>	1,0261	25,80	70 ± 16	26,509
<b>NP7</b>	1,0502	24,94	67 ± 14	31,297

No que se refere à concentração do extrato, seu aumento resulta em um pequeno incremento no rendimento, uma leve redução no tamanho do cristalito, uma diminuição considerável no diâmetro das partículas e uma sutil diminuição da área da superfície. Uma análise dos efeitos de interação mostra que apenas a interação no tamanho das partículas apresenta um impacto significativo, enquanto as demais interações são discretas. Observa-se que, na maior concentração do extrato, o diâmetro da partícula aumenta com o aumento do pH, enquanto na menor concentração, o comportamento é inverso.

A comparação entre NP1 e NP2, com concentração de extrato de 30 g.L<sup>-1</sup>, e entre NP3 e NP4, com concentração de extrato de 60 g.L<sup>-1</sup>, permite avaliar o impacto do aumento do pH. Para a concentração de 30 g.L<sup>-1</sup> do extrato, o aumento do pH não resultou em mudanças significativas, indicando que as variações nos rendimentos foram menores do que o desvio padrão. Quanto ao tamanho do cristalito, na concentração de 30 g.L<sup>-1</sup> do extrato, o aumento do pH provocou uma redução nesta resposta, enquanto na concentração de 60 g.L<sup>-1</sup>, não houve efeito significativo.

A análise do diâmetro das partículas revelou uma interação interessante entre as variáveis estudadas. Para uma concentração de extrato de 30 g.L<sup>-1</sup>, o aumento do pH resultou em uma redução no diâmetro das partículas. Por outro lado, na concentração de 60 g.L<sup>-1</sup>, o incremento do pH levou a um aumento no diâmetro, sugerindo a formação de

agregados. Além disso, para ambas as concentrações de extrato, o aumento do pH promoveu um crescimento similar na área de superfície, demonstrando uma tendência consistente entre os diferentes níveis. Com base nessas observações, as condições ideais para alcançar um rendimento satisfatório e um menor tamanho de cristalito foram identificadas como uma concentração de extrato de  $30 \text{ g.L}^{-1}$  e pH 11.

### 5.3. Difração de raios X

Os padrões de DRX para as amostras sintetizadas em diferentes valores de pH e concentrações de extrato estão expostos na Figura 5.2.

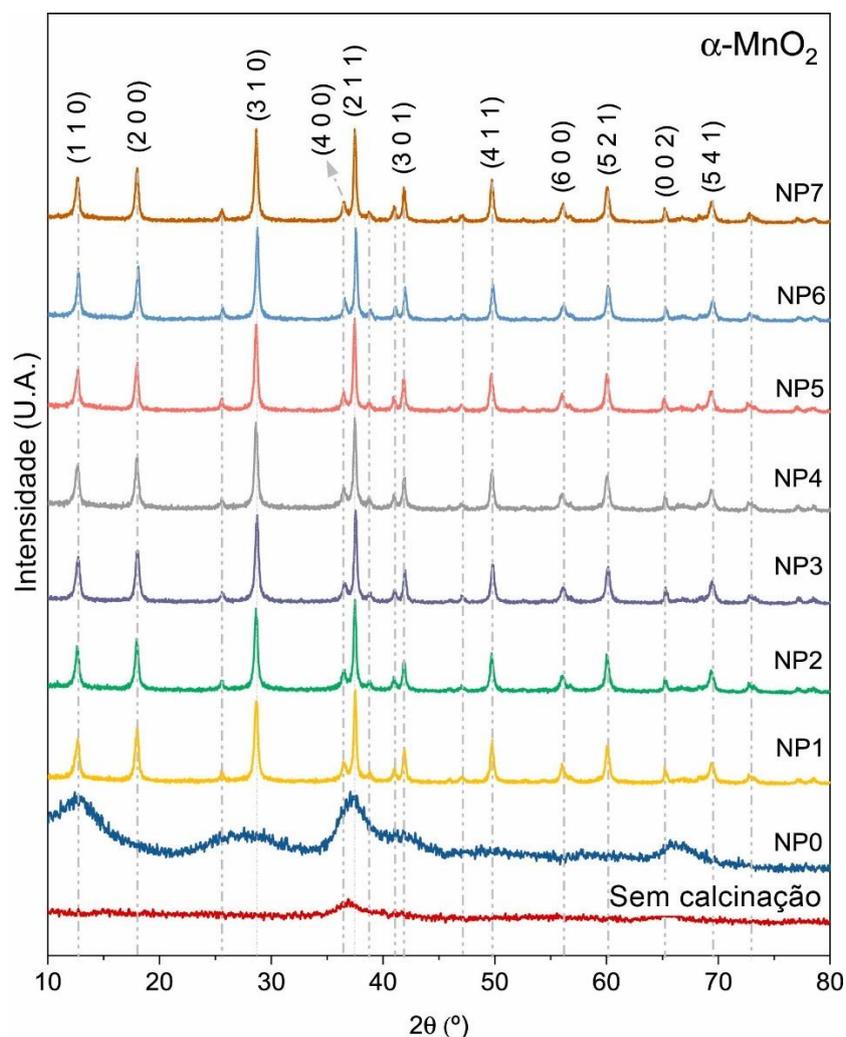


Figura 5.2. Difratomogramas dos pós preparados em diferentes condições de pH e concentração de extrato.

Os padrões de difração revelam halos nos materiais não calcinados, indicando a ausência de uma estrutura cristalina bem definida. Esse comportamento pode ser atribuído à insuficiência de energia térmica para promover o rearranjo atômico necessário à cristalização do dióxido de manganês. Após a calcinação a 350 °C (NP0), observou-se uma evolução parcial dos picos, sugerindo uma transição gradual de um estado amorfo para um estado nanocristalino [152].

Nessa temperatura, as espécies precursoras começam a se reorganizar e se aproximar da estrutura cristalina desejada, embora sem alcançar uma organização completa. Os picos amplos indicam uma distribuição de tamanho de cristalito altamente heterogênea, com cristais nanométricos dispersos em uma matriz amorfa. Os padrões de DRX das amostras aquecidas a 450 °C revelam uma estrutura cristalina bem definida, caracterizada por picos nítidos e intensos. O aumento da temperatura favorece uma maior taxa de difusão, promovendo uma reorganização mais eficiente de átomos e íons na rede cristalina.

É possível observar que os padrões de difração apresentaram picos de *Bragg* bem definidos nos valores de  $2\theta$  iguais a 12,78°, 18,11°, 28,84°, 36,70°, 37,52°, 41,97°, 49,87°, 56,37°, 60,23°, 65,11° e 69,71°, correspondentes aos planos cristalográficos (1 1 0), (2 0 0), (3 1 0), (4 0 0), (2 1 1), (3 0 1), (4 1 1), (6 0 0), (5 2 1), (0 0 2) e (5 4 1), respectivamente [7,107,112]. Esses planos (*hkl*) são bem indexados à fase tetragonal  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, pertencente ao grupo espacial [I4/m], com parâmetros de rede  $a = b = 0,9785$  nm e  $c = 0,2863$  nm, conforme o padrão ICDD 96-901-6668. A ausência de picos adicionais característicos de outras fases cristalográficas evidencia a alta pureza da fase desejada [107], confirmando o sucesso da síntese verde na obtenção do material.

WANG *et al.* [58] relataram que o  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> demonstrou maior atividade catalítica na degradação do sulfametoxazol ativada por periodato, em comparação com os polimorfos  $\beta$ -,  $\gamma$ - e  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>. Este resultado evidencia a influência significativa da estrutura cristalina do nanomaterial em seu desempenho catalítico, destacando o potencial promissor da fase  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>, obtida com extrato de folha de acerola, para aplicações práticas.

Neste estudo, o pH e a concentração do extrato não influenciaram o arranjo estrutural do MnO<sub>2</sub>, indicando que a síntese verde garantiu uma estabilização eficiente da estrutura cristalina. Fitoquímicos presentes no extrato, como compostos fenólicos e ácido ascórbico [150], possivelmente desempenharam um papel crucial na prevenção de alterações estruturais durante o processo, inibindo a formação de fases indesejadas ou a nucleação e o crescimento de cristais com estruturas distintas do  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> [107].

Vale destacar que extratos vegetais com composições variadas podem impactar o tipo de produto final obtido. Por exemplo, GONÇALVES *et al.* [122] identificaram diferentes fases de MnO<sub>2</sub>, como Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>1,33</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> e CMnO<sub>3</sub>, ao utilizarem espécies vegetais como *Eucalyptus robusta* e *Corymbia citriodora*.

Com base no cálculo do tamanho de cristalito utilizando a equação de Scherrer, a comparação entre as amostras NP1 (pH = 7, concentração = 30 g.L<sup>-1</sup>) e NP4 (pH = 11, concentração = 60 g.L<sup>-1</sup>) indica que um pH mais elevado e uma menor concentração podem levar à formação de cristalitos menores.

#### **5.4. Análise de adsorção-dessorção de nitrogênio**

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam as isotermas de adsorção-dessorção de todas as amostras produzidas em diferentes condições de síntese, bem como a distribuição do tamanho de poros determinada pelo método BJH.

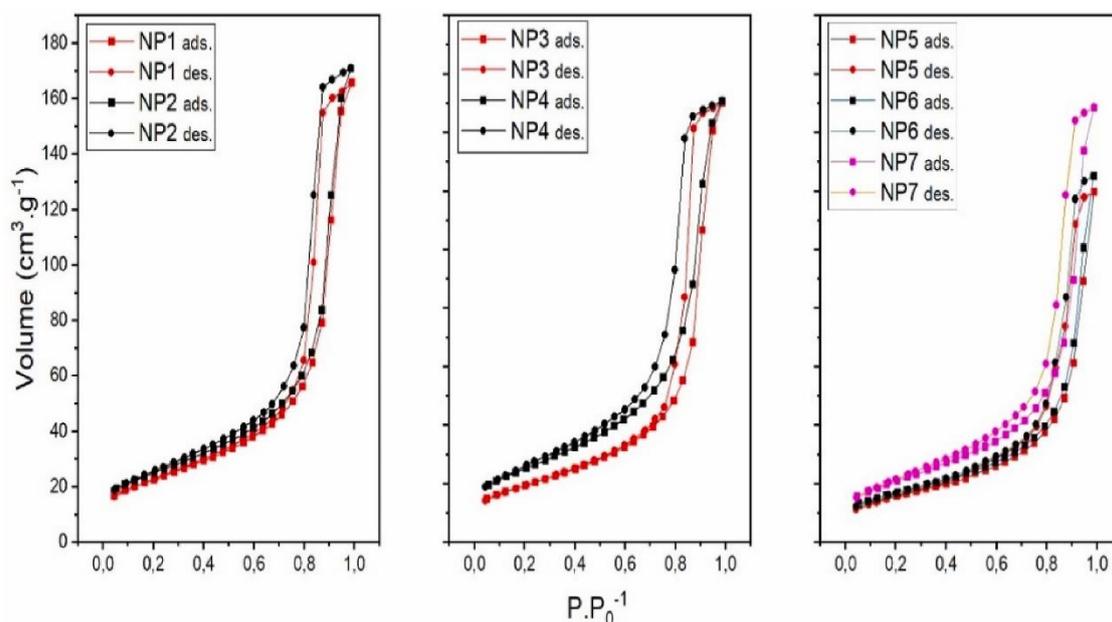


Figura 5.3. Isothermas de adsorção-dessorção de todas as amostras preparadas em diferentes condições de pH e concentração de extrato.

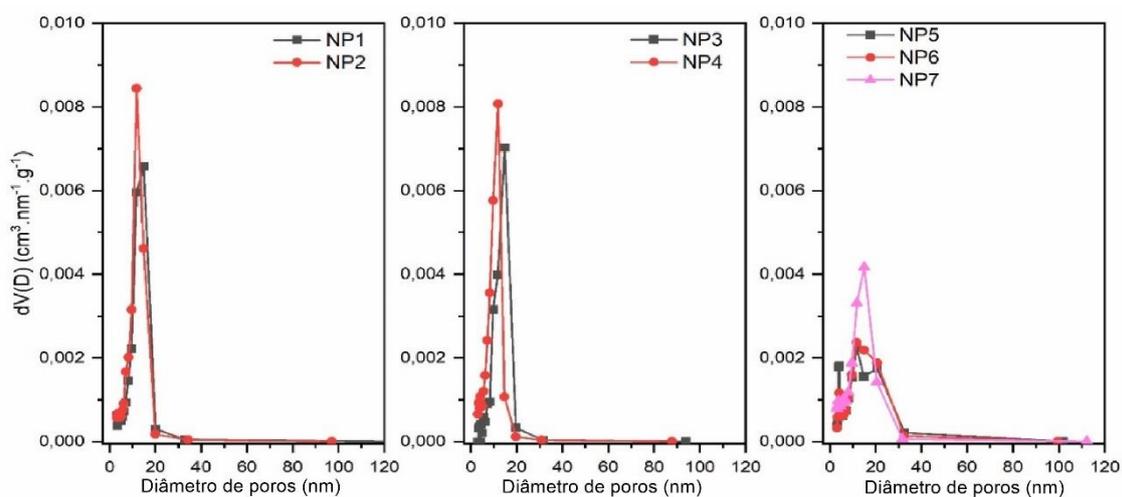


Figura 5.4. Distribuição de tamanho de poros usando o método BJH.

De acordo com a classificação da IUPAC [153], todas as isothermas são do tipo IV, apresentando um loop de histerese H1. Esse comportamento é típico de materiais mesoporosos e reflete a formação de uma camada de adsorbato adicional sobre a monocamada já formada, como evidenciado pelo ponto de inflexão na curva em pressões mais elevadas [154]. A estrutura mesoporosa dos óxidos metálicos sintetizados é

confirmada pelas distribuições de tamanho de poros de todas as amostras, que apresentam picos centralizados na faixa de 2 a 50 nm (Fig. 5.4).

Portanto, o caráter mesoporoso observado para o  $\text{MnO}_2$  pode ser vantajoso para sua aplicação em processos que envolvem adsorção e fotocatalise. Os canais presentes em materiais mesoporosos facilitam o acesso e a difusão eficiente aos sítios ativos, ampliando a área de contato efetiva e promovendo mecanismos de transporte de massa internos e mobilidade de carga [155,156].

Os dados relativos à área de superfície BET ( $A_{\text{BET}}$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e diâmetro de poros ( $D_p$ ) das amostras produzidas, se encontram na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Área superficial BET, volume e diâmetro de poros das nanopartículas de  $\text{MnO}_2$ .

<b>Propriedade</b>	<b>NP1</b>	<b>NP2</b>	<b>NP3</b>	<b>NP4</b>	<b>NP5</b>	<b>NP6</b>	<b>NP7</b>
<b><math>A_{\text{BET}}</math> (<math>\text{m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b>	34,074	40,298	34,170	40,113	24,749	26,509	31,297
<b><math>V_p</math> (<math>\text{cm}^3 \text{g}^{-1}</math>)</b>	0,246	0,262	0,234	0,230	0,184	0,191	0,225
<b><math>D_p</math> (nm)</b>	14,83	11,82	14,76	11,82	11,76	11,69	14,98

Os valores das áreas de superfície obtidos neste estudo estão em concordância com os resultados de sínteses convencionais reportados anteriormente, incluindo o trabalho de YARDIMCI e KANMAZB [157]. Uma área de superfície de  $45,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  foi observada para nanopartículas de  $\alpha\text{-MnO}_2$ , que aumentou para  $145,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  após a incorporação das partículas na superfície do biocarvão obtido a partir da casca de canela. Esse aumento favoreceu o desempenho do material como biossorvente para azul de metileno (AM).

O estudo concluiu que a deposição das nanopartículas potencializou a capacidade máxima de adsorção de monocamada do poluente, com múltiplos mecanismos atuando sinergicamente para promover a adsorção eficaz, como interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e interações  $\pi$ - $\pi$ .

Os valores de área superficial variaram de 24,749 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (NP5) a 40,298 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (NP2), sendo considerados adequados para aplicações controladas por superfície, conforme indicado por WU *et al.* [158]. Quando comparado ao  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> sintetizado por outros pesquisadores utilizando métodos verdes, como extrato de folha de *Acacia concinna* (16,6 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) [7], suco de limão fresco (12 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) [49], extrato de suco de laranja e casca de laranja (5,63 e 8,40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivamente) [110], as nanopartículas sintetizadas neste estudo com extrato de folha de acerola apresentaram uma área de superfície significativamente maior. Resultados como este ressaltam a importância da presente investigação sobre como as condições de síntese verde influenciam as propriedades finais do MnO<sub>2</sub>.

Além disso, é importante destacar que o volume de poros apresenta variação entre as diferentes amostras, com valores que vão de 0,184 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (NP5) a 0,262 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (NP2). Essa variação sugere modificações na fração da estrutura da amostra associada a cavidades, vazios interpartículas e canais que atuam como poros. Os diâmetros dos poros variaram de 11,69 nm (NP6) a 14,98 nm (NP7), e não foi observada uma relação direta entre o volume de poros e o diâmetro dos poros, indicando que outros fatores além do tamanho dos poros podem estar influenciando as características de porosidade. Nesse sentido, diâmetros de poros menores estão associados à presença de canais mais estreitos e, conseqüentemente, a uma estrutura porosa mais fina.

Com base nos dados apresentados, o pH da reação parece exercer um efeito considerável na área de superfície, mostrando uma tendência de aumento à medida que o pH se eleva. Em ambas as concentrações de extrato, o aumento do pH resulta em um incremento da área de superfície de aproximadamente 34 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para cerca de 40 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. A variação do pH pode influenciar as condições de nucleação e crescimento das

nanopartículas, alterando sua morfologia e estrutura, o que pode impactar a área de superfície do material [159].

No entanto, ao comparar o comportamento da área de superfície com o pH constante e variando a concentração do extrato de 30 para 60 g.L<sup>-1</sup> (comparando NP1 com NP3 e NP2 com NP4), não foi observada nenhuma variação estatisticamente significativa nos valores.

As isotermas das amostras do ponto central, NP5 e NP6, revelam uma redução significativa na quantidade de N<sub>2</sub> adsorvido em comparação com as demais amostras, provavelmente devido à agregação induzida pelo pH, além do efeito de interação entre as variáveis. A condição de síntese representada por NP5 exibiu uma distribuição trimodal de tamanho de poro, com a maior parte dos poros centrada em 11,76 nm, além de um número considerável de poros em 4,04 nm e 20,62 nm.

Em contraste, a amostra NP6 apresentou uma distribuição bimodal, com a maioria dos poros centrada em 11,69 nm e uma quantidade significativa de poros em 4,04 nm. Por fim, a amostra NP7 apresentou uma distribuição de tamanho de poro mais similar aos resultados observados nas outras amostras representando as condições estudadas.

Mesmo nas amostras do ponto central, pequenas variações nas condições experimentais podem ocorrer. Neste caso, considerando que o ponto central é um nível médio para ambos os fatores, é possível que a interação entre pH e concentração do extrato tenha influenciado os resultados das medidas de área superficial e porosidade sob essas condições. Essa interação pode ter produzido um efeito inesperado, resultando em valores de área menores do que o esperado em comparação com as amostras sintetizadas em pH neutro, bem como uma distribuição de poros ligeiramente mais complexa.

Em qualquer caso, o nível de pH mais alto de 11 combinado com a concentração de extrato mais baixa de 30 g.L<sup>-1</sup> (NP2), dificulta a agregação e resulta em um aumento

na área superficial, demonstrando uma condição ótima para a síntese verde do nanomaterial.

### 5.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para investigar as ligações químicas presentes nas amostras. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 5.5.

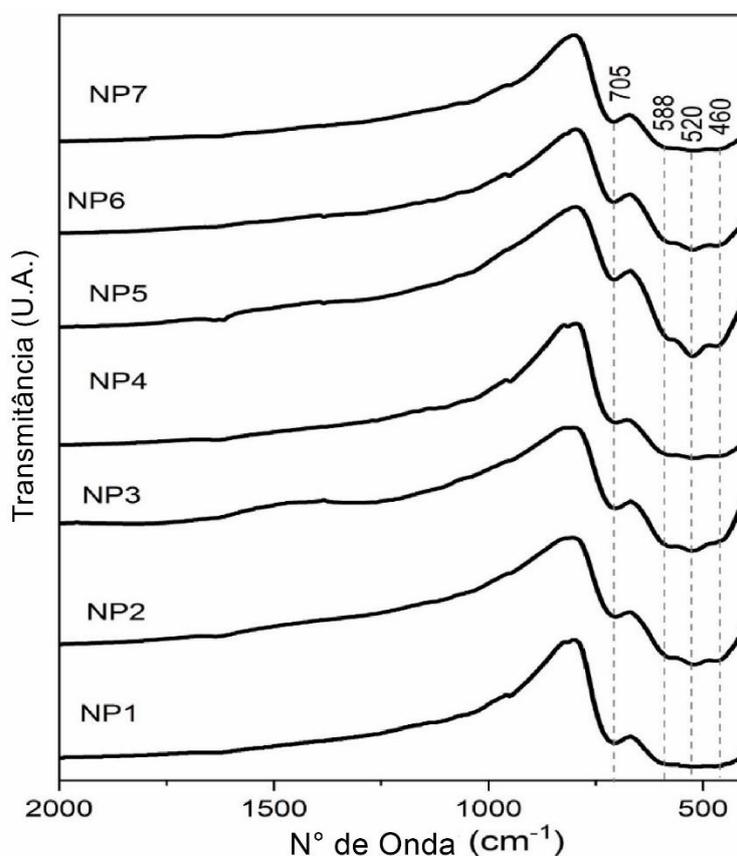


Figura 5.5. Espectros FTIR das amostras de  $\text{MnO}_2$ .

Os espectros FTIR de todas as amostras apresentaram um comportamento geral semelhante, com picos de absorção característicos das ligações metal-oxigênio, observados em regiões específicas. Os picos localizados em 705, 588 e 460  $\text{cm}^{-1}$ , abaixo de 750  $\text{cm}^{-1}$ , estão associados às vibrações de alongamento das ligações Mn-O e O-Mn-O [160], enquanto o pico em 520  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de alongamento das ligações Mn-O-Mn presentes nas estruturas octaédricas  $[\text{MnO}_6]$  da estrutura do dióxido

de manganês [161]. Esses dados confirmam a formação das nanopartículas de MnO<sub>2</sub> e são consistentes com os resultados obtidos por difração de raios X.

Ao analisarem-se as bandas de absorção nos espectros, observa-se que a variação do pH e da concentração do extrato não provocou alterações significativas nos grupos funcionais de superfície. Por exemplo, na amostra NP5, foi verificada uma leve intensificação da banda de absorção em 520 cm<sup>-1</sup>, em comparação com as outras amostras. Em contrapartida, em amostras como NP1 e NP7, os picos em 588, 520 e 460 cm<sup>-1</sup> foram quase imperceptíveis. No entanto, essas variações de intensidade são sutis e não indicam mudanças significativas nos grupos funcionais presentes na superfície das amostras.

O grupo Mn-O presente na superfície das amostras desempenha um papel crucial na funcionalização das partículas, além de ser essencial nos mecanismos de remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Por exemplo, PATRA *et al.* [7] mostraram que interações  $\pi$ - $\pi$  ocorrem entre as ligações  $\pi$  do anel aromático presente no cromóforo das moléculas de corante adsorvidas e o átomo de Mn, que possui orbitais d não ocupados.

## 5.6. Análise termogravimétrica

A Figura 5.6 exibe os resultados da análise termogravimétrica das amostras de MnO<sub>2</sub> NP2 e NP6 sintetizadas, como representantes dos materiais obtidos neste trabalho.

Pode-se observar que as amostras possuem uma estabilidade térmica considerável, apresentando uma perda de massa total de 14,44% para a NP2 e 9,91% para a NP6. As curvas revelam três principais regiões de perda de massa.

Entre 25 e 170 °C, o primeiro pico de DTG ocorre simultaneamente para ambas as amostras, por volta de 60 °C. De acordo com a literatura, as perdas de massa nesse intervalo de temperatura (25 a 250 °C) estão associadas à liberação de água predominantemente adsorvida e moléculas de água fracamente ligadas, além de traços de

compostos voláteis provenientes do extrato [158]. Os valores de perda de massa observados nas curvas TG da Figura 5.6 foram de 1,45% para a NP2 e 1,23% para a NP6.

Na faixa de 170 a 800 °C, a amostra NP6 exibe um platô mais definido, indicando maior resistência térmica. Essa amostra apresenta menor perda de massa após a eliminação de água e resíduos voláteis, mantendo um comportamento estável até cerca de 700 °C, com uma perda total de 2,83%. De acordo com PRASAD *et al.* [162], os picos observados entre 330 e 700 °C podem ser atribuídos a transformações de fase na estrutura cristalina da amostra, levando à formação de polimorfos com a mesma composição ou à geração de outros óxidos de manganês devido à liberação de átomos de oxigênio.

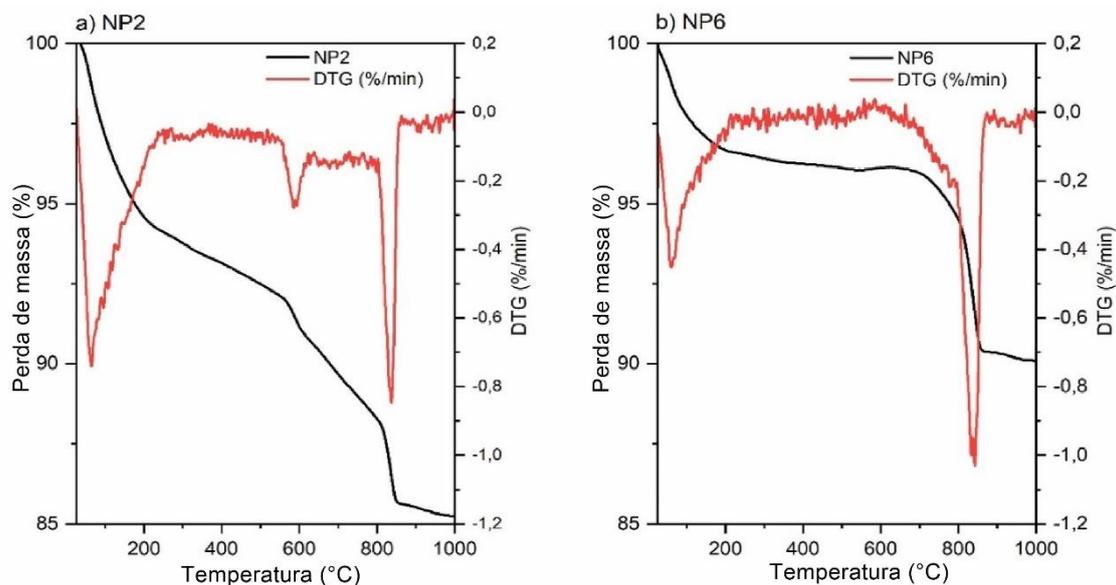


Figura 5.6. Análise termogravimétrica das amostras sintetizadas à verde (a) NP2 (b) NP6.

HASHEM *et al.* [49] identificaram um pico próximo a 600 °C em amostras sintetizadas com extrato de casca de laranja, associando-o à transformação de fase de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> para  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De forma semelhante, um pico é observado em torno de 585 °C na amostra NP2, mas este não está presente em NP6. À medida que a temperatura ultrapassa 800 °C, a massa da amostra NP2 diminui em 7,15%. Embora ambas as amostras apresentem a mesma estrutura cristalina e grupos de superfície semelhantes, é possível que diferenças na composição química, como impurezas ou defeitos específicos na

amostra NP2, expliquem o pico adicional em torno de 500 °C observado na sua curva termogravimétrica [163].

As diferenças nas distribuições de tamanho de poros, área de superfície e tamanho das partículas entre as amostras NP2 e NP6 podem impactar significativamente o comportamento termogravimétrico. O aparecimento desse pico específico em NP2 pode estar associado a particularidades estruturais ou características de porosidade exclusivas dessa amostra, que não são observadas na curva de NP6. Para validar essa hipótese, seria necessário realizar uma caracterização mais detalhada.

Na terceira região, acima de 800 °C, o pico proeminente de DTG observado em ambas as curvas, em torno de 837 °C, é associado à transição de fase do óxido de manganês, resultando na formação da estrutura espinélio  $Mn_3O_4$  [158]. Após 837 °C, ambas as curvas se estabilizam, sem indicar qualquer decomposição térmica adicional significativa. Esses resultados, em concordância com GONÇALVES *et al.* [122], sugerem que o tratamento térmico durante a síntese desempenha um papel importante no controle do estado oxidativo das nanopartículas de óxido de manganês.

## 5.7. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (Fig. 5.7) possibilitaram a análise da morfologia das amostras obtidas sob diferentes condições de síntese.

