

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (IBILCE) - Campus de
São José do Rio Preto

VINÍCIUS VESSANE

**INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE
HETEROJUNÇÃO DE FERRITAS DE ZINCO COM ÓXIDO DE
GRAFENO REDUZIDO NA DEGRADAÇÃO DA RODAMINA 6G**

São José do Rio Preto
2026



VINÍCIUS VESSANE

**INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE
HETEROJUNÇÃO DE FERRITAS DE ZINCO COM ÓXIDO DE
GRAFENO REDUZIDO NA DEGRADAÇÃO DA RODAMINA 6G**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (IBILCE), São José do Rio Preto, para obtenção do título Mestre em Química.

Área de Concentração: Materiais e Nanociência

Orientadora: Profa. Dra. Silvania Lanfredi

São José do Rio Preto
2026

V582i Vessane, Vinícius
Investigação da Atividade Fotocatalítica de Heterojunção de Ferritas de Zinco com Óxido de Grafeno Reduzido na Degradação da Rodamina 6G / Vinícius Vessane. -- São José do Rio Preto, 2026
159 p.

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto
Orientadora: Silvania Lanfredi

1. Ferrita de zinco. 2. Óxido de grafeno reduzido. 3. Heterojunção. 4. Fotocatálise. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A pesquisa contribui para a mitigação de poluentes persistentes em matrizes hídricas via fotocatalise, promovendo a preservação de ecossistemas e o acesso a recursos tratados. O desenvolvimento de heteroestruturas otimiza processos de remediação ambiental, o que se alinha aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável 6, 9 e 12.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This research contributes to the mitigation of persistent pollutants in aqueous matrices via photocatalysis, promoting ecosystem preservation and access to treated resources. The development of heterostructures optimizes environmental remediation processes, aligning with Sustainable Development Goals 6, 9 and 12.

VINÍCIUS VESSANE

**INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE
HETEROJUNÇÃO DE FERRITAS DE ZINCO COM ÓXIDO DE
GRAFENO REDUZIDO NA DEGRADAÇÃO DA RODAMINA 6G**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas (IBILCE), São José do Rio Preto, para obtenção do título Mestre em Química

Área de Concentração: Materiais e Nanociência

Data da defesa: 24/04/2026

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Silvania Lanfredi

UNESP – Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) - Campus de Presidente Prudente

Prof. Dr. Sergio Antonio Marques de Lima

UNESP – Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) - Campus de Presidente Prudente

Prof. Dr. Andre Luiz da Silva

USP – Universidade de São Paulo

In memoriam de Roseli da Silva †

*“Saw your face and mine
In a picture by our bedside
It was cold in the summertime
We were happy just to be alive
Can I vanish into you?
When I die, can I vanish into you?”*

Lady Gaga. *Vanish Into You*. In: *Mayhem*.
Universal Music, 2025.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, por ser meu refúgio e meu baluarte, fonte da minha força e razão de todo o amor que reside em meu coração. Bem sei que aquele que habita no esconderijo do altíssimo, à sombra do onipotente descansará, que tu és o meu pastor e que nada me faltará.

À minha família de sangue...

Agradeço a minha mãe Roseli da Silva (*in memoriam*), uma mulher guerreira, vitoriosa, forte e resiliente, detentora do mais puro e doce amor que eu pude ganhar. A sua partida me incentivou a trilhar o meu caminho em meio a sua ausência, pois hoje eu entendo que eu fui o motivo da sua vida aqui, neste plano. Em especial, agradeço cada gesto de amor, carinho e cuidado da minha tia Maria de Fátima da Silva que sempre esteve ao meu lado em todos os momentos que passamos juntos.

Quero agradecer ao meu pai, Antônio Cristino Vessane, dono de virtudes que me tornaram o homem humilde, honesto, trabalhador e responsável que sou hoje. Agradeço também a minha irmã Gabriela Gomes Vessane, pelo incentivo durante toda essa trajetória acadêmica e por ser exemplo para mim. Agradeço as minhas tias Maria Carmelita Vessane e Maria do Carmo Vessane por todos os cafés da tarde com bolo, risadas e conversas que sempre me motivaram a continuar.

Aos meus professores...

Primeiramente, agradeço a minha orientadora Profa. Dra. Silvania Lanfredi, por abrir as portas do seu laboratório para que eu pudesse exercer essa pesquisa. Por cada café que tomamos, por cada conversa, pelas orientações pessoais, profissionais e acadêmicas. Agradeço também ao Prof. Dr. Marcos A.L. Nobre (*in memoriam*) pela parceria e contribuição científica na minha formação dentro do Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF).

Quero agradecer aos professores da comissão da banca de exame de qualificação, Prof. Dr. Sérgio A. M. de Lima e Profa. Dra. Priscila A. Constantino, pelas contribuições necessárias para continuação e finalização desse trabalho. Agradeço também ao Prof. Dr. Andre Luiz da Silva pela participação em minha banca de exame de defesa.

Agradeço também aos meus professores da graduação, a saber, Profa. Dra. Ana Maria Pires, Profa. Beatriz E. Goi, Profa. Dra. Ana Flora D. Vasconcelos, Prof. Dr. Eduardo R. P. Gonzales e Prof. Dr. Gustavo B. Gibin, sempre muito cordiais, atenciosos e profissionais para comigo. Em especial, agradeço ao Prof. Dr. Marcos F. S. Teixeira pela minha primeira oportunidade de iniciação científica.

À colaboração, auxílio técnico e financiamento...

Agradeço ao Prof. Dr. Valdemiro P. C. Junior, do Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM), pelas medidas de espectroscopia no ultravioleta-visível por reflectância difusa.

Também agradeço ao Prof. Dr. Carlos J. L. Constantino, do Laboratório de Materiais Nanoestruturados para Análises Ambientais e Biológicas (NanoAmBio), pelas medidas de espectroscopia Raman.

Agradeço ao Prof. Dr. Eduardo Festozo Vicente, do grupo de estudos Peptídeos: Síntese, Otimização e Estudos Aplicados (PeSEAp) da Faculdade de Ciências e Engenharia FCE-UNESP campus de Tupã, pelas medidas de cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas.

Agradeço aos técnicos da Central de Laboratórios Didáticos da Química, Gabriel M. M. Shinohara e Sidney S. Leirão, por todo o auxílio técnico durante a graduação e o mestrado, principalmente nas requisições de materiais didáticos para que eu pudesse ministrar as minhas aulas no Cursinho Ideal.

Agradeço ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Unesp, campus de São José do Rio Preto. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, à qual agradeço.

À minha família unespiana...

Estendo a minha gratidão aos meus amigos e membros do Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF): Gisele S. Silveira, Maria Eduarda B. Costa, André S. de Godoi e Fabiano R. Praxedes. Em especial, quero agradecer a Gisele por me apresentar e ensinar grande parte das técnicas de caracterização que discuto no texto dessa dissertação.

Quero agradecer também aos meus companheiros do Departamento de Química e Bioquímica, aos secretários Angélica S. Peres e Paulo R. O. Ruiz, aos meus colegas e amigos da graduação em química e de outros cursos na FCT-Unesp. Nossos momentos juntos sempre me motivaram, dia a dia, a continuar nessa trajetória.

Por fim, agradeço aos integrantes do Projeto de Extensão Universitária “Cursinho Ideal”, que sou professor desde 2021, razão pela qual eu não desisti da minha formação em Licenciatura em Química. Agradeço especialmente a todos meus estudantes que passaram e ainda passarão por mim nesse projeto... vocês são os autores dos momentos mais felizes da minha vida. Enfim, agradeço a toda e qualquer pessoa que tenha contribuído direta ou indiretamente nesse trabalho.

RESUMO

O presente trabalho consiste na síntese, caracterização estrutural e investigação da atividade fotocatalítica de heterojunções de ferritas de zinco (ZFO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) na degradação do corante Rodamina 6G (RhG) sob luz visível. A síntese dos pós de ZFO foi realizada pelo método de co-precipitação, com estequiometrias variando entre $0,6 \leq x \leq 1,2$. O óxido de grafeno (GO) foi obtido via método de Hummers modificado, enquanto as heterojunções ZFO|rGO foram formadas via refluxo térmico. As micrografias obtido por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentaram partículas esféricas de ZFO ancoradas em folhas de rGO, enquanto análise por Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) evidenciou que a integridade estequiométrica do ZFO se manteve após o refluxo. A caracterização estrutural realizada por Difração de Raios X (DRX) com refinamento de Rietveld confirmou a fase espinélio cúbica e grupo espacial $Fd-3m$, evidenciando uma transição de estrutura inversa para normal e mista com o aumento da concentração de Zn^{2+} . O espectro Mössbauer identificou cátions Fe^{3+} em sítios octaédricos e fases secundárias de hematita (Fe_2O_3) para $x = 0,6$ e $0,8$. A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) confirmou as ligações Zn/Fe–O, enquanto que a Espectroscopia Raman identificou a coexistência dos modos vibracionais das fases ZFO e rGO, indicando maior organização da matriz carbonácea em teores elevados de zinco. As medidas por Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) indicaram energias de *band gap* entre 2,22 e 2,51 eV, confirmando a capacidade de absorção na região do visível. A atividade fotocatalítica foi avaliada via UV-Vis e os intermediários de reação identificados por Cromatografia Líquida de Ultra Alta Performance acoplada à Espectrometria de Massas (UHPLC-MS). Entre as ferritas, a amostra ZFO-0,8 apresentou o melhor desempenho em pH neutro (7), com 68,7% de degradação após 180 minutos, regida por ataques de radicais hidroxila ($\bullet OH$). Para as heterojunções, a amostra ZFO-1,0|rGO demonstrou a maior eficiência em pH ácido (4), atingindo uma taxa de 70,1%, operando por ataques de radicais superóxido ($\bullet O_2^-$) e hidroxila ($\bullet OH$), sendo a mineralização do poluente dada por meio de rotas competitivas de N-desetilação e oxidação. A formação da heteroestrutura ZFO|rGO aumentou a eficiência fotocatalítica frente às ferritas puras, uma vez que o rGO favoreceu a separação dos portadores de carga superando as limitações de recombinação do ZFO isolado, garantindo maior reatividade na degradação e mineralização do poluente.

Palavras-chave: Ferrita de zinco, óxido de grafeno reduzido, heterojunção, fotocatalise.

ABSTRACT

This work investigates the synthesis, structural characterization, and photocatalytic activity of zinc ferrite (ZFO) and reduced graphene oxide (rGO) heterojunctions for the degradation of Rhodamine 6G (RhG) dye under visible light. ZFO powders ($0.6 \leq x \leq 1.2$) were synthesized via the co-precipitation method, while graphene oxide (GO) was obtained using the modified Hummers method; the ZFO|rGO heterojunctions were subsequently formed through thermal reflux. Micrographs obtained by Scanning Electron Microscopy revealed spherical ZFO particles anchored onto rGO sheets, while Energy Dispersive X-ray Spectroscopy confirmed that the stoichiometric integrity of the ZFO was maintained after the reflux process. Structural characterization performed by X-ray Diffraction with Rietveld refinement confirmed the cubic spinel phase and $Fd-3m$ space group, evidencing a transition from inverse to normal and mixed structures with increasing Zn^{2+} concentration. Mössbauer spectroscopy identified Fe^{3+} cations in octahedral sites and secondary hematite (Fe_2O_3) phases for $x = 0.6$ and 0.8 . Fourier Transform Infrared Spectroscopy confirmed Zn/Fe–O bonds, while Raman Spectroscopy identified the coexistence of vibrational modes from both ZFO and rGO phases, indicating higher structural organization of the carbonaceous matrix at higher zinc contents. Ultraviolet-Visible Spectroscopy measurements indicated band gap energies between 2.22 and 2.51 eV, confirming visible light absorption capacity. Photocatalytic activity was evaluated via Ultraviolet-Visible Spectroscopy, and reaction intermediates were identified by Ultra-High Performance Liquid Chromatography coupled with Mass Spectrometry. Among the ferrites, the ZFO-0.8 sample exhibited the best performance at neutral pH (7), achieving 68.7% degradation after 180 minutes, governed by hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) attack. For the heterojunctions, the ZFO-1.0|rGO sample demonstrated the highest efficiency at acidic pH (4), reaching a rate of 70.1% through the action of both superoxide ($\cdot\text{O}_2^-$) and hydroxyl ($\cdot\text{OH}$) radicals. Pollutant mineralization occurred via competitive N-deethylation and oxidation routes. The formation of the ZFO|rGO heterostructure increased the photocatalytic efficiency compared to pure ferrites, as the incorporation of rGO favored the separation of photoexcited charge carriers and overcame the recombination limitations of isolated ZFO, ensuring higher reactivity in the degradation and mineralization of the pollutant.

Keywords: Zinc ferrite, reduced graphene oxide, heterojunction, photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Célula cúbica unitária e interstícios tetraédrico e octaédrico de um espinélio genérico AB_2X_4 .	26
Figura 3.2	a) Os cinco orbitais d para os elementos de transição; e b) Conjuntos de orbitais d no diagrama de energia da Teoria do Campo Cristalino (TCC) para os campos tetraédricos (t_2 e e) e octaédricos (t_{2g} e e_g).	27
Figura 3.3	Configurações eletrônicas dos cátions Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em sítios tetraédricos de spin alto e dos cátions Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{3+} em sítios octaédricos de spin alto segundo a Teoria do Campo Cristalino (TCC).	28
Figura 3.4	Série espectroquímica de ânions ligantes de campo fraco e campo forte.	29
Figura 3.5	Interações de troca indireta entre A–B (a e b), B–B (c e d) e A–A (e).	30
Figura 3.6	Estruturas de ferritas de zinco tipo espinélio a) normal e b) inverso.	32
Figura 3.7	Momento magnético de spin por célula unitária de $Zn_xFe_{3-x}O_4$ para a) $x = 0$ e b) $x = 1$.	34
Figura 3.8	Representação esquemática das etapas da síntese da ferrita de zinco $ZnFe_2O_4$ pelo método de co-precipitação.	35
Figura 3.9	Intervalo de energia de <i>band gap</i> e formação dos pares elétron-buraco no semiconductor.	38
Figura 3.10	Esquema ilustrativo das heterojunções a) tipo-I e b) tipo-II.	43
Figura 3.11	Esquema ilustrativo do sistema de heterojunção tipo-S.	44
Figura 3.12	Esquema ilustrativo do sistema de heterojunção tipo-Z.	45
Figura 3.13	Representação estrutural do a) grafeno, b) óxido de grafeno e c) óxido de grafeno reduzido.	46
Figura 3.14	Síntese do óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado.	47
Figura 4.1	MEV das ferritas de zinco obtidas pelo método de co-precipitação: a) ZFO-0,6, b) ZFO-0,8, c) ZFO-1,0, d) ZFO-1,2.	56
Figura 4.2	a) DRX das ferritas de zinco obtidas pelo método de co-precipitação. b) Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para o ZFO-1,0 como modelo, com simetria cúbica $Fd-3m$ (nº 227). c) Representação estrutural da ferrita de zinco de estrutura tipo espinélio. d) Modelo de bandas de valência (BVS) calculado para o Zn(1). e) Representação esquemática da tensão de tração e compressão no tetraedro $Zn(1)O_4$.	57
Figura 4.3	Espectros Mössbauer a 300K para as ferritas de espinélio de estequiometria a) ZFO-0,6; b) ZFO-0,8; c) ZFO-1,0; d) ZFO-1,2.	63
Figura 4.4	a) Espectro FTIR para as ferritas de zinco. b) Espectro Raman para as ferritas de zinco. c-f) Gráfico de Tauc para os dados de reflectância difusa para uma transição indireta.	66
Figura 4.5	Cinética de degradação da RhG sobre luz visível. a) Fotólise direta, b) ZFO-0,6, c) ZFO-0,8, d) ZFO-1,0, e) ZFO-1,2. f) Eficiência de fotodegradação dos pós de ferrita de zinco.	68

Figura 4.6	Regressão linear da cinética de degradação do corante RhG: a-c) fotólise direta; d-f) ZFO-0,6, g-i) ZFO-0,8; j-l) ZFO-1,0; m-o) ZFO-1,2.	71
Figura 4.7	Capacidade adsorptiva do corante RhG para as ferritas de zinco em diferentes valores de pH. a) meio ácido – pH 4, b) meio neutro – pH 7, c) meio básico – pH 10.	73
Figura 4.8	a) Análise das espécies reativas geradas na cinética de degradação do corante RhG mediada pelo ZFO-0,8 em pH 7. b) Representação esquemática do processo fotocatalítico para o ZFO-0,8.	74
Figura 4.9	Intermediários de reação de fotodegradação do corante RhG pela ferrita ZFO-0,8 em pH ácido (4).	76
Figura 4.10	Etapas 1 – Desesterificação na cadeia perpendicular ao grupo xanteno.	78
Figura 4.11	Etapas 2 – N-desetilação (I e II) ou eliminação do grupo ácido carboxílico inferior (III) seguida de descarboxilação (a) ou com pré-descarboxilação (b).	79
Figura 4.12	Etapas 3 – Produto das etapas 2.I e 2.II: Desmetilação simples (I) seguida ou de N-desetilação (a) ou descarboxilação (b); ou desmetilação dupla (II), seguida de N-desetilação e eliminação do anel inferior.	80
Figura 4.13	Etapas 4 – (a) Produtos das etapas 3.1.a, 3.1.b e 3.2: Oxidação seguida de quebra da ligação C–O central; (b) Produto da etapa 2,3: Dupla N-desetilação e oxidação, seguida de seguida de quebra da ligação C–O central	81
Figura 5.1	MEV das heteroestruturas de ferritas de zinco e óxido de grafeno reduzido obtidas pelo método refluxo térmico: a) ZFO-0,6, b) ZFO-0,8, c) ZFO-1,0, d) ZFO-1,2, e) GO, f) GO exfoliado, g) ZFO-0,6 rGO, h) ZFO-0,8 rGO, i) ZFO-1,0 rGO, j) ZFO-1,2 rGO.	87
Figura 5.2	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia da heteroestrutura ZFO-1,0 rGO como modelo. a) Região selecionada para a análise EDS. b) Elementos químicos detectados na região selecionada. c) Radiação Fe-K α , d) radiação C-K α , e) radiação Zn-K α e f) radiação O-K α . g) Espectro de EDS da amostra ZFO-1,0 rGO.	89
Figura 5.3	a) DRX das heteroestruturas ZFO rGO obtidas pelo método de refluxo térmico e GO pelo método de Hummers modificado. b) Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para o ZFO-1,0 rGO como modelo, com simetria cúbica <i>Fd-3m</i> (nº 227). c) Representação esquemática da heteroestrutura ZFO rGO. d) Interações Fe–O do ZFO e do rGO na formação da heteroestrutura.	90
Figura 5.4	a) Espectro FTIR para as heteroestruturas ZFO rGO. b) Espectro Raman para as heteroestruturas ZFO rGO. c-f) Deconvolução das bandas D e G dos espectros Raman (cinza claro) para as heteroestruturas no intervalo de deslocamento Raman entre 1.100 e 1.800 cm ⁻¹ . g-j) Gráfico de Tauc para os dados de reflectância difusa para uma transição indireta. a) ZFO-0,6 rGO; b) ZFO-0,8 rGO; c) ZFO-1,0 rGO; d) ZFO-1,2 rGO.	94
Figura 5.5	Cinética de degradação da RhG sobre luz visível. a) Fotólise direta, b) ZFO-0,6 rGO, c) ZFO-0,8 rGO, d) ZFO-1,0 rGO, e) ZFO-1,2 rGO. f) Eficiência de fotodegradação das heterojunções de ferrita de zinco e óxido de grafeno reduzido.	98
Figura 5.6	Regressão linear da cinética de degradação do corante RhG: a-c) fotólise direta; d-f) ZFO-0,6 rGO, g-i) ZFO-0,8 rGO; j-l) ZFO-1,0 rGO; m-o) ZFO-1,2 rGO.	99
Figura 5.7	Comparação da capacidade adsorptiva do corante RhG entre as heteroestruturas ZFO rGO e as ferritas de zinco em diferentes valores de pH. a) meio ácido – pH 4, b) meio neutro – pH 7, c) meio básico – pH 10.	101

Figura 5.8	a) Análise das espécies reativas geradas na cinética de degradação do corante RhG mediada pela heteroestrutura ZFO-1,0 rGO em pH 4. b) Representação esquemática do processo fotocatalítico para o ZFO-1,0 rGO.	102
Figura 5.9	Intermediários de reação de fotodegradação do corante RhG pela heteroestrutura ZFO-1,0 rGO em pH ácido (4).	104
Figura A.1.1	Difratogramas com refinamento pelo método de Rietveld para as ferritas de zinco. a) ZFO-0,6, b) ZFO-0,8, c) ZFO-1,2.	140
Figura A.1.2	a) Regressão linear para determinação da absorvidade molar do corante Rodamina 6G. b) Perfil de adsorção no escuro para as ferritas de zinco em pH 7.	141
Figura A.1.3	Gráfico de absorbância para a determinação da regressão linear da Figura A.2a.	141
Figura A.1.4	Gráficos de absorbância para determinação do perfil de adsorção da Figura A.2b.	141
Figura A.1.5	Gráficos de absorbância dos testes de fotólise em pH 4, 7 e 10.	142
Figura A.1.6	Gráficos de absorbância dos testes fotocatalíticos para o ZFO-0,6 em pH 4, 7 e 10.	143
Figura A.1.7	Gráficos de absorbância dos testes fotocatalíticos para o ZFO-0,8 em pH 4, 7 e 10.	143
Figura A.1.8	Gráficos de absorbância dos testes fotocatalíticos para o ZFO-1,0 em pH 4, 7 e 10.	144
Figura A.1.9	Gráficos de absorbância dos testes fotocatalíticos para o ZFO-1,2 em pH 4, 7 e 10.	144
Figura A.1.10	Gráficos de absorbância para os testes dos sequestradores de radicais para o ZFO-0,8 em pH 7.	145
Figura A.1.11	Espectros de análise PDA extraídos no comprimento de onda de 525 nm das alíquotas do teste fotocatalítico para o ZFO-0,8 em pH neutro (7) nos tempos de a) 0 horas, b) 1 hora, c) 2 horas, e d) 3 horas.	145
Figura A.2.1	Difratogramas com refinamento pelo método de Rietveld para as heteroestruturas de ferritas de zinco e óxido de grafeno reduzida. a) ZFO-0,6 rGO, b) ZFO-0,8 rGO, c) ZFO-1,2 rGO.	151
Figura A.2.2	a) Gráfico de Tauc para o óxido de grafeno considerando uma transição direta. b) Regressão linear do gráfico de Tauc para determinação de energia de <i>band gap</i> do GO.	152
Figura A.2.3	Gráficos de absorbância dos testes fotocatalíticos para o ZFO-0,6 rGO em pH 4, 7 e 10.	152
Figura A.2.4	Gráficos de absorbância dos testes fotocatalíticos para o ZFO-0,8 rGO em pH 4, 7 e 10.	153
Figura A.2.5	Gráficos de absorbância dos testes fotocatalíticos para o ZFO-1,0 rGO em pH 4, 7 e 10.	153
Figura A.2.6	Gráficos de absorbância dos testes fotocatalíticos para o ZFO-1,2 rGO em pH 4, 7 e 10.	154
Figura A.2.7	Gráficos de absorbância para os testes dos sequestradores de radicais para o ZFO-1,0 rGO em pH 4.	154
Figura A.2.10	Espectros de análise PDA extraídos no comprimento de onda de 525 nm das alíquotas do teste fotocatalítico para o ZFO-0,8 em pH neutro (7) nos tempos de a) 0 horas, b) 1 hora, c) 2 horas, e d) 3 horas.	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Eficiência fotocatalítica na degradação de Rodamina B por ferritas de zinco de estequiometria ZnFe_2O_4 em diferentes fontes de luz.	41
Tabela 3.2	Heterojunções de ferritas de zinco ZnFe_2O_4 e óxido de grafeno reduzido rGO na degradação de contaminantes orgânicos.	49
Tabela 4.1	Parâmetros de rede, volume da célula unitária, parâmetros de refinamento de Rietveld e tamanho médio de cristalito para as ferritas de zinco obtidas a 700°C.	58
Tabela 4.2	Comprimentos das ligações interatômicas Zn–O e Fe–O dos pós de ferritas de zinco nos tetraedros $\text{Zn}(1)\text{O}_4$ e nos octaedros $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ e valências de ligação para o Zn^{2+} e Fe^{3+} nos sítios tetraédrico A e octaédrico B.	60
Tabela 4.3	Comprimentos das ligações interatômicas de Zn–O e Fe–O dos pós de ferritas de zinco nos tetraedros $\text{Zn}(1)\text{O}_4$ e nos octaedros $\text{Fe}(2)\text{O}_6$.	61
Tabela 4.4	Fatores de ocupação (OCc) dos cátions ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos obtidos pelo refinamento de Rietveld, grau de inversão (x) e fórmula química estrutural das ferritas de zinco.	62
Tabela 4.5	Parâmetros hiperfinos obtidos a partir da espectroscopia Mössbauer para as ferritas de zinco.	64
Tabela 4.6	Adsorção do corante RhG no escuro após 60 min (n_{ads}), constante aparente da velocidade de reação (k_{app}) para uma reação de pseudo-primeira ordem, velocidade global de reação para a descoloração do corante RhG (V_{reac}) e taxa de degradação do corante RhG (ζ).	72
Tabela 4.7	Relação entre as fórmulas moleculares propostas, as proporções m/z teóricas, experimentais e o erro associado para os intermediários com mais 20% de detecção.	82
Tabela 5.1	Parâmetros de rede, volume da célula unitária, parâmetros de refinamento de Rietveld e tamanho médio de cristalito para as heteroestruturas ZFO rGO obtidas pelo método de refluxo térmico.	91
Tabela 5.2	Comprimentos das ligações interatômicas de Zn–O e Fe–O das heterojunções de ferritas de zinco nos tetraedros $\text{Zn}(1)\text{O}_4$ e nos octaedros $\text{Fe}(2)\text{O}_6$ e valências de ligação para o Zn^{2+} e Fe^{3+} nos sítios tetraédrico A e octaédrico B.	92
Tabela 5.3	Comprimentos das ligações interatômicas Fe–O das heteroestruturas ZFO rGO nos octaedros $\text{Fe}(2)\text{O}_6$.	92
Tabela 5.4	Fatores de ocupação (OCc) dos cátions ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos obtidos pelo refinamento de Rietveld, grau de inversão (x) e fórmula química estrutural das heteroestruturas ZFO rGO.	93
Tabela 5.5	Dados obtidos da deconvolução dos espectros Raman das heteroestruturas ZFO rGO na região entre 1.100 e 1.800 cm^{-1} e características ópticas obtidas por meio da análise dos espectros de absorção na região do UV-Vis.	95
Tabela 5.6	Valores de energia de <i>band gap</i> calculados para as heteroestruturas ZFO rGO pelo gráfico de Tauc.	96
Tabela 5.7	Adsorção do corante RhG no escuro após 60 min (n_{ads}), constante aparente da velocidade de reação (k_{app}) para uma reação de pseudo-primeira ordem, velocidade	100

global de reação para a descoloração do corante RhG (V_{reac}) e taxa de degradação do corante RhG (ζ).