As amostras sintetizadas com menor concentração de extrato apresentaram morfologias mais compactas (Fig. 5.7a e 5.7b), enquanto aquelas obtidas com maior concentração de extrato (Fig. 5.7c e 5.7d) exibiram estruturas mais porosas. Quanto ao efeito do pH, as amostras preparadas em pH 7 mostraram agregados irregulares de partículas, conforme indicado pelas setas (Fig. 5.7a e 5.7c).

Por outro lado, as amostras produzidas em pH 11 (Fig. 5.7b e 5.7d) apresentaram morfologias caracterizadas por agregados de partículas esféricas (destacados por círculos), formando grandes placas, além de pequenos agregados distribuídos na superfície dessas placas. As amostras referentes às três repetições do ponto central (Fig. 5.7e, f e g) exibiram morfologias compactas, compostas por placas contendo partículas primárias.

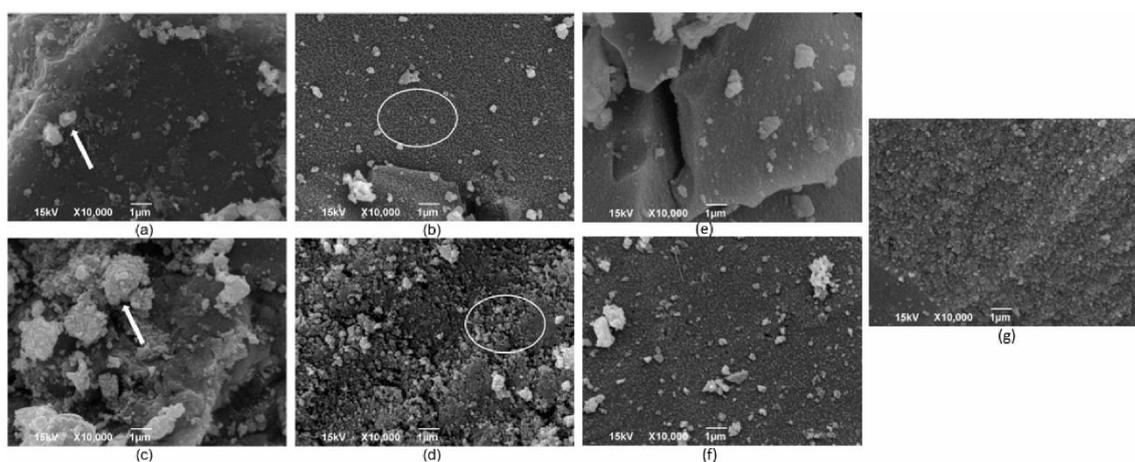


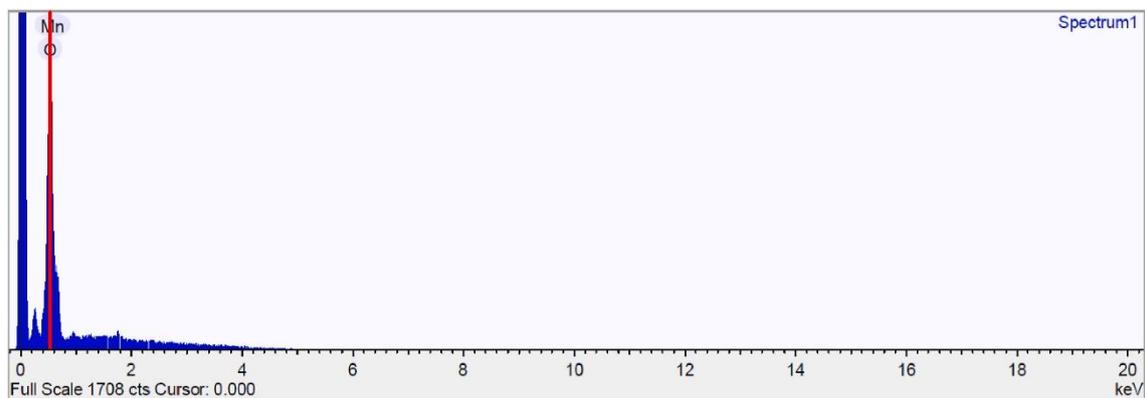
Figura 5.7. Microscopia eletrônica de varredura de todas as amostras produzidas a) NP1 b) NP2 c) NP3 d) NP4 e) NP5 f) NP6 g) NP7.

## 5.8. Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

A espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) foi utilizada para analisar a composição química de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  sintetizadas de forma sustentável, utilizando extrato de acerola. A análise foi realizada na amostra NP2, e a Figura 5.8 confirmou a presença de manganês e oxigênio, com dois picos intensos correspondentes a Mn e O, localizados em torno de 0,55 eV [107].

O espectro não apresenta picos significativos adicionais, indicando que a amostra produzida possui elevada pureza [109]. Assim, o uso do extrato de folhas de acerola (*Malpighia emarginata*) revelou-se uma abordagem eficaz para a síntese de nanopartículas de  $\alpha\text{-MnO}_2$ , sem a formação de fases cristalinas indesejadas, com

rendimento satisfatório e área superficial adequada para aplicações relevantes a este composto.



#### Quantification Settings

Quantification method : All elements (normalised)

Coating element : None

#### Summary results

Element	Weight %	Weight % $\sigma$	Atomic %
Oxygen	36.144	1.615	66.029
Manganese	63.856	1.615	33.971

Figura 5.8. Espectroscopia de raios X por energia dispersiva da amostra NP2 sintetizada à verde.

## 6. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DOPADAS

### 6.1. Difração de raios X

O processo de dopagem das nanopartículas de dióxido de manganês sintetizadas pelo método verde, foi investigado por meio de difração de raios X. Os padrões obtidos para as amostras estão apresentados na Figura 6.1.

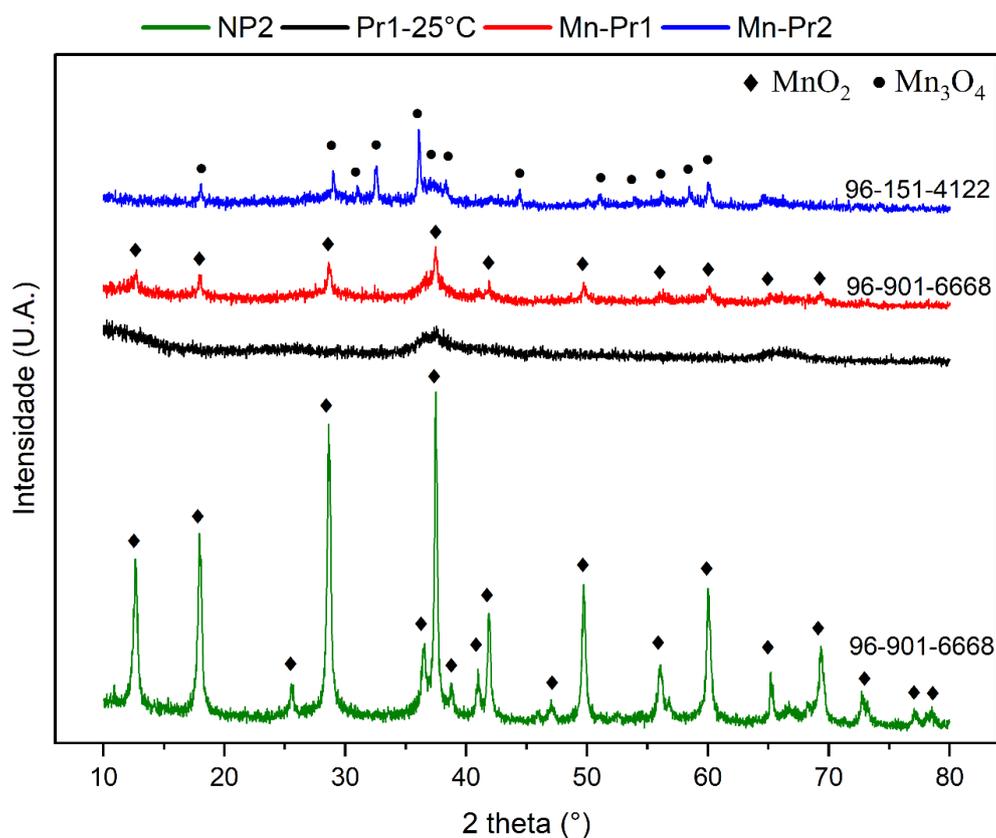


Figura 6.1. Difrátogramas para as amostras preparadas em diferentes condições de processo.

Para possibilitar a incorporação do praseodímio na estrutura das nanopartículas de MnO<sub>2</sub>, mantendo certo nível de cristalinidade, foi necessário fornecer energia térmica durante o processo de síntese. O halo Pr1-25°C se refere ao resultado decorrente da tentativa de modificação onde se adicionou 1% em mol do dopante ao sistema reacional, à temperatura ambiente, antes de titular o extrato de folha nas condições normais reproduzidas no planejamento experimental.

Nesta primeira tentativa de dopagem com 1% em mol de  $\text{Pr}^{3+}$ , observou-se um padrão de DRX amorfo, caracterizado por um halo difuso. Esse comportamento evidencia que a presença do dopante interrompeu a organização estrutural necessária para a formação da rede cristalina do  $\text{MnO}_2$ . Essa interrupção pode ser atribuída à diferença significativa de tamanho entre o íon  $\text{Pr}^{3+}$  (1,18 Å) [147] e o íon  $\text{Mn}^{4+}$  (0,53 Å) [164], o que introduz um impedimento estérico. Essa discrepância impede o alinhamento adequado dos átomos na matriz cristalina e sugere que o dopante atua como um fator desestabilizador em condições de baixa energia (temperatura ambiente).

Quando a síntese foi realizada sob condições hidrotermais (80 °C por 11 h), a introdução de energia térmica e pressão promoveu a cristalização parcial do  $\text{MnO}_2$ , como evidenciado pelos picos de menor intensidade no padrão cristalográfico (Mn-Pr1). Isso sugere que esta metodologia é capaz de fornecer a energia necessária para superar as barreiras estéricas impostas pelos íons  $\text{Pr}^{3+}$ , forçando sua incorporação na rede cristalina do  $\text{MnO}_2$ .

A menor intensidade dos picos é indicativa de uma redução na cristalinidade geral, atribuída à distorção estrutural causada pela presença do dopante. Essa hipótese é corroborada pela literatura, que aponta que íons de maior raio iônico, quando incorporados em estruturas cristalinas com arquitetura formada por íons menores, geram tensões locais e desordem na rede [147].

Para isolar o efeito do dopante, foi preparada uma amostra controle sob as mesmas condições hidrotermais, mas sem a presença de  $\text{Pr}^{3+}$ . O padrão DRX dessa amostra (NP2) revelou uma cristalização bem definida, similar à da amostra sintetizada em temperatura ambiente sem dopagem. Esse resultado confirma que o fornecimento de energia térmica e pressão não compromete a formação da estrutura  $\alpha\text{-MnO}_2$ , além de não promover

mudança de fase. Assim, a redução na cristalinidade observada nas amostras dopadas está diretamente relacionada à presença do íon  $\text{Pr}^{3+}$  e à distorção estrutural induzida por ele.

Com a elevação da concentração de  $\text{Pr}^{3+}$  para 2% em mol, o difratograma revelou uma mudança de fase para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , em acordo com o padrão ICDD 96-151-4122. Esse comportamento pode ser explicado pela intensificação da presença de defeitos à medida que mais íons modificadores são incorporados na matriz. A maior quantidade de dopante exacerba as tensões na rede cristalina, forçando uma reorganização atômica para uma estrutura mais estável, compatível com a presença dos íons  $\text{Pr}^{3+}$  [147].

A energia térmica fornecida durante o processo hidrotermal facilita essa reorganização, favorecendo a formação de uma fase alternativa ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), que acomoda melhor as tensões causadas pelos dopantes. Esse resultado é uma forte evidência de que o  $\text{Pr}^{3+}$  foi efetivamente incorporado na rede, já que sua presença é diretamente responsável pela mudança de fase. O tamanho de cristalito estimado pela equação de *Scherrer* para as amostras Mn-Pr1 e Mn-Pr2 foi de  $23,49 \pm 2,50$  nm e  $36,93 \pm 5,17$  nm, respectivamente.

Devido às limitações nas condições de síntese e caracterização instrumental, não é possível afirmar com certeza se os íons  $\text{Pr}^{3+}$  substituem íons  $\text{Mn}^{4+}$  nos sítios cristalográficos ou se o dopante está sendo acomodado nas estruturas de túneis presentes em  $\alpha\text{-MnO}_2$ . Essas duas hipóteses são possíveis. Em baixas concentrações de dopante (como 1% em mol), os íons  $\text{Pr}^{3+}$  podem estar mais propensos a substituir os íons  $\text{Mn}^{4+}$  na rede cristalina, gerando distorções locais.

No entanto, à medida que a concentração de dopante aumenta (como no caso de 2%), os íons  $\text{Pr}^{3+}$  podem começar a se acomodar nas estruturas de túneis do  $\text{MnO}_2$ , gerando tensões internas e promovendo uma reorganização forçada, onde a estrutura original do  $\text{MnO}_2$  não consegue mais se manter devido à presença excessiva de íons de

tamanho maior, resultando na mudança de fase para  $Mn_3O_4$  [147]. Para elucidar este processo, é necessária uma investigação mais detalhada, que pode envolver métodos como o Refinamento de Rietveld, sendo possível de ser realizada em trabalhos futuros.

## 6.2. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A Figura 6.2 mostra os espectros XPS das amostras produzidas, enquanto a Tabela 6.1 apresenta as suas composições. As concentrações atômicas (%at.) da camada superficial (<5 nm) de C, O, Mn e Pr foram determinadas a partir de espectros de alta resolução. A amostra Mn-Pr1 apresentou potássio ( $K^+$ ) na superfície. A presença do praseodímio, detectada pelo sinal característico do nível Pr  $3d_{5/2}$  nas amostras Mn-Pr1 e Mn-Pr2, é uma forte evidência da incorporação efetiva do dopante na estrutura do  $MnO_2$ .

Tabela 6.1. Composição em %atômico de NP2, Mn-Pr1 e Mn-Pr2.

Elementos	%atômico		
	NP2	Mn-Pr1	Mn-Pr2
<b>Carbono (C 1s)</b>	38,2	33,7	43
<b>Oxigênio (O 1s)</b>	45,8	48,3	42,1
<b>Manganês (Mn 2p<sub>3/2</sub>)</b>	16	17,7	14,5
<b>Praseodímio (Pr 3d<sub>5/2</sub>)</b>	-	0,3	0,4

\* Espectros de alta resolução. Erro:  $\pm 5\%$ .

Os grupos de carbono identificados são típicos para contaminação de superfície, com o sinal em 285,0 eV sendo relacionado a grupos hidrocarbonetos (C-H), e picos referentes a grupos oxigenados de álcool/éter (C-O) e de carboxila (-O-C=O), aparecendo em 286,5 e 288,6 eV respectivamente. No entanto, estes últimos grupos oxigenados podem ser provenientes dos compostos fitoquímicos presentes no extrato de folha, que atuam como agentes capeadores e estabilizadores das nanopartículas [165].

Os espectros XPS de O1s indicaram a existência de mais de um estado químico convoluto. Em todas as amostras, o componente principal em 529,9 eV é referente ao oxigênio estruturante da rede (Mn-O-Mn). Já o pico em 531,3 eV pode estar relacionado aos defeitos de oxigênio, bem como a espécies de oxigênio adsorvidas na superfície, como grupos hidroxila (-OH) ou oxigênio atômico [166,167]. Além disso, há componentes dos grupos oxigenados O-C em 532,2 eV e O-O=C em 533,5 eV, já identificados no espectro C 1s.

Para as amostras Mn-Pr1 e Mn-Pr2, a pequena intensidade em torno de 528,9 eV é relacionada com óxidos das ligações O-Pr [168]. Essas fases de óxidos de praseodímio se encontram em concentrações muito baixas (<2,5% da área do pico), o que dificulta a geração de sinais suficientemente intensos para detecção pelo DRX. Assim, os sinais no XPS sugerem que os óxidos de praseodímio estão concentrados na superfície e em quantidades limitadas.

O espectro do Mn  $2p_{3/2}$  é composto por 5 estados de oxidação. O componente em 641,1 eV é relacionado com a fase MnO e na cauda de alta energia de ligação, seguem estados de oxidação de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (642,4 eV), MnO<sub>2</sub> (643,5 eV), MnO<sub>3</sub> (644,7 eV) e Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (646,2 eV) [167]. Devido à natureza não estequiométrica do MnO<sub>2</sub>, além da complexidade existente na interação dos fitoquímicos presentes no extrato de acerola com o precursor de manganês, os dados sugerem a formação de uma superfície rica em compostos de valência mista [169].

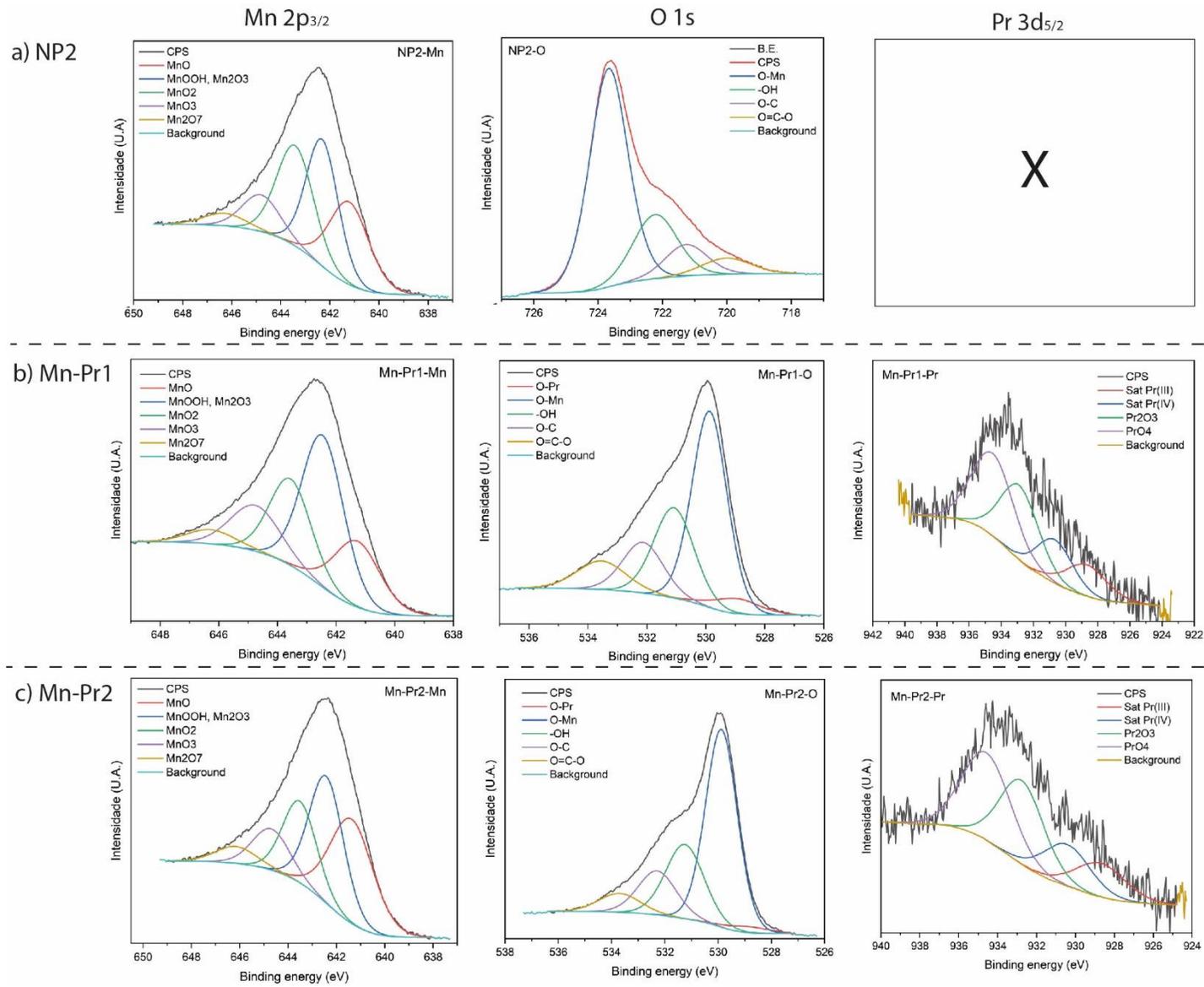


Figura 6.2. Espectros XPS obtidos para as amostras a) NP2 b) Mn-Pr1 c) Mn-Pr2.

A posição do pico spin-orbita  $3d_{5/2}$  com energia de ligação de 932,9 eV, está associada ao estado de oxidação  $\text{Pr}^{3+}$  do praseodímio na estrutura da perovskita, enquanto o pico em 934,3 eV corresponde aos cátions  $\text{Pr}^{4+}$ . Na baixa energia de ligação há 2 picos satélites (*shake-down*) associados à hibridização de orbitais de valência e ao efeito do acoplamento múltiplo [170].

Os resultados obtidos por meio da análise XPS foram utilizados como base para se buscar esclarecer o mecanismo de formação de defeitos estruturais na superfície das nanopartículas, resultantes da dopagem com praseodímio. Embora seja uma técnica de análise superficial e, portanto, não permita fazer afirmações diretas sobre alterações que ocorrem a nível de *bulk*, é possível oferecer uma interessante perspectiva sobre como o dopante modifica a química de superfície do material.

A literatura reporta que o aumento da razão  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  em óxidos de manganês ( $\text{MnO}_x$ ), é um indicativo da formação de defeitos estruturais [167,171]. A dopagem com  $\text{Pr}^{3+}$  pode induzir a formação de vacâncias de oxigênio ( $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) para manter o equilíbrio de carga na estrutura do  $\text{MnO}_2$  [172]. Supondo que cada íon  $\text{Pr}^{3+}$  introduzido substitui um íon  $\text{Mn}^{4+}$ , ocorrerá um déficit de carga igual a +1.

Para equilibrar o déficit de carga promovido por essa substituição, a rede cristalina pode adotar duas estratégias principais [173]:

- a) Redução de  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$ : parte dos íons  $\text{Mn}^{4+}$  próximos ao  $\text{Pr}^{3+}$  são reduzidos a  $\text{Mn}^{3+}$ , aumentando assim a razão  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  e diminuindo o número de elétrons necessários na rede, o que compensa parcialmente o déficit de carga;
- b) Geração de vacâncias de oxigênio ( $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ): outra forma de garantir o equilíbrio eletrostático é a remoção de um íon oxigênio ( $\text{O}^{2-}$ ) da rede cristalina, formando uma vacância de oxigênio.

Adicionalmente, BARROS *et al.* [171] e XU *et al.* [173] descrevem que uma forma de utilizar dados provenientes de XPS para estimar de forma indireta a formação de  $V_O^{**}$ , é calcular a relação entre  $O_R$  (oxigênio estruturante da rede, 529,0-529,6 eV) e  $O_D$  (oxigênio relacionado à espécies adsorvidas e também chamado de defeitos de oxigênio, Mn-OH, 531,22-531,5 eV). Os pesquisadores mencionam que este último está intimamente relacionado à presença de vacâncias de oxigênio.

Sendo assim, com o auxílio dos dados obtidos a partir da deconvolução dos picos, os percentuais de área relativos à abundância das espécies de manganês com valência mista foram utilizados para calcular a razão  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  para a amostra não dopada, bem como para as amostras com praseodímio. Procedimento análogo foi realizado para as espécies de oxigênio,  $O_R$  e  $O_D$ , obtidas a partir do espectro O 1s. A Figura 6.3 apresenta os resultados obtidos.

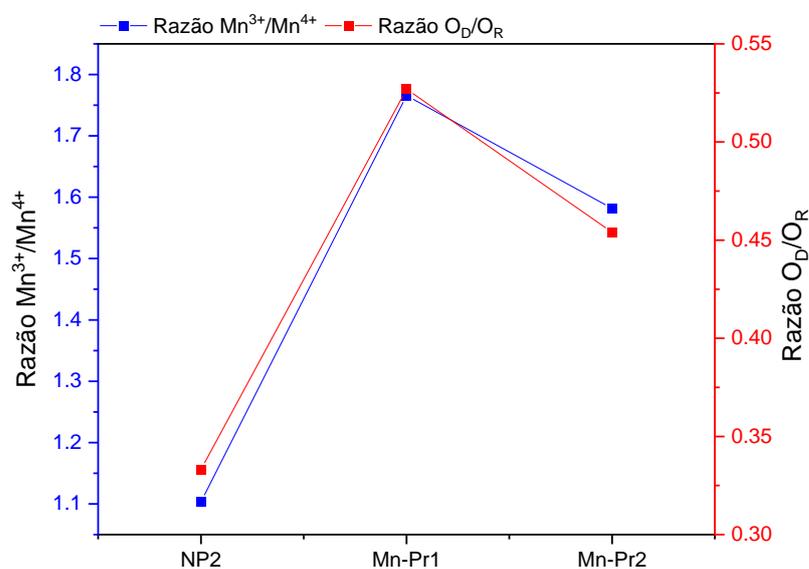


Figura 6.3. Razões  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  e  $O_D/O_R$  obtidas a partir de deconvolução dos picos XPS.

É possível verificar que a razão  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  aumenta de 1,10 em NP2 para 1,77 em Mn-Pr1, diminuindo para 1,58 em Mn-Pr2. Já para a razão  $O_D/O_R$ , observa-se uma tendência similar, com um aumento de 0,33 em NP2 para 0,53 em Mn-Pr1, apresentando

um queda moderada para 0,45 em Mn-Pr2. Os resultados alcançados apresentam fortes indícios de que a dopagem com 1% de  $\text{Pr}^{3+}$  pode ter promovido um aumento na razão  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  devido à compensação de carga pela redução de  $\text{Mn}^{4+}$  para  $\text{Mn}^{3+}$  e que vacâncias de oxigênio são geradas, ocasionando uma baixa cristalinidade para a fase  $\text{MnO}_2$ , corroborando o evidenciado na análise DRX. Essa situação é compatível com a presença de uma matriz predominantemente composta por  $\text{MnO}_2$ , mas com defeitos significativos.

Por outro lado, ao aumentar a concentração de  $\text{Pr}^{3+}$  para 2%, o DRX mostrou uma transição de fase de  $\text{MnO}_2$  para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  é uma fase mista contendo  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{3+}$  [162], o que significa que o sistema já não comporta mais estrutura de  $\text{MnO}_2$  com altos níveis de vacâncias de oxigênio e por isto começa a estabilizar uma nova fase termodinamicamente mais favorável [174].

Com a presença de mais  $\text{Pr}^{3+}$ , há maior formação de  $\text{Mn}^{2+}$ , o que explica a diminuição da razão  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ . Essa maior presença de  $\text{Mn}^{2+}$  pode ser evidenciada no espectro Mn  $2p_{3/2}$ , sendo o estado de valência mais abundante para Mn-Pr2. Pode se deduzir então que, devido à queda da relação  $O_D/O_R$ , Mn-Pr2 possui uma menor capacidade de acomodar vacâncias de oxigênio, como visto na Figura 6.3. Já foi relatado por YANG *et al.* [174], que os íons  $\text{Mn}^{2+}$  podem induzir uma mudança de fase reversível entre  $\text{MnO}_2$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , conforme observado aqui para Mn-Pr1 e Mn-Pr2.

Por fim, este mecanismo pode descrever bem o que foi observado no sistema, e ajuda a explicar as mudanças morfológicas posteriormente aqui descritas. No entanto é válido ressaltar que estes resultados são sugestivos. Para conclusões mais robustas seria necessária uma caracterização mais completa para se fornecer informações definitivas sobre a distribuição de defeitos, tais como espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção de raios X e ressonância paramagnética eletrônica [171]. Ainda assim, os

resultados de XPS apontam fortemente um aumento nas vacâncias de oxigênio próximos aos locais de  $\text{Pr}^{3+}$  [171].

### 6.3. Análise de adsorção-dessorção de nitrogênio

A Tabela 6.1 apresenta os resultados da análise de adsorção-dessorção de nitrogênio para as amostras modificadas com praseodímio.

Tabela 6.1. Dados obtidos por análise de adsorção-dessorção de nitrogênio.

Propriedade	NP2	Mn-Pr1	Mn-Pr2
$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	40,298	180,786	87,458
$V_p$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	0,262	0,324	0,330
$D_p$ (nm)	11,82	18,068	18,071

Os resultados obtidos evidenciam mudanças consideráveis nas características estruturais e texturais do  $\text{MnO}_2$  quando dopado com diferentes teores de praseodímio (Pr).