Tabela 5.8	Relação entre as fórmulas moleculares propostas, as proporções m/z teóricas, experimentais e o erro associado para os intermediários com mais 20% de detecção.	105
Tabela A.1.1	Porcentagem molar de fase secundária obtida pelo refinamento de Rietveld para o ZFO-0,6, ZFO-0,8 e ZFO-1,2.	140
Tabela A.1.2	Lista de proporções massa/carga (m/z) para os picos majoritários do gráfico PDA gerado para a análise de intermediários da reação de fotodegradação do RhG pelo ZFO-0,8 em pH neutro (7).	147
Tabela A.2.1	Porcentagem molar de fase secundária obtida pelo refinamento de Rietveld para o ZFO-0,6, ZFO-0,8 e ZFO-1,2.	151
Tabela A.2.2	Lista de proporções massa/carga (m/z) para os picos majoritários do gráfico PDA gerado para a análise de intermediários da reação de fotodegradação do RhG pelo ZFO-1,0/rGO em pH ácido (4).	156

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

POAs	Processos de Oxidação Avançados
ZFO	Ferritas de zinco
GO	Óxido de grafeno
rGO	Óxido de grafeno reduzido
ZFO/rGO	Heteroestruturas de ferritas de zinco e óxido de grafeno reduzido
RhG	Rodamina 6G
CFC	Cúbica de face centrada
TCC	Teoria do Campo Cristalino
EECC	Energia de Estabilização do Campo Cristalino
M_s	Momento Magnético de Spin
SC	Semicondutor
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
O-SC	Semicondutor oxidante
R-SC	Semicondutor redutor
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DRX	Difração de raios-X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta-visível
UHPLC-MS	Cromatografia líquida de ultra alta performance acoplada à espectrometria de massas
PDA	<i>Photodiode Array</i>
ESI	<i>Electrospray</i>
u.a.	Unidade adimensional
u.v.	Unidade de valência
BVS	Bandas de valência
PCZ	Ponto de carga zero
RhB	Rodamina B
E_{BV}	Potencial da banda de valência
NHE	Eletrodo normal de hidrogênio
E_{BC}	Potencial da banca de condução
EDS	Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia
BET	Brunauer-Emmett-Teller
MET	Microscopia eletrônica de transição

LISTA DE SÍMBOLOS

e^-	Elétrons
h^+	Buracos
A	Sítios tetraédricos
B	Sítios octaédricos
K	Kelvin
L_{tetra}	Comprimento de ligação tetraédrica
L_{octa}	Comprimento de ligação octaédrica
a	Parâmetro de célula unitária
n_{t₂}	número de elétrons do conjunto dos orbitais t_2
n_e	número de elétrons do conjunto dos orbitais e
n_{t_{2g}}	número de elétrons do conjunto dos orbitais t_{2g}
n_{e_g}	número de elétrons do conjunto dos orbitais e_g
Δ_t	Energia de divisão do campo tetraédrico
Δ_o	Energia de divisão do campo octaédrico
x	Grau de inversão
eV	Elétron-volt
δ	Grau de deficiência de oxigênio
y	Dopagem de zinco na estrutura de espinélio
μ_B	Constante Magnéton de Bohr
u	Parâmetro de oxigênio
Δ	Aquecimento
mg·L⁻¹	Miligrama por litro
ppm	Partes por milhão
min	Minutos
%	Porcentagem
W	Watts
E_g	Energia de <i>band gap</i>
mmol·g⁻¹·h⁻¹	Milimol por grama por hora
mL	Mililitro
mmol·L⁻¹	Milimol por litro
°C	Graus Celsius
mol·L⁻¹	Mol por litro
rpm	Rotações por minuto
h	Hora
mL·min⁻¹	Mililitro por minuto
kV	Quilovolts
λ	Lambda
°	Grau

θ	Ângulo teta
cm^{-1}	Centímetro a menos um
kPa	Quilopascal
nm	nanômetros
F(R)	Função Kubelka-Munk
h	Constante de Planck
v	Frequência do fóton
α	Fator associado ao tipo de transição eletrônica
B	Constante empírica no valor de 2,303
$\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Micromol por litro
$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Gramas por litro
μL	Micro litro
< P >	Tamanho médio de partícula
Σn	Somatório do número de partículas
$\rho(n)$	Distribuição do tamanho de partículas
μm	Micrômetro
$\text{\AA}$	Angstrom
R_p	Resíduo de Perfil
R_{wp}	Resíduo de Perfil Ponderado
R_{exp}	Resíduo Esperado
χ^2	Qui-quadrado
D	Tamanho médio de cristalito
s	Valência de ligação
r₀	Comprimento de ligação teórico
r	Comprimento de ligação experimental
b	Constante empírica no valor de 0,37
V_i	Estado de oxidação
s_{ij}	Somatório das valências de ligação dos sítios tetraédricos e octaédricos
σ^2	Ângulo de variância
n	Número de ligações
θ_i	Ângulo de ligação experimental
θ	Ângulo de ligação teórico
T	Tesla
$\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	Milímetro por segundo
δ	Deslocamento isomérico
Δ	Desdobramento quadrupolar
2ϵ	Desdobramento quadrupolar na presença de uma interação magnética hiperfina
B_{hf}	Desdobramento magnético hiperfino
Γ	Largura de linha à meia altura
ζ	Porcentagem de eficiência fotocatalítica

C₀	Concentração inicial
C_t	Concentração final
r	Velocidade da reação
θ	Taxa de superfície adsorvida
k_r	Contante de velocidade da reação
K_{ads}	Constante de adsorção
C_{eq}	Concentração no equilíbrio
k_{app}	Constante de velocidade aparente
n_{ads}	Número de mols adsorvido
R²	Coefficiente de regressão linear
V_{reac}	Velocidade global de reação
Φ_{ref}	Fotoreatividade relativa
m/z	Proporção massa/carga
keV	Quiloeletronvolt
R_{banda}	Deslocamento Raman da banda
FWHM	Largura à meia altura
I	Intensidade Raman

SUMÁRIO

1 JUSTIFICATIVA	21
2 OBJETIVOS	24
2.1 OBJETIVO GERAL	24
2.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA	24
2.3 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E MECANISMO DE DEGRADAÇÃO	24
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1 ESTRUTURA DE ESPINÉLIO	26
3.2 FERRITAS DE ZINCO	31
3.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DE FERRITAS DE ZINCO	35
3.4 FERRITAS DE ZINCO APLICADAS À FOTOCATÁLISE	37
3.5 HETEROJUNÇÃO DE FERRITAS DE ZINCO	42
3.6 COMPOSTOS BASEADOS EM GRAFENO	46
4 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE FERRITAS DE ZINCO NA DEGRADAÇÃO DA RODAMINA 6G	51
4.1 INTRODUÇÃO	51
4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	52
4.2.1 Síntese das ferritas de zinco	52
4.2.2 Técnicas de caracterização	52
4.2.3 Atividade fotocatalítica	54
4.2.4 Avaliação das espécies ativas $\cdot\text{O}_2^-$ e $\cdot\text{OH}$	54
4.2.5 Identificação dos intermediários de reação	55
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.3.1 Análise morfológica das ferritas de zinco	55
4.3.2 Análise estrutural	57
4.3.3 Espectroscopia Mössbauer	63
4.3.4 Ligações químicas e análise óptica	65
4.3.5 Adsorção e atividade fotocatalítica das ferritas de zinco	67
4.3.6 Identificação das espécies ativas $\cdot\text{O}_2^-$ e $\cdot\text{OH}$	74
4.3.7 Mecanismo de fotodegradação	75
4.4 CONCLUSÕES	83

5	HETEROJUNÇÕES DE FERRITA DE ZINCO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO ZFO rGO COMO POTENCIAIS FOTOCATALISADORES PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL	84
5.1	INTRODUÇÃO	84
5.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	85
5.2.1	Síntese das ferritas de zinco	85
5.2.2	Síntese do óxido de grafeno	85
5.2.3	Síntese das heteroestruturas ZFO rGO	86
5.2.4	Técnicas de caracterização	86
5.2.5	Atividade fotocatalítica	86
5.3.6	Avaliação das espécies ativas $\cdot\text{O}_2^-$ e $\cdot\text{OH}$ e identificação dos intermediários de reação	86
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	87
5.3.1	Análise morfológica das heteroestruturas ZFO rGO	87
5.3.2	Análise estrutural	89
5.3.3	Ligações químicas e análise óptica	93
5.3.4	Atividade fotocatalítica das heteroestruturas ZFO rGO	97
5.3.5	Identificação das espécies ativas $\cdot\text{O}_2^-$ e $\cdot\text{OH}$	102
5.3.6	Identificação dos intermediários de reação	103
5.4	CONCLUSÕES	106
6	CONCLUSÕES GERAIS	107
7	REFERÊNCIAS	109
7.1	JUSTIFICATIVA	109
7.2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	112
7.3	SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE FERRITAS DE ZINCO NA DEGRADAÇÃO DA RODAMINA 6G	120
7.4	HETEROJUNÇÕES DE FERRITA DE ZINCO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO ZFO rGO COMO POTENCIAIS FOTOCATALISADORES PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL	130
8	PERSPECTIVAS	139
	APÊNDICE	140

1 | JUSTIFICATIVA

Recentemente foi registrado que cerca de 80% das águas residuais provenientes de indústrias e usinas de tratamento de água são despejadas no meio ambiente sem tratamento adequado, comprometendo ecossistemas e a saúde pública [1, 2]. Dentre os contaminantes presentes nas águas residuais, destacam-se metais pesados como cobre, níquel e chumbo, além de poluentes orgânicos como per/polifluoroalquils, corantes e fenóis [3, 4]. Além disso, uma nova classe de contaminantes emergentes tem sido amplamente estudado, que englobam os fármacos, antibióticos e compostos estrogênicos [5, 6]. Diante desse cenário, o desenvolvimento de novas estratégias para a descontaminação de águas residuais torna-se uma necessidade frente à sustentabilidade hídrica e preservação da vida.

Entre as diferentes tecnologias, utilizadas no tratamento de efluentes, os Processos de Oxidação Avançados (POAs) ganham destaque devido à sua capacidade de remover, de forma eficaz, poluentes orgânicos não-biodegradáveis e resistentes aos métodos de tratamento convencionais como por exemplo, a sedimentação, a filtração e o sistema de lodos ativados. Os POAs geram agentes oxidantes poderosos, como radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), que são altamente reativos e pouco seletivos, capazes de degradar a matéria orgânica [7, 8]. Nesse ramo, a fotocatalise heterogênea é amplamente empregada na descontaminação de águas residuais. Baseada na conversão de energia de fótons em energia química, a eficiência da degradação de contaminantes orgânicos no processo de fotocatalise heterogênea está diretamente relacionada com o tipo de semicondutor utilizado como catalisador [9, 10].

As ferritas de espinélio MFe_2O_4 , onde M é um cátion divalente, são uma classe de semicondutores magnéticos que têm se destacado em processos fotocatalíticos, seja na remediação ambiental ou na geração de energia solar [11]. O comportamento semicondutor dessas ferritas é relevante, visto que, aliados a fatores como a morfologia e a presença de defeitos estruturais, suas energias de *band gap* estreitas favorecem a absorção de radiação na região do visível, contribuindo para reações fotocatalíticas mais eficientes. [12, 13]. A natureza magnética das ferritas de espinélio é uma vantagem significativa, permitindo a fácil separação e reutilização dos catalisadores após a reação, como observado com as ferritas de níquel NiFe_2O_4 e cobalto CoFe_2O_4 na produção de hidrogênio [14, 15]. Além disso, a otimização da área superficial e o ajuste da composição química, aumenta a atividade fotocatalítica observada nas ferritas de Ni-Zn na degradação de poluentes orgânicos [16], em compósitos de ferritas de manganês e zinco $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ [17] e ferritas de Co/Zn para a redução de metais pesados

[18]. Desse modo, as ferritas de espinélio se configuram como uma classe de materiais interessantes para o desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes.

Ferritas de zinco (ZFO) de estequiometria ZnFe_2O_4 tem emergido como semicondutores aplicados em fotocatálise heterogênea para o tratamento de águas residuais. Assim como as demais ferritas de espinélio, o ZnFe_2O_4 possui energia de *band gap* estreito em 1,9 eV, o que permite aproveitar a luz solar para as reações fotocatalíticas [19]. Sua natureza magnética facilita a remoção e sua reutilização como catalisador, contribuindo para a sustentabilidade [20]. No entanto, um dos problemas associados às ferritas de zinco é a recombinação dos pares elétrons-buraco nos sítios catalíticos do material. Para melhorar a eficiência e reduzir a recombinação de cargas, técnicas como a adição de elementos de terras raras [21] ou a alteração da superfície com prata [22] são aplicadas. Na prática, o ZnFe_2O_4 e seus materiais combinados são muito mais eficazes na remoção de corantes, como azul de metileno [23], e medicamentos, como diclofenaco de sódio [24], superando, em muitos casos, a ferrita de zinco pura e outros óxidos simples.

A formação de heterojunções é uma técnica promissora para reduzir a recombinação de elétrons e buracos em materiais fotocatalíticos. Elas combinam semicondutores com estruturas e energias de banda distintas, promovendo a separação eficiente das cargas e, assim, melhorando a eficiência fotocatalítica da reação. Tais heteroestruturas são estabelecidas pelo alinhamento dos níveis de energia das bandas de condução e de valência de dois ou mais semicondutores em contato interfacial. A partir dessa configuração, heterojunções são comumente desenvolvidas para otimizar a separação dos pares elétron-buraco (e^-h^+), o que leva a uma maior degradação de poluentes e maior durabilidade do catalisador [25-27]. Ao acoplar ZnFe_2O_4 com outros semicondutores, cria-se uma interface onde elétrons (e^-) e buracos (h^+) se direcionam para locais distintos, aumentando seu tempo de vida e controlando a geração de espécies oxidantes. Heterojunções de ferritas de zinco com óxidos [28], polímeros [29], nitreto de carbono ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) [30], dopadas com metais [31] e com morfologia *core-shell* [32] são comumente abordadas na literatura, apresentando atividade fotocatalítica superior na degradação de poluentes e na geração de hidrogênio.

Particularmente, heteroestruturas com óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) são compósitos de grande interesse. Elas combinam as características do grafeno com outros semicondutores, sendo aplicáveis em fotocatálise, sensoriamento e optoeletrônica. Seu desempenho aprimorado resulta da melhor transferência de cargas, maior estabilidade e propriedades eletrônicas ajustáveis [33, 34]. Heterojunções bidimensionais unem

o rGO a materiais como MoSe₂ e MoS₂ [35] ou óxidos metálicos como o TiO₂ [36], enquanto heterojunções ausentes de metais combinam rGO com substâncias como nitreto de carbono com g-C₃N₄ [37] ou fósforo negro [38, 39], formando fotocatalisadores estáveis e ativos. O GO, quando reduzido a rGO, atua como um eficiente receptor de elétrons, facilitando a rápida separação e transferência de cargas na interface, o que eleva o desempenho fotocatalítico e de sensoriamento [40, 41]. Contudo, a otimização da interface para maximizar a transferência de cargas e a estabilidade da heteroestrutura, bem como o desenvolvimento de métodos de síntese simples e escaláveis, ainda são desafios recorrentes nesses materiais.

Com base nos benefícios apresentados pela formação de heterojunções com rGO e considerando os desafios em torno da grande taxa de recombinação dos pares e^-h^+ nos sítios fotoativos do ZFO, o presente trabalho tem como objetivo a síntese de heteroestruturas de ferritas de zinco e óxido de grafeno reduzido (ZFO|rGO) pelo método de refluxo térmico e a investigação da atividade fotocatalítica na degradação da Rodamina 6G (RhG) como molécula teste. A obtenção de heterojunções ZFO|rGO via refluxo térmico, a partir de precursores em solução aquosa, apresenta-se como um método estratégico por ser de fácil execução, escalável e de alto rendimento. Adicionalmente, o uso do corante RhG como molécula modelo permite avaliar com precisão o desempenho fotocatalítico desse sistema, fornecendo subsídios sobre a interação entre a heterojunção ZFO|rGO e poluentes orgânicos. É esperado que esse trabalho contribua com o campo de desenvolvimento de semicondutores aplicados à fotocatalise heterogênea, bem como no estudo de heterojunções como potencial estratégia para contenção dos desafios em torno das ferritas de espinélio puras.

2 | OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar heteroestruturas baseadas em ferritas de zinco e óxido de grafeno reduzido (ZFO|rGO), avaliando seu desempenho fotocatalítico na degradação do corante Rodamina 6G sob radiação visível.