A amostra NP2 (Pr = 0%) apresentou uma área superficial específica de 40,298  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .  $\alpha\text{-MnO}_2$  sintetizado à verde neste trabalho, apresenta morfologia compacta.

Com a introdução de 1% de praseodímio (Mn-Pr1), a  $A_{\text{BET}}$  aumentou de forma bastante expressiva para 180,786  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , indicando que o dopante induziu o desenvolvimento de uma estrutura mais porosa. Essa modificação pode ser atribuída ao efeito do  $\text{Pr}^{3+}$  na criação de defeitos estruturais de superfície e à maior dispersão do material, promovendo uma maior exposição de superfícies ativas [146].

No entanto, com o aumento da concentração de  $\text{Pr}^{3+}$  para 2% (Mn-Pr2), a área superficial diminuiu para 87,458  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , valor ainda superior ao da matriz NP2, mas significativamente menor que o de Mn-Pr1. Esse comportamento está relacionado à mudança de fase do  $\text{MnO}_2$  para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , que possui uma estrutura cristalina mais densa e menos favorável à formação de superfícies expostas [162].

O volume de poros ( $V_p$ ) aumentou progressivamente de  $0,262 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  em NP2 para  $0,324 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  em Mn-Pr1 e  $0,33 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  em Mn-Pr2, indicando maior porosidade com a dopagem. O diâmetro médio de poros ( $D_p$ ) também aumentou de  $11,82 \text{ nm}$  em NP2 para  $18,068 \text{ nm}$  em Mn-Pr1 e  $18,071 \text{ nm}$  em Mn-Pr2, sugerindo que a dopagem favoreceu a formação de poros maiores e mais abertos.

O aumento da área superficial de materiais semicondutores, devido à dopagem com praseodímio, foi observado para compostos como  $\text{TiO}_2$  [144],  $\text{SnO}_2$  [146],  $\text{ZnO}$  [10],  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  [147] e  $\text{ZnS}$  [145]. AHMAD *et al.* [175] descrevem que o aumento na área superficial com a dopagem de íons  $\text{Pr}^{3+}$  pode decorrer também da geração de cristais menores, com cristalinidade reduzida. KAUR *et al.* [146] observaram um aumento da área superficial específica ( $A_{\text{BET}}$ ) de  $30,50$  para  $55,08 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  após a dopagem de  $\text{SnO}_2$  puro com  $10 \text{ mol}\%$  de praseodímio.

PANIMALAR *et al.* [18] prepararam nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  dopadas com európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ), que também é um elemento da família dos lantanídeos, e possui raio iônico próximo ao do  $\text{Pr}^{3+}$  ( $1,07 \text{ \AA}$ ). Os autores relataram um acréscimo de  $43,23$  para  $96,35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  no valor de  $A_{\text{BET}}$ , quando comparada a amostra pura com a dopada, respectivamente. Em outro trabalho, PANIMALAR *et al.* [88] produziram nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  dopadas com prata ( $10\% \text{ Ag}^+$ ) através de método sol-gel e verificaram um aumento na área de  $56,23$  para  $88,35 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , ressaltando o efeito do processo de modificação.

#### **6.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier**

Os espectros no infravermelho obtidos para as amostras dopadas estão apresentados na Figura 6.4.

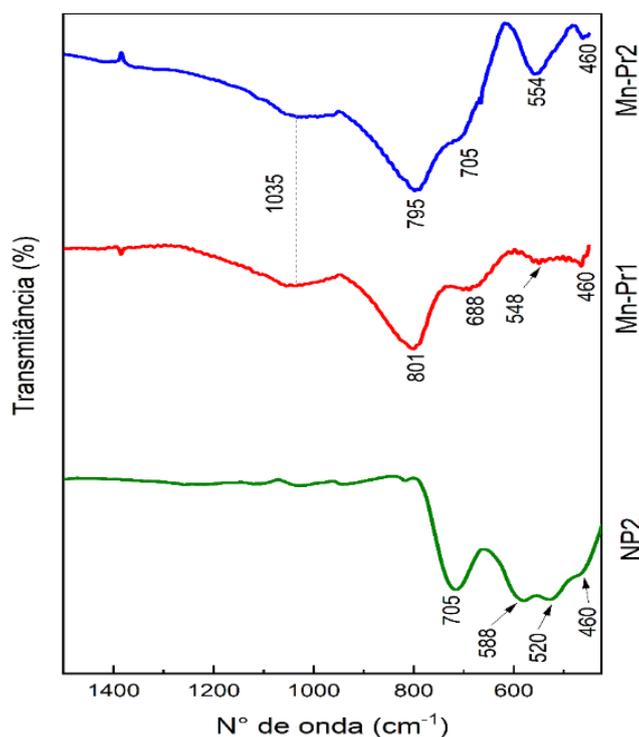


Figura 6.3. Espectros FTIR das amostras dopadas.

A banda de absorção localizada em  $460\text{ cm}^{-1}$  aparece em todos os espectros analisados, tanto para a amostra não dopada quanto para as amostras modificadas, e está associada às vibrações de alongamento das ligações Mn-O e O-Mn-O [160]. Na comparação entre o perfil espectral da amostra NP2 com a amostra dopada a 1% (MnPr-1), pode-se observar um deslocamento das bandas para comprimentos de onda maiores ( $548$ ,  $688$  e  $801\text{ cm}^{-1}$ ) em substituição às bandas originais em ( $520$ ,  $588$  e  $705\text{ cm}^{-1}$ ).

O pico em  $705\text{ cm}^{-1}$ , relacionado às vibrações associadas aos túneis estruturais do  $\text{MnO}_2$  [160], desloca-se e perde intensidade na amostra dopada, sugerindo que o  $\text{Pr}^{3+}$  causa tensões na rede cristalina ao ocupar posições estruturais. KHALID *et al.* [176] também observaram um deslocamento para comprimentos de onda maiores, das bandas relativas às ligações Mn-O, quando doparam  $\alpha\text{-MnO}_2$  com íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$ .

Com o aumento da concentração de dopante (Mn-Pr2), as tensões internas tornam-se suficientemente intensas para induzir uma mudança de fase. Isso é evidenciado pela

presença de bandas características da fase  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , como a localizada em  $554\text{ cm}^{-1}$  [177], ausente nas amostras NP2 e Mn-Pr1. A alta intensidade desse pico reforça que a mudança de fase é impulsionada pela maior concentração de  $\text{Pr}^{3+}$ .

KAUR *et al.* [146], ao estudarem a dopagem de  $\text{SnO}_2$  com praseodímio, observaram que o aumento na concentração do dopante eleva a massa reduzida do sistema. Conforme a Lei de Hooke, isso resulta em uma diminuição da frequência vibracional, o que justifica o deslocamento das bandas para comprimentos de onda maiores nos espectros FTIR das amostras dopadas.

Adicionalmente, o alargamento das bandas observado nas amostras dopadas reflete uma diminuição na organização cristalina, consistente com a redução da intensidade dos picos nos padrões de DRX. Esse fenômeno pode ser atribuído às distorções na rede promovidas pela incorporação do  $\text{Pr}^{3+}$ . Essas distorções resultam em uma reorganização estrutural para acomodar o dopante, seja nos túneis ou nos sítios atômicos da matriz cristalina, contribuindo para a perda de ordenamento cristalográfico observada.

## 6.5. Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 6.5 e 6.6 apresentam imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras sintetizadas com concentrações de praseodímio iguais a 1 e 2 mol%.

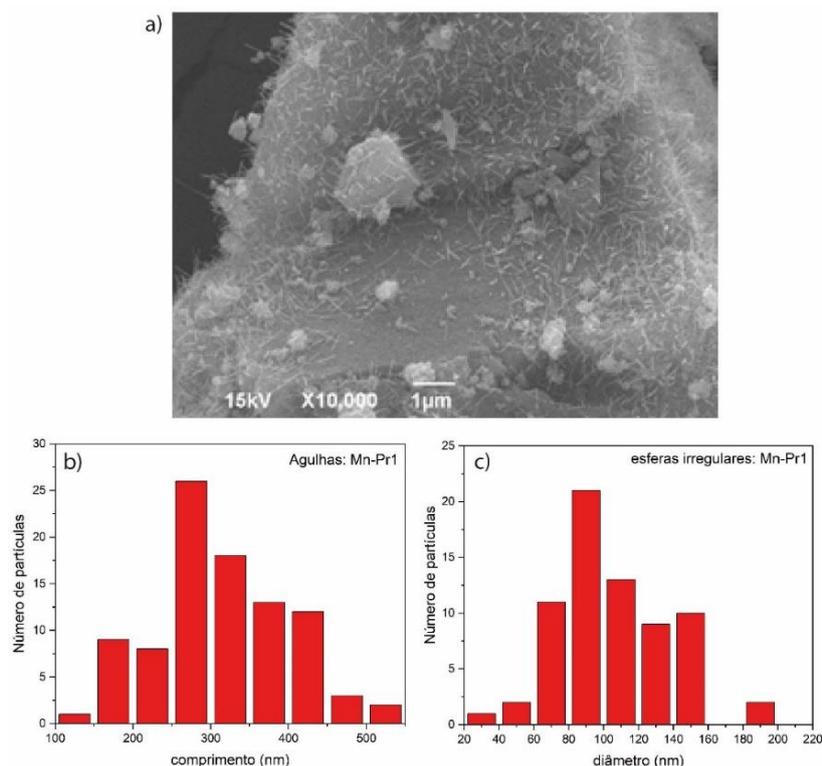


Figura 6.4. Microscopia eletrônica de varredura da amostra Mn-Pr1 a) morfologia b) distribuição de tamanho: agulhas c) distribuição de tamanho: esferas irregulares.

As imagens MEV mostram o aspecto morfológico em magnificações menores, nas quais o que se observam são agregados das partículas visualizadas por MET. Por isso, as medidas de tamanho mostram uma ordem de grandeza maior. No entanto, verifica-se a presença de morfologia mista entre agulhas e agregados de partículas aproximadamente esféricas para a amostra Mn-Pr1 e ausência das agulhas para a amostra Mn-Pr2, onde se observam agregados esféricos irregulares.

Com o auxílio das imagens, evidencia-se que o processo de dopagem com praseodímio a 1 mol% promoveu uma mudança relevante na morfologia de superfície do  $\text{MnO}_2$ , induzindo o desenvolvimento de uma camada de agulhas finas, com comprimento situado na faixa de 100-500 nm, que cresceram junto à agregados esféricos irregulares sob uma matriz compacta. Essa alteração morfológica pode explicar o aumento expressivo da  $A_{\text{BET}}$  estimada para esta amostra, visto que estruturas em forma de agulhas

possuem uma maior relação área/volume, permitindo uma exposição maior da superfície [178].

Sabe-se que a inserção de dopantes pode modular a morfologia de superfície de nanoestruturas. AHMAD e NABI [179], reportaram recentemente, uma modificação significativa da morfologia estrutural, de tijolos irregulares para nanoagulhas finas, quando doparam  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  com 1% de cobalto. Foi descrito que isso possivelmente ocorre devido a introdução de defeitos ou vazios pelo dopante, facilitando assim a criação de canais que promoveram o crescimento da nanoagulhas. Adicionalmente, os pesquisadores relataram uma diminuição da lacuna de banda (2,08 eV-1,52 eV) e um aumento na  $A_{\text{BET}}$ .

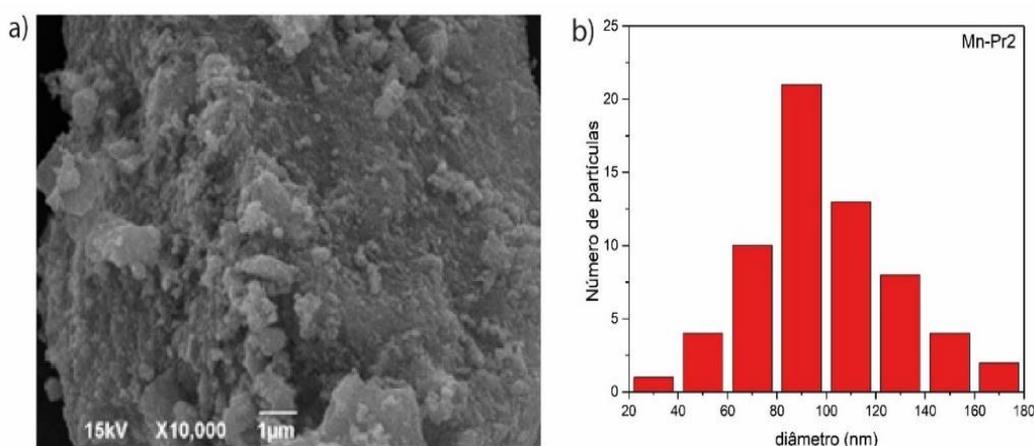


Figura 6.5. Microscopia eletrônica de varredura da amostra Mn-Pr2 a) morfologia b) distribuição de tamanho.

Já na amostra Mn-Pr2, a transição de fase para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , induzida pela dopagem, é coerente com a morfologia observada, sendo composta por agregados esféricos com tamanho na faixa entre 20 e 180 nm, similares à morfologia relatada por ROSAIAH *et al.* [180] para este material.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  possui estrutura mais compacta, com menor quantidade de espaços vazios, resultante de um melhor empacotamento dos átomos [181–183].

Nas Figuras 6.7 e 6.8 se encontram os espectros EDS das amostras NP2, Mn-Pr1 e Mn-Pr2 analisadas.

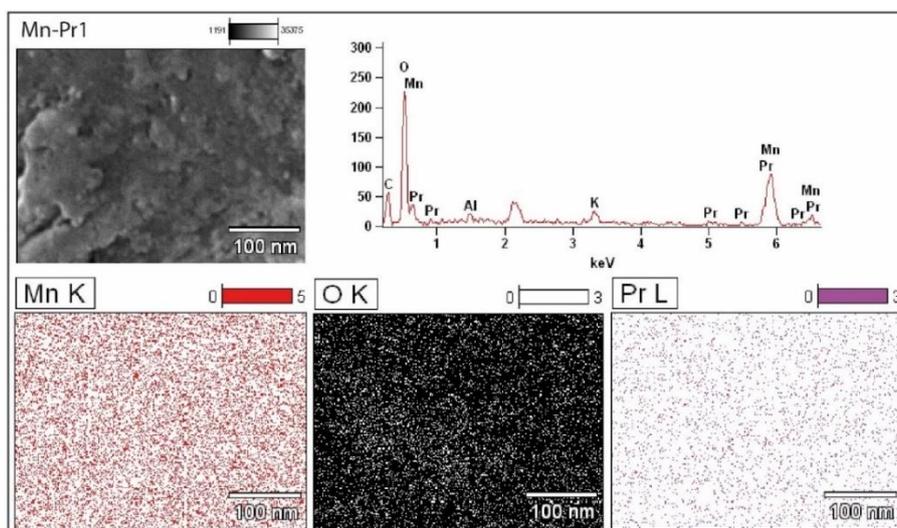


Figura 6.6. Espectro e mapeamento EDS para Mn-Pr1.

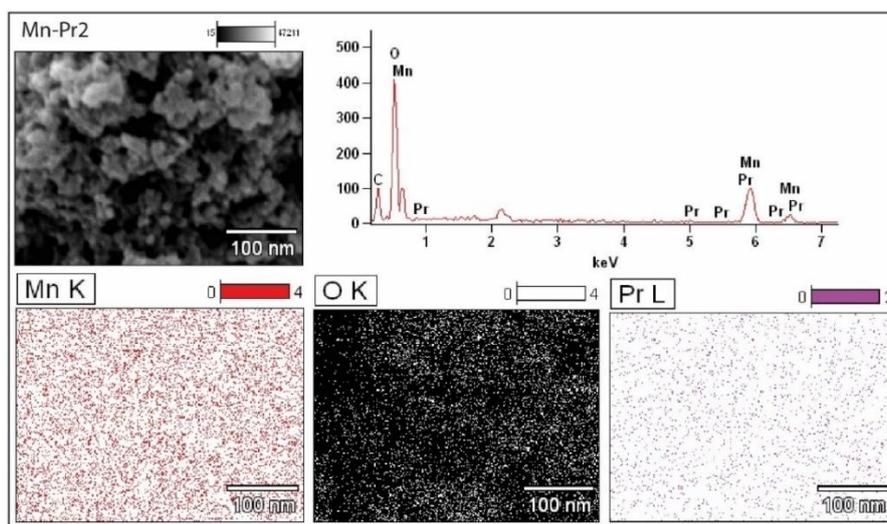


Figura 6.7. Espectro e mapeamento EDS para Mn-Pr2.

Os espectros evidenciam a presença dos elementos esperados, com sinal forte para manganês e oxigênio, bem como um sinal relativo a carbono, provavelmente proveniente dos compostos fitoquímicos presentes no extrato, para ambas as amostras.

Pode-se observar um pequeno pico relacionado a  $K^+$  em 3,31 keV no espectro de Mn-Pr1, confirmando que este provavelmente se encontra acomodado na estrutura de túneis presente em  $\alpha\text{-MnO}_2$  [46,50,52]. Não foi verificado potássio em Mn-Pr2. As duas amostras sintetizadas apresentaram alguns sinais fracos relativos ao praseodímio, sendo

mais uma forte evidência de que este elemento foi inserido com sucesso na rede cristalina dos óxidos de manganês [147].

## 6.6. Microscopia eletrônica de transmissão

Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas nas amostras de  $\text{MnO}_2$  com e sem adição de praseodímio, visando auxiliar na investigação de suas características morfológicas e estruturais. As micrografias são mostradas nas Figuras 6.9 e 6.10.

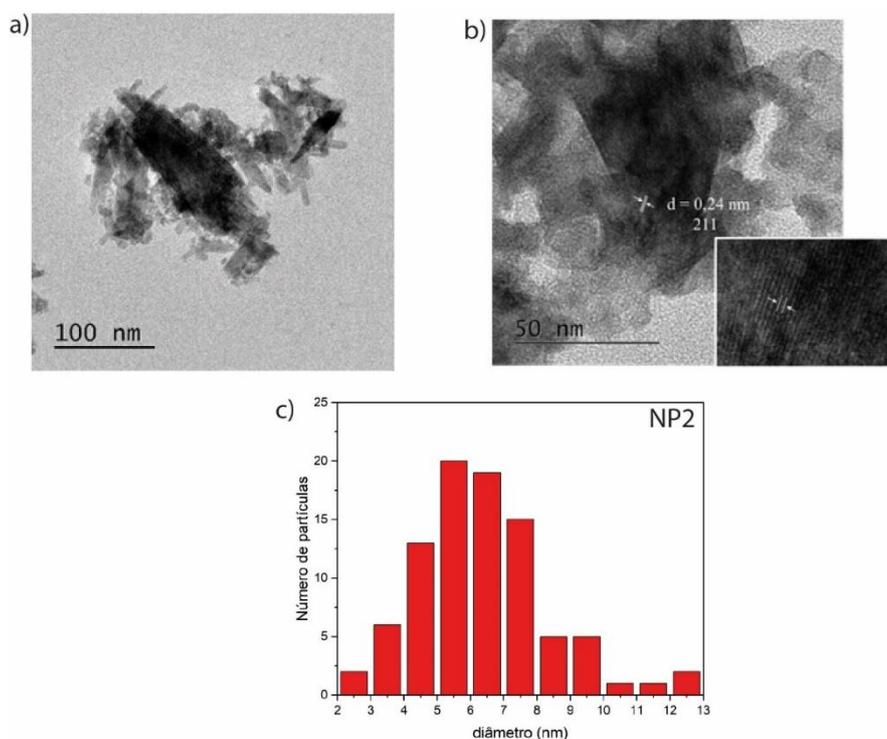


Figura 6.8. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão da amostra NP2 a) morfologia b) Franjas de retículo c) distribuição de tamanho das partículas.

Antes da dopagem, observou-se que a maior parte das partículas apresentava morfologia alongada, embora sem formar bastões definidos, além de agregados e partículas irregulares na faixa de 2 a 13 nm, possivelmente resultantes da fragmentação de partículas maiores. Diversas regiões exibiram imagens de alta resolução, evidenciando

franjas de retículo bem definidas com uma distância interplanar de 0,24 nm, atribuídas ao plano cristalográfico (211).

Morfologia e estado de aglomeração semelhantes foram encontrados por WANG *et al.* [184] para  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> sintetizado por um método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Os autores especificam que os aglomerados são, na verdade, espécies de “nanopacotes” compostos por nanobastões com diâmetro de ~5 nm, similares ao observado para NP2.

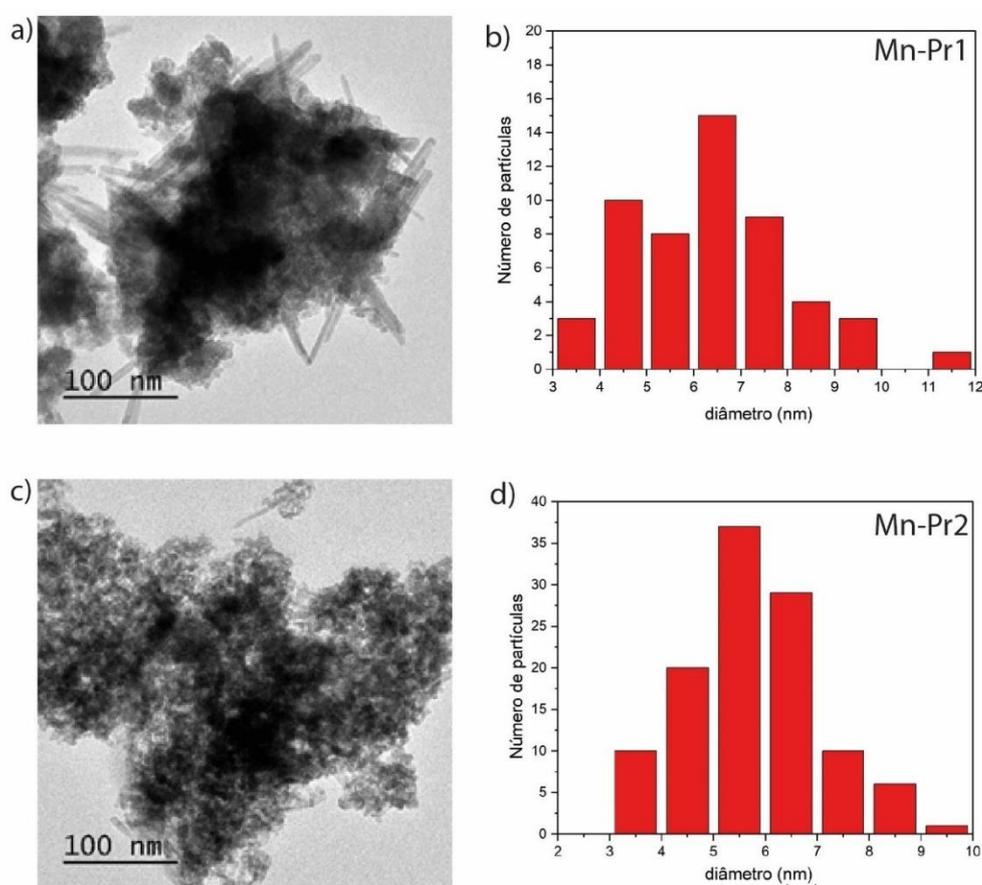


Figura 6.9. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão a) Mn-Pr1: morfologia b) Mn-Pr1: distribuição de tamanho c) Mn-Pr2: morfologia d) Mn-Pr2: distribuição de tamanho.

Após a dopagem, a amostra Mn-Pr1 desenvolveu uma estrutura híbrida composta por nanoagulhas que parecem ter crescido em meio à aglomerados esféricos, com tamanho na faixa de 3-12 nm. Estrutura semelhante foi relatada por AKBAR *et al.* [185], ao produzirem nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com zinco (Zn<sup>2+</sup>). Os pesquisadores

reportaram que as nanopartículas não dopadas ( $\text{Sn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_2$ ,  $x = 0$ ) se apresentam como agregados esféricos, mas que com o aumento da concentração de zinco ( $x > 1$ ), as nanopartículas erodidas se aglomeram cada vez mais, e tornam-se interconectadas por nanoagulhas em suas superfícies.

A dopagem com  $\text{Pr}^{3+}$  em  $\text{MnO}_2$  pode alterar significativamente a energia das diferentes superfícies cristalinas, promovendo um crescimento anisotrópico que favoreceu a formação de nanoagulhas [146]. Em acordo com o mecanismo proposto na seção de análise XPS, o  $\text{Pr}^{3+}$ , ao substituir parcialmente  $\text{Mn}^{4+}$  na rede cristalina, gera defeitos estruturais e vacâncias de oxigênio que criam sítios preferenciais para nucleação e crescimento direcionado. AKBAR *et al.* [185] mencionam que essas distorções locais também aumentam a polaridade de certas superfícies, estabilizando-as durante o crescimento e permitindo que nanoestruturas alongadas sejam formadas para minimizar a energia total do sistema.

Além disso, KAUR *et al.* [146] relatam que o dopante modifica o equilíbrio entre nucleação e crescimento, resultando na formação inicial de aglomerados esféricos que servem como base para o crescimento das agulhas.

Por outro lado, o aumento da concentração de  $\text{Pr}^{3+}$  para 2% ocasionou uma transição de fase do  $\text{MnO}_2$  para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  devido à maior densidade de defeitos estruturais e distorções na rede cristalina, sendo esta última fase termodinamicamente mais estável [174]. Essa mudança alterou as propriedades de energia superficial e interrompeu o crescimento anisotrópico responsável pelas nanoagulhas, favorecendo a formação de agregados esféricos com menor área superficial específica, como evidenciado pela análise de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$ . Morfologia e aglomeração bastante semelhantes para nanopartículas de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  foram relatadas por SUMANTHA *et al.* [186] e DURMUS *et al.* [187].

## 6.7. Espectroscopia no ultravioleta visível por reflectância difusa

A Figura 6.10 apresenta os gráficos de  $Tauc$  plotados para as amostras sintetizadas à verde. A energia de  $bandgap$  calculada para o  $MnO_2$  não dopado foi de 2,52 eV, enquanto as amostras dopadas com 1% e 2% de  $Pr^{3+}$  apresentaram valores de 2,29 eV e 2,39 eV, respectivamente.

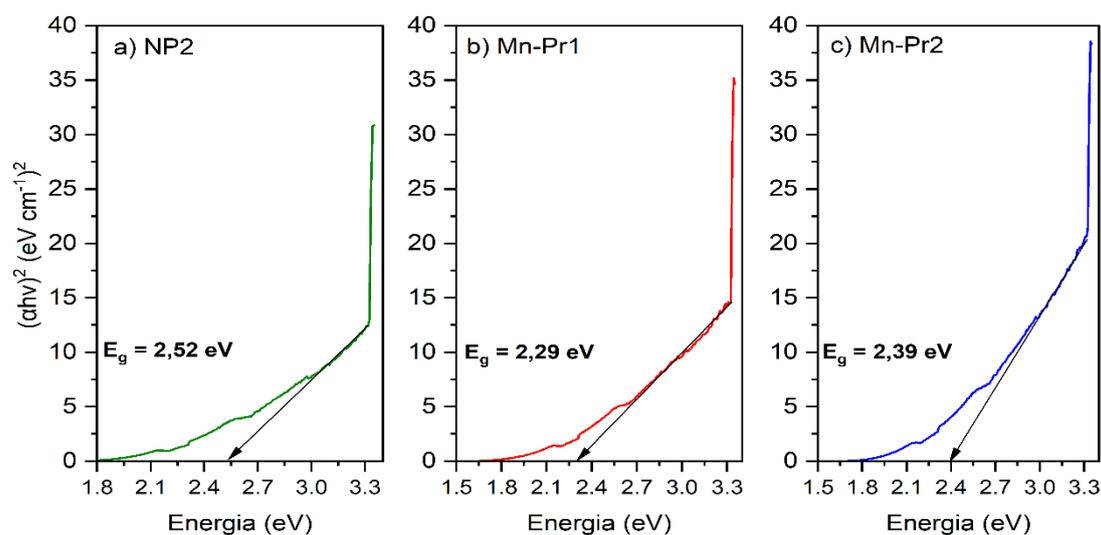


Figura 6.10. Gráficos de  $Tauc$  para cálculo do  $bandgap$  a) NP2 b) Mn-Pr1 c) Mn-Pr2.

Estes valores estão dentro da faixa geralmente reportada para este material na literatura (2,44 eV [107], 2,51 eV [188]), e são consideravelmente menores do que os relatados por trabalhos de síntese verde utilizando extratos de *Sida acuta* (2,7 eV) [113], *Euphorbia heterophylla* (2,85 eV) [123] e *Lyngbya Majuscula* (3,80 eV) [63].