2.2 Síntese e caracterização estrutural

- Sintetizar pós nanoestruturados de ferritas de zinco de estequiometria $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ou $(Zn_xFe_{1-x})Fe_2O_4$ ($0,6 \leq x \leq 1,2$) pelo método de co-precipitação. Para a estequiometria com $x > 1$, $(Zn_xFe_{2-(x-1)})O_{4+(1-x)/2}$;
- Preparar o óxido de grafeno (GO) pelo método de Hummers modificado;
- Obter heteroestruturas ZFO|rGO (10% m/m) por meio do método de refluxo térmico;
- Caracterizar a morfologia dos materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS);
- Realizar a caracterização estrutural dos materiais por Difração de Raios X (DRX) com refinamento de Rietveld;
- Investigar os estados de oxidação e sítios cristalográficos dos cátions ferro das ferritas via Espectroscopia Mössbauer;
- Analisar as propriedades ópticas dos materiais por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman;
- Determinar as propriedades ópticas e a energia de *band gap* dos materiais por Espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis).

2.3 Atividade fotocatalítica e mecanismo de degradação

- Avaliar o potencial fotocatalítico das ferritas e heteroestruturas na degradação da Rodamina 6G sob radiação visível, investigando a influência do pH e os parâmetros cinéticos da reação;
- Identificar as espécies reativas dominantes no processo de fotodegradação por meio de testes com sequestradores de radicais;

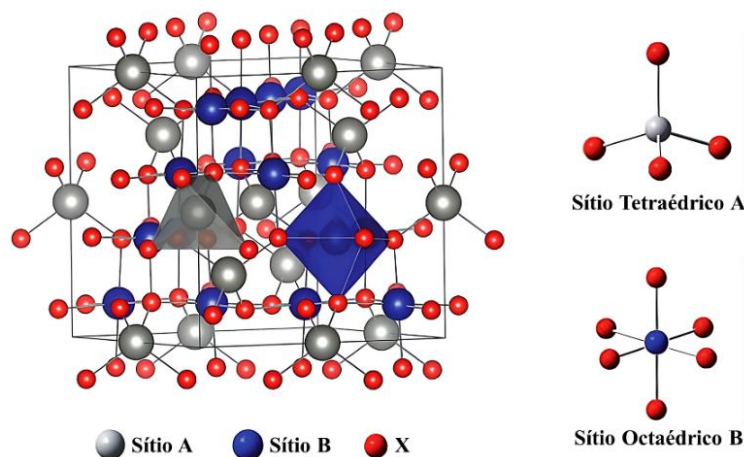
- Propor o mecanismo de reação e a rota de degradação, incluindo a identificação de intermediários por Cromatografia de Ultra alta Performance acoplada à Espectometria de Massas (UHPLC-MS).

3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ESTRUTURA DE ESPINÉLIO

Na classe de minerais, compostos de estrutura tipo espinélio exibem versatilidade em composição química, além de propriedades físico-químicas únicas. Os espinélios são descritos pela fórmula química AB_2X_4 , onde A e B são cátions metálicos e X um ânion divalente, que geralmente é O^{2-} , S^{2-} ou Se^{2-} . Nesse tipo de estrutura, os sítios A são ocupados por cátions metálicos bivalentes, como por exemplo o Zn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , que se coordenam em torno de 4 átomos, formando um interstício tetraédrico, enquanto os sítios B são ocupados por cátions metálicos trivalentes, como o Mn^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+} , que formam ligações coordenadas em torno de 6 átomos, formando um interstício octaédrico. Alguns exemplos de minerais espinélios são a gahnita $ZnAl_2O_4$, a cuprocalinita $CuCr_2S_4$ e a bornhardtite $CoCo_2Se_4$. Os cátions A e B também podem ser o mesmo metal com valências diferentes, como é o caso da magnetita Fe_3O_4 com os cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} , que é membro mais abundante do grupo de espinélios minerais [1, 2]. A **Figura 3.1** mostra a célula unitária do espinélio genérico AB_2X_4 de simetria cúbica e os sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos.

Figura 3.1 Célula cúbica unitária e interstícios tetraédrico e octaédrico de um espinélio genérico AB_2X_4 .



Fonte: Adaptado da referência [2].

À temperatura ambiente, os espinélios apresentam grupo espacial $Fd-3m$, assumindo uma simetria cúbica de face centrada (CFC). Entretanto, por conta de transições estruturais à baixa temperatura (20 K), alguns espinélios podem ter outras simetrias como por exemplo tetragonal, de grupo espacial $I4_1/amd$, ou ortorrômbica, de grupo espacial $Fddd$ [3, 4]. As

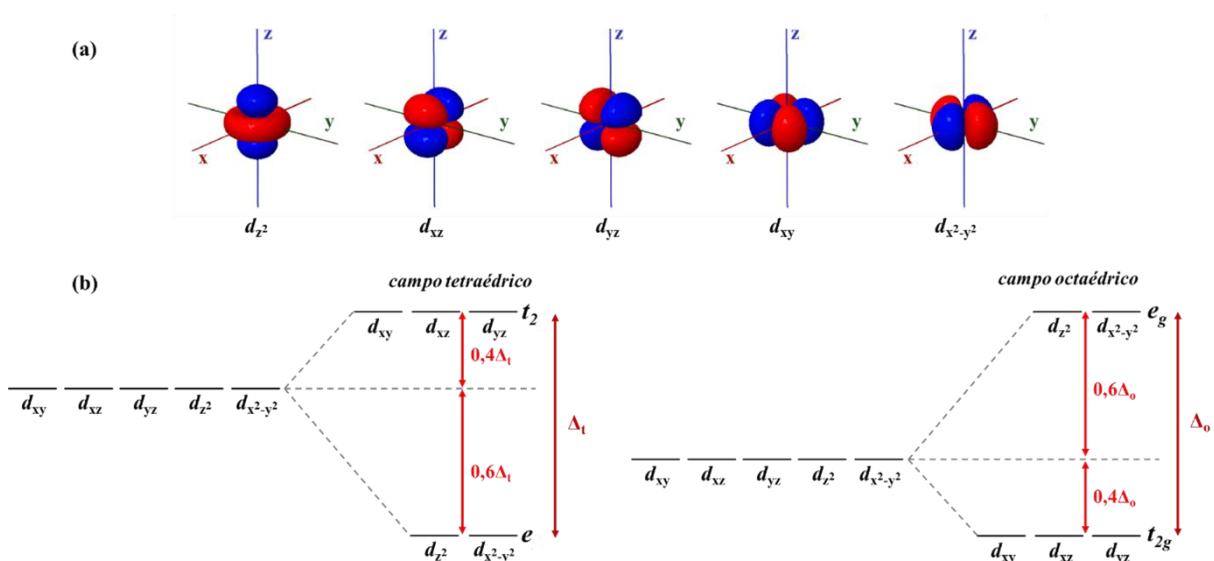
conformações estruturais dos espinélios dependem principalmente do raio iônico dos cátions que ocupam os sítios intersticiais tetraédricos (A) e octaédricos (B). Os raios iônicos dessas espécies são responsáveis pela modificação do parâmetro de célula unitária (a), com o cátion octaédrico exercendo uma influência dominante, principalmente em sulfetos [5]. A relação entre o parâmetro de célula unitária (a) e os comprimentos de ligação é dado pela **equação 1**.

$$a = \frac{8 (L_{tetra})}{3 \sqrt{3}} + \frac{8 (L_{octa})}{3} \quad (1)$$

Onde L_{tetra} e L_{octa} representam os comprimentos de ligação tetraédrica e octaédrica, respectivamente.

Outro fator que prevê a distribuição dos cátions nos sítios A e B dos espinélios é a Teoria do Campo Cristalino (TCC) [6]. Existem cinco orbitais d para os elementos de transição, denominados d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, que possuem a mesma energia no íon metálico livre. No entanto, quando o íon quebra a degenerescência, os orbitais do íon livre são degenerados em diferentes níveis de energia. Em um campo tetraédrico os orbitais d se dividem em dois conjuntos: o conjunto dos orbitais de alta energia, d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , denominado t_2 ; e o conjunto dos orbitais de menor energia, d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$, denominado e . No campo octaédrico os dois conjuntos de orbitais t_{2g} e e_g possuem seus níveis de energia invertidos [7]. A **Figura 3.2** ilustra os orbitais d , bem como o diagrama da TCC para os campos tetraédrico e octaédrico.

Figura 3.2 a) Os cinco orbitais d para os elementos de transição; e b) Conjuntos de orbitais d no diagrama de energia da Teoria do Campo Cristalino (TCC) para os campos tetraédricos (t_2 e e) e octaédricos (t_{2g} e e_g).



Fonte: Adaptado da referência [6].

A ocupação dos metais de transição na TCC é prevista pela Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC). A EECC quantifica a estabilização de um íon de metal de transição em um sítio cristalino de uma dada simetria, e seu cálculo é dado pelas **equações 2 e 3** para o campo tetraédrico e octaédrico, respectivamente.

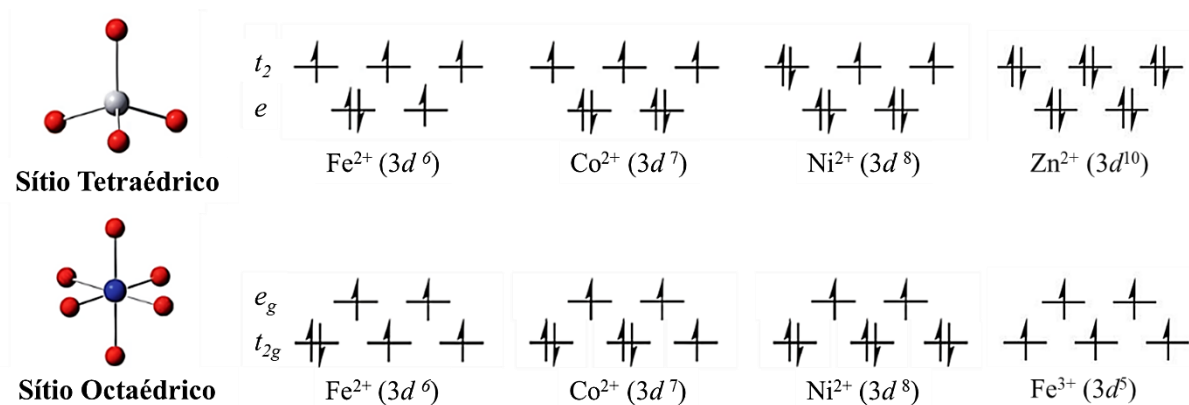
$$EECC_{\text{Tetra}} = (-0,6 n_e + 0,4 n_{t_2})\Delta_t \quad (2)$$

$$EECC_{\text{Octa}} = (-0,4 n_{t_{2g}} + 0,6 n_{e_g})\Delta_o + xP \quad (3)$$

Onde n_{t_2} , n_e , $n_{t_{2g}}$, n_{e_g} , são o número de elétrons dos conjuntos de orbitais t_2 , e (tetraedro), t_{2g} e e_g (octaedro); Δ_t e Δ_o são as energias de divisão de campo tetraédrico e octaédrico; e xP é a energia de emparelhamento dos pares opcionais dos elétrons d .

De modo geral, a preferência dos metais de transição é ocupar o sítio octaédrico, uma vez que a energia de estabilização é maior devido ao efeito de campo cristalino mais forte. Além disso, Δ_t é menor que Δ_o , sendo $\Delta_t \approx 4/9\Delta_o$. À partir da distribuição eletrônica, os valores de EECC dos sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos são calculados, determinando o estado de energia do local em que o cátion será inserido, de modo que menores valores de EECC corroboram na preferência da distribuição do cátion no sítio [8, 9]. Geralmente cátions trivalentes possuem tendência a ocupar sítios octaédricos, devido a estados de energia mais baixos, enquanto cátions bivalentes tendem a ocupar os sítios tetraédricos [10]. A **Figura 3.3** mostra como exemplo a configuração eletrônica de diferentes cátions em sítios tetraédricos e octaédricos de spin alto segundo a TCC.

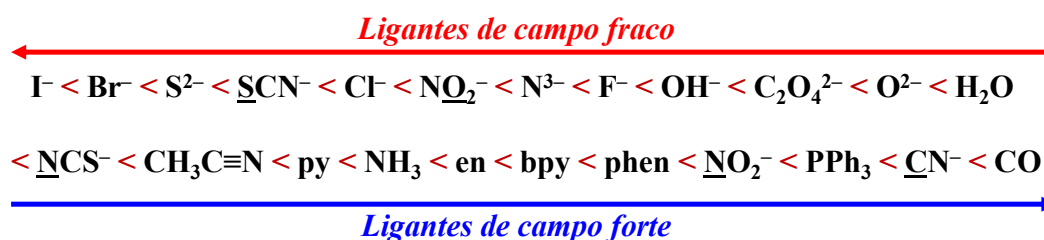
Figura 3.3 Configurações eletrônicas dos cátions Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em sítios tetraédricos de spin alto e dos cátions Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Fe^{3+} em sítios octaédricos de spin alto segundo a Teoria do Campo Cristalino (TCC).



Fonte: Adaptado da referência [2].

Para o cátion Ni^{2+} , de configuração $3d^8$, a ocupação de seis elétrons nos orbitais t_{2g} gera uma EECC de $-1,2\Delta_o$, tornando-o o cátion mais estabilizado nos sítios octaédricos. De forma semelhante, os íons Co^{2+} e Fe^{2+} também se beneficiam da ocupação dos orbitais t_{2g} , apresentando EECC de $-0,8\Delta_o$ e $-0,4\Delta_o$, respectivamente. Nos sítios tetraédricos, a menor separação energética Δ_t e a inversão do conjunto de orbitais d levam a uma estabilização menos significativa, como no caso dos cátions Fe^{2+} , que apresentam EECC de $-0,27\Delta_t$. Essa previsão da TCC, no entanto, nem sempre será respeitada. Liu *et al.* [11] demonstraram que o cátion Fe^{2+} é mais energeticamente favorável em sítios tetraédricos quando comparado com os cátions Co^{2+} e Ni^{2+} . A **Figura 3.4** apresenta a série espectroquímica para diferentes ligantes.

Figura 3.4 Série espectroquímica de ânions ligantes de campo fraco e campo forte.



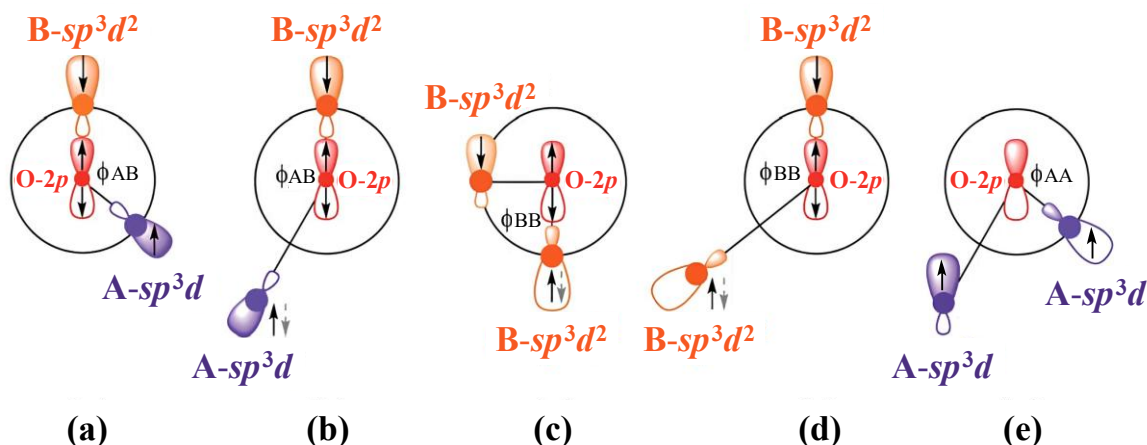
Fonte: Adaptado da referência [6].

De acordo com a **Figura 3.4**, o ânion O^{2-} atua como um ligante de campo fraco, induzindo um desdobramento energético inferior a energia de emparelhamento eletrônico. Consequentemente, o íon Fe^{3+} (d^5), favorece-se a ocupação de orbitais de maior energia seguindo a Regra de Hund, o que resulta em configurações de spin alto. Essa distribuição é fundamental para definir as propriedades magnéticas e eletrônicas das ferritas de zinco, influenciando diretamente a dinâmica de transferência de carga durante o processo fotocatalítico. Adicionalmente, observa-se que o cátion Zn^{2+} permanece indiferente aos efeitos de EECC por apresentar uma configuração d^{10} , sendo a preferência posicional nos sítios tetraédricos da estrutura espinélio regida por fatores estéreos e eletrostáticos, e não por rearranjos de spin induzidos pelo ligante [6].

As propriedades magnéticas dos espinélios são determinadas, principalmente, pelas interações de troca indireta entre íons dos sítios A e B, que não estão conectados diretamente por um ligante compartilhado, mas interagem por meio de um terceiro íon ou uma rede de íons. Em óxidos de espinélio, por exemplo, de acordo com as regras de Goodenough-Kanamori [12, 13], os átomos de oxigênio compartilhados por dois íons metálicos podem mediar o acoplamento de spins por supertroca. Na estrutura espinélio, cada íon no sítio A tem 12 íons no

sítio B para passar por trocas A–B, e cada íon do sítio B tem 6 íons do sítio A para passar por trocas A–B. Os ângulos entre A e B são próximos a 180 graus, e as distâncias entre A e B são as mais curtas, tornando as trocas A–B as mais fortes, seguidas pelas trocas B–B e as trocas A–A [2]. Os cinco casos de interações de troca indireta entre os interstícios A–B, B–B e A–A são mostrados na **Figura 3.5**.

Figura 3.5 Interações de troca indireta entre A–B (a e b), B–B (c e d) e A–A (e).



Fonte: adaptado da referência [2].

No primeiro caso, a troca A–B (a e b), os momentos magnéticos de A e B estão na mesma direção em sentidos opostos. Isso ocorre porque os íons A e B estão em estreita proximidade, e os íons de oxigênio compartilhados por eles mediam o acoplamento de spins por supertroca. No segundo caso, a troca B–B (c e d), a interação é mais fraca do que a troca A–B, mas é mais forte do que a troca A–A. Os momentos magnéticos dos íons B estão em direções opostas, levando ao comportamento antiferromagnético. Já no último caso, a troca A–A (e), a interação é a mais fraca, pois os momentos magnéticos dos íons A estão na mesma direção. Esta interação não é significativa para determinar as propriedades magnéticas dos espinélio [2].

No sistema da ferrita de zinco ZnFe_2O_4 , de estrutura tipo espinélio, enquanto os cátions Fe^{3+} (d^5) e Fe^{2+} (d^6) contribuem ativamente para o acoplamento magnético via orbitais $2p$ do oxigênio, a presença do Zn^{2+} nos sítios A promove uma diluição magnética na rede. Por possuir uma configuração de camada fechada (d^{10}), o zinco atua como um íon diamagnético, sendo incapaz de mediar interações de troca. Consequentemente, o aumento do teor de zinco enfraquece a interação predominante A–B (Fe–O–Fe), resultando em um desalinhamento progressivo dos spins nos sítios B e na transição das propriedades magnéticas do material de

um estado ferrimagnético para um comportamento predominantemente antiferromagnético ou paramagnético, dependendo do grau de substituição [2].

Quando os cátions metálicos ocupam sítios intersticiais diferentes do previsto, um novo parâmetro descreve as estruturas de espinélio, denominado grau de inversão (x). A inversão de cátions nos sítios intersticiais nos espinélios influencia as propriedades magnéticas, ópticas e estruturais desses materiais, o que consequentemente interfere nas interações de troca indireta entre os cátions A e B. O Óxido de Lítio e Manganês(III,IV) LiMn_2O_4 , por exemplo, é um espinélio que possui uma distribuição catiônica parcialmente inversa e as suas propriedades físico-químicas transitam de semimetálico, em seu estado normal, para isolante, em seu estado totalmente inverso [14]. Outros fatores, como a deformação epitaxial, temperatura e estequiometria podem influenciar na distribuição inversa dos cátions nos espinélios [15, 16].

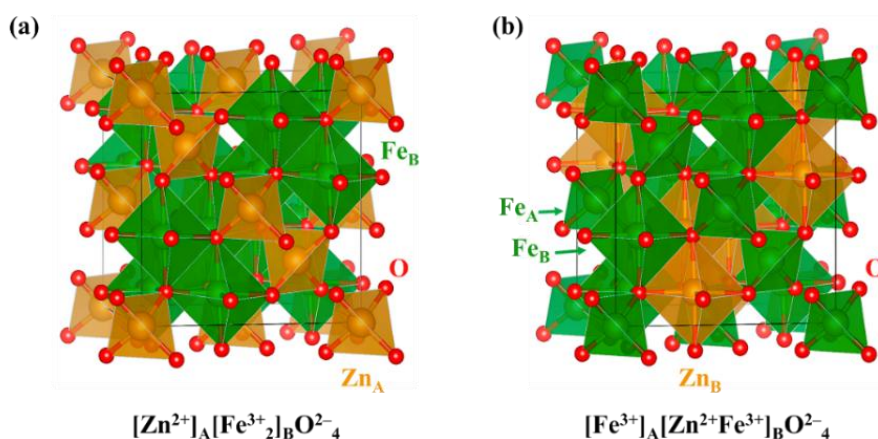
3.2 FERRITAS DE ZINCO

Dentre os exemplos de estruturas de tipo espinélio citadas, as ferritas de espinélio tem atraído interesse em razão das suas propriedades magnéticas, resistividade elétrica, estabilidade estrutural, alta coercividade e anisotropia magnetocristalina [17]. As ferritas de espinélio são descritas pela fórmula química MFe_2O_4 , em que M é um cátion metálico divalente, como por exemplo o Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} ou Fe^{2+} . Assim como nos espinélios, as ferritas cristalizam segundo o grupo espacial $Fd-3m$, assumindo uma simetria CFC de empacotamento denso [18, 19]. As propriedades magnéticas e ópticas das ferritas de espinélio são influenciadas, principalmente, pela distribuição dos cátions metálicos nos sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos [20].

No grupo das ferritas de espinélio, as ferritas de zinco (ZFO), de fórmula química ZnFe_2O_4 , apresentam boa atividade fotocatalítica, estabilidade fotoquímica, porosidade e uma energia de *band gap* de 1,9 eV [21] capaz de absorver na região visível, sendo promissora a sua aplicação em dispositivos de armazenamento de energia, em catálise e na remediação ambiental. Na estrutura do ZFO, os ânions de oxigênio ocupam 32 posições de Wyckoff, formando uma rede CFC distorcida com grandes interstícios entre os ânions O^{2-} , que são parcialmente ocupados por cátions de ferro e zinco. Um oitavo dos sítios tetraédricos A são ocupados pelos cátions bivalentes Zn^{2+} , enquanto metade dos sítios octaédricos B são ocupados pelos cátions trivalentes Fe^{3+} , resultando na fórmula $[\text{Zn}^{2+}]_A[\text{Fe}^{3+}_2]_B\text{O}^{2-}_4$ [22, 23].

As propriedades magnéticas e ópticas do ZFO são influenciadas pela estequiometria da estrutura de espinélio, sendo a distribuição dos cátions Zn^{2+} e Fe^{3+} nos diferentes sítios cristalográficos das ferritas de zinco responsável por modificar as propriedades desse material. Isso ocorre devido a formação de estruturas de espinélio inverso, nas quais todos os cátions Zn^{2+} e metade dos cátions Fe^{3+} ocupam os sítios B, enquanto a outra metade dos cátions Fe^{3+} ocupa totalmente os sítios A, levando à fórmula $[\text{Fe}^{3+}]_A[\text{Zn}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}^{2-}_4$ [24]. Os principais fatores que interferem na distribuição inversa de cátions no ZFO são a escolha dos reagentes precursores, as condições de reação, as interações dos cátions metálicos com ligantes e com íons, bem como os métodos de síntese [25, 26]. A **Figura 3.6** apresenta a estrutura tipo espinélio normal e inverso para as ferritas de zinco.

Figura 3.6 Estruturas de ferritas de zinco tipo espinélio a) normal e b) inverso.

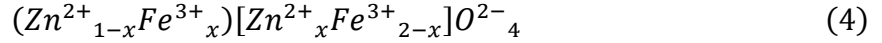


Fonte: adaptado da referência [24].

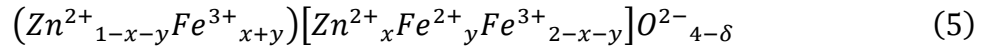
Diferentes frações dos cátions Zn^{2+} e Fe^{3+} também podem ser distribuídas nos sítios A e B, gerando ferritas de zinco com estequiometria do tipo $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, onde x corresponde a fração dos cátions inseridos nos sítios intersticiais A e B, denominada grau de inversão. Existem casos intermediários em que a distribuição de cátions pode ser descrita como $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)[\text{A}_{x/2}\text{B}_{1-x/2}]_2\text{O}_4$, onde os parênteses e colchetes são usados para denotar os sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. O chamado grau de inversão, x , assume valores entre 0 (normal) e 1 (inverso), e é igual a 2/3 para uma distribuição de cátions totalmente aleatória [26].

A engenharia de cátions em nanoescala e em regimes de crescimento deficientes em oxigênio é fundamental para a modulação das propriedades estruturais das ferritas de espinélio, permitindo a manutenção da eletroneutralidade sob estequiometrias distintas do ZFO convencional. Enquanto a estrutura de espinélio normal é caracterizado pela ocupação definida

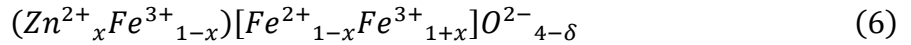
dos sítios A e B, a redução do tamanho da partícula favorece a migração catiônica para uma configuração inversa [24], representada pela **equação 4**.



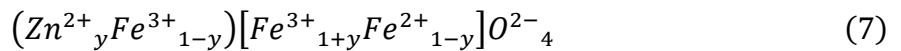
A transição para regimes com deficiência de oxigênio (δ) introduz instabilidades estequiométricas que necessitam de compensação de carga, manifestada pela redução parcial de íons Fe^{3+} a Fe^{2+} nos sítios octaédricos. Em condições de moderada deficiência, a distribuição catiônica é descrita segundo a **equação 5**,



onde y é variação da dopagem de zinco na estrutura de espinélio, a qual se adapta para acomodar a lacuna de ânions. Sob regimes de severa carência de oxigênio, a rede sofre um rearranjo mais pronunciado, resultando na estrutura descrita na **equação 6**,



cujas configuração torna-se análoga à da ferrita dopada com zinco, a qual pode ser descrita conforme **equação 7**.



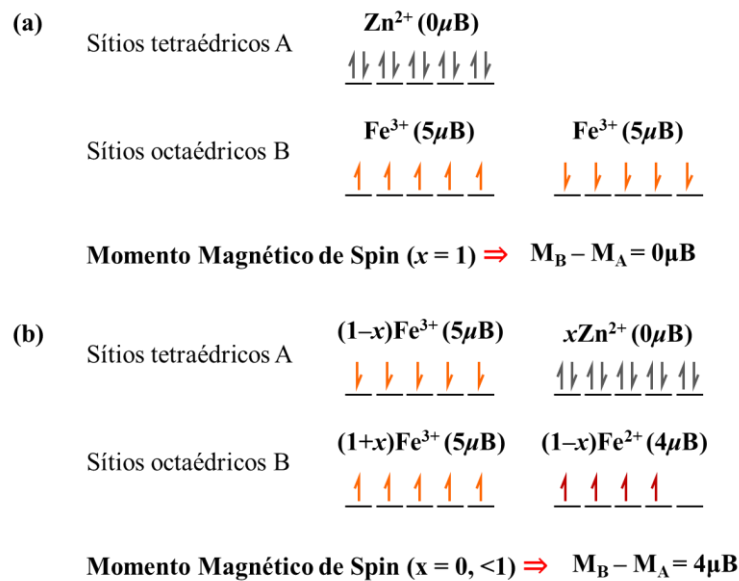
Nesse sentido, a variação da razão entre Fe^{2+} e Fe^{3+} atua como um mecanismo de compensação intrínseco, assegurando a estabilidade da fase espinélio frente à perda de estequiometria, processo que, em condições extremas de temperatura e baixa pressão parcial de oxigênio, pode culminar na dissociação da fase complexa em óxidos binários constituintes, como o óxido de ferro(II,III) Fe_3O_4 e óxido de zinco ZnO [24].

No ZFO de estrutura espinélio normal, os sítios tetraédricos são preferencialmente ocupados por cátions diamagnéticos Zn^{2+} , que não contribuem para o momento magnético, enquanto os sítios octaédricos são ocupados por cátions trivalentes Fe^{3+} , que são responsáveis pelas propriedades magnéticas do material. Os momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} nos sítios octaédricos estão organizados em uma configuração antiferromagnética, resultando em uma

interação B–B de baixa intensidade. Nesse sentido, o ZFO é paramagnético, com uma transição para uma ordem antiferromagnética em torno de 10 K [24], onde os íons Zn^{2+} de configuração d^{10} não possuem momento magnético, enquanto os íons Fe^{3+} de configuração d^5 nos sítios B estão em um estado de spin alto com uma ordem antiferromagnética.