A diminuição inicial do  $bandgap$  observada na amostra dopada a 1% pode ser atribuída a modificações estruturais e eletrônicas induzidas pelo dopante. De maneira semelhante ao reportado por ANWAR *et al.* [147], ao trabalharem com  $Bi_4V_2O_{11}$  dopado com praseodímio, a introdução de íons  $Pr^{3+}$  pode gerar níveis intermediários de energia dentro da lacuna de banda. Esses níveis são frequentemente associados à interação entre

os estados eletrônicos do dopante (como os orbitais 4f do  $\text{Pr}^{3+}$ ) e os estados de condução ou valência do óxido hospedeiro [10].

A presença de tais níveis intermediários promove a transição de elétrons fotoinduzidos da banda de valência para a banda de condução ao longo de múltiplos estágios, resultando em um estreitamento aparente do *bandgap*. Esse comportamento também geralmente está relacionado à formação de vacâncias de oxigênio, uma consequência comum da dopagem, que altera a densidade de estados eletrônicos disponíveis na estrutura [175]. As vacâncias de oxigênio agem como sítios de defeito, introduzindo novos estados permitidos próximos à borda do *bandgap*, facilitando a redução da energia necessária para transições eletrônicas.

Uma diminuição do *bandgap* de óxidos semicondutores, através da dopagem com praseodímio, foi reportada em trabalhos com ZnO [10],  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  [147],  $\text{TiO}_2$  [145] e  $\text{SnO}_2$  [146]. Os pesquisadores geralmente reportam que o deslocamento do *gap* de energia para a região do visível, tende a aumentar consideravelmente os resultados de fotodegradação dos poluentes estudados [145–147].

Quando a concentração de dopante aumenta para 2%, observa-se uma ligeira recuperação do *bandgap* para 2,39 eV. Este fenômeno pode ser explicado pela mudança de fase de  $\text{MnO}_2$  para  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , evidenciada pelos dados estruturais obtidos anteriormente por DRX e FTIR. A mudança de fase está associada a alterações significativas na simetria cristalina e nas interações entre os orbitais eletrônicos da rede, o que pode resultar em uma redistribuição dos estados eletrônicos e no aumento do *bandgap*. Essa transição de fase também pode diminuir o número de vacâncias de oxigênio ou alterar a forma como elas interagem com o dopante, modificando os níveis de energia intermediários previamente estabelecidos.

## 7. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO $\text{MnO}_2$ NÃO DOPADO

Primeiramente, para investigar o desempenho fotocatalítico da matriz de  $\text{MnO}_2$  pura e determinar as melhores condições experimentais para a realização dos estudos com as amostras dopadas com praseodímio na remediação de corantes orgânicos, foram realizados experimentos de descoloração fotocatalítica do azul de metileno (AM) sob exposição UV.

Embora o emprego de luz solar ou visível seja mais vantajoso para aplicações potenciais em fotocatalise, os ensaios realizados neste trabalho utilizaram luz UV. Essa escolha deve-se à maior quantidade de energia dos fótons irradiados na região do ultravioleta, que facilita a excitação eletrônica na matriz de  $\text{MnO}_2$ , promovendo a geração de espécies reativas de oxigênio (ERO) com alta eficiência. Ademais, a luz UV oferece um maior controle e reprodutibilidade nas corridas experimentais, permitindo uma análise mais precisa do desempenho fotocatalítico da matriz pura e posteriormente, das amostras dopadas [189].

A remoção do AM pelo material não dopado foi inicialmente avaliada através de espectros de absorção da solução corante em intervalos de tempo regulares. A Figura 7.1 mostra a mudança no pico máximo de absorbância (664 nm) do azul de metileno ( $C_{\text{COR}} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ), na presença de 50 mg de  $\text{MnO}_2$ , sob irradiação de luz UV após 60 min. Verifica-se que a intensidade da absorbância do corante diminui significativamente ao final do tempo total de reação, evidenciando a eficiência da atividade fotocatalítica do nanomaterial na descoloração do poluente estudado.

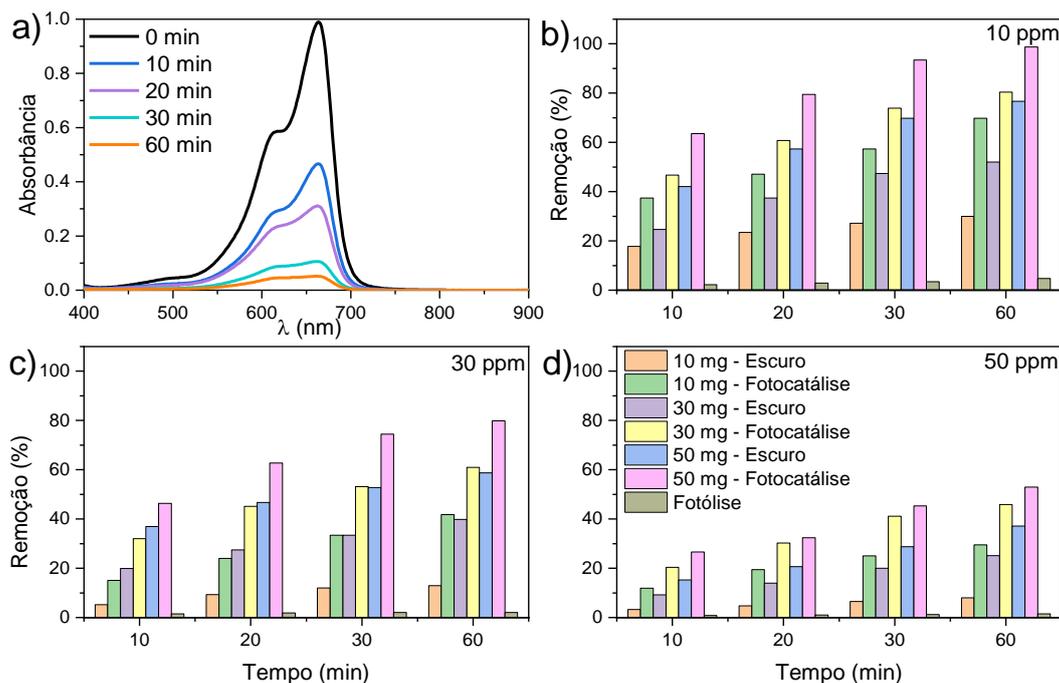


Figura 7.1. a) Espectros de absorção das soluções corante de AM b) Eficiência de descoloração do corante em função do tempo:  $C_{COR} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$  c)  $C_{COR} = 30 \text{ mg.L}^{-1}$  d)  $C_{COR} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ .

## 7.1. Efeito do pH

De acordo com CHIAM et al. [60], o pH do meio reacional afeta a performance dos fotocatalisadores baseados em  $\text{MnO}_2$ , pois influencia as propriedades de carga da superfície do material, alterando o potencial de oxidação da reação. Sendo assim, ensaios preliminares foram realizados no intuito de se determinar o pH ótimo para a execução dos experimentos subsequentes. Foram utilizadas as seguintes condições:  $C_{COR} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m_{CAT} = 50 \text{ mg}$  e valores de pH iguais a 2, 4, 6, 8 e 10. A Figura 7.2 ilustra o comportamento cinético da descoloração do corante azul de metileno em diferentes valores de pH.

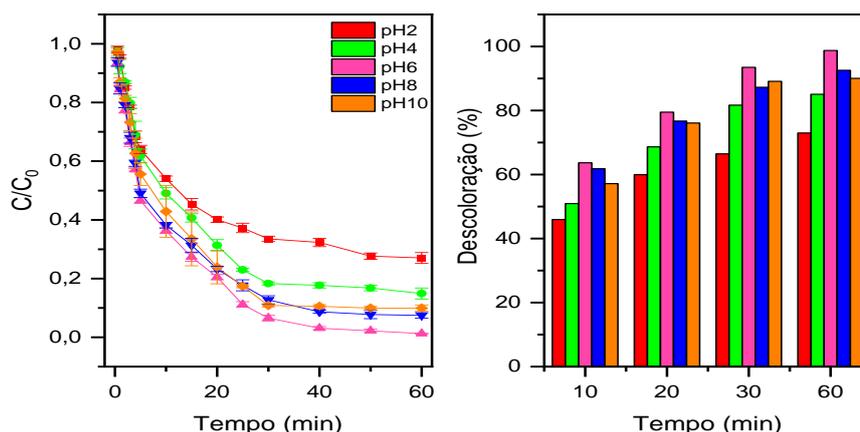
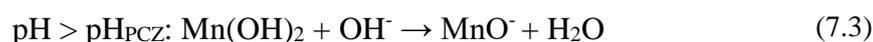
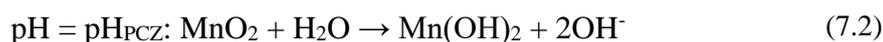
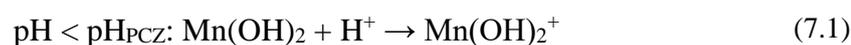


Figura 7.1. Efeito do pH na descoloração fotocatalítica do azul de metileno.

Os dados mostram que a melhor eficiência de descoloração foi alcançada em pH 6 (98,76%). Esse valor de pH é aproximadamente igual ao valor natural da solução preparada de azul de metileno, sem nenhum ajuste com NaOH ou HCl.

O pH no ponto de carga zero de um material ( $pH_{PCZ}$ ), é o valor de pH no qual a carga líquida de sua superfície é nula [60]. Sabe-se que quando o meio reacional se encontra com pH abaixo do ponto de carga zero do material ( $pH_{PCZ}$ ), a superfície das nanopartículas de  $MnO_2$  se encontrará carregada positivamente. Já quando a solução se apresenta com valor acima do  $pH_{PCZ}$ , a superfície será carregada negativamente [143].

O pH modula esse comportamento, impactando o mecanismo de atração ou repulsão eletrostática entre a superfície do fotocatalisador e das moléculas do AM. As Equações 7.1-7.3 descrevem o efeito do pH na ionização de superfície do  $MnO_2$ .



TEREFE e SUBRAMANIAN *et al.* [143] mencionam que a formação de  $OH^\bullet$  poderia ser acelerada pelo fotocatalisador carregado positivamente em meio ácido.

Entretanto, o corante azul de metileno é catiônico, e nesta condição, as nanopartículas o repelem eletrostaticamente, dificultando a etapa de adsorção na superfície e prejudicando a fotodegradação do azul de metileno. Além disso, os autores descrevem que um excesso de íons  $H^+$  em meio ácido podem interagir com elétrons livres ( $e^-$ ) no meio para formar radicais ( $H^\bullet$ ), que por sua vez reagem com  $OH^\bullet$  e formam água, diminuindo assim a atividade fotocatalítica induzida pelo radical hidroxila.

De acordo com os dados presentes na Figura 7.2, o  $pH_{PCZ}$  estimado da amostra matriz NP2, produzida com extrato de folha de acerola, é igual 4,56. Desta forma, em pH 6, a superfície do material se encontrará carregada negativamente, elevando assim a quantidade de corante adsorvida por interação eletrostática, contribuindo para melhorar o processo fotocatalítico. Isso explica o melhor percentual de descoloração obtido para esta condição.

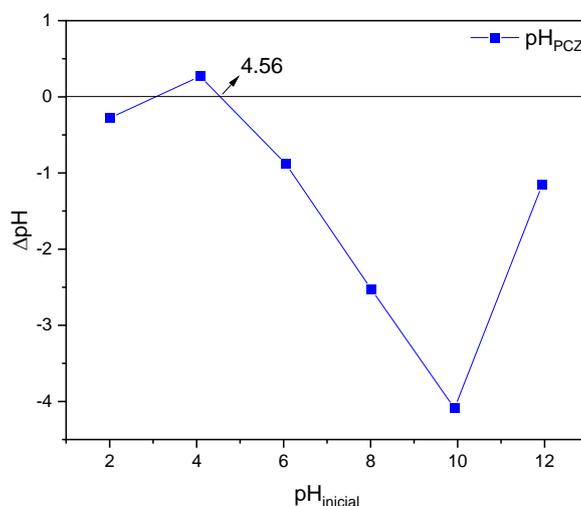
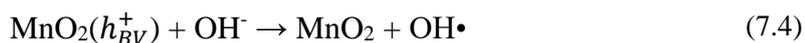


Figura 7.2.  $pH_{PCZ}$  para amostra de  $MnO_2$  (NP2) produzida por síntese verde com extrato de folha da acerola.

Adicionalmente, em condições mais próximas a neutralidade, a formação de radicais  $OH^\bullet$  pode ser elevada em decorrência da reação entre ânions hidroxila  $OH^-$  e os buracos foto gerados, de acordo com a Equação 7.4:



Esse fato reforça a escolha do pH 6 como condição ideal para a realização dos demais ensaios. KIM *et al.* [190] e ZHANG *et al.* [191] também reportaram que a descoloração do azul de metileno empregando  $\text{MnO}_2$ , foi melhor na faixa de pH entre 6,0-7,0.

Observa-se que, em valores mais altos de pH, o %descoloração caiu para 92,55 e 90,06 em pH 8 e 10, respectivamente. Ainda assim, os resultados de remoção obtidos nesta faixa foram consideráveis. Por fim, MITTAL *et al.* [188] destacam que aumentos adicionais no pH, em faixas mais alcalinas, reduzem a taxa de reação, pois o excesso de  $\text{OH}^-$  pode alterar a forma iônica do corante, o que explica a queda na atividade fotocatalítica quando elevou-se o valor de pH.

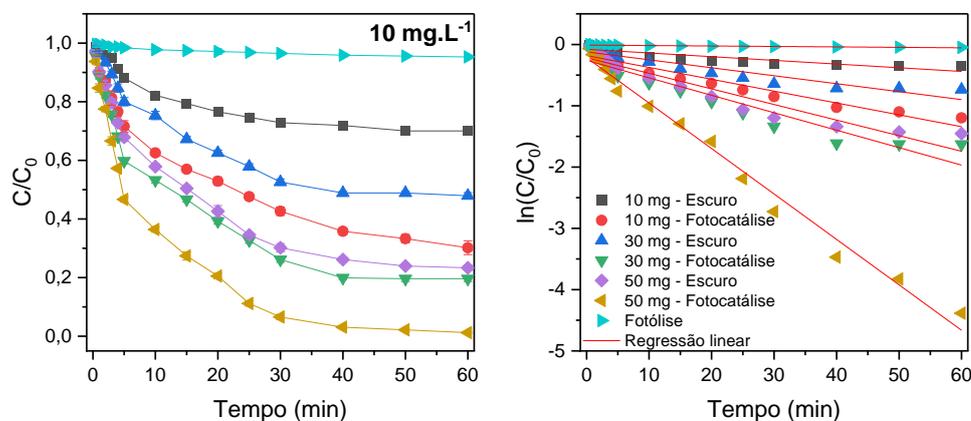
## 7.2. Cinética de descoloração

Na Figura 7.3, pode-se observar as curvas cinéticas de descoloração do corante. Os ensaios também foram realizados na ausência de luz, com o objetivo de se examinar a contribuição adsorptiva e na ausência de fotocatalisador, a fim de se excluir do cálculo de remoção o efeito da fotólise. Na Tabela 7.1 se encontram os percentuais de descoloração fotocatalítica (já descontados o efeito da adsorção na superfície e da fotólise), junto aos valores das constantes cinéticas obtidas pelo modelo de *pseudo*-primeira ordem.

Tabela 7.1. Percentual de descoloração (%D) e dados cinéticos obtidos nas diferentes condições experimentais.

	Massa	%D fotocatalítica	k	R <sup>2</sup>
10 mg.L <sup>-1</sup>	10 mg	56,89	-0,0193	0,94
	30 mg	59,09	-0,0285	0,92
	50 mg	94,67	-0,0741	0,99
30 mg.L <sup>-1</sup>	10 mg	33,17	-0,0097	0,95
	30 mg	35,11	-0,0156	0,90
	50 mg	51,13	-0,0285	0,90
50 mg.L <sup>-1</sup>	10 mg	23,39	-0,0062	0,91
	30 mg	27,74	-0,0062	0,90
	50 mg	25,27	-0,0131	0,92

Os resultados mostram que a cinética de *pseudo*-primeira ordem conseguiu ajustar de maneira relativamente boa os dados experimentais, com valores de  $R^2 > 0,9$ . A análise dos dados aponta que a taxa de descoloração fotocatalítica (%D) e as constantes cinéticas (k) apresentam uma dependência tanto da massa do fotocatalisador quanto da concentração inicial do corante. O aumento da massa do fotocatalisador favoreceu a eficiência e as taxas de reação para 10 mg.L<sup>-1</sup> de corante, com maior destaque para 50 mg. Porém, em concentrações mais altas de corante (30 mg.L<sup>-1</sup> e 50 mg.L<sup>-1</sup>), houve redução na eficiência e em k, devido à saturação dos sítios ativos e limitação da luz UV.



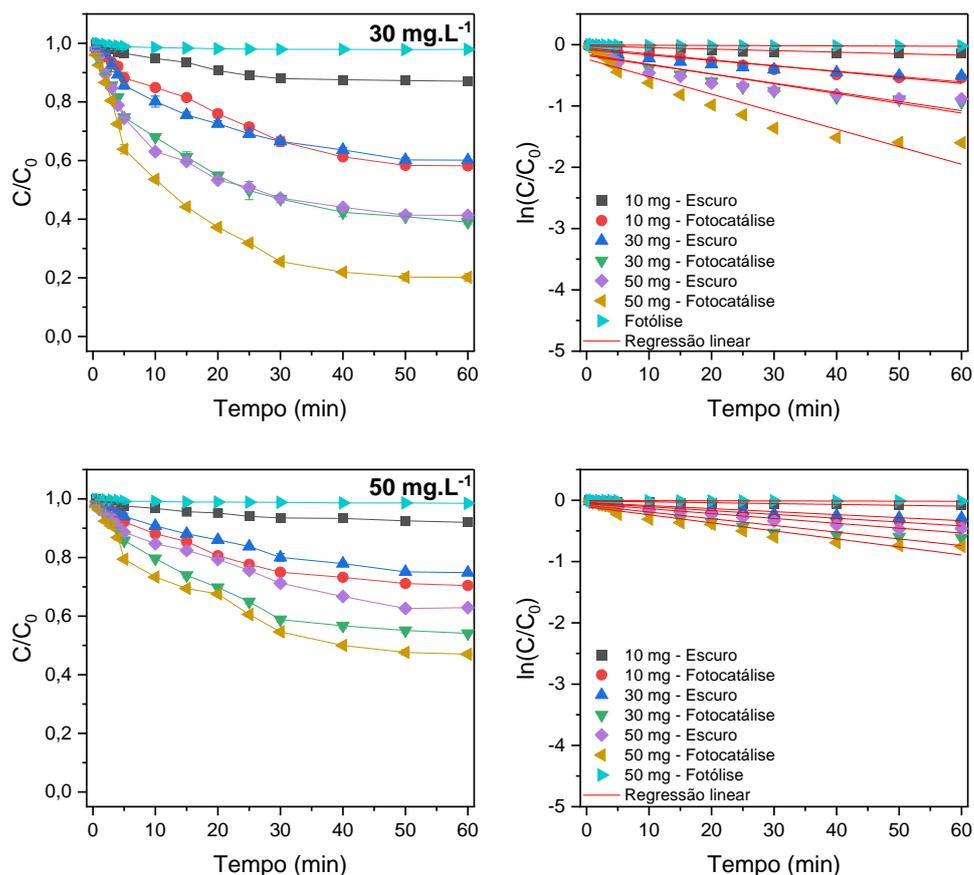


Figura 7.3. Cinética de fotocatalise para remoção do corante azul de metileno

### 7.3. Efeito da massa de fotocatalisador

Os resultados indicam que, para  $C_{COR} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ , com 50 mg de  $\text{MnO}_2$ , o material apresentou um percentual considerável de remoção do poluente, aproximadamente 76,7%, apenas por adsorção. Este desempenho pode ser atribuído à estrutura mesoporosa e à alta área superficial do  $\text{MnO}_2$ , juntamente com a presença do grupo funcional Mn-O, que provavelmente contribui para a adsorção através de atração eletrostática e interações  $\pi$ - $\pi$  entre a superfície do óxido e as moléculas de azul de metileno [7].

Com a incidência de irradiação luminosa na suspensão, o percentual de descoloração total aumentou para 98,8%. Este dado confirma a propriedade do material em absorver luz e formar pares de carga elétron-buraco que atuam na geração de espécies

reativas de oxigênio, sendo que estas funcionam como os agentes que efetivamente atuam na deterioração do contaminante orgânico, através de reações de oxidação e redução [15].

Adicionalmente, com o auxílio da Tabela 7.1, que mostra os percentuais de descoloração relativos à quantidade de fotocatalisador aplicada, é possível notar que a massa de nanopartículas utilizada influencia diretamente no processo. Para as três concentrações de corante estudadas, pode-se verificar que a atividade fotocatalítica aumenta com o acréscimo da carga de  $\text{MnO}_2$  no processo.

Desta forma, constata-se que, uma maior quantidade de massa favorece uma descoloração mais eficaz do corante, sendo 50 mg a quantidade que apresentou os melhores resultados. Conclusões semelhantes foram reportadas por BORAH *et al.* [107], GNANAPRAKASAM *et al.* [192] e HARISH *et al.* [193]. Aumentar a quantidade de fotocatalisador geralmente amplia a área disponível para a etapa de adsorção na superfície, o que aumenta a quantidade de sítios ativos para a geração de espécies reativas de oxigênio, devido ao incremento da capacidade de absorção de fótons [11,193,194].

#### **7.4. Efeito da concentração de corante**

Observa-se que, à medida que a concentração do corante aumenta, a eficiência de descoloração diminui. Isso é evidente ao comparar os percentuais de descoloração para uma mesma massa de fotocatalisador em diferentes concentrações de corante. Por exemplo, utilizando-se 50 mg de  $\text{MnO}_2$  em solução com  $C_{\text{COR}} = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ , se alcança 94,67% de remoção, enquanto para  $C_{\text{COR}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ , esta taxa cai para apenas 25,27%.

De acordo com TEREFE e SUBRAMANIAN [143], a redução na eficiência fotocatalítica com o aumento da concentração do corante pode ser explicada pela saturação dos sítios ativos do material. Com mais moléculas de corante na solução, ocorre uma competição maior pelos sítios ativos, reduzindo a capacidade de degradação.

Adicionalmente, em maiores concentrações, a solução se torna mais opaca, limitando a penetração da luz e, conseqüentemente, a ativação do fotocatalisador. Isso diminui a eficiência da fotocatalise.

## 8. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO $\text{MnO}_2$ DOPADO COM $\text{Pr}^{3+}$

### 8.1. Cinética de descoloração

Para avaliar o efeito da dopagem com praseodímio na atividade fotocatalítica das amostras de  $\text{MnO}_2$ , foram realizados ensaios utilizando as condições de processo que apresentaram a melhor eficiência para a amostra não dopada (pH 6 e  $m_{\text{CAT}} = 50$  mg). No entanto, foi selecionada a concentração de corante ( $C_{\text{COR}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em que as amostras puras demonstraram o desempenho menos eficiente. Essa abordagem permite uma comparação clara e direta entre as amostras, evidenciando como a dopagem contribuiu para o aprimoramento da atividade fotocatalítica do material.

As curvas cinéticas de descoloração estão mostradas na Figura 8.1. Já a Tabela 8.1 apresenta alguns dados importantes para a discussão do efeito da dopagem.

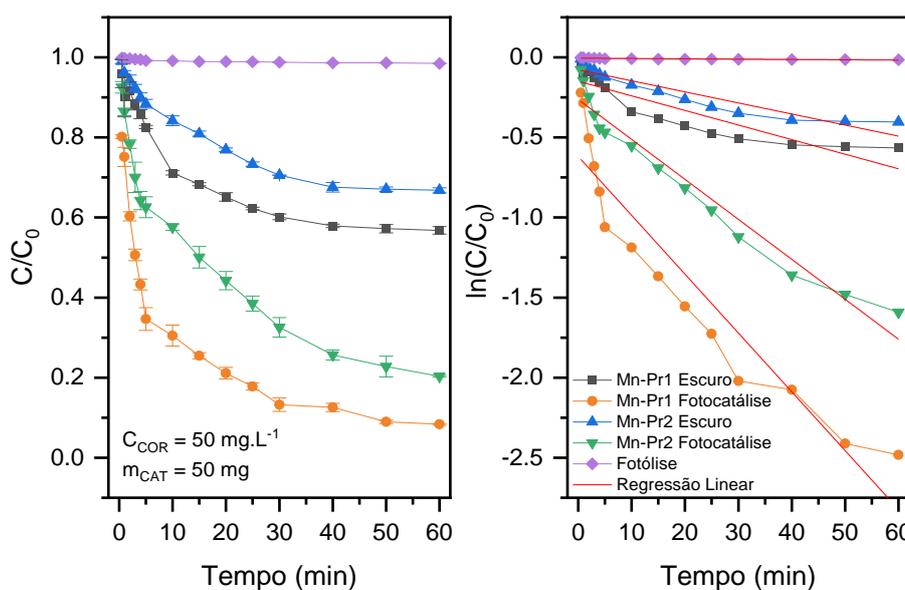


Figura 8.1. Cinética de descoloração das amostras dopadas com praseodímio.

Tabela 8.1.  $A_{BET}$ , *Bandgap*, %Descoloração e dados cinéticos das amostras sintetizadas à verde

Propriedade	$A_{BET}$ ( $m^2.g^{-1}$ )	<i>Bandgap</i> (eV)	%D	k	$R^2$
NP2	40,298	2,52	25,27	-0,0131	0,92
Mn-Pr1	180,786	2,29	85,30	-0,0368	0,90
Mn-Pr2	87,458	2,39	69,52	-0,0250	0,96

A dopagem com praseodímio promoveu um impacto significativo na atividade fotocatalítica das amostras de  $MnO_2$  sintetizadas com extrato de folha da acerola, como evidenciado pelos dados apresentados. A amostra NP2, que representa o  $MnO_2$  não dopado, apresentou uma eficiência fotocatalítica consideravelmente inferior (%D = 25,27%), em comparação com as amostras modificadas com praseodímio.

Com a dopagem de 1% de  $Pr^{3+}$  (Mn-Pr1), a eficiência fotocatalítica aumentou significativamente para 85,3%, apontando uma melhora bastante significativa na capacidade de descoloração do corante azul de metileno. Este resultado pode ser atribuído a uma combinação de diferentes elementos.

Primeiramente, a diminuição no *bandgap* do  $MnO_2$  com a introdução do  $Pr^{3+}$  (2,29 < 2,52), pode ser interpretada como uma evidência da introdução de níveis intermediários discretos na banda proibida, associados ao nível eletrônico 4f do praseodímio [175]. Esses níveis podem atuar como uma espécie de "degraus" intermediários, possibilitando que os elétrons sejam excitados com uma menor quantidade de energia (em comparação ao *bandgap* original) para transitar da BV para a BC. Este mecanismo eletrônico se manifesta experimentalmente como uma diminuição no valor de *bandgap* aparente [147,195].

Ademais, esses mesmos níveis intermediários podem agir como "armadilhas" para os portadores de carga, tanto para os elétrons excitados quanto para os buracos. Nesse caso, os elétrons excitados podem permanecer temporariamente nesses estados eletrônicos inseridos pelo dopante antes de voltarem ao estado fundamental na banda de

valência, enquanto os buracos podem ser capturados nesses níveis intermediários, dificultando sua recombinação com os elétrons. As vacâncias de oxigênio também podem atuar como armadilhas para os elétrons fotoexcitados. Esse processo retarda a recombinação do par elétron-buraco, aumentando o tempo de vida dos portadores de carga e, conseqüentemente, melhorando a fotorreatividade [147,194–196]. A Figura 8.2 exibe um esquema de como o dopante introduz estes níveis intermediários na banda proibida.

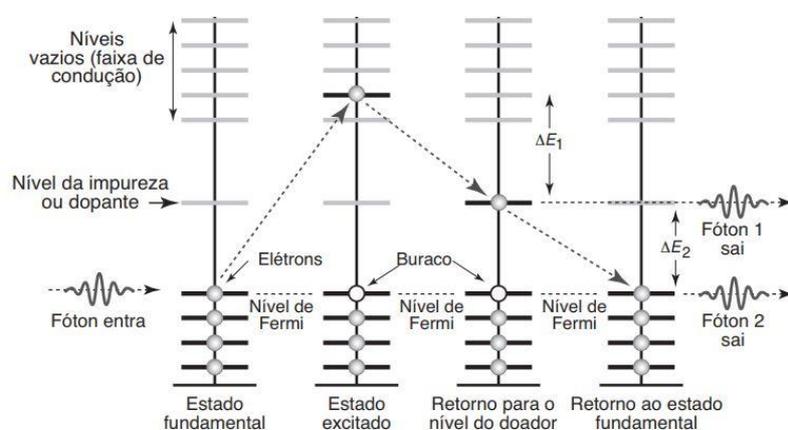


Figura 8.2. Representação esquemática da introdução de níveis de energia por uma impureza ou dopante na banda proibida de um material [166].