A **Figura 3.7** ilustra os momentos magnético de spin por célula unitária na ferrita de zinco de espinélio tipo normal e inverso. Conforme ilustrado na **Figura 3.7**, o Momento Magnético de Spin (M_S) para o ZFO de espinélio normal é de $0 \mu_B$, em que μ_B é a constante magnéton de Bohr e assume um valor nulo. Esse valor é dado pela diferença do momento magnético entre os cátions Fe^{3+} no sítio B (M_B) e os cátions Zn^{2+} no sítio A (M_A). No ZFO de espinélio inverso, a variação da dopagem de Zn^{2+} modifica o valor de M_S para $4\mu_B$. Em baixas concentrações de zinco, os momentos magnéticos dos sítios A são antiparalelos aos dos sítios B e, à medida que a concentração de Zn^{2+} aumenta, o valor de M_S tende a aumentar [24].

Figura 3.7 Momento magnético de spin por célula unitária de $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ para a) $x = 0$ e b) $x = 1$.



Fonte: adaptado da referência [24].

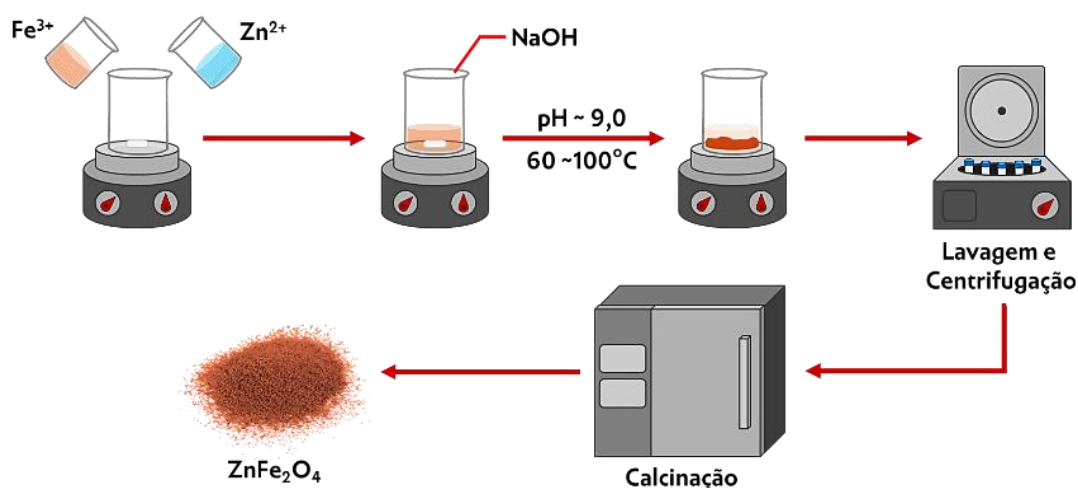
Assim, o caráter magnético do ZFO pode ser amplamente modificado pela troca de cátions entre íons Fe^{3+} nos sítios B e íons Zn^{2+} nos sítios A, por meio de uma interação magnética de supertroca entre íons $\text{Fe}^{3+}\text{--}\text{Fe}^{3+}$ nos sítios A–B pela ponte com um íon O^{2-} intermediário. Essas energias de interação são negativas e, portanto, induzem uma orientação antiparalela dos momentos magnéticos dos cátions Fe^{3+} nos sítios A e B. Essa desordem catiônica também é acompanhada pela diminuição da dimensão da célula unitária (a) e do parâmetro de oxigênio (u), que produzem uma mudança no ângulo de ligação dos cátions A–

O–B. Todas essas modificações microestruturais possibilitam que o ZFO possa apresentar comportamento superparamagnético ou ferrimagnético à temperatura ambiente [24, 27-29].

3.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DE FERRITAS DE ZINCO

Os métodos de síntese influenciam significativamente as propriedades das ferritas de espinélio, ao afetar seus parâmetros microestruturais, como a distribuição de cátions, o tamanho dos cristalitos e o grau de inversão [30, 31]. Os métodos de síntese são divididos em dois grupos: os métodos *bottom-up*, que compõem as nanopartículas a partir do agrupamento de átomos ou moléculas; e os métodos *top-down*, que se baseiam na fragmentação de partículas maiores em partículas menores. Os métodos *bottom-up* são mais utilizados uma vez que resultam em materiais livres de impurezas e com maior homogeneidade. Os métodos *bottom-up*, comumente empregados na obtenção das ZFO, são as rotas de combustão, hidrotérmica, solvotermal, co-precipitação e sol-gel [32]. A **Figura 3.8** mostra uma representação esquemática da síntese do ZFO pelo método de co-precipitação.

Figura 3.8 Representação esquemática das etapas da síntese da ferrita de zinco ZnFe_2O_4 pelo método de co-precipitação.



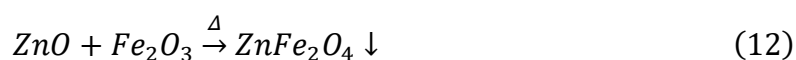
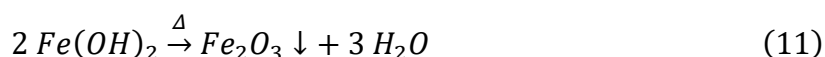
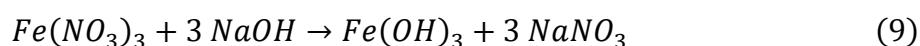
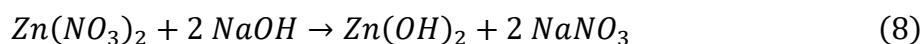
Fonte: adaptado da referência [32].

A síntese das ferritas de zinco pelo método de co-precipitação, ilustrada na **Figura 3.8**, inicia-se com a mistura de soluções contendo os íons precursores Fe^{3+} e Zn^{2+} sob agitação constante. Na sequência, o pH do meio é elevado para aproximadamente 9,0 mediante a adição controlada de hidróxido de sódio (NaOH), mantendo-se o sistema sob aquecimento entre 60 e 100°C para a formação do precipitado. O material obtido é submetido a ciclos de lavagem e

centrifugação para a remoção de subprodutos e íons residuais, sendo finalizado pelo processo de calcinação em alta temperatura, o qual promove a cristalização e a obtenção do pó nanoestruturado de ZnFe_2O_4 [32].

Dentre os exemplos citados, a rota de co-precipitação é um dos métodos *bottom-up* que apresenta alta eficiência associada ao baixo custo e simplicidade da síntese. Além disso, tem como principal vantagem a facilidade de formar materiais monofásicos pela mistura de reagentes em escala nanométrica. A técnica de co-precipitação consiste na formação de óxidos cristalinos pela mistura estequiométrica de sais solúveis de íons metálicos na presença de um agente precipitante [33]. Nessa mistura, o pH precisa ser ajustado em meio básico para que a precipitação ocorra, razão pela qual geralmente é utilizado hidróxido de sódio. O sistema é então submetido a aquecimento entre 60 e 100 °C e mantido sob agitação contínua. Por fim, o produto é lavado, centrifugado e seco em temperatura e atmosfera apropriada [34].

De acordo com Vo *et al.* [35], a preparação de ferritas de zinco pelo método de co-precipitação é descrita em três etapas: (1) a co-precipitação dos cátions Zn^{2+} e Fe^{3+} pelo NaOH – **equações 8 e 9**; (2) a decomposição térmica do hidróxidos de zinco e ferro(III) – **equações 10 e 11**; e (3) a combinação do óxido de zinco (ZnO) e do óxido de ferro(III) (Fe_2O_3) na formação da ferrita de zinco ZnFe_2O_4 – **equação 12**.



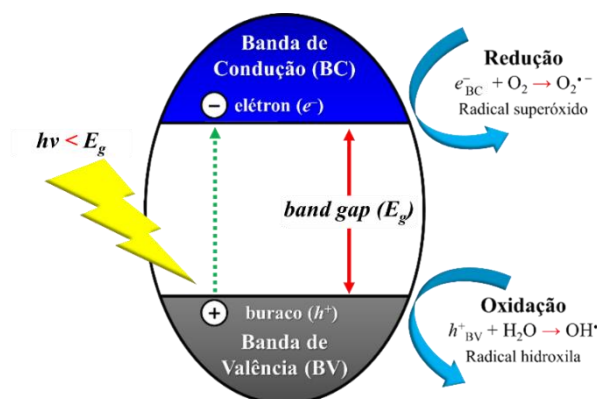
Embora a síntese via co-precipitação resulte em partículas de menor tamanho e maior homogeneidade, o produto obtido após a secagem tende a aglomerar e apresentar baixa cristalinidade, razão pela qual deve ser submetido a uma elevada temperatura de calcinação. O tratamento térmico dos nanopós de ZFO promove mudanças nas características magnéticas, estruturais e morfológicas desses materiais [31]. Por exemplo, temperaturas de síntese mais altas resultam em tamanhos de partículas maiores, o que pode afetar as propriedades magnéticas do material, como a redução da magnetização de saturação. De forma semelhante, a calcinação em temperaturas mais elevadas aumenta o tamanho médio dos cristalitos e o parâmetro de rede a , indicando mudanças nas propriedades estruturais e morfológicas [36].

Outro fator importante a ser considerado é o controle do pH durante a síntese, pois compromete a solubilização dos nitratos precursores na etapa de co-precipitação. Isso ocorre em decorrência dos cátions Zn^{2+} , que possuem caráter anfótero fortemente dependente do valor de pH utilizado durante a formação do nanomaterial. Consequentemente, a preparação de ferritas não estequiométricas pode apresentar dificuldades no alcance de pureza de fase, em razão da formação de fases secundárias como o Fe_2O_3 e o ZnO [36, 37]. Nesse sentido, além do método de síntese empregado na obtenção desse nanomaterial, os parâmetros sintéticos também influenciam nas propriedades magnéticas, óticas, estruturais e morfológicas das ferritas de zinco.

3.4 FERRITAS DE ZINCO APLICADAS À FOTOCATÁLISE

O ZnFe_2O_4 (ZFO) tem despertado interesse em Processos de Oxidação Avançados (POAs), sendo destaque em processos de fotocatalise. A fotocatalise consiste em uma reação química na presença de luz e um catalisador, que geralmente é um semicondutor (SC). Diferente dos materiais condutores, onde as bandas de energia se sobrepõem, e dos isolantes, que possuem hiatos energéticos intransponíveis sob condições moderadas, os semicondutores se caracterizam por uma estrutura eletrônica de bandas estreita cuja condutividade pode ser modulada por estímulos externos, como temperatura ou radiação eletromagnética. Essa configuração deriva da combinação de orbitais atômicos que, ao se organizarem na rede cristalina, formam um contínuo de estados energéticos permitidos. A natureza semicondutora das ferritas, em particular, é influenciada pela sobreposição dos orbitais $2p$ do oxigênio com os orbitais $3d$ dos metais de transição, definindo a capacidade do material de gerar transportadores de carga móveis, no caso elétrons (e^-) e buracos (h^+), essenciais para mediar as reações redox na interface sólido-líquido em fotocatalise heterogênea [2, 21].

Na estrutura de bandas eletrônicas dos SCs, a banda de mais alta energia totalmente ocupada por elétrons é denominada banda de valência (BV), enquanto a banda mais baixa, parcialmente ocupada, ou então desocupada, é chamada banda de condução (BC). Ambas as bandas são separadas por uma energia de *band gap*, que é uma região de energias proibidas num cristal perfeito [21]. O intervalo de energia de *band gap* é ilustrado na **Figura 3.9**.

Figura 3.9 Intervalo de energia de *band gap* e formação do par elétron-buraco (e^-h^+) no semicondutor.

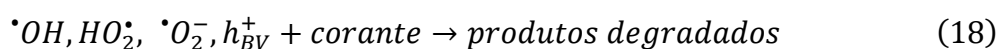
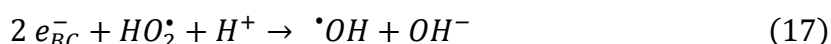
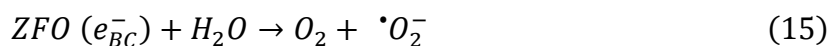
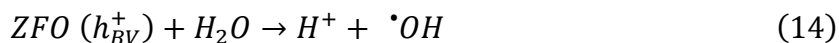
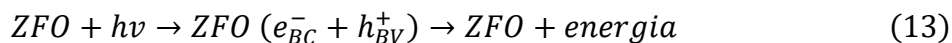
Fonte: autoria própria.

Na medida em que a energia dos fótons incidentes é equivalente ou superior a energia de *band gap*, as reações de absorção de luz e fotoexcitação dos pares e^-h^+ do SC são desencadeadas, promovendo os elétrons da BV para a BC. Nisso, os h^+ da BV e e^- da BC sofrem reações progressivas de oxidação e redução adsorvidas na superfície do catalisador, originando radicais oxigenados responsáveis em fragmentar a matriz orgânica [38]. A separação dos pares e^-h^+ é crucial para diversas aplicações fotocatalíticas, incluindo a degradação de poluentes, a quebra da molécula de água para produção de hidrogênio e a redução de gás carbônico (CO_2). Uma separação de carga eficiente resulta em uma maior atividade fotocatalítica e melhores taxas de conversão das moléculas de interesse [39, 40]. O ZFO apresenta boa atividade fotocatalítica sob luz visível, devido ao seu estreito valor de energia de *band gap*, definido em 1,9 eV [21, 38, 41, 42].

O processo de fotocatalise pode ser classificado em heterogêneo ou homogêneo, dependendo da fase do catalisador. Na fotocatalise homogênea, o catalisador e os reagentes estão na mesma fase, geralmente líquida. Isso permite alta seletividade e atividade devido aos sítios catalíticos bem definidos. No entanto, a principal desvantagem é a dificuldade de separar o catalisador dos produtos, o que complica sua reutilização. Por outro lado, a fotocatalise heterogênea utiliza catalisadores em uma fase distinta dos reagentes, como sólidos em contato com líquidos. Por ser um semicondutor magnético obtido no estado sólido, as propriedades do ZFO facilitam sua separação da água tratada, permitindo múltiplos ciclos de uso sem perda significativa de eficiência [43, 44].

O ZFO é considerado um fotocatalisador ecologicamente correto devido à sua capacidade de degradar poluentes sem gerar subprodutos nocivos. O processo de degradação de contaminantes orgânicos pelas ferritas de zinco envolve principalmente a formação de

radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que mineralizam de forma eficaz os poluentes orgânicos em produtos não tóxicos, como água e dióxido de carbono [45]. As reações fotocatalíticas para o ZFO podem ser descritas segundo as **equações 13–18**.



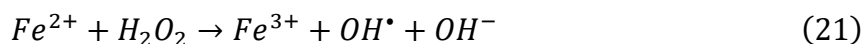
Quando irradiado por luz visível, o ZFO promove a excitação de elétrons da BV para a BC, resultando na geração simultânea de buracos na BV. Esses buracos fotoinduzidas podem reagir diretamente com o corante ou interagir com moléculas de água (H_2O) ou íons hidroxila (OH^-) presentes na superfície, formando radicais $\text{OH}\cdot$, que são agentes oxidantes extremamente potentes capazes de mineralizar a molécula de interesse. Paralelamente, os elétrons excitados podem reagir com moléculas de oxigênio adsorvidas, produzindo radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$). Esse radical gerado pode se combinar com íons hidrogênio (H^+) para formar o radical hidroperoxil ($\text{HO}_2\cdot$), o qual, por sua vez, pode interagir com elétrons aprisionados, gerando mais radicais $\text{OH}\cdot$. Por fim, as espécies fotogeradas reagem com o corante, resultando nos produtos degradados pela fotocatalise [45, 46].