Em segundo lugar, o aumento expressivo da área superficial específica ( $180,786 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) para Mn-Pr1, em relação à NP2 ( $40,298 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), foi resultado da alteração morfológica promovida pela inserção de  $\text{Pr}^{3+}$ , que induziu a formação de agulhas alongadas na superfície. Essa modificação forneceu uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para a etapa de adsorção do corante. Esses fatores, em conjunto, aumentaram a taxa de velocidade da reação em aproximadamente 64,4% quando comparada à amostra dopada com a amostra pura, contribuindo de maneira relevante para uma rápida descoloração[145].

Por outro lado,  $\text{MnO}_2$  dopado com 2% de praseodímio (Mn-Pr2) mostrou uma eficiência de descoloração de aproximadamente 69,52%, menor do que a apresentada pela amostra Mn-Pr1. Mesmo apresentando valores de *bandgap* bastante próximos (2,29 ~ 2,39), a diferença substancial na morfologia, junto à diminuição expressiva na magnitude da área superficial ( $87,458 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), podem ter contribuído para este resultado, indicando que estes parâmetros são alguns dos principais moduladores da eficiência fotocatalítica nas amostras produzidas neste trabalho.

Além disso, é reportado na literatura que o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , apesar de apresentar atividade fotocatalítica expressiva devido à sua estrutura espinélio, é menos eficiente do que o  $\alpha\text{-MnO}_2$  [181–183]. Essa diferença se relaciona com a maior área superficial e melhor separação de cargas do  $\alpha\text{-MnO}_2$ , atribuídas à sua estrutura cristalina com canais e túneis, que favorecem o transporte de íons e elétrons [46,50,52].

É importante mencionar que ainda assim, Mn-Pr2 exibiu um percentual de descoloração do AM maior que o verificado para a amostra pura (%D = 25,27%), pois possui maior área e a dopagem com praseodímio promove mudanças nos estados eletrônicos do material, reduzindo o processo de recombinação do par elétron-buraco.

Um dos diferenciais dos resultados obtidos para as amostras dopadas com praseodímio neste trabalho, se refere ao considerável percentual de descoloração obtido para uma concentração de corante consideravelmente elevada ( $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), em um curto intervalo de tempo. Muitos autores relatam elevados percentuais de remoção, mas utilizam menores concentrações de corante em seus ensaios. Outras variáveis como a massa de fotocatalisador e o tempo de irradiação também devem ser levadas em consideração ao se comparar resultados de ensaios fotocatalíticos.

TEREFE e SUBRAMANIAN [143] relataram uma remoção de 95,3% após 7 h, para  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de solução do corante AM, utilizando 10 mg de  $\text{MnO}_2$  sintetizado com

extrato de limão e curcumina. ABUZEID *et al.* [6] usaram 50 mg de nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  produzidas com extrato de canela, para remover cerca de 90% do corante AM na concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , após 140 min de exposição à radiação visível.

As nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  sem modificações com praseodímio, foram capazes de descolorir cerca de 94,7% do corante a  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , utilizando 50 mg durante 60 min de irradiação. Os resultados evidenciam que nanoestruturas de  $\text{MnO}_2$ , produzidas por um método ambientalmente amigável, apresentam um grande potencial para aplicação como fotocatalisadores em processos de remediação ambiental.

## 8.2. Reciclabilidade do fotocatalisador

De modo geral, a reciclabilidade e a estabilidade estrutural são condições essenciais para viabilizar a aplicação prática de fotocatalisadores. A descoloração do AM pelo fotocatalisador Mn-Pr1, sob irradiação de luz UV, foi realizada consecutivamente por cinco ciclos, utilizando-se as mesmas condições de processo para os ensaios cinéticos anteriores. A Figura 8.3 apresenta os resultados obtidos na execução destes ensaios.

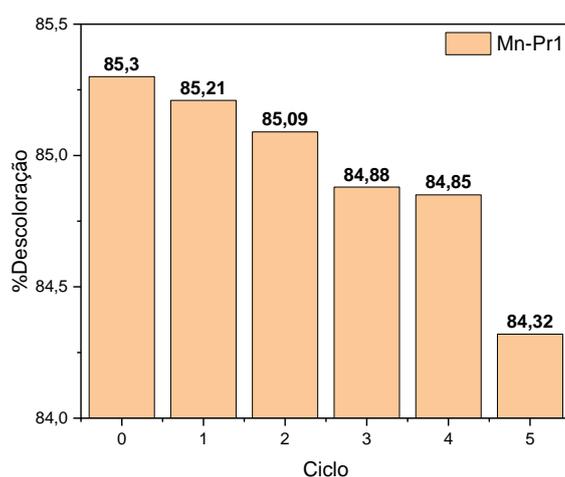


Figura 8.3. %Descoloração do azul de metileno após 5 ciclos sucessivos.

Os dados mostram que a amostra exibiu uma excelente capacidade de reutilização, visto que a eficiência de descoloração diminuiu apenas 0,98% após cinco ciclos. A ligeira

diminuição no desempenho pode estar relacionada com a perda de massa durante o processo de regeneração ou à saturação dos sítios ativos [181]. Sendo assim, o material apresenta excelente capacidade de regeneração e eficiência, demonstrando um ótimo potencial para remoção de contaminantes em meio aquoso.

Com relação à manutenção de sua estabilidade estrutural, foram realizadas análises de difração de raios X ao final dos 5 ciclos, para se avaliar possíveis alterações na estrutura cristalina do material. A Figura 8.4 apresenta os difratogramas obtidos. Os resultados mostram que não foram verificadas alterações estruturais, garantindo que a eficiência observada não comprometeu a integridade física do material.

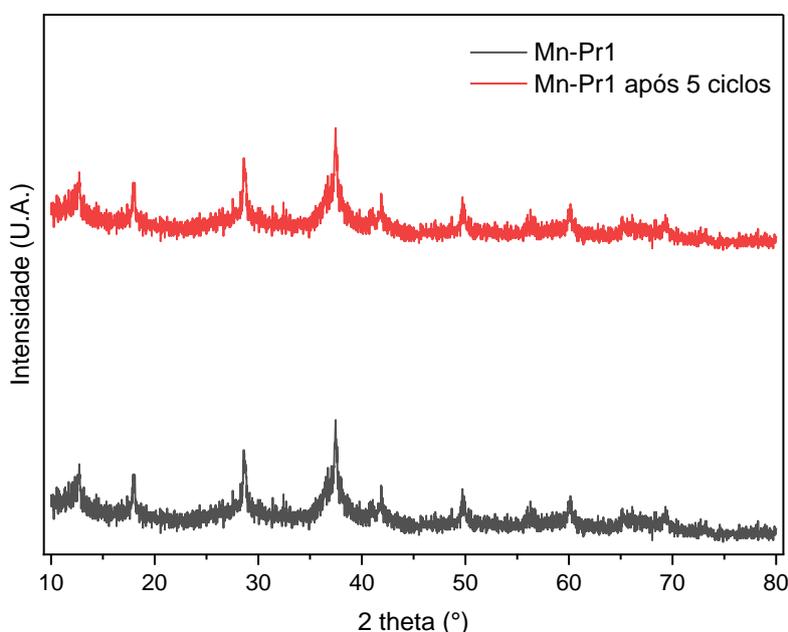


Figura 8.4. Padrões de DRX para a amostra Mn-Pr1 antes e após 5 ciclos sucessivos de reutilização.

### 8.3. Ensaio de mineralização

A Figura 8.5 apresenta os resultados para a eficiência de remoção de carbono orgânico total. Verifica-se após um ciclo completo de reação, um percentual de remoção igual a 80,96% de carbono orgânico total (COT), confirmando a fotodegradação e mineralização das moléculas de corante AM.

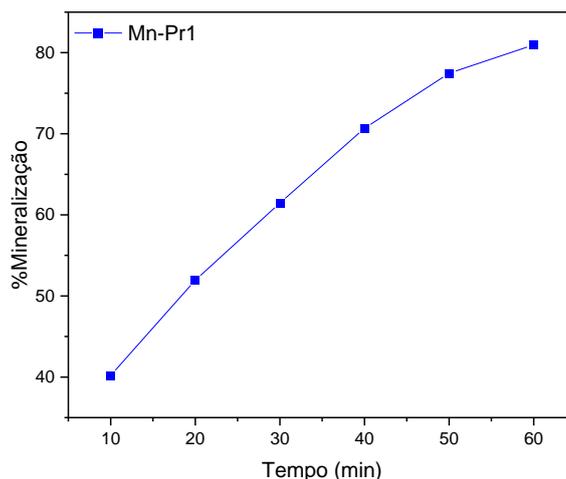


Figura 8.5. Taxa de mineralização do corante azul de metileno por Mn-Pr1.

Uma taxa de conversão similar foi relatada para o azul de metileno, por CHAVES *et al.* [197], utilizando nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  na fotodegradação do azul de metileno. No entanto, comparando os resultados, observa-se que o material desenvolvido neste estudo demonstrou uma eficiência superior em relação ao reportado pelos pesquisadores.

Enquanto eles alcançaram aproximadamente 82% de remoção de carbono orgânico total após 200 minutos, utilizando 10 mg de fotocatalisador e uma concentração de corante igual a  $10\text{ mg.L}^{-1}$ , o material deste trabalho atingiu 80,96% de remoção em apenas 60 minutos, mesmo com uma concentração de corante cinco vezes maior ( $50\text{ mg.L}^{-1}$ ) e utilizando 50 mg de catalisador. Esses dados ressaltam o alto desempenho do material desenvolvido, mesmo em condições mais desafiadoras.

#### 8.4. Identificação das espécies reativas (experimento de captura)

A Figura 8.6 apresenta os resultados dos experimentos de identificação das espécies reativas, para a amostra Mn-Pr1, usando vários sequestrantes como agente de captura elementar. Como sequestrantes de buracos, radicais hidroxila e radicais

superóxido, foram empregados EDTA, álcool isopropílico (ISO) e benzoquinona (BQ) [147].

As nanopartículas estudadas mostraram uma eficiência fotocatalítica de aproximadamente 85,3% sem o uso de nenhum tipo de sequestrante. Todavia, na presença de EDTA, ISO e BQ, o percentual de descoloração foi reduzido para 68,41%, 15,21% e 62,44%, respectivamente. De acordo com esses resultados, é possível afirmar que todas as espécies reativas apresentam uma parcela de contribuição no processo de descoloração fotocatalítica, mas que os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) são a principal espécie que governa o mecanismo reacional.

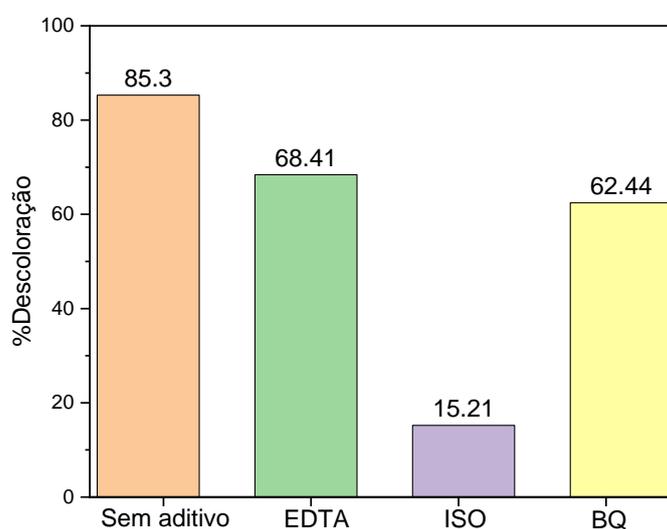
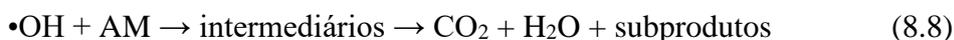
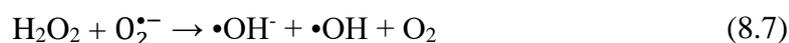
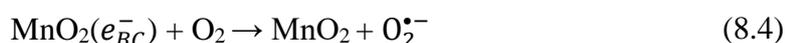
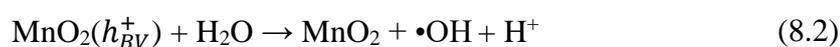
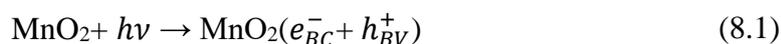


Figura 8.6. %Descoloração do azul de metileno na presença de diferentes agentes sequestrantes.

### 8.5. Mecanismo de fotodegradação

O mecanismo de fotodegradação se fundamenta, primeiramente, na ativação das nanopartículas de  $\text{MnO}_2$  suspensas na solução de corante, através da emissão de radiação UV. O fornecimento de energia é suficiente para excitar elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), gerando assim pares elétron/buraco ( $e^-/h^+$ ).

Os buracos na banda de valência reagem com íons  $\text{OH}^-$  e moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidos para formar radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), enquanto os elétrons na banda de condução reduzem o oxigênio molecular, gerando radicais superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) [148]. As espécies reativas de oxigênio, com alto poder oxidante, podem então participar de reações de degradação do azul de metileno presente na solução. Estas etapas são representadas pelas Equações 8.1-8.8.



O azul de metileno (AM) é um corante orgânico catiônico, muito utilizado como composto modelo para a avaliação da atividade fotocatalítica de materiais semicondutores [60]. Possui uma estrutura aromática heterocíclica e é um dos corantes mais utilizados pela indústria têxtil no tingimento de materiais como algodão, lã e seda [198]. Sua estrutura molecular está representada na Figura 8.7.

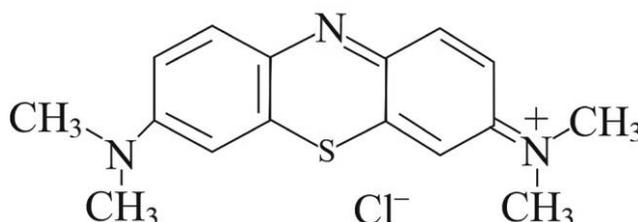
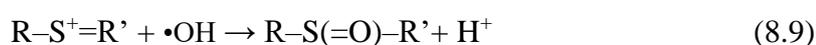
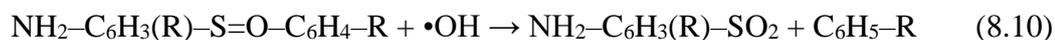


Figura 8.7. Estrutura molecular do corante azul de metileno.

Para o sistema fotocatalítico analisado neste estudo, o radical hidroxila foi identificado como sendo a espécie reativa mais ativa no processo de descoloração do corante utilizando a amostra dopada com praseodímio 1% (Mn-Pr1). Seguindo o mecanismo de degradação descrito por HASSENA [199] e HOUAS *et al.* [200], por ser um corante catiônico e não doador de elétrons, a primeira etapa envolve a clivagem das ligações  $C-S^+=C$ , uma das ligações características do AM, devido à ataque por  $\bullet OH$ , de acordo com a Equação (8.9).



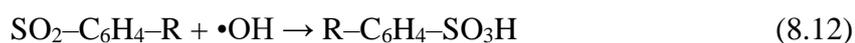
O radical hidroxila oxida o enxofre, convertendo-o em um grupo sulfóxido ( $S=O$ ) e liberando um próton. Esses ataques iniciais resultam na perda da conjugação dos elétrons  $\pi$ , promovendo a descoloração do corante. O ataque pelas espécies reativas continua, e o grupo sulfóxido é oxidado a sulfona ( $SO_2$ ), promovendo a dissociação efetiva de dois anéis benzênicos, conforme esquematizado pelas Equações 8.10 e 8.11.



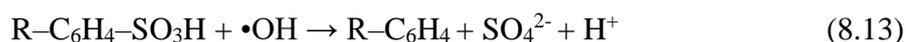
e/ou



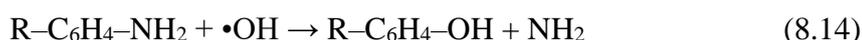
Seguindo o caminho da reação, os grupos sulfona podem ser continuamente oxidados por mais radicais  $\bullet OH$ , formando ácido sulfônico ( $SO_3H$ ), como na Equação 8.12.



Posteriormente, o ácido sulfônico sofre oxidação adicional devido ao ataque contínuo por  $\bullet OH$ , liberando íons sulfato  $SO_4^{2-}$  e prótons  $H^+$ , de acordo com a Equação 8.13.



Em seguida, o grupo amino pode ser substituído por  $\bullet\text{OH}$ , resultando em um fenol (Equação 8.14). Ao mesmo tempo, o radical  $\text{NH}_2\bullet$  se liga a um próton para formar amônia  $\text{NH}_3$  (Equação 8.15). Em meio aquoso, a amônia pode ser protonada, formando íons amônio  $\text{NH}_4^+$  (Equação 8.16). Estes são considerados como os subprodutos primários.



Os autores que reportaram este mecanismo, mencionam que o azul de metileno também possui dois grupos simétricos dimetilfenilamina ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), que também sofrem este processo de oxidação progressiva devido ao ataque por radicais hidroxila: o radical  $\bullet\text{OH}$  oxida um grupo metil ( $\text{CH}_3$ ), formando um álcool ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ); este composto é então convertido em um aldeído ( $\text{CHO}$ ), que se oxida espontaneamente a um ácido ( $\text{COOH}$ ). O ácido por sua vez, sofre descarboxilação por reação de foto-*Kolbe*, resultando na liberação de  $\text{CO}_2$ . O processo então termina com a mineralização, gerando produtos como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$ . A Figura 8.8 apresenta um esquema resumido do mecanismo de fotocatalise empregado para descoloração do corante azul de metileno.

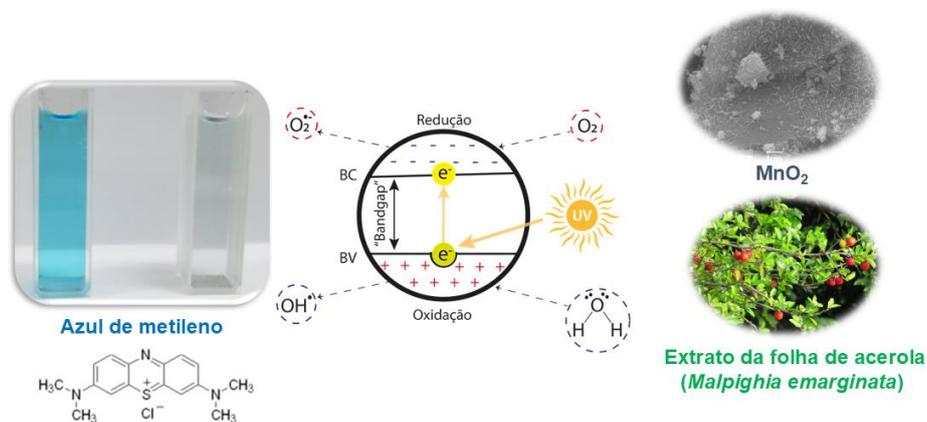


Figura 8.8. Mecanismo fotocatalítico de  $\text{MnO}_2$  para descoloração do corante azul de metileno.

## 9. CONCLUSÕES

Pode-se enumerar como principais conclusões obtidas a partir do desenvolvimento deste trabalho:

- Foi possível obter nanopartículas de  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> com alta pureza, morfologia esférica e estrutura mesoporosa, a partir da síntese verde utilizando extrato aquoso de acerola como agente redutor, confirmada a partir de diversas técnicas de caracterização;
- O uso de pH 11 e 30 g.L<sup>-1</sup> de extrato favoreceu maior área superficial (40,298 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e menor tamanho de partícula (49 ± 16 nm);
- A dopagem com 1% de Pr<sup>3+</sup> elevou as razões Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> e O<sub>D</sub>/O<sub>R</sub>, sugerindo um aumento no número de defeitos estruturais e vacâncias de oxigênio. A maior presença de defeitos promoveu alterações morfológicas notáveis, como o crescimento de nanoagulhas na estrutura, aumentando significativamente sua área superficial (180,8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) através da exposição de mais sítios ativos disponíveis para a etapa de adsorção na superfície;
- O processo de dopagem introduziu níveis eletrônicos intermediários na banda proibida, mecanismo evidenciado pela diminuição no valor estimado para o *gap* de energia das amostras sintetizadas;
- O aumento da concentração de Pr<sup>3+</sup> para 2 mol% induz uma transição de fase de MnO<sub>2</sub> para Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Isso ocorre devido à maior densidade de defeitos estruturais e às distorções geradas na matriz hospedeira de MnO<sub>2</sub>, que visa minimizar a energia total do sistema através de uma reorganização da arquitetura atômica;
- A introdução de defeitos promovidos pelo processo de dopagem a 1%, combinando alta área superficial e menor valor de *bandgap*, eleva consideravelmente a atividade fotocatalítica do material, aumentando de 25,27 para 85,3%, considerando o mesmo tempo de irradiação igual a 60 min.

- O fotocatalisador dopado a 2% possui menor eficiência de descoloração do corante, quando comparado ao dopado 1%, devido a possuir menor área superficial e uma morfologia de partícula menos reativa;
- O fotocatalisador dopado a 1% apresentou excelente capacidade de reutilização após 5 ciclos e alto percentual de remoção de carbono orgânico total (80,96%), sendo os radicais hidroxila as espécies que mais contribuem para a mineralização das moléculas de azul de metileno.
- Os resultados apontaram o potencial do  $\text{MnO}_2$  sintetizado à verde e dopado com praseodímio, como fotocatalisadores sustentáveis e eficientes para a remoção de corantes.

## 10. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, pode-se enumerar:

- Executar ensaios para avaliação da atividade fotocatalítica de Mn-Pr1 na região visível do espectro solar, aumentando sua aplicabilidade em condições reais de iluminação natural;
- Realizar uma caracterização mais detalhada, bem como estudos mecanísticos mais aprofundados sobre a formação e contribuição das vacâncias de oxigênio e níveis eletrônicos intermediários na eficiência fotocatalítica, utilizando técnicas como espectroscopia de absorção de raios X e espectroscopia de impedância eletroquímica;
- Avaliar a eficiência do MnO<sub>2</sub> dopado na degradação de outros poluentes orgânicos além do azul de metileno, como antibióticos, pesticidas ou compostos farmacêuticos;
- Estudar o desempenho do material em efluentes reais provenientes de indústrias têxteis, químicas ou farmacêuticas, considerando a complexidade da matriz química;
- Combinar o MnO<sub>2</sub> dopado com outros materiais (como TiO<sub>2</sub>, ZnO, materiais a base de carbono, por exemplo) para criar nanocompósitos multifuncionais com propriedades sinérgicas;
- Investigar o potencial do MnO<sub>2</sub> dopado na purificação de água, incluindo processos de desinfecção bacteriana e remoção de metais pesados.

## 11. REFERÊNCIAS

- [1] G.Z. Kyzas, A.C. Mitropoulos, *Nanomaterials and Nanotechnology in Wastewater Treatment*, *Nanomaterials* 11 (2021) 1539. <https://doi.org/10.3390/nano11061539>.
- [2] P. Punia, M. Naagar, S. Chalia, R. Dhar, B. Ravelo, P. Thakur, A. Thakur, Recent advances in synthesis, characterization, and applications of nanoparticles for contaminated water treatment- A review, *Ceram. Int.* 47 (2021) 1526–1550. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.050>.
- [3] G. Ravindiran, R.M. Jeyaraju, G. Nandipati, S. Seerangounder, N. Al-Zaqri, A. Boshala, G. Hayder, Prevention of groundwater contamination from the pollutants released from dyeing industries using biochar produced from palm shell, *Urban Clim.* 49 (2023) 101515. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2023.101515>.
- [4] L. Li, F. Liu, H. Duan, X. Wang, J. Li, Y. Wang, C. Luo, The preparation of novel adsorbent materials with efficient adsorption performance for both chromium and methylene blue, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 141 (2016) 253–259. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.06.023>.
- [5] T. Do Minh, J. Song, A. Deb, L. Cha, V. Srivastava, M. Sillanpää, Biochar based catalysts for the abatement of emerging pollutants: A review, *Chem. Eng. J.* 394 (2020) 124856. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124856>.
- [6] H.M. Abuzeid, A.M. Youssef, S.M. Yakout, A.M. Elnahrawy, A.M. Hashem, Green Synthesized  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> As a Photocatalytic Reagent for Methylene Blue and Congo Red Degradation, *J. Electron. Mater.* 50 (2021) 2171–2181. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08683-w>.
- [7] T. Patra, A. Mohanty, L. Singh, S. Muduli, P.K. Parhi, T.R. Sahoo, Effect of calcination temperature on morphology and phase transformation of MnO<sub>2</sub> nanoparticles: A step towards green synthesis for reactive dye adsorption, *Chemosphere* 288 (2022) 132472. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132472>.
- [8] N.T.H. Nguyen, G.T. Tran, N.T.T. Nguyen, T.T.T. Nguyen, D.T.C. Nguyen, T. Van Tran, A critical review on the biosynthesis, properties, applications and future outlook of green MnO<sub>2</sub> nanoparticles, *Environ. Res.* 231 (2023) 116262. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116262>.
- [9] S. Bharathkumar, M. Sakar, H. Valdes, S. Balakumar, Praseodymium doping-induced band structure tuning in bismuth ferrite (Bi<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>) nanofibers for the enhanced photocatalytic properties, *Surfaces and Interfaces* 52 (2024) 104937. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2024.104937>.
- [10] C. Cojocaru, P. Pascariu, C. Romanitan, M. Sillion, P. Samoila, A. Bianca Serban, Intensification of organic pollutant degradation under visible light irradiation using ZnO nanostructured photocatalysts doped with praseodymium, *Appl. Surf. Sci.* 661 (2024) 160042. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160042>.
- [11] X. Zhang, A. Sathiyaseelan, K.V. Naveen, Y. Lu, M.-H. Wang, Research progress in green synthesis of manganese and manganese oxide nanoparticles in biomedical and environmental applications – A review, *Chemosphere* 337 (2023) 139312. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139312>.