Embora o ZFO apresente diversas vantagens quanto ao seu valor de energia de *band gap*, ativação na luz visível, reutilização e caráter ecologicamente correto, um dos principais problemas desse material é a recombinação dos pares $e^- - h^+$ [41]. Isso ocorre, principalmente, por conta da ausência de sítios ativos redox na superfície do catalisador. A atividade fotocatalítica do ZFO depende principalmente da transferência de e^- no par redox $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}$, uma vez que todo o zinco se encontra no estado de oxidação Zn^{2+} [47]. Naturalmente, assume-se que na estequiometria ideal ZnFe_2O_4 todos os cátions Fe possuem carga 3^+ . No entanto, durante os processos de síntese, principalmente em estequiometrias não ideais, a formação de fases secundárias pode ocasionar a formação de cátions Fe^{2+} [36, 37].

O cátion Fe^{3+} atua como aceptor de e^- , promovendo a separação dos pares $e^- - h^+$ fotogerados (**equação 19**), enquanto o cátion Fe^{2+} , originado, atua como um centro de recombinação pela regeneração do cátion Fe^{3+} , conforme a **equação 20**.



Existem duas maneiras possíveis para aprimorar a geração de e^- pelo par redox $Fe^{2+}|Fe^{3+}$ e, conseqüentemente, melhorar a eficiência fotocatalítica do sistema. A primeira é executar o teste fotocatalítico tipo foto-Fenton, que consiste na adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ao sistema. Os cátions Fe^{2+} reagem com o H_2O_2 regenerando o cátion Fe^{3+} e originando radicais hidroxila $OH^\bullet$ (**equação 21**), espécie que rege o mecanismo de degradação de poluentes pelo ZFO. Apesar dessas vantagens, o processo foto-Fenton deve acontecer em meio ácido e em uma irradiação de luz relativamente alta para que a dissolução do ferro ocorra de forma eficiente. Além disso, a variação do pH do sistema fotocatalítico é comprometedor nesse tipo de reação, uma vez que há a precipitação dos cátions Fe^{3+} no sistema [47, 48].



A segunda maneira de aprimorar a formação dos pares redox $Fe^{2+}|Fe^{3+}$ é a utilização de uma fonte de irradiação de luz de alta potência. Quando o ZFO é irradiado por uma baixa intensidade de luz, a recombinação e^-h^+ é praticamente instantânea, o que compromete sua eficiência fotocatalítica. A **Tabela 3.1** lista a eficiência de fotodegradação do ZFO em diferentes irradiações de luz em sistemas fotocatalíticos.

Pelos dados mostrados na **Tabela 3.1**, é notório que a irradiação luminosa constitui um fator essencial, uma vez que a ativação fotocatalítica depende da absorção de fótons para a geração de pares e^-h^+ . A utilização predominante de lâmpadas de Xenônio, na região visível e potencial entre 300W e 500W, sugere que o ZFO possui capacidade de absorção e ativação sob essa região do espectro eletromagnético. A maior eficiência de degradação (74,0%) observada, empregando uma lâmpada de Xenônio Visível 300W, confirma essa tendência [57]. Contudo, a variação de resultados, mesmo sob condições luminosas aparentemente similares, como por exemplo as referências com 10,3% [49] e com 57,0% [55] degradam sob lâmpada de Xenônio Visível 300W, indica que a intensidade luminosa é um parâmetro cujo efeito é complexo e interdependente com outras variáveis, como a metodologia de síntese e a quantidade de massa do catalisador.

A baixa eficiência com Lâmpada LED Visível 30W [53] demonstra que intensidades inferiores podem ser insuficientes para promover uma taxa efetiva de geração de portadores de

carga e, consequentemente, de radicais oxidantes. A reduzida degradação (14,2%), com Lâmpada de Mercúrio UV 500W [51], sugere que a região ultravioleta do espectro pode não ser a mais eficaz para o ZFO. Isso pode ser devido à uma menor absorção do ZFO, ou uma maior taxa de recombinação de portadores de carga fotoinduzidos sob essa irradiação, limitando a eficiência fotocatalítica do material. Essa tendência, entretanto, não é observada para o ZFO obtido pelo método assistido por micro-ondas [54], que apresenta fotodegradação intermediária (43,7%) na presença de duas lâmpadas UV, comprovando a dependência da metodologia de síntese na fotoatividade da ferrita de zinco.

Tabela 3.1

Eficiência fotocatalítica na degradação de Rodamina B por ferritas de zinco de estequiometria ZnFe_2O_4 em diferentes fontes de luz.

Tipo de Síntese	Massa de catalisador ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentração do poluente (ppm)	Tempo (min)	Fonte de Irradiação e Potência	Taxa de Degradação (%)	Referência
Hidrotermal	20	5	40	Lâmpada de Xenônio Vis 300W	10,3%	[49]
Irradiação por micro-ondas	500	15	60	Lâmpada de Xenônio Vis 500W	48,0%	[50]
Solvotermal	300	10	60	Lâmpada de Mercúrio UV 500 W	14,2%	[51]
Hidrotermal	10	10	60	Lâmpada de Xenônio Vis 300W	47,1%	[52]
Hidrotermal	30	20	80	Lâmpada LED Vis 30W	8,27%	[53]
Método assistido por micro-ondas	500	5	80	Duas lâmpadas Xenon UV 30W	43,7%	[54]
Hidrotermal	50	20	90	Lâmpada de Xenônio Vis 300W	57,0%	[55]
Impregnação e calcinação	20	10	150	Lâmpada de Xenônio Vis 500W	22,0%	[56]
Hidrotermal-solvotermal	50	10	180	Lâmpada de Xenônio Vis 300W	74,0%	[57]
Hidrotermal	100	15	240	Lâmpada de Xenônio Vis 300W	26,5%	[58]

A massa de catalisador e a concentração inicial do poluente também modulam a eficiência reacional. Não se observa uma correlação direta entre o aumento da massa de ZFO e a taxa de degradação. De acordo com a literatura, com 10 mg de catalisador, observou-se uma degradação de 47,1% [52], enquanto a com 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, exibiu apenas 10,3% [49]. Este fenômeno pode ser atribuído ao efeito de sombreamento, onde o excesso de partículas de

catalisador na suspensão limita a penetração da luz e a irradiação da superfície ativa. Em relação à concentração do poluente, altas concentrações, como 20 ppm [53, 55], exigem uma maior geração de espécies oxidantes ou tempos de contato prolongados para alcançar taxas de degradação significativas, pois a disponibilidade de sítios ativos para a reação com os radicais se torna um fator limitante.

Além dos parâmetros operacionais discutidos, a variabilidade na eficiência fotocatalítica também é dependente do tempo de exposição e das características morfológicas advindas de cada método de síntese. Observa-se que tempos de irradiação prolongados nem sempre garantem uma degradação superior, uma vez que a cinética reacional pode ser limitada pela saturação dos sítios ativos ou pela formação de subprodutos de degradação. Simultaneamente, a morfologia do ZFO, que pode variar de partículas esféricas a estruturas porosas segundo o método de síntese, define a área superficial específica e a acessibilidade aos poros. Portanto, a fotoatividade máxima de 74,0% [57] não é apenas um reflexo da fonte de luz, mas o resultado de uma sinergia entre um tempo de contato otimizado e uma arquitetura estrutural que minimiza a recombinação de cargas e maximiza a adsorção do corante.

Outrossim, a presença de fases secundárias no ZFO também pode interferir nas propriedades fotocatalíticas desse material. Como já discutido, ferritas de espinélio não ideais de estequiometria $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, onde $0 \leq x \leq 1$, podem apresentar Fe_2O_3 e ZnO como fases secundárias [36, 37]. O Fe_2O_3 é capaz de absorver luz visível ($E_g = 2,2 \text{ eV}$), no entanto, possui mobilidade eletrônica muito baixa e alta taxa de recombinação dos portadores de carga, enquanto o ZnO não é capaz de absorver a luz visível ($E_g = 3,2 \text{ eV}$), sendo sua atividade inativa nesse tipo de sistema. Se presentes em excesso, as fases secundárias agem como centros de recombinação ou barreiras físicas, diminuindo a eficiência na separação de cargas e reduzindo a área fotocataliticamente ativa [59, 60].

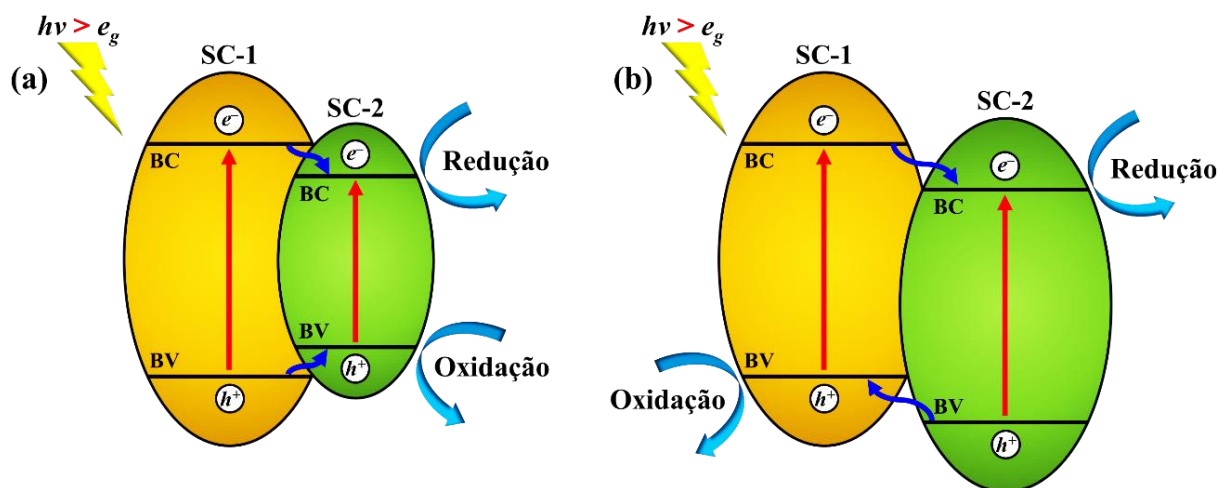
3.5 HETEROJUNÇÃO DE FERRITAS DE ZINCO

Devido à baixa eficiência de degradação frente a rápida recombinação dos portadores de carga na superfície do ZFO, estratégias como dopagem com metais, formação de compósitos e funcionalização de superfície tem sido empregadas para melhorar as propriedades fotocatalíticas desse material [61-63]. Nesse contexto, a formação de heterojunções é uma estratégia amplamente adotada para melhorar a atividade fotocatalítica do ZFO. A heterojunção consiste na união de um semicondutor com um outro semicondutor, metal, ou composto

carbonáceo, a fim de reduzir a recombinação e^-h^+ durante o processo de fotocatalise. A junção de materiais com diferentes bandas de condução origina uma nova estrutura pós hibridização na interface semiconductor-componente, responsável por induzir um campo elétrico útil para a separação espacial das cargas [64, 65].

Existem dois tipos principais de alinhamentos de energia de *band gap* em heterojunções de SC's. No tipo-I, o nível da BC do SC-1 é mais alto que a do SC-2, enquanto a BV do SC-1 tem nível mais baixo que a do SC-2. No tipo-II, a BC do SC-1 está em um nível superior à do SC-2, enquanto a BV do SC-1 está em um nível superior [66]. A representação esquemática dos dois tipos de heterojunções está ilustrada na **Figura 3.10**.

Figura 3.10 Esquema ilustrativo das heterojunções a) tipo-I e b) tipo-II.

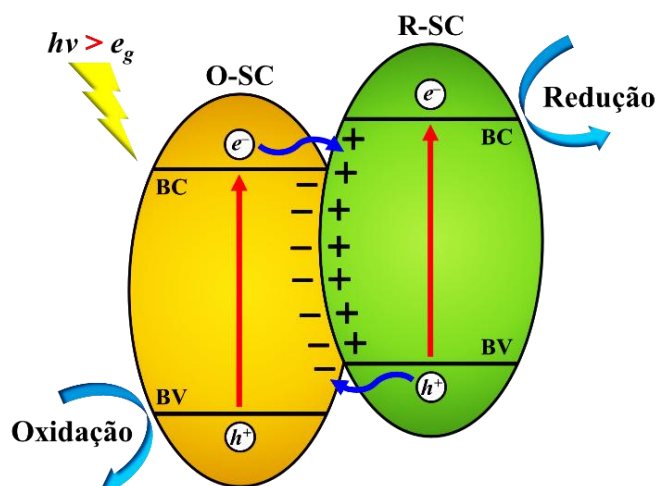


Fonte: adaptado da referência [66].

No alinhamento tipo-I, os pares e^-h^+ tendem a se acumular no SC de menor energia de *band gap*, aumentando a probabilidade de recombinação dos pares e limitando o desempenho fotocatalítico. A heterojunção do tipo-II, por outro lado, promove uma melhor separação das cargas portadoras durante a fotocatalise, devido a separação dos pares e^-h^+ por dois SCs. Embora apresente melhor desempenho fotocatalítico, a principal limitação da heterojunção do tipo-II é a diminuição da capacidade de oxidação e redução dos pares e^-h^+ , transferidos em função da migração dos e^- para a BV do SC-1 com menor potencial de redução e ao acúmulo dos h^+ na BV do SC-2 com menor potencial de oxidação [66, 67]. Com isso, o desenvolvimento de sistemas de heterojunções do tipo-Z têm recebido atenção especial nos últimos anos, sendo uma alternativa promissora no setor de fotocatalise.

Na heterojunção do tipo-S, por outro lado, o mecanismo de transferência de carga é altamente seletivo entre um SC oxidante (O-SC) e um redutor (R-SC), o qual é dependente de três forças motrizes que trabalham em conjunto para garantir a eficiência desse processo [68]. A representação esquemática da heterojunção tipo-S é mostrada na **Figura 3.11**. Inicialmente, a diferença nas energias de banda entre o O-SC e o R-SC gera um campo elétrico interno na interface, direcionando os e^- fotogerados da BC do O-SC para a BC do R-SC. Concomitantemente, o enovelamento de banda, resultante do alinhamento dos níveis de Fermi, facilita a recombinação dos e^- na BC do O-SC com os h^+ na BV do R-SC, fenômeno que ocorre em função da atração coulombiana entre essas espécies. Essas reações sequenciais garantem que os portadores de carga não-reativos sejam eficientemente eliminados [69].