- [12] V. Hoseinpour, N. Ghaemi, Green synthesis of manganese nanoparticles: Applications and future perspective—A review, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 189 (2018) 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.10.022>.
- [13] U.O. Aigbe, O.A. Osibote, Green synthesis of metal oxide nanoparticles, and their various applications, *J. Hazard. Mater. Adv.* 13 (2024) 100401. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100401>.
- [14] J.D. Oliveira da Silva, H.C. dos Santos, G.S. Bento, J.F.R. Oliveira, A.K. de Souza Abud, I. de F. Gimenez, Green synthesis of manganese dioxide (MnO<sub>2</sub>) nanoparticles produced with acerola (*Malpighia emarginata*) leaf extract, *Mater. Chem. Phys.* 315 (2024) 128963. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.128963>.
- [15] R. Rashid, I. Shafiq, M.R.H.S. Gilani, M. Maaz, P. Akhter, M. Hussain, K.-E. Jeong, E.E. Kwon, S. Bae, Y.-K. Park, Advancements in TiO<sub>2</sub>-based photocatalysis for environmental remediation: Strategies for enhancing visible-light-driven activity, *Chemosphere* 349 (2024) 140703. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140703>.
- [16] D. Ding, Y. Zhou, T. He, S. Rong, Facet selectively exposed  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> for complete photocatalytic oxidation of carcinogenic HCHO at ambient temperature, *Chem. Eng. J.* 431 (2022) 133737. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133737>.
- [17] A.S. Belousov, E. V. Suleimanov, A.A. Parkhacheva, D.G. Fukina, A. V. Koryagin, A. V. Koroleva, E. V. Zhizhin, A.P. Gorshkov, Regulating of MnO<sub>2</sub> photocatalytic activity in degradation of organic dyes by polymorphic engineering, *Solid State Sci.* 132 (2022) 106997. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106997>.
- [18] S. Panimalar, M. Chandrasekar, S. Logambal, R. Uthrakumar, C. Inmozhi, Europium-doped MnO<sub>2</sub> nanostructures for controlling optical properties and visible light photocatalytic activity, *Mater. Today Proc.* 56 (2022) 3394–3401. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.335>.
- [19] A.R. Khataee, M.B. Kasiri, Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes, *J. Mol. Catal. A Chem.* 328 (2010) 8–26. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.05.023>.
- [20] M. Malhotra, K. Poonia, P. Singh, A.A.P. Khan, P. Thakur, Q. Van Le, E.T. Helmy, T. Ahamad, V.-H. Nguyen, S. Thakur, P. Raizada, An overview of improving photocatalytic activity of MnO<sub>2</sub> via the Z-scheme approach for environmental and energy applications, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 158 (2024) 104945. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104945>.
- [21] C.M. Morrison, S. Hogard, R. Pearce, A. Mohan, A.N. Pisarenko, E.R. V. Dickenson, U. von Gunten, E.C. Wert, Critical Review on Bromate Formation during Ozonation and Control Options for Its Minimization, *Environ. Sci. Technol.* 57 (2023) 18393–18409. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c00538>.
- [22] M. Antonopoulou, C. Kosma, T. Albanis, I. Konstantinou, An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab

- or pilot scale, *Sci. Total Environ.* 765 (2021) 144163. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144163>.
- [23] F. Parrino, G. Palmisano, Highlights on Recent Developments of Heterogeneous and Homogeneous Photocatalysis, *Molecules* 26 (2020) 23. <https://doi.org/10.3390/molecules26010023>.
- [24] T. Velempini, E. Prabakaran, K. Pillay, Recent developments in the use of metal oxides for photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants in water—a review, *Mater. Today Chem.* 19 (2021) 100380. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100380>.
- [25] J. Liu, S. Zhang, W. Wang, H. Zhang, Photoelectrocatalytic principles for meaningfully studying photocatalyst properties and photocatalysis processes: From fundamental theory to environmental applications, *J. Energy Chem.* 86 (2023) 84–117. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.06.038>.
- [26] L. Zhang, H.H. Mohamed, R. Dillert, D. Bahnemann, Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: A review, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 263–276. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.002>.
- [27] M. Rahman, A. Khan, A. Asiri, I. Inamuddin, eds., *Concepts of Semiconductor Photocatalysis*, IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77477>.
- [28] R.P. Cavalcante, R.F. Dantas, B. Bayarri, O. González, J. Giménez, S. Esplugas, A. Machulek, Photocatalytic mechanism of metoprolol oxidation by photocatalysts TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> doped with 5% B: Primary active species and intermediates, *Appl. Catal. B Environ.* 194 (2016) 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.054>.
- [29] F. Mohamadpour, A.M. Amani, Photocatalytic systems: reactions, mechanism, and applications, *RSC Adv.* 14 (2024) 20609–20645. <https://doi.org/10.1039/D4RA03259D>.
- [30] J.L. WANG, L.J. XU, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42 (2012) 251–325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>.
- [31] D. Chatterjee, S. Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 6 (2005) 186–205. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001>.
- [32] J.J. Rueda-Marquez, I. Levchuk, P. Fernández Ibañez, M. Sillanpää, A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters, *J. Clean. Prod.* 258 (2020) 120694. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694>.
- [33] K. Nakata, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>.
- [34] Z.H. Jabbar, B.H. Graimed, S.H. Ammar, D.A. Sabit, A.A. Najim, A.Y. Radeef, A.G. Taher, The latest progress in the design and application of semiconductor photocatalysis systems for degradation of environmental pollutants in wastewater: Mechanism insight and theoretical calculations, *Mater. Sci. Semicond. Process.*

- 173 (2024) 108153. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108153>.
- [35] I. Ahmad, Y. Zou, J. Yan, Y. Liu, S. Shukrullah, M.Y. Naz, H. Hussain, W.Q. Khan, N.R. Khalid, Semiconductor photocatalysts: A critical review highlighting the various strategies to boost the photocatalytic performances for diverse applications, *Adv. Colloid Interface Sci.* 311 (2023) 102830. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102830>.
- [36] K. Guesh, Á. Mayoral, C. Márquez-Álvarez, Y. Chebude, I. Díaz, Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> supported on zeolites tested in real wastewaters from the textile industry of Ethiopia, *Microporous Mesoporous Mater.* 225 (2016) 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.001>.
- [37] E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Grätzel, Photochemical cleavage of water by photocatalysis, *Nature* 289 (1981) 158–160. <https://doi.org/10.1038/289158a0>.
- [38] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 108 (1997) 1–35. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4).
- [39] M. Azhar, Historical Overview and Future Prospects of Photocatalysis, in: 2024: pp. 47–65. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-66260-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-031-66260-7_3).
- [40] Z. Kuspanov, B. Bakbolat, A. Baimenov, A. Issadykov, M. Yeleuov, C. Daulbayev, Photocatalysts for a sustainable future: Innovations in large-scale environmental and energy applications, *Sci. Total Environ.* 885 (2023) 163914. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163914>.
- [41] M. Arif, A. Mahsud, A. Ali, S. Liao, J. Xia, H. Xiao, M. Azam, T. Muhmood, Z. Lu, Y. Chen, Unraveling the synergy of interface engineering  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterostructures and defective active sites for superdurable photocatalysis: Mechanistic insights into charge separation/transfer, *Chem. Eng. J.* 475 (2023) 146458. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146458>.
- [42] A. El Aouni, M. El Ouardi, M. Arab, M. Saadi, H. Haspel, Z. Kónya, A. Ben Ali, A. Jada, A. BaQais, H. Ait Ahsaine, Design of Bismuth Tungstate Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Photocatalyst for Enhanced and Environmentally Friendly Organic Pollutant Degradation, *Materials (Basel)*. 17 (2024) 1029. <https://doi.org/10.3390/ma17051029>.
- [43] P. Raizada, A. Sudhaik, S. Patial, V. Hasija, A.A. Parwaz Khan, P. Singh, S. Gautam, M. Kaur, V.-H. Nguyen, Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: Current progress and future challenges, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 8424–8457. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.06.031>.
- [44] L. Yadeta Gemachu, A. Lealem Birhanu, Green synthesis of ZnO, CuO and NiO nanoparticles using Neem leaf extract and comparing their photocatalytic activity under solar irradiation, *Green Chem. Lett. Rev.* 17 (2024). <https://doi.org/10.1080/17518253.2023.2293841>.
- [45] V. Hoseinpour, M. Souiri, N. Ghaemi, Green synthesis, characterisation, and photocatalytic activity of manganese dioxide nanoparticles, *Micro Nano Lett.* 13 (2018) 1560–1563. <https://doi.org/10.1049/mnl.2018.5008>.

- [46] R. Yang, Y. Fan, R. Ye, Y. Tang, X. Cao, Z. Yin, Z. Zeng, MnO<sub>2</sub> -Based Materials for Environmental Applications, *Adv. Mater.* 33 (2021). <https://doi.org/10.1002/adma.202004862>.
- [47] D. Dey, T. Shafi, S. Chowdhury, B.K. Dubey, R. Sen, Progress and perspectives on carbon-based materials for adsorptive removal and photocatalytic degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS), *Chemosphere* 351 (2024) 141164. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141164>.
- [48] K.S. Prasad, A. Patra, Green synthesis of MnO<sub>2</sub> nanorods using *Phyllanthus amarus* plant extract and their fluorescence studies, *Green Process. Synth.* 6 (2017). <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0166>.
- [49] A.M. Hashem, H. Abuzeid, M. Kaus, S. Indris, H. Ehrenberg, A. Mauger, C.M. Julien, Green synthesis of nanosized manganese dioxide as positive electrode for lithium-ion batteries using lemon juice and citrus peel, *Electrochim. Acta* 262 (2018) 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.024>.
- [50] S. Dawadi, A. Gupta, M. Khatri, B. Budhathoki, G. Lamichhane, N. Parajuli, Manganese dioxide nanoparticles: synthesis, application and challenges, *Bull. Mater. Sci.* 43 (2020) 277. <https://doi.org/10.1007/s12034-020-02247-8>.
- [51] M. Shatnawi, E.S. Bozin, J.F. Mitchell, S.J.L. Billinge, Nonpercolative nature of the metal-insulator transition and persistence of local Jahn-Teller distortions in the rhombohedral regime of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ , *Phys. Rev. B* 93 (2016) 165138. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.165138>.
- [52] M. Nakayama, W. Yoshida, Electrodeposited Manganese Dioxides and Their Composites as Electrocatalysts for Energy Conversion Reactions, *ChemSusChem* (2024). <https://doi.org/10.1002/cssc.202401907>.
- [53] T.S. Bhat, S.A. Jadhav, S.A. Beknalkar, S.S. Patil, P.S. Patil, MnO<sub>2</sub> core-shell type materials for high-performance supercapacitors: A short review, *Inorg. Chem. Commun.* 141 (2022) 109493. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109493>.
- [54] E. Moazzen, E. V. Timofeeva, C.U. Segre, Controlled synthesis of MnO<sub>2</sub> nanoparticles for aqueous battery cathodes: polymorphism–capacity correlation, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 8107–8118. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1018-5>.
- [55] H. Lin, D. Chen, H. Liu, X. Zou, T. Chen, Effect of MnO<sub>2</sub> Crystalline Structure on the Catalytic Oxidation of Formaldehyde, *Aerosol Air Qual. Res.* 17 (2017) 1011–1020. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.01.0013>.
- [56] J. Wang, D. Zhang, F. Nie, R. Zhang, X. Fang, Y. Wang, The role of MnO<sub>2</sub> crystal morphological scale and crystal structure in selective catalytic degradation of azo dye, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 30 (2022) 15377–15391. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23223-1>.
- [57] Y. Zhou, Z. Zhou, L. Hu, R. Tian, Y. Wang, H. Arandiyana, F. Chen, M. Li, T. Wan, Z. Han, Z. Ma, X. Lu, C. Cazorla, T. Wu, D. Chu, A facile approach to tailor electrocatalytic properties of MnO<sub>2</sub> through tuning phase transition, surface morphology and band structure, *Chem. Eng. J.* 438 (2022) 135561. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135561>.

- [58] Z. Wang, J. Bao, J. Du, L. Luo, G. Xiao, T. Zhou, Sulfamethoxazole degradation by alpha-MnO<sub>2</sub>/periodate oxidative system: Role of MnO<sub>2</sub> crystalline and reactive oxygen species, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29 (2022) 44732–44745. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18901-z>.
- [59] X. Zhang, J. Qin, Y. Xue, P. Yu, B. Zhang, L. Wang, R. Liu, Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4596. <https://doi.org/10.1038/srep04596>.
- [60] S.-L. Chiam, S.-Y. Pung, F.-Y. Yeoh, Recent developments in MnO<sub>2</sub>-based photocatalysts for organic dye removal: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 5759–5778. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07568-8>.
- [61] V. Arumugaperumal, S. K., Solar light driven photocatalytic degradation of methylene blue dye over Cu doped  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanoparticles, *Chem. Phys. Impact* 8 (2024) 100434. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100434>.
- [62] P. Karthik, P.A. Jose, A. Chellakannu, S. Gurusamy, P. Ananthappan, R. Karuppathavan, V.S. Vasantha, J. Rajesh, S. Ravichandran, M. Sankarganesh, Green synthesis of MnO<sub>2</sub> nanoparticles from Psidium guajava leaf extract: Morphological characterization, photocatalytic and DNA/BSA interaction studies, *Int. J. Biol. Macromol.* 258 (2024) 128869. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.128869>.
- [63] P. Ramesh, A. Rajendran, Green synthesis of manganese dioxide nanoparticles: photocatalytic and antimicrobial investigations, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 104 (2024) 8464–8476. <https://doi.org/10.1080/03067319.2023.2203822>.
- [64] Z. Fallahnejad, G. Bakeri, A. Fauzi Ismail, Internally functionalized MnO<sub>2</sub> nanotubes in modification of thin-film nanocomposite membranes for water and wastewater treatment, *Iran. Polym. J.* 33 (2024) 493–509. <https://doi.org/10.1007/s13726-023-01264-8>.
- [65] J. Yang, J. Ye, J. Wang, J. Wen, R. Li, G. Huang, J. Wang, F. Pan, Design and integration of binder-free MnO<sub>2</sub> nanotube arrays on carbon cloth as efficient cathodes for Mg-air batteries, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 35 (2024) 1982. <https://doi.org/10.1007/s10854-024-13757-0>.
- [66] S. Vojdani Saghir, E.K. Goharshadi, Multifunctional MnO<sub>2</sub> nanorods-modified wood sponge for water remediation: applications for heavy metal sorption and oil/water separation, *Wood Sci. Technol.* 58 (2024) 2097–2113. <https://doi.org/10.1007/s00226-024-01602-w>.
- [67] V. Chellappa, N. Meenakshisundaram, J. Annaraj, S. Sagadevan, Hydrothermal synthesis of MnO<sub>2</sub> nanorods for efficient electrochemical detection of environmental anthropogenic pollutants and nitrobenzene, *Inorg. Chem. Commun.* 160 (2024) 112015. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.112015>.
- [68] M.U. Khalid, S. Zulfiqar, M.F. Warsi, I. Shakir, M.S. Al-Buriahi, E.W. Cochran, Investigating the Influence of Sodium Preintercalation on the Electrochemical Behavior of Ultrathin MnO<sub>2</sub> Nanowires for Enhanced Supercapacitor Performance, *Energy & Fuels* 38 (2024) 5506–5521. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c04027>.
- [69] I.A. M, P. Navaneeth, V.V. M, K. S D, S.B. T G, S. P V, MnO<sub>2</sub> nanowires modified

- reduced graphene oxide thick film cathode for aqueous zinc-ion prismatic battery, *J. Energy Storage* 103 (2024) 114283. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.114283>.
- [70] D. Jhankal, M.S. Khan, P. Shakya, N. Bhardwaj, B. Yadav, K.K. Jhankal, K. Sachdev, Charge storage kinetics of interconnected MnO<sub>2</sub> nano-needles/reduced graphene oxide composite for high energy density quasi-solid-state sodium ion asymmetric supercapacitor, *Energy Adv.* 3 (2024) 191–202. <https://doi.org/10.1039/D3YA00469D>.
- [71] H. Zhu, Y. An, M. Shi, Z. Li, N. Chen, C. Yang, P. Xiao, Porous N-doped carbon/MnO<sub>2</sub> nanoneedles for high performance ionic liquid-based supercapacitors, *Mater. Lett.* 296 (2021) 129837. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129837>.
- [72] X. Zhang, X. Ma, H. Bi, Y. Zhang, P. Mi, F. Liu, X. Jin, Y. Chen, K. Zhang, J. Wang, Y. Dong, Carboxymethylcellulose Induced the Formation of Amorphous MnO<sub>2</sub> Nanosheets With Abundant Oxygen Vacancies for Fast Ion Diffusion in Aqueous Zinc-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 35 (2025). <https://doi.org/10.1002/adfm.202411990>.
- [73] Y. He, C. Ma, S. Mo, C.-L. Dong, W. Chen, S. Chen, H. Pang, R. Ma, S. Wang, Y. Zou, Unilamellar MnO<sub>2</sub> nanosheets confined Ru-clusters combined with pulse electrocatalysis for biomass electrooxidation in neutral electrolytes, *Sci. Bull.* 70 (2025) 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2024.09.013>.
- [74] R. Lin, M. Xiao, Y. Xu, L. Zeng, F. Zhu, Y. Zhang, Y. Meng, MnO<sub>2</sub> nanoflakes anchored on carbon nanotubes as self-standing anode for sodium ion batteries, *J. Energy Storage* 92 (2024) 112291. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112291>.
- [75] J. Deng, H. Li, F. Zheng, Q. Weng, Y. Bai, X. Yu, Q. Zhang, Q. Liang, B. Li, A “breathable” 3D lithium host with MnO<sub>2</sub> nanoflake array for long-lifespan anode-free lithium metal batteries, *Chinese Chem. Lett.* (2024) 110681. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2024.110681>.
- [76] Y. Xiong, Y. Kong, L. Xu, H. Li, Y. Zhong, B. He, M. Wang, L. Jin, W. Lu, H. Wang, MnO<sub>2</sub> nanoflowers in situ anchored on hollow carbon spheres with accelerated reaction kinetics for high-performance zinc-ion batteries, *J. Energy Storage* 97 (2024) 112985. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.112985>.
- [77] Y. Zhou, Y. He, H. Ding, L. Chen, W. Lu, X. Yu, Y. Zhao, Hollow amorphous-crystalline hybrid MnO<sub>2</sub> nanoflower spheres for high-performance rechargeable aqueous zinc ion batteries, *J. Alloys Compd.* 981 (2024) 173780. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173780>.
- [78] M. Aghazadeh, M.G. Maragheh, M.R. Ganjali, P. Norouzi, F. Faridbod, Electrochemical preparation of MnO<sub>2</sub> nanobelts through pulse base-electrogeneration and evaluation of their electrochemical performance, *Appl. Surf. Sci.* 364 (2016) 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.146>.
- [79] P. Ragupathy, H.N. Vasan, N. Munichandraiah, Synthesis and Characterization of Nano-MnO<sub>2</sub> for Electrochemical Supercapacitor Studies, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A34. <https://doi.org/10.1149/1.2800163>.
- [80] A. Baral, D.P. Das, M. Minakshi, M.K. Ghosh, D.K. Padhi, Probing Environmental Remediation of RhB Organic Dye Using  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> under Visible- Light Irradiation:

- Structural, Photocatalytic and Mineralization Studies, *ChemistrySelect* 1 (2016) 4277–4285. <https://doi.org/10.1002/slct.201600867>.
- [81] S. Thakur, D. Tinna, B. Pal, Surface structure, morphology and crystal phase-dependent photoactivity of MnO<sub>2</sub> nanocatalysts under sunlight, *Bull. Mater. Sci.* 44 (2021) 231. <https://doi.org/10.1007/s12034-021-02520-4>.
- [82] A. Dhanusha, T.C. Sabari Girisun, Implications of morphology on excited state absorption of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanostructures, *Opt. Mater. (Amst)*. 134 (2022) 113214. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113214>.
- [83] H. Sun, K. Xu, M. Huang, Y. Shang, P. She, S. Yin, Z. Liu, One-pot synthesis of ultrathin manganese dioxide nanosheets and their efficient oxidative degradation of Rhodamine B, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.258>.
- [84] M. Jayandran, M. Haneefa, V. Balasubramanian, Green synthesis and characterization of Manganese nanoparticles using natural plant extracts and its evaluation of antimicrobial activity, *J. Appl. Pharm. Sci.* (2015) 105–110. <https://doi.org/10.7324/JAPS.2015.501218>.
- [85] G. Anguraj, R. Ashok Kumar, C. Inmozhi, R. Uthrakumar, M.S. Elshikh, S.M. Almutairi, K. Kaviyarasu, MnO<sub>2</sub> Doped with Ag Nanoparticles and Their Applications in Antimicrobial and Photocatalytic Reactions, *Catalysts* 13 (2023) 397. <https://doi.org/10.3390/catal13020397>.
- [86] P. Subramanian, S.A. David, Antibacterial Activity of Piper betle Leaf Extract Mediated MnO<sub>2</sub> Nanoparticles, *UTTAR PRADESH J. Zool.* 45 (2024) 245–252. <https://doi.org/10.56557/upjoz/2024/v45i144200>.
- [87] M. AlAnazi, T. Ghrib, F. Ercan, M. Alsubaie, T. Demirci, O. Kaygili, T.S. Kayed, I. Ercan, Structural, optical, and electrical investigation of multilayered MnO<sub>2</sub>(n)/NiO(p) heterojunctions for supercapacitors applications, *Surfaces and Interfaces* 42 (2023) 103321. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103321>.
- [88] S. Panimalar, S. Logambal, R. Thambidurai, C. Inmozhi, R. Uthrakumar, A. Muthukumar, R.A. Rasheed, M.K. Gatasheh, A. Raja, J. Kennedy, K. Kaviyarasu, Effect of Ag doped MnO<sub>2</sub> nanostructures suitable for wastewater treatment and other environmental pollutant applications, *Environ. Res.* 205 (2022) 112560. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112560>.
- [89] W. Rakhrou, D. Selloum, A. Henni, N. Cherrad, I. Chikouche, M. Benalia, S. Mouffok, M. Djedid, N. Bouzar, S. Tingry, Electrochemical Synthesis of an Organometallic Material Based on Polypyrrole/MnO<sub>2</sub> as High-Performance Cathode, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 31 (2021) 62–69. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01664-w>.
- [90] M.A. Shaeri, M.M. Bagheri Mohagheghi, Synthesis and Electrochemical Properties of Layered Birnessite MnO<sub>2</sub>/Activated Carbon Nanocomposite, *J. Electron. Mater.* 51 (2022) 2412–2432. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09499-6>.
- [91] A. Gagrani, J. Zhou, T. Tsuzuki, Solvent free mechanochemical synthesis of MnO<sub>2</sub> for the efficient degradation of Rhodamine-B, *Ceram. Int.* 44 (2018) 4694–4698. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.050>.

- [92] M.H. Wu, J. Shi, H.P. Deng, Metal doped manganese oxide octahedral molecular sieve catalysts for degradation of diclofenac in the presence of peroxy monosulfate, *Arab. J. Chem.* 11 (2018) 924–934. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.02.002>.
- [93] C. Kahattha, S. Santhaveesuk, Influence of calcination temperature on physical and electrochemical properties of MnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by coprecipitation method, *Ferroelectrics* 552 (2019) 121–131. <https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1653088>.
- [94] S. Ganeshan, P. Ramasundari, A. Elangovan, G. Arivazhagan, R. Vijayalakshmi, Synthesis and Characterization of MnO<sub>2</sub> Nanoparticles: Study of Structural and Optical Properties, *Int. J. Sci. Res. Phys. Appl. Sci.* 5 (2017) 5–8. <https://doi.org/10.26438/ijsrpas/v5i6.58>.
- [95] S. Hong, S. Jin, Y. Deng, R. Garcia-Mendez, K. Kim, N. Utomo, L.A. Archer, Efficient Scalable Hydrothermal Synthesis of MnO<sub>2</sub> with Controlled Polymorphs and Morphologies for Enhanced Battery Cathodes, *ACS Energy Lett.* 8 (2023) 1744–1751. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.3c00018>.
- [96] E.A. Arkhipova, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, R.Y. Novotortsev, S. V. Savilov, H. Xia, A. V. Desyatov, S.M. Aldoshin, Facile hydrothermal synthesis of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> for pseudocapacitor applications, *Ionics (Kiel)*. 28 (2022) 3501–3509. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04562-y>.
- [97] A. Baral, L. Satish, G. Zhang, S. Ju, M.K. Ghosh, A Review of Recent Progress on Nano MnO<sub>2</sub>: Synthesis, Surface Modification and Applications, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 31 (2021) 899–922. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01823-z>.
- [98] W. Tang, X. Shan, S. Li, H. Liu, X. Wu, Y. Chen, Sol–gel process for the synthesis of ultrafine MnO<sub>2</sub> nanowires and nanorods, *Mater. Lett.* 132 (2014) 317–321. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.211>.
- [99] C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, One-Step Low-Temperature Route for the Preparation of Electrochemically Active LiMnPO<sub>4</sub> Powders, *Chem. Mater.* 16 (2004) 93–99. <https://doi.org/10.1021/cm030347b>.
- [100] Q. Li, G. Luo, J. Li, X. Xia, Preparation of ultrafine MnO<sub>2</sub> powders by the solid state method reaction of KMnO<sub>4</sub> with Mn(II) salts at room temperature, *J. Mater. Process. Technol.* 137 (2003) 25–29. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)01059-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)01059-2).
- [101] H. Dong, G.M. Koenig, A review on synthesis and engineering of crystal precursors produced via coprecipitation for multicomponent lithium-ion battery cathode materials, *CrystEngComm* 22 (2020) 1514–1530. <https://doi.org/10.1039/C9CE00679F>.
- [102] R. Bhole, D. Gonsalves, G. Murugesan, M.K. Narasimhan, N.R. Srinivasan, N. Dave, T. Varadavenkatesan, R. Vinayagam, M. Govarthanan, R. Selvaraj, Superparamagnetic spherical magnetite nanoparticles: synthesis, characterization and catalytic potential, *Appl. Nanosci.* 13 (2023) 6003–6014. <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02532-4>.
- [103] S.T. Morbale, S.D. Patil, Green Synthesis of MnO<sub>2</sub> NPs Using *Blumea lacera* Leaf

- Extract and its Antimicrobial Study, *Nanosci. Nanotechnology-Asia* 12 (2022). <https://doi.org/10.2174/2210681212666220314101520>.
- [104] M. Souri, V. Hoseinpour, N. Ghaemi, A. Shakeri, Procedure optimization for green synthesis of manganese dioxide nanoparticles by *Yucca gloriosa* leaf extract, *Int. Nano Lett.* 9 (2019) 73–81. <https://doi.org/10.1007/s40089-018-0257-z>.
- [105] H. Sridevi, M.R. Bhat, P.S. Kumar, N.M. Kumar, R. Selvaraj, Structural characterization of cuboidal  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by a facile approach, *Appl. Nanosci.* 13 (2023) 5605–5613. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02780-y>.
- [106] V. Srivastava, M. Beg, S. Sharma, A.K. Choubey, Application of manganese oxide nanoparticles synthesized via green route for improved performance of water-based drilling fluids, *Appl. Nanosci.* 11 (2021) 2247–2260. <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01956-8>.
- [107] D. Borah, J. Rout, D. Gogoi, N. Nath Ghosh, C.R. Bhattacharjee, Composition controllable green synthesis of manganese dioxide nanoparticles using an edible freshwater red alga and its photocatalytic activity towards water soluble toxic dyes, *Inorg. Chem. Commun.* 138 (2022) 109312. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109312>.
- [108] N. Abbas, S.M. Husnain, U. Asim, F. Shahzad, Y. Abbas, A novel green synthesis of MnO<sub>2</sub>-Coal composite for rapid removal of silver and lead from wastewater, *Water Res.* 256 (2024) 121526. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2024.121526>.
- [109] I.M.A. Hasan, H.M.A. Salman, O.M. Hafez, Ficus-mediated green synthesis of manganese oxide nanoparticles for adsorptive removal of malachite green from surface water, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 30 (2022) 28144–28161. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24199-8>.
- [110] H.M. Abuzeid, S.A. Elsherif, N.A. Abdel Ghany, A.M. Hashem, Facile, cost-effective and eco-friendly green synthesis method of MnO<sub>2</sub> as storage electrode materials for supercapacitors, *J. Energy Storage* 21 (2019) 156–162. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.11.021>.
- [111] S.K. Shanshool, Z.J. Shanan, Green Synthesis of Manganese Dioxide Nanoparticles and its Biological, *Baghdad Sci. J.* 21 (2024) 1692. <https://doi.org/10.21123/bsj.2023.8385>.
- [112] S.S. Majani, S. Sathyan, M.V. Manoj, N. Vinod, S. Pradeep, C. Shivamallu, V. K.N, S.P. Kollur, Eco-friendly synthesis of MnO<sub>2</sub> nanoparticles using *Saraca asoca* leaf extract and evaluation of in vitro anticancer activity, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 6 (2023) 100367. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2023.100367>.
- [113] K. Kala, M.S. Jeyalakshmi, S. Mohandoss, R. Chandrasekaran, Evolution of anticancer, antioxidant and photocatalytic activities of biosynthesized MnO<sub>2</sub> nanoparticles using aqueous extract of *Sida acuta*, *Surfaces and Interfaces* 40 (2023) 103136. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103136>.
- [114] S. Ghorbani, Y. Mirzaei, M. Bordbar, A. Gholami, Green Synthesis of MnO<sub>2</sub> Nanoparticles Using Cumin Extract Compositated with Hypericum Plant: Investigation of Antibacterial and Anticancer Properties, *J. NanoStructures* (2023). <https://doi.org/10.22052/JNS.2023.01.017>.

- [115] G. Zepelin, E.G.C. Neiva, One-pot green synthesis of graphene oxide/MnO<sub>2</sub>/polyaniline nanocomposites applied in aqueous and neutral supercapacitors and sensors, *J. Electroanal. Chem.* 902 (2021) 115776. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115776>.
- [116] S. Dong, J. Xi, Y. Wu, H. Liu, C. Fu, H. Liu, F. Xiao, High loading MnO<sub>2</sub> nanowires on graphene paper: Facile electrochemical synthesis and use as flexible electrode for tracking hydrogen peroxide secretion in live cells, *Anal. Chim. Acta* 853 (2015) 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.08.004>.
- [117] Z. Seyedhosseini, H. Esmaili, E. Kowsari, S. Ramakrishna, A. Chinnappan, Green Synthesis Methods of Nanomaterial Structures for Supercapacitors, in: *Encycl. Green Mater.*, Springer Nature Singapore, Singapore, 2022: pp. 1–10. [https://doi.org/10.1007/978-981-16-4921-9\\_208-1](https://doi.org/10.1007/978-981-16-4921-9_208-1).
- [118] N. Baghban, S. Momeni, E. Behboudi, H. Dianat-Moghadam, A. Darabi, H.S. Targhi, M. Keshavarz, Green synthesis of MnO<sub>2</sub> NPs using Arabic gum: assessing its potential antiviral activity against influenza A/H1N1, *Virolog. J.* 21 (2024) 48. <https://doi.org/10.1186/s12985-024-02315-z>.
- [119] H.H. Farhan, A.M. Mohammed, Biosynthesis and evaluation of MnO<sub>2</sub> nanoparticles as anti-oxidant and anti-diabetic agents, *Results Chem.* 7 (2024) 101266. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101266>.
- [120] A. Ahmad, V.K. Tripathi, Nonlinear absorption of femtosecond laser on a metal surface embedded by metallic nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2358937>.
- [121] S.A. Moon, B.K. Salunke, B. Alkotaini, E. Sathiyamoorthi, B.S. Kim, Biological synthesis of manganese dioxide nanoparticles by *Kalopanax pictus* plant extract, *IET Nanobiotechnology* 9 (2015) 220–225. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2014.0051>.
- [122] J.P.Z. Gonçalves, J. Seraglio, D.L.P. Macuvele, N. Padoin, C. Soares, H.G. Riella, Green synthesis of manganese based nanoparticles mediated by *Eucalyptus robusta* and *Corymbia citriodora* for agricultural applications, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 636 (2022) 128180. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128180>.
- [123] N.O.M. Dewi, Y. Yulizar, *Euphorbia heterophylla* L. Leaf Extract-Mediated Synthesis of MnO<sub>2</sub> Nanoparticles and Its Characterization, *Mater. Today Proc.* 22 (2020) 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.088>.
- [124] B. Mladenova, K. Pashova, I. Hinkov, M. Dimitrova, A. Stoyanova, Green synthesis of MnO<sub>2</sub> using *Calendula officinalis* and *Tilia cordata* extracts for application in supercapacitors, *Monatshefte Für Chemie - Chem. Mon.* 155 (2024) 341–348. <https://doi.org/10.1007/s00706-024-03179-3>.
- [125] V. Thangapushbam, S. Sivakami, P. Rama, M. Jothika, K. Muthu, A facile green synthesis of Ag@MnO<sub>2</sub> nanoparticles using *Martynia annua* plant extract and their biological activity and catalytic reduction of dye, *Results Chem.* 7 (2024) 101495. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101495>.
- [126] P.P. Samal, J. Swain, M.A. Qaiyum, A. Ghosh, D. Mandal, B. Dey, S. Dey, Green synthesis of MnO<sub>2</sub>-embedded *Rauvolfia tetraphylla* leaves (MnO<sub>2</sub>@RTL) for

- crystal violet dye removal and as an antibacterial agent, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 31 (2023) 5457–5472. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-31442-3>.
- [127] S.A. Elsherif, H.M. Abuzeid, A.M. Hashem, N.A. Abdel Ghany, Green synthesis of MnO<sub>2</sub> via plant extracts and its composite with exfoliated graphene for high-performance asymmetric supercapacitors, *J. Energy Storage* 74 (2023) 109341. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.109341>.
- [128] M. Moeen, S. Nouren, M. Zaib, I. Bibi, A. Kausar, M. Sultan, Green synthesis, characterization and sorption efficiency of MnO<sub>2</sub> nanoparticles and MnO<sub>2</sub> @waste eggshell nanocomposite, *J. Taibah Univ. Sci.* 16 (2022) 1075–1095. <https://doi.org/10.1080/16583655.2022.2139483>.
- [129] S. Faisal, S. Khan, Abdullah, S. Zafar, M. Rizwan, M. Ali, R. Ullah, G.M. Albadrani, H.R.H. Mohamed, F. Akbar, Fagonia cretica-Mediated Synthesis of Manganese Oxide (MnO<sub>2</sub>) Nanomaterials Their Characterization and Evaluation of Their Bio-Catalytic and Enzyme Inhibition Potential for Maintaining Flavor and Texture in Apples, *Catalysts* 12 (2022) 558. <https://doi.org/10.3390/catal12050558>.
- [130] H. Lu, X. Zhang, S.A. Khan, W. Li, L. Wan, Biogenic Synthesis of MnO<sub>2</sub> Nanoparticles With Leaf Extract of *Viola betonicifolia* for Enhanced Antioxidant, Antimicrobial, Cytotoxic, and Biocompatible Applications, *Front. Microbiol.* 12 (2021). <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.761084>.
- [131] S. Samsoun, M. Azam, A. Khan, M. Ashraf, H.N. Bhatti, S.Z. Alshawwa, M. Iqbal, Green-synthesized MnO<sub>2</sub> nanofertilizer impact on growth, photosynthetic pigment, and non-enzymatic antioxidant of *Vigna unguiculata* cultivar, *Biomass Convers. Biorefinery* 14 (2024) 26943–26952. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03686-5>.
- [132] K.V. Karthik, A.V. Raghu, K.R. Reddy, R. Ravishankar, M. Sangeeta, N.P. Shetti, C.V. Reddy, Green synthesis of Cu-doped ZnO nanoparticles and its application for the photocatalytic degradation of hazardous organic pollutants, *Chemosphere* 287 (2022) 132081. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132081>.
- [133] T. Chen, C. Foo, S.C. Edman Tsang, Interstitial and substitutional light elements in transition metals for heterogeneous catalysis, *Chem. Sci.* 12 (2021) 517–532. <https://doi.org/10.1039/D0SC06496C>.
- [134] M.L. Guimarães, J.F. Amarante, H.P. de Oliveira, A importância dos óleos essenciais na síntese verde de nanopartículas metálicas, *Matéria (Rio Janeiro)* 26 (2021). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620210003.13053>.
- [135] J.R.D. dos Santos, Síntese Verde e efeito da dopagem de Manganês nas propriedades de Eletrodos à base de Óxidos de Valência Mista Mn<sub>x</sub>CO<sub>3</sub>-XO<sub>4</sub> (0 ≤ X ≤ 1) para Reação de Evolução de Oxigênio, 2022.
- [136] N.A.Y. Abduh, T.S. Algarni, A.-B. Al-Odayni, Green synthesis of Zn-doped TiO<sub>2</sub> nanomaterials for photocatalytic degradation of crystal violet and methylene blue dyes under sunlight, *Biomass Convers. Biorefinery* (2024). <https://doi.org/10.1007/s13399-024-06120-0>.
- [137] M.R. Mohammad Shafiee, M. Kargar, M. Ghashang, Characterization and low-cost, green synthesis of Zn<sup>2+</sup> doped MgO nanoparticles, *Green Process. Synth.* 7

- (2018) 248–254. <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0219>.
- [138] S. Ghazal, N. Khandannasab, H.A. Hosseini, Z. Sabouri, A. Rangrazi, M. Darroudi, Green synthesis of copper-doped nickel oxide nanoparticles using okra plant extract for the evaluation of their cytotoxicity and photocatalytic properties, *Ceram. Int.* 47 (2021) 27165–27176. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.135>.
- [139] P. Saikia, D. Borah, R. Debnath, D. Gogoi, A. Das, J. Rout, N.N. Ghosh, P. Pandey, C.R. Bhattacharjee, Facile green synthesis of novel hierarchical Ag doped MnO<sub>2</sub> (Ag@MnO<sub>2</sub>) nanoparticle embedded rGO nanohybrid: Photophysical, catalytic and antibacterial activity, *Surfaces and Interfaces* 40 (2023) 103015. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103015>.
- [140] M. Rahmat, S. Kiran, T. Gulzar, M. Yusuf, R. Nawaz, J. Khalid, N. Fatima, A. Ullah, M. Azam, Plant-assisted synthesis and characterization of MnO<sub>2</sub> nanoparticles for removal of crystal violet dye: an environmental remedial approach, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 30 (2023) 57587–57598. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26601-5>.
- [141] J. Zia, E.S. Aazam, U. Riaz, Highly efficient visible light driven photocatalytic activity of MnO<sub>2</sub> and Polythiophene/MnO<sub>2</sub> nanohybrids against mixed organic pollutants, *J. Mol. Struct.* 1207 (2020) 127790. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127790>.
- [142] S. Ali, M. Imran, R. Kousar, M. Fatima, M.Z. Manzoor, H.E. Ahmed, S. Riaz, H. Ullah, A. Nazir, Z. Batool, Green synthesis of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> and their nanocomposite (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MnO<sub>2</sub>) for efficient photodegradation and antimicrobial activity, *Desalin. Water Treat.* 320 (2024) 100688. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100688>.
- [143] A. Terefe, S. Balakrishnan, Manganese dioxide nanoparticles green synthesis using lemon and curcumin extracts and evaluation of photocatalytic activity, *Mater. Today Proc.* 62 (2022) 434–441. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.563>.
- [144] Y. Hanifehpour, B. Soltani, A.R. Amani-Ghadim, B. Hedayati, B. Khomami, S.W. Joo, Praseodymium-doped ZnS nanomaterials: Hydrothermal synthesis and characterization with enhanced visible light photocatalytic activity, *J. Ind. Eng. Chem.* 34 (2016) 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.10.032>.
- [145] C.-H. Chiou, R.-S. Juang, Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.035>.
- [146] H. Kaur, H.S. Bhatti, K. Singh, Pr doped SnO<sub>2</sub> nanostructures: Morphology evolution, efficient photocatalysts and fluorescent sensors for the detection of Cd<sup>2+</sup> ions in water, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 388 (2020) 112144. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112144>.
- [147] K. Anwar, F.K. Naqvi, S. Beg, S. Haneef, Photocatalytic degradation of MB dye and paracetamol drug, via hydrothermally synthesised praseodymium doped Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> nanoparticles, *J. Mol. Struct.* 1272 (2023) 134183. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134183>.

- [148] L. Chellappan, B. Thangaraj, N. Muthukurumban, V. Gurusamy, Investigations on Chemically Synthesized Pure and Doped Manganese Dioxide Nanoparticles for Dye Removal and Photocatalytic Applications, *J. Fluoresc.* (2024). <https://doi.org/10.1007/s10895-024-03605-z>.
- [149] R.S. Matos, R.M.P.B. Oliveira, N. dos S. Ferreira, Atividade fotocatalítica de nanocompósitos ZnO/Fe<sub>3-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub>/óxido de grafeno (0,075≤x≤0,30) obtidos com nanopartículas sintetizadas em meio bioquelante amazônico, Universidade Federal de Sergipe, 2022. <https://ri.ufs.br/jspui/handle/riufs/17551>.
- [150] B.R. da Silva Barros, D.K.D. do Nascimento, D.R.C. de Araújo, F.R. da Costa Batista, A.M.N. de Oliveira Lima, I.J. da Cruz Filho, M.L. de Oliveira, C.M.L. de Melo, Phytochemical analysis, nutritional profile and immunostimulatory activity of aqueous extract from *Malpighia emarginata* DC leaves, *Biocatal. Agric. Biotechnol.* 23 (2020) 101442. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101442>.
- [151] A.M. El Shafey, Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles from plant leaf extracts and their applications: A review, *Green Process. Synth.* 9 (2020) 304–339. <https://doi.org/10.1515/gps-2020-0031>.
- [152] Y. Zhang, Y. Yang, Y. Zhang, T. Zhang, M. Ye, Heterogeneous oxidation of naproxen in the presence of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanostructures with different morphologies, *Appl. Catal. B Environ.* 127 (2012) 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.014>.
- [153] K.S.W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.
- [154] T. Zelenka, Adsorption and desorption of nitrogen at 77 K on micro- and mesoporous materials: Study of transport kinetics, *Microporous Mesoporous Mater.* 227 (2016) 202–209. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.03.009>.
- [155] K. Lan, D. Zhao, Functional Ordered Mesoporous Materials: Present and Future, *Nano Lett.* 22 (2022) 3177–3179. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c00902>.
- [156] M. Thomas, C. Cannilla, A. Brigandì, I. Nicotera, F. Lufrano, Nanoarchitectonics of high-performance supercapacitors based on mesoporous carbon and MnO<sub>2</sub> electrodes using Aquivion electrolyte membrane, *J. Alloys Compd.* 960 (2023) 170719. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170719>.
- [157] B. Yardımcı, N. Kanmaz, An effective-green strategy of methylene blue adsorption: Sustainable and low-cost waste cinnamon bark biomass enhanced via MnO<sub>2</sub>, *J. Environ. Chem. Eng.* 11 (2023) 110254. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110254>.
- [158] S. Wu, H. Liu, Z. Huang, H. Xu, W. Shen, O-vacancy-rich porous MnO<sub>2</sub> nanosheets as highly efficient catalysts for propane catalytic oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 312 (2022) 121387. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121387>.
- [159] L. Marciniak, M. Nowak, A. Trojanowska, B. Tylkowski, R. Jastrzab, The Effect of pH on the Size of Silver Nanoparticles Obtained in the Reduction Reaction with Citric and Malic Acids, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 5444.

- <https://doi.org/10.3390/ma13235444>.
- [160] P. Yadav, A. Bhaduri, Chemically synthesized manganese oxide nanorods for effectual organic dye removal and energy storage application, *Mater. Chem. Phys.* 299 (2023) 127495. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127495>.
- [161] V. Balakumar, J.W. Ryu, H. Kim, R. Manivannan, Y.-A. Son, Ultrasonic synthesis of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorods: An efficient catalytic conversion of refractory pollutant, methylene blue, *Ultrason. Sonochem.* 62 (2020) 104870. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104870>.
- [162] A.S. Prasad, Green synthesis of nanocrystalline manganese (II, III) oxide, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 71 (2017) 342–347. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.08.020>.
- [163] O. Ghodbane, J.-L. Pascal, B. Fraisse, F. Favier, Structural in Situ Study of the Thermal Behavior of Manganese Dioxide Materials: Toward Selected Electrode Materials for Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2 (2010) 3493–3505. <https://doi.org/10.1021/am100669k>.
- [164] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [165] P. Kadyan, M. Kumar, A. Tufail, A. Ragusa, S.K. Kataria, A. Dubey, Microwave-assisted green synthesis of fluorescent graphene quantum dots (GQDs) using *Azadirachta indica* leaves: enhanced synergistic action of antioxidant and antimicrobial effects and unveiling computational insights, *Mater. Adv.* 6 (2025) 805–826. <https://doi.org/10.1039/D4MA00843J>.
- [166] M. Ashby, D. Shercliff, Hugh; Cebon, *Materiais: engenharia, ciência, processamento e projeto*, 2012. <https://doi.org/10.1007/s10800-020-01431-2>.
- [167] S. Dang, Y. Wen, T. Qin, J. Hao, H. Li, J. Huang, D. Yan, G. Cao, S. Peng, Nanostructured manganese dioxide with adjustable Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> ratio for flexible high-energy quasi-solid supercapacitors, *Chem. Eng. J.* 396 (2020) 125342. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125342>.
- [168] F. Huang, S. Wang, S. Zhang, Y. Fan, C. Li, C. Wang, C. Liu, Synthesis of Praseodymium-Doped TiO<sub>2</sub> Nanocatalysts by Sol-Microwave and Their Photocatalytic Activity Study, *Bull. Korean Chem. Soc.* 35 (2014) 2512–2518. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2014.35.8.2512>.
- [169] L. Sanchez-Botero, A. Herrera, J. Hinestroza, Oriented Growth of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Nanorods Using Natural Extracts from Grape Stems and Apple Peels, *Nanomaterials* 7 (2017) 117. <https://doi.org/10.3390/nano7050117>.
- [170] A. Mekki, K. Ziq, D. Holland, C. McConville, Magnetic properties of praseodymium ions in Na<sub>2</sub>O–Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses, *J. Magn. Magn. Mater.* 260 (2003) 60–69. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00568-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00568-1).
- [171] F.J.S. Barros, S. da Silva Eduardo, H.A. Vitorino, C. de Lima Ribeiro, A.M.A. Silva, E. Longo, I.M. Pinatti, A.A. Tanaka, Effect of Co<sup>2+</sup> and Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> ratio on high-performance supercapattery, *J. Mater. Res.* 39 (2024) 3232–3248. <https://doi.org/10.1557/s43578-024-01455-w>.

- [172] R. Niu, C. Zhang, C. Li, P. Liu, Boosting the removal of diesel soot particles by regulating the Pr–O strength over transition metal doped Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> catalysts, *J. Hazard. Mater.* 476 (2024) 135010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.135010>.
- [173] T. Xu, K. Yin, J. Gu, Q. Li, Z. Fang, Z. Chen, Y. Wang, N. Qu, S. Li, Z. Xiao, D. Wang, Engineering Oxygen Vacancies on Mixed-Valent Mesoporous  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> for High-Performance Asymmetric Supercapacitors, *Langmuir* 38 (2022) 12530–12538. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c01977>.
- [174] L. Yang, S. Cheng, X. Ji, Y. Jiang, J. Zhou, M. Liu, Investigations into the origin of pseudocapacitive behavior of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> electrodes using in operando Raman spectroscopy, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 7338–7344. <https://doi.org/10.1039/C5TA00223K>.
- [175] I. Ahmad, M.S. Akhtar, E. Ahmed, M. Ahmad, Facile synthesis of Pr-doped ZnO photocatalyst using sol–gel method and its visible light photocatalytic activity, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 1084–1093. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02620-2>.
- [176] M.U. Khalid, M.F. Warsi, I. Shakir, M.F. Aly Aboud, M. Shahid, S.S. Shar, S. Zulfiqar, Al<sup>3+</sup>/Ag<sup>1+</sup> induced phase transformation of MnO<sub>2</sub> nanoparticles from  $\alpha$  to  $\beta$  and their enhanced electrical and photocatalytic properties, *Ceram. Int.* 46 (2020) 9913–9923. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.143>.
- [177] T. Van Tran, D.T.C. Nguyen, P.S. Kumar, A.T.M. Din, A.S. Qazaq, D.-V.N. Vo, Green synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using *Costus woodsonii* flowers extract for effective removal of malachite green dye, *Environ. Res.* 214 (2022) 113925. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113925>.
- [178] R.A. Davoglio, G. Cabello, J.F. Marco, S.R. Biaggio, Synthesis and characterization of  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanoneedles for electrochemical supercapacitors, *Electrochim. Acta* 261 (2018) 428–435. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.118>.
- [179] Z. Ahmad, G. Nabi, Cobalt-ions doping impact on structural transformations and band gap tuning of Co-NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoneedles for promising pseudocapacitors electrode applications, *Ceram. Int.* 51 (2025) 3582–3594. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.11.334>.
- [180] P. Rosaiah, J. Zhu, O.M. Hussain, Y. Qiu, Synthesis of flower-like reduced graphene oxide–Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite electrodes for supercapacitors, *Appl. Phys. A* 124 (2018) 597. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2024-4>.
- [181] J. Zhao, J. Nan, Z. Zhao, N. Li, J. Liu, F. Cui, Energy-efficient fabrication of a novel multivalence Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–MnO<sub>2</sub> heterojunction for dye degradation under visible light irradiation, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 509–517. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.065>.
- [182] S.-T. Li, L. Chang, K. Wang, J. Xie, W. Chen, G.-B. Huang, H. Yin, Z-scheme MnO<sub>2</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> heterojunctions with efficient peroxydisulfate activation for organic pollutant removal, *Chemosphere* 341 (2023) 140117. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140117>.
- [183] P. Wu, S. Dai, G. Chen, S. Zhao, Z. Xu, M. Fu, P. Chen, Q. Chen, X. Jin, Y. Qiu,

- S. Yang, D. Ye, Interfacial effects in hierarchically porous  $\alpha$ - $\text{MnO}_2/\text{Mn}_3\text{O}_4$  heterostructures promote photocatalytic oxidation activity, *Appl. Catal. B Environ.* 268 (2020) 118418. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118418>.
- [184] L. Wang, W. Ma, Y. Li, H. Cui, Synthesis of  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  with nanoflower-like architecture by a microwave-assisted hydrothermal method, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 82 (2017) 85–91. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4275-x>.
- [185] S. Akbar, S.K. Hasanain, O. Ivashenko, M. V. Dutka, N. Akhtar, J.T.M. De Hosson, N.Z. Ali, P. Rudolf, Defect ferromagnetism in  $\text{SnO}_2:\text{Zn}^{2+}$  hierarchical nanostructures: correlation between structural, electronic and magnetic properties, *RSC Adv.* 9 (2019) 4082–4091. <https://doi.org/10.1039/C9RA00455F>.
- [186] H.S. Sumantha, S. Rajagopal, M. Shashank, G. Nagaraju, V.K. Pattar, P. Shanmugaraj, S. Ayyasamy, B.L. Suresha, Green synthesis and characterization of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles for photocatalytic and supercapacitors, *Ionics (Kiel)*. 29 (2023) 733–749. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04823-w>.
- [187] Z. Durmus, H. Kavas, A. Baykal, M. Toprak, A green chemical route for the synthesis of  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoparticles, *Open Chem.* 7 (2009) 555–559. <https://doi.org/10.2478/s11532-009-0049-4>.
- [188] K. Nagaraja, M. Arunpandian, O. Tae Hwan, A facile green synthesis of manganese oxide nanoparticles using gum karaya polymer as a bioreductant for efficient photocatalytic degradation of organic dyes and antibacterial activity, *Int. J. Biol. Macromol.* 273 (2024) 133123. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133123>.
- [189] W.-K. Jo, R.J. Tayade, New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 2073–2084. <https://doi.org/10.1021/ie404176g>.
- [190] E.-J. Kim, D. Oh, C.-S. Lee, J. Gong, J. Kim, Y.-S. Chang, Manganese oxide nanorods as a robust Fenton-like catalyst at neutral pH: Crystal phase-dependent behavior, *Catal. Today* 282 (2017) 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.034>.
- [191] L. Zhang, J. Lian, L. Wu, Z. Duan, J. Jiang, L. Zhao, Synthesis of a Thin-Layer  $\text{MnO}_2$  Nanosheet-Coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanocomposite as a Magnetically Separable Photocatalyst, *Langmuir* 30 (2014) 7006–7013. <https://doi.org/10.1021/la500726v>.
- [192] A. Gnanaprakasam, V.M. Sivakumar, M. Thirumarimurugan, Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review, *Indian J. Mater. Sci.* 2015 (2015) 1–16. <https://doi.org/10.1155/2015/601827>.
- [193] S. Harish, M. Navaneethan, J. Archana, A. Silambarasan, S. Ponnusamy, C. Muthamizhchelvan, Y. Hayakawa, Controlled synthesis of organic ligand passivated  $\text{ZnO}$  nanostructures and their photocatalytic activity under visible light irradiation, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 10490–10498. <https://doi.org/10.1039/C5DT01572C>.
- [194] L. Gnanasekaran, R. Hemamalini, R. Saravanan, K. Ravichandran, F. Gracia, V.K. Gupta, Intermediate state created by dopant ions (Mn, Co and Zr) into  $\text{TiO}_2$

- nanoparticles for degradation of dyes under visible light, *J. Mol. Liq.* 223 (2016) 652–659. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.105>.
- [195] M.R.D. Khaki, M.S. Shafeeyan, A.A.A. Raman, W.M.A.W. Daud, Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation - A review, *J. Environ. Manage.* 198 (2017) 78–94. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.099>.
- [196] B. Liu, X. Zhao, J. Yu, I.P. Parkin, A. Fujishima, K. Nakata, Intrinsic intermediate gap states of TiO<sub>2</sub> materials and their roles in charge carrier kinetics, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 39 (2019) 1–57. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2019.02.001>.
- [197] N.O. Chaves, L.S. Lima, M.D.S. Monteiro, R.A.L. Sobrinho, N.S. Ferreira, G.Q. Ramos, H.D. da Fonseca Filho, R.M.P.B. Oliveira, R.S. Matos, Associating Physical and Photocatalytic Properties of Recyclable and Reusable Blast Furnace Dust Waste, *Materials (Basel)*. 17 (2024) 818. <https://doi.org/10.3390/ma17040818>.
- [198] D.S.P. Franco, E.H. Tanabe, G.L. Dotto, Continuous Adsorption of a Cationic Dye on Surface Modified Rice Husk: Statistical Optimization and Dynamic Models, *Chem. Eng. Commun.* 204 (2017) 625–634. <https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1300150>.
- [199] Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano Composite under Visible Light, *Mod. Chem. Appl.* (2016). <https://doi.org/10.4172/2329-6798.1000176>.
- [200] A. Houas, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Appl. Catal. B Environ.* 31 (2001) 145–157. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00276-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9).

**ANEXO: Respostas do planejamento experimental**

<b>Sample</b>	<b>pH</b>	<b>Extract concentration (g L<sup>-1</sup>)</b>
<b>NP1</b>	7	30
<b>NP2</b>	11	30
<b>NP3</b>	7	60
<b>NP4</b>	11	60
<b>NP5</b>	9	45
<b>NP6</b>	9	45
<b>NP7</b>	9	45

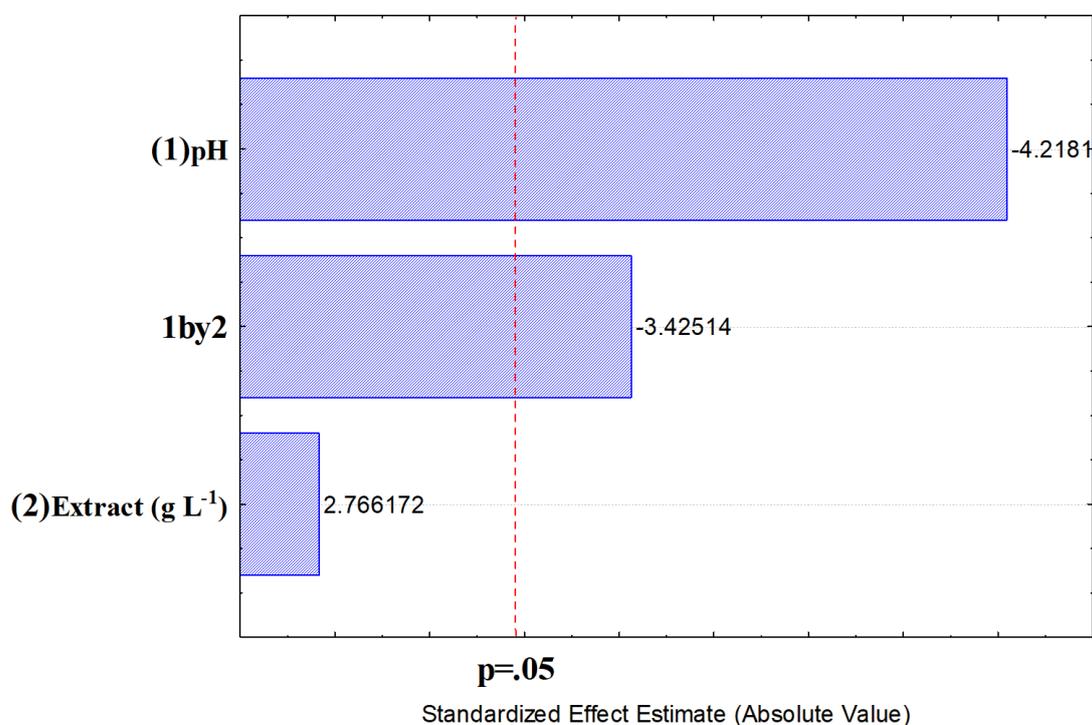
<b>Sample</b>	<b>Yield (g)</b>	<b>Crystallite Size (nm)</b>	<b>Particle Diameter (nm)</b>	<b>BET Surface Area (m<sup>2</sup>)</b>
<b>NP1</b>	1.0441	24.79	94 ± 47	34.074
<b>NP2</b>	1.0228	23.44	49 ± 16	40.298
<b>NP3</b>	1.2104	23.39	49 ± 13	34.170
<b>NP4</b>	1.0051	22.97	73 ± 18	40.113
<b>NP5</b>	1.0832	25.91	65 ± 15	24.749
<b>NP6</b>	1.0261	25.80	70 ± 16	26.509
<b>NP7</b>	1.0502	24.94	67 ± 14	31.297

## Yield

ANOVA; Var.:Yield (g); R-sqr=.92533; Adj:.85066 2**(2-0) design; MS Residual=.0007215 DV: Yield (g)					
	SS	df	MS	F	p
(1)pH	0.012837	1	0.012837	17.79265	0.024353
(2)Extract (g L <sup>-1</sup> )	0.005520	1	0.005520	7.65171	0.069791
1 by 2	0.008464	1	0.008464	11.73158	0.041686
Error	0.002164	3	0.000721		
Total SS	0.028986	6			

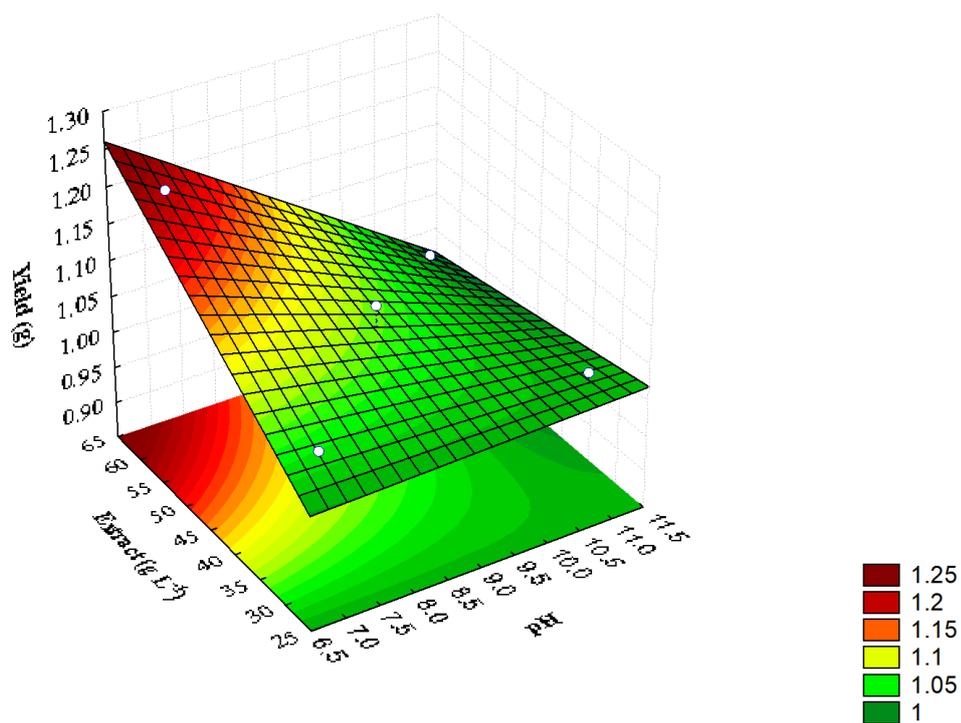
### Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: Yield (g)

2\*\*(2-0) design; MS Residual=.0007215

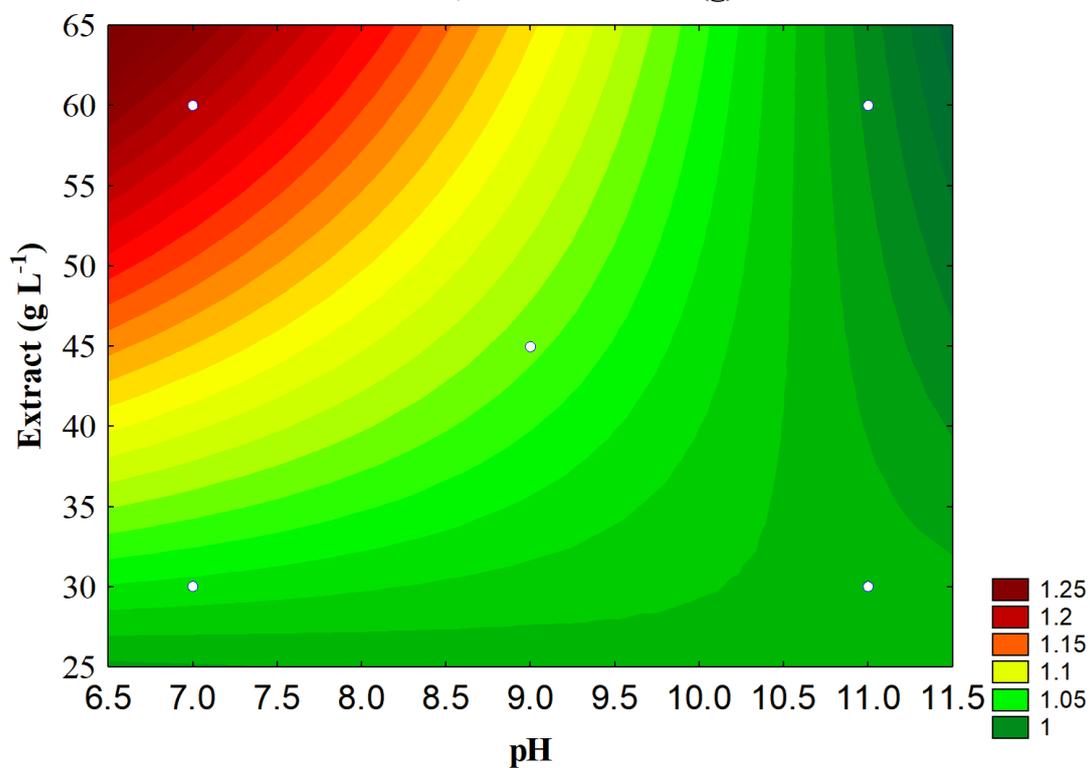


Regr. Coefficients; Var.:Yield (g); R-sqr=.92533; Adj:.85066 2**(2-0) design; MS Residual=.0007215 DV: Yield (g)						
	Regressn	Std.Err.	t(3)	p	-95.%	+95.%
Mean/Interc.	0.585604	0.195578	2.99422	0.057935	-0.036814	1.208021
(1)pH	0.040675	0.021235	1.91548	0.151308	-0.026904	0.108254
(2)Extract (g L <sup>-1</sup> )	0.016277	0.004127	3.94364	0.029066	0.003142	0.029412
1 by 2	-0.001533	0.000448	-3.42514	0.041686	-0.002958	-0.000109

Fitted Surface; Variable: Yield (g)



Fitted Surface; Variable: Yield (g)



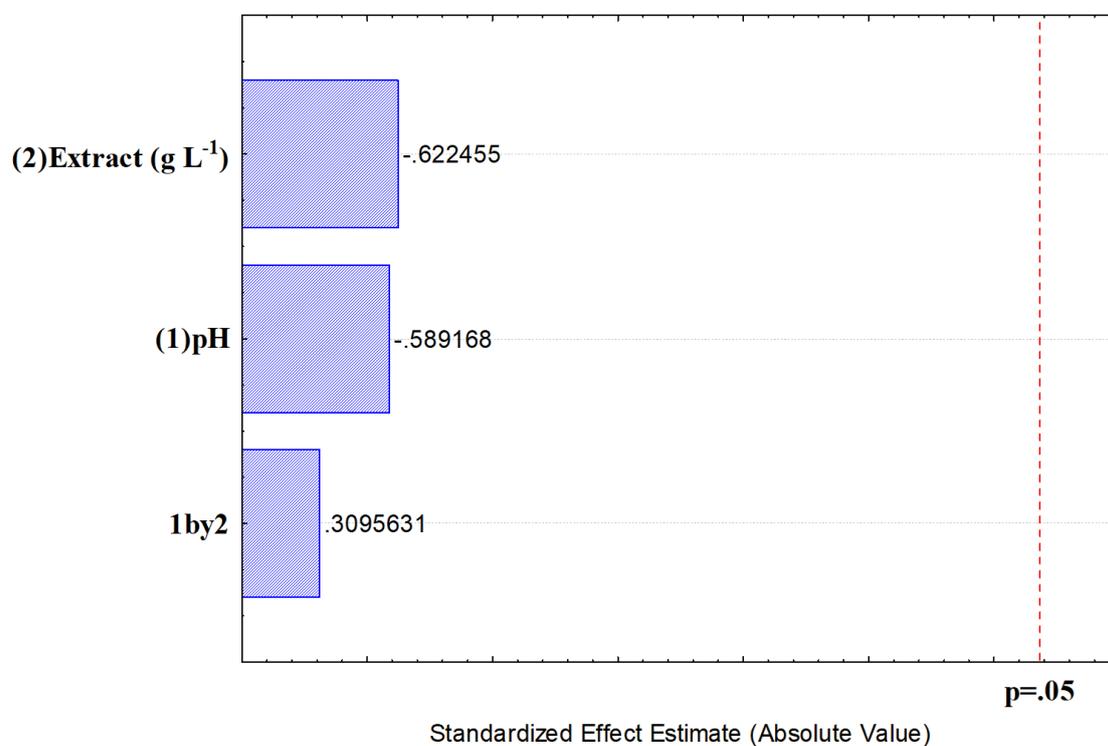
## Crystallite Size (nm)

ANOVA; Var.: **Crystallite Size (nm)**; R-sqr=.21679; Adj:0. 2\*\*(2-0) design; MS Residual=2.256356 DV: **Crystallite Size (nm)**

	SS	df	MS	F	p
(1)pH	0.783225	1	0.783225	0.347119	0.597173
(2)Extract (g L <sup>-1</sup> )	0.874225	1	0.874225	0.387450	0.577748
1 by 2	0.216225	1	0.216225	0.095829	0.777149
Error	6.769068	3	2.256356		
Total SS	8.642743	6			

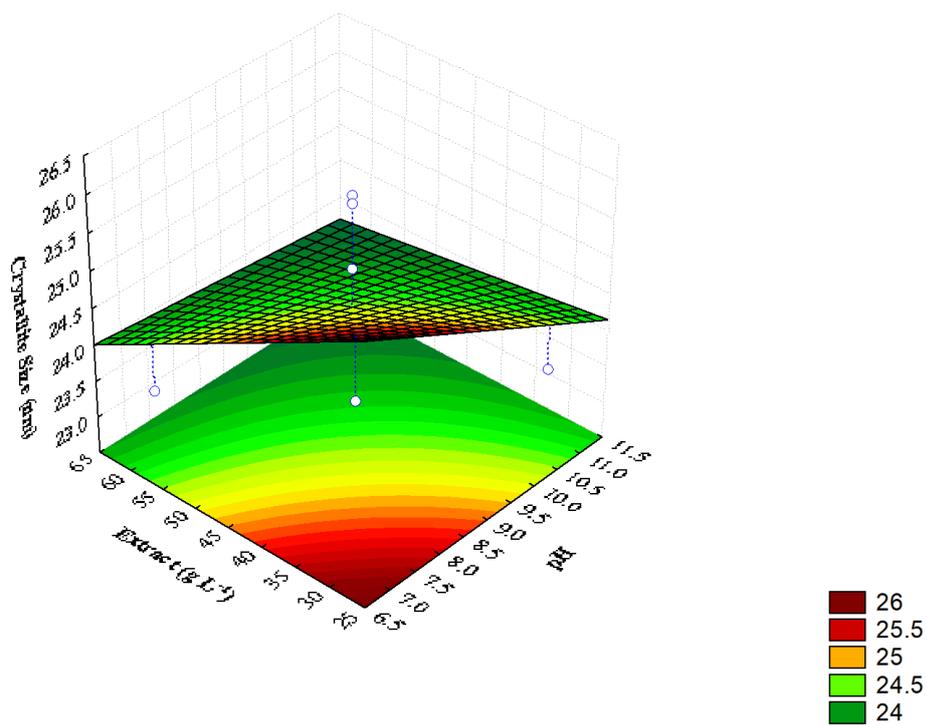
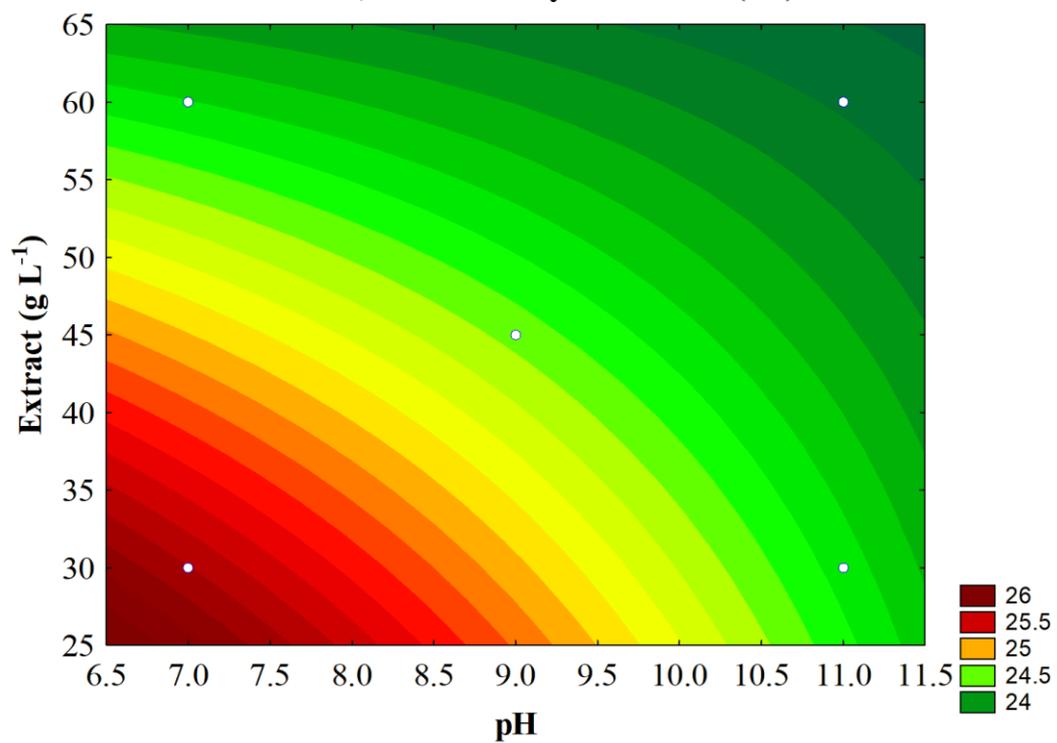
### Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: Crystallite Size (nm)

2\*\*(2-0) design; MS Residual=2.256356



Regr. Coefficients; Var.: **Crystallite Size (nm)**; R-sqr=.21679; Adj:0. 2\*\*(2-0) design; MS Residual=2.256356 DV: **Crystallite Size (nm)**

	Regressn	Std.Err.	t(3)	p	-95.%	+95.%
Mean/Interc.	30.99536	10.93742	2.833882	0.065978	-3.81239	65.80311
(1)pH	-0.57000	1.18753	-0.479989	0.664059	-4.34924	3.20924
(2)Extract (g L <sup>-1</sup> )	-0.10092	0.23081	-0.437221	0.691512	-0.83547	0.63364
1 by 2	0.00775	0.02504	0.309563	0.777149	-0.07192	0.08742

**Fitted Surface; Variable: Crystallite Size (nm)****Fitted Surface; Variable: Crystallite Size (nm)**

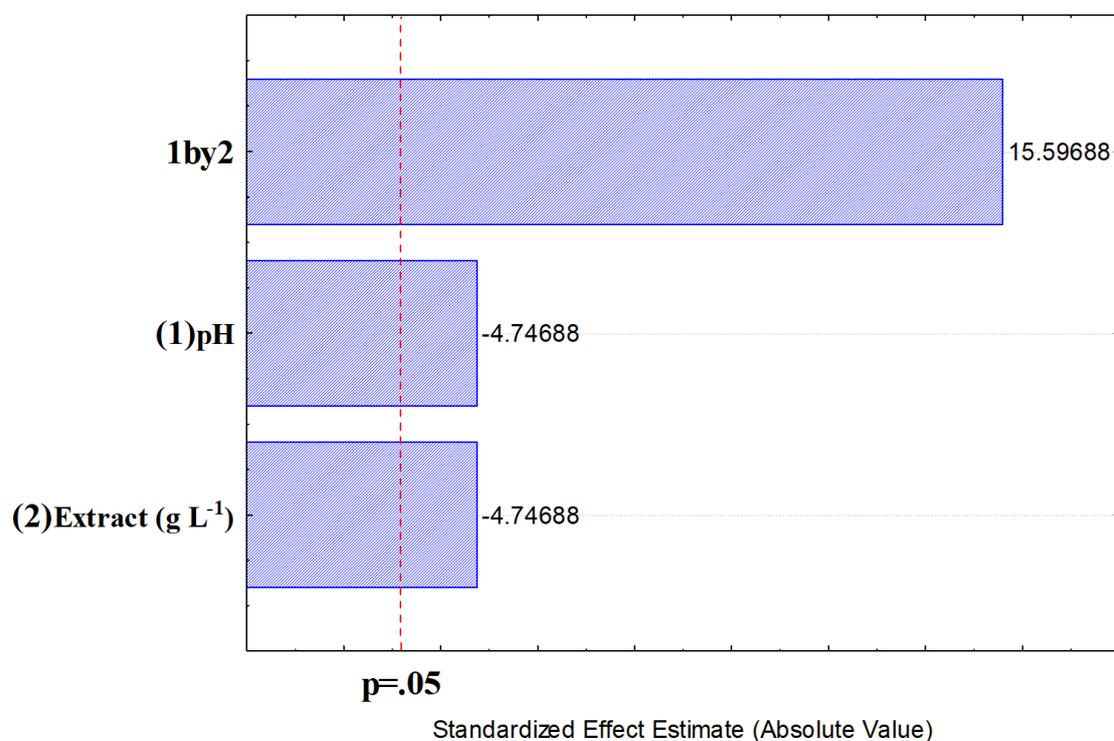
## Particle Diameter (nm)

ANOVA; Var.: **Particle Diameter (nm)**; R-sqr=.9897; Adj:.9794 2\*\*(2-0) design; MS Residual=4.892857 DV: **Particle Diameter (nm)**

	SS	df	MS	F	p
(1)pH	110.250	1	110.250	22.5328	0.017737
(2)Extract (g L <sup>-1</sup> )	110.250	1	110.250	22.5328	0.017737
1 by 2	1190.250	1	1190.250	243.2628	0.000573
Error	14.679	3	4.893		
Total SS	1425.429	6			

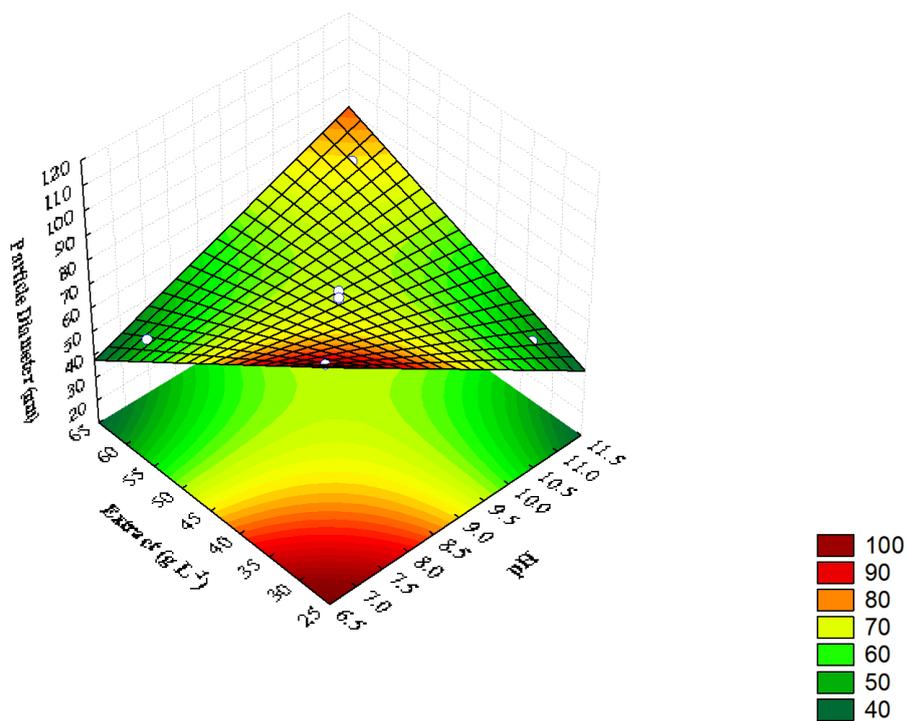
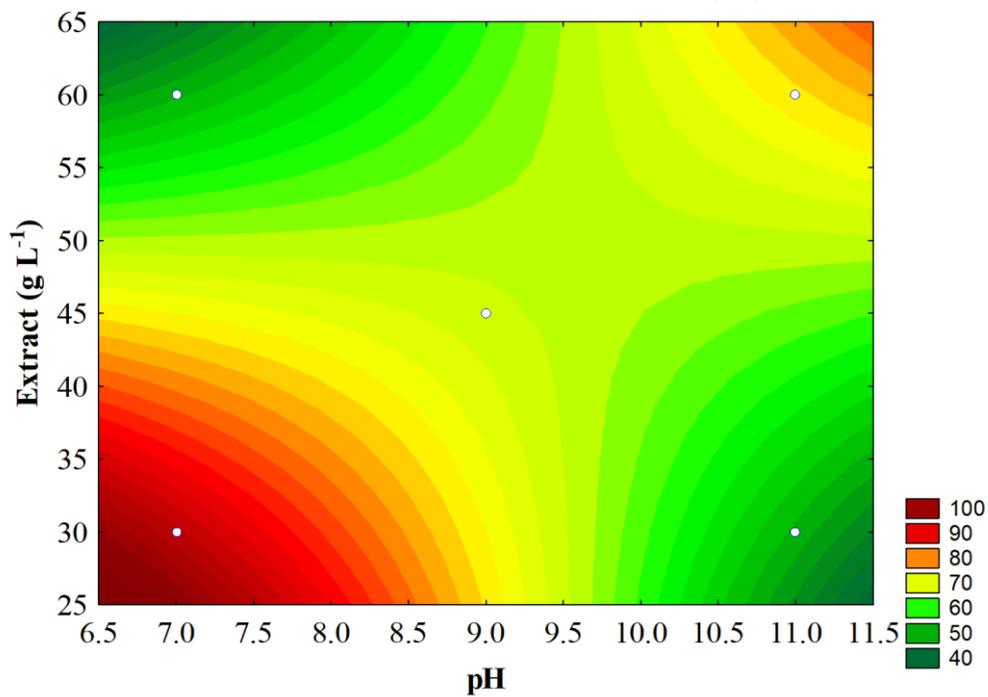
### Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: Particle Diameter (nm)

2\*\*(2-0) design; MS Residual=4.892857



Regr. Coefficients; Var.: **Particle Diameter (nm)**; R-sqr=.9897; Adj:.9794 2\*\*(2-0) design; MS Residual=4.892857 DV: **Particle Diameter (nm)**

	Regressn	Std.Err.	t(3)	p	-95.%	+95.%
Mean/Interc.	338.9643	16.10617	21.0456	0.000235	287.7073	390.2213
(1)pH	-28.5000	1.74872	-16.2976	0.000503	-34.0652	-22.9348
(2)Extract (g L <sup>-1</sup> )	-5.5250	0.33989	-16.2552	0.000507	-6.6067	-4.4433
1 by 2	0.5750	0.03687	15.5969	0.000573	0.4577	0.6923

**Fitted Surface; Variable: Particle Diameter (nm)****Fitted Surface; Variable: Particle Diameter (nm)**

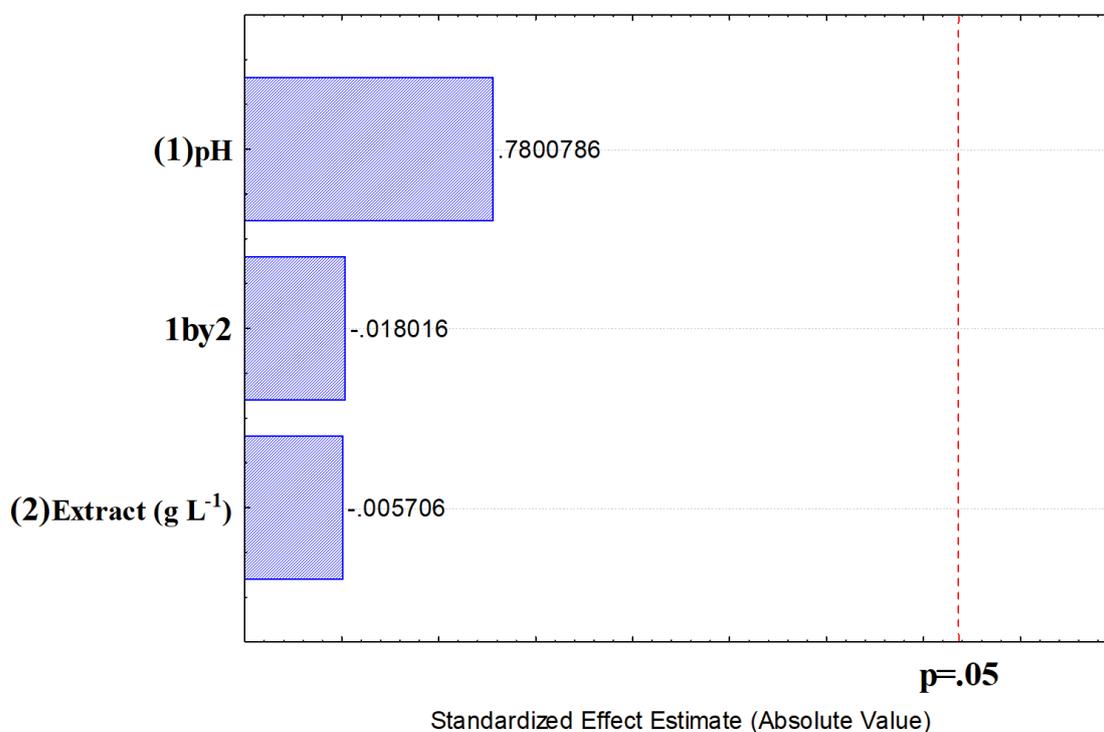
## BET Surface Area (m<sup>2</sup>)

ANOVA; Var.:**BET Surface Area (m<sup>2</sup>)**; R-sqr=.16872; Adj:0. 2\*\*(2-0) design; MS Residual=60.81775 DV: **BET Surface Area (m2)**

	SS	df	MS	F	p
<b>(1)pH</b>	37.0090	1	37.00897	0.608523	0.492234
<b>(2)Extract (g L<sup>-1</sup>)</b>	0.0020	1	0.00198	0.000033	0.995805
<b>1 by 2</b>	0.0197	1	0.01974	0.000325	0.986757
<b>Error</b>	182.4532	3	60.81775		
<b>Total SS</b>	219.4839	6			

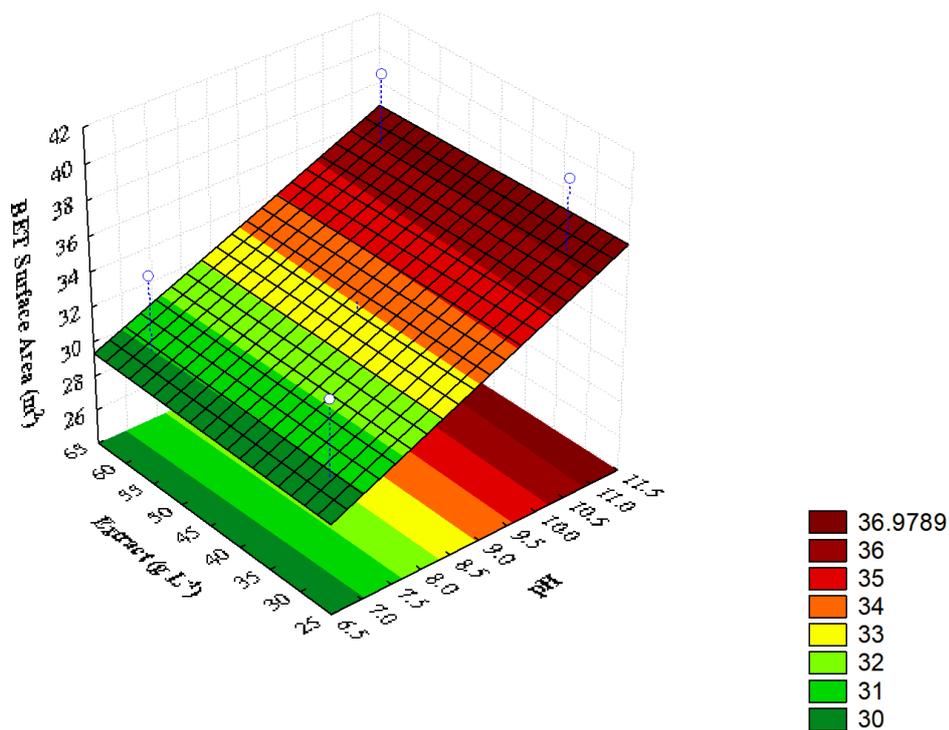
## Pareto Chart of Standardized Effects; Variable: BET Surface Area (m<sup>2</sup>)

2\*\*(2-0) design; MS Residual=60.81775



Regr. Coefficients; Var.:**BET Surface Area (m<sup>2</sup>)**; R-sqr=.16872; Adj:0. 2\*\*(2-0) design; MS Residual=60.81775 DV: **BET Surface Area (m2)**

	Regressn	Std.Err.	t(3)	p	-95.%	+95.%
<b>Mean/Interc.</b>	18.46050	56.78404	0.325100	0.766458	-162.252	199.1726
<b>(1)pH</b>	1.62625	6.16531	0.263774	0.809035	-17.995	21.2470
<b>(2)Extract (g L<sup>-1</sup>)</b>	0.01959	1.19832	0.016349	0.987982	-3.794	3.8332
<b>1 by 2</b>	-0.00234	0.12998	-0.018016	0.986757	-0.416	0.4113

Fitted Surface; Variable: BET Surface Area (m<sup>2</sup>)Fitted Surface; Variable: BET Surface Area (m<sup>2</sup>)