Figura 3.11 Esquema ilustrativo do sistema de heterojunção tipo-S.



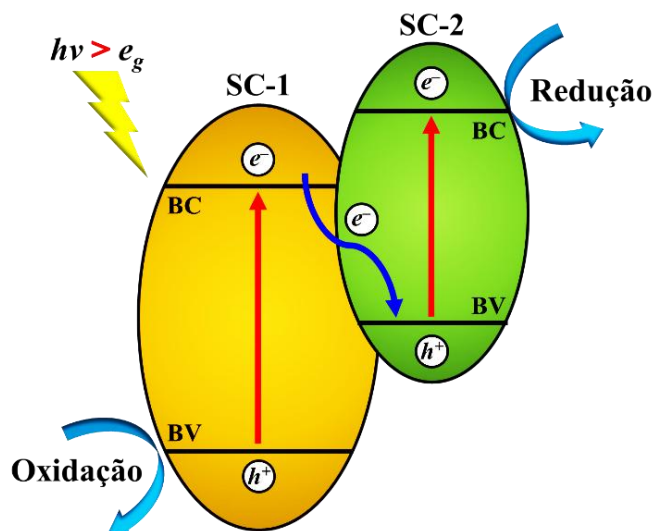
Fonte: adaptado da referência [68].

Desse modo, os e^- fotogerados com alto potencial redutor na BC do R-SC e os h^+ com alto potencial oxidante na BV do O-SC são seletivamente preservados, maximizando sua disponibilidade para as reações desejadas. Semelhante ao tipo-Z, a heterojunção tipo-S precisa ser otimizada para aprimorar a sua eficiência pelos alinhamento de bandas, principalmente por conta da escolha dos SCs que irão compor essa interface [68-70].

Outro tipo de heterojunção comumente empregada é a heterojunção tipo-Z, em que os e^- fotogerados da BC do SC-1, com menor potencial de redução, migram para a BV do SC-2, com menor potencial de oxidação, devido à atração eletrostática entre os pares e^-h^+ . Isso faz com que os e^- no SC-1 e os h^+ no SC-2 sejam preservados para reações catalíticas sem perder sua capacidade redox [71]. A representação esquemática da heterojunção tipo-Z é mostrada na

Figura 3.12. Neste tipo de heterojunção, os processos de fotoexcitação e recombinação de carga apresentam uma rota em forma de Z, razão pela qual é comumente referido como sistema tipo-Z. Apesar de promissora, heterojunções do tipo-Z necessitam de otimizações, a fim de alcançar um alinhamento de bandas ideal, com campos elétricos interfaciais fortes e contato estável entre componentes, fatores que interferem no controle da separação de cargas, com o objetivo de minimizar a recombinação dos pares e^-h^+ e maximizar a eficiência fotocatalítica [72, 73].

Figura 3.12 Esquema ilustrativo do sistema de heterojunção tipo-Z.



Fonte: adaptado da referência [73].

O ZFO pode formar heteroestruturas binárias ou ternárias na formação de heterojunções do tipo-II, tipo-Z ou tipo-S. Sonu *et al.* [74] desenvolveram uma heterojunção tipo-II a partir da estrutura em core-shell magnética de ferritas de zinco e cobre com óxido de silício $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$, obtida pelo método de co-precipitação. A heteroestrutura apresentou taxa de fotodegradação de 78,0% para o azul de metileno após 70 minutos de irradiação na luz visível. Yu *et al.* [75] estruturam uma heterojunção de nanotubos ocos pelo método hidrotermal, à partir de ferritas de zinco e óxido de zinco dopado com erbio $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Er-ZnO}$ para degradação da tetraciclina, atingindo uma taxa de 97,0%, após 1 hora de reação. Zhang *et al.* [76] desenvolveram uma heteroestrutura de ferritas de zinco revestidas por carbono e acoplada com sulfeto de cádmio e zinco $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{C}/\text{Cd}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{S}$ obtida pelo método ultrassônico para reação de evolução de hidrogênio. Essa heteroestrutura apresentou evolução de $111,3 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ com 76,2% de eficiência quântica.

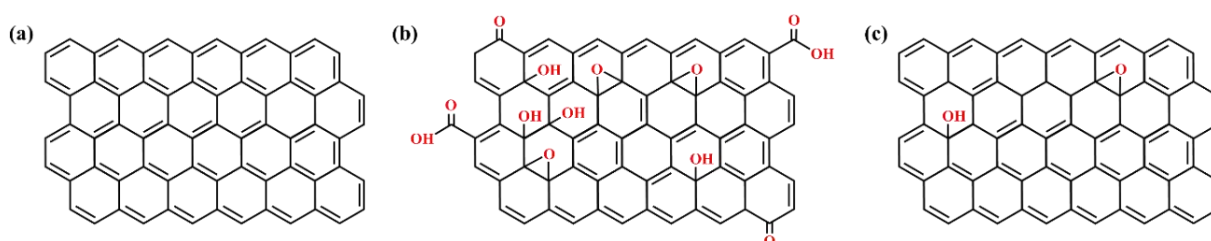
Para a heteroestrutura ZFO/rGO proposta neste trabalho, o mecanismo de transferência de carga sugere a formação de uma heterojunção do tipo-Z, fundamentada no alinhamento

sinérgico das bandas de energia. Considerando que o rGO apresenta uma estreita energia de *band gap* ($E_g = 1,2$ eV) e atua como um eficiente acceptor de e^- , a configuração tipo-Z permite que e^- com menor potencial de redução migrem para a BV do material adjacente, neutralizando portadores de carga menos reativos. Esse rearranjo preserva os e^- de alto potencial redutor na BC da ferrita e os h^+ de elevada capacidade oxidante no rGO, minimizando a recombinação prematura. Assim, o rGO não apenas atua como suporte morfológico, mas como um mediador eletrônico que otimiza a formação de radicais livres ($\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{O}_2^-$), justificando o incremento na eficiência fotocatalítica frente à degradação de contaminantes orgânicos em comparação ao ZFO puro.

3.6 COMPOSTOS BASEADOS EM GRAFENO

Com a revolução do grafeno no século XXI, diferentes aplicações vêm sendo desenvolvidas com esse material, devido suas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e óticas. O grafeno consiste em uma monocamada plana de átomos de carbono de hibridização sp^2 densamente empacotados, segundo estrutura de favo-de-mel bidimensional (2D) [77]. Compostos carbonáceos baseados em grafeno possuem grande área de superfície específica, boa dispersão, forte capacidade de adsorção, alta mobilidade eletrônica e desempenho estável, sendo promissora sua aplicação em heterojunções [78, 79]. Embora as pesquisas sejam crescentes em torno desse material, o desenvolvimento de heteroestruturas de ZFO com derivados do grafeno ainda é pouco explorada no setor de fotocatalise heterogênea. A **Figura 3.13** mostra a representação estrutural do grafeno e seus derivados óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido.

Figura 3.13 Representação estrutural do a) grafeno, b) óxido de grafeno e c) óxido de grafeno reduzido.

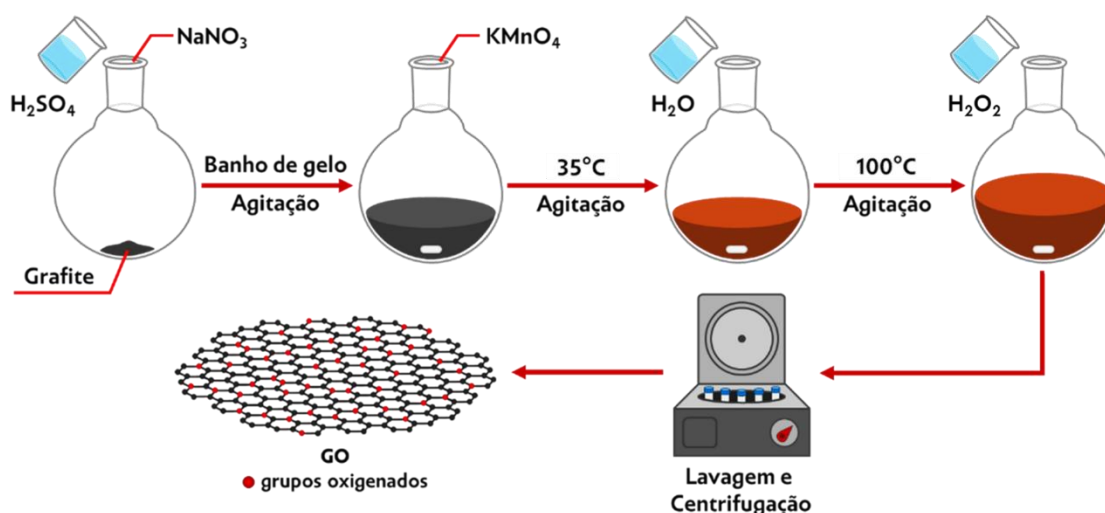


Fonte: autoria própria.

O grafeno é obtido a partir da redução do grafite. Em razão da dificultosa obtenção das monocamadas de grafeno em larga escala, a síntese de derivados desse material, como o óxido

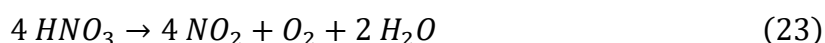
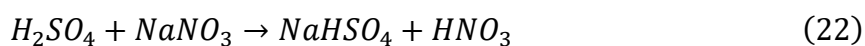
de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO), tem sido mais vantajosa. Quando comparado com o grafeno convencional, o GO apresenta maior área de superfície específica e melhor condutividade elétrica, justificado pelos grupos oxigenados hidroxila, epóxi, carboxila e carbonila presentes na estrutura desse material, o que aprimora suas propriedades físico-químicas. Ao longo dos anos, diferentes rotas sintéticas foram propostas para obtenção do GO, sendo a síntese de Hummers modificada amplamente adotada pela comunidade científica [77, 80]. A obtenção do GO pelo método de Hummers modificado é apresentado na **Figura 3.14**. As principais vantagens do método de Hummers modificado são a simplicidade, eficiência, alto rendimento e baixo custo. Além disso, o GO obtido apresenta maior proporção de oxigênio e carbono, quando comparado aos outros métodos expostos na literatura [77].

Figura 3.14 Síntese do óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado.

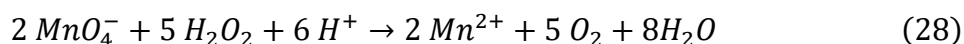
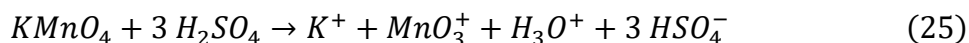
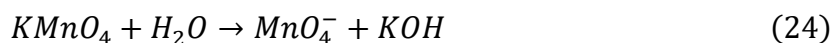


Fonte: autoria própria.

O método de Hummers modificado consiste na pré-oxidação do grafite e na sua sucessiva oxidação para inserção dos grupos funcionais oxigenados. Na etapa de pré-oxidação, o grafite é misturado com um ácido sulfúrico (H_2SO_4) e nitrato de sódio ($NaNO_3$) para induzir a separação das camadas do material. A reação entre o ácido e o agente oxidante gera ácido nítrico (HNO_3) no meio reacional (**equação 22**). Ao interagir com a luz sob temperatura controlada, o HNO_3 se decompõe em gás oxigênio (O_2) (**equação 23**), fazendo com que o canal lamelar do grafite seja aberto e então difundido em folhas de grafite [81].



Na etapa de oxidação sucessiva, ainda mantendo o controle da temperatura, é adicionado um segundo agente oxidante forte, o permanganato de potássio (KMnO_4), reagente responsável pela inserção dos grupos oxigenados na matriz carbonácea do grafite. Posteriormente, a água é adicionada à mistura para desencadear o processo de oxidação. Em contato com a água, o KMnO_4 dissocia íons permanganato (MnO_4^-) em solução (**equação 24**). O KMnO_4 também reage com o H_2SO_4 gerando o cátion óxido de manganês(VII) (MnO_3^+) (**equação 25**). A reação do cátion MnO_3^+ e MnO_4^- originando o heptóxido de dimanganês (Mn_2O_7) (**equação 26**). O Mn_2O_7 então sofre um processo de decomposição, gerando o óxido de manganês(IV) (MnO_2) e oxigênio (O_2) (**equação 27**). Essa última reação é caracterizada por ser altamente exotérmica, razão pela qual a temperatura do sistema é rapidamente elevada a 100°C . Por fim, adiciona-se peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ao sistema a fim de remover o manganês residual do meio reacional (**equação 28**). Ao final do processo, o GO obtido é lavado, centrifugado e seco [81, 82].



Na formação de compósitos e heteroestruturas, ao interagir com diferentes materiais, o GO pode passar por redução térmica ou eletroquímica, originando o rGO. A principal diferença entre o GO e o rGO reside no fato de que parte dos radicais oxigenados da matriz carbonácea do GO foram reduzidos ao interagir com o material referente à heterojunção, formando o rGO. Essa redução cria forças de atração interfaciais entre os átomos de oxigênio do rGO e o material de interesse. Desse modo, a formação de heteroestruturas por meio da redução do GO em sistemas fechados resulta em uma estrutura robusta e porosa, favorável à imobilização de nanopartículas, como por exemplo o ZFO, promovendo um aumento na adsorção de contaminantes e na absorção de fótons, potencializando suas aplicações em processos ambientais e fotocatalíticos [83, 84].

A **Tabela 3.2** lista a preparação de heterojunções a partir de ferritas de zinco e óxido de grafeno reduzido (ZFO|rGO) na degradação de contaminantes orgânicos.

Tabela 3.2

Heterojunções de ferritas de zinco ZnFe_2O_4 e óxido de grafeno reduzido rGO na degradação de contaminantes orgânicos.

Tipo de síntese	Massa (mg)	Poluente	[C] Poluente (ppm)	Tempo (min)	Taxa de degradação (%)		Ref.
					ZFO	ZFO rGO	
Hidrotermal-solvotermal	50	Rodamina B	10	60	8,0	83,0	[85] ^a
Hidrotermal	20	Cloridrato de ciprofloxacino	20	60	39,0	73,0	[86] ^b
Hidrotermal	20	Azul de metileno	10	90	9,0	97,0	[87] ^b
Sol-gel	40	Amarelo lúcer	20	90	54,0	97,0	[88]
Micro-ondas	10	Azul de metileno	10	120	15,0	82,0	[89]
Co-precipitação	20	Rodamina B	15	120	47,0	96,0	[90] ^a
Hidrotermal	20	Cloridrato de ciprofloxacino	20	150	38,0	96,0	[91]
Sol-gel	25	Azul de metileno	20	180	19,0	98,0	[92] ^a
Hidrotermal	50	Verde malaquita	5	210	–	98,0	[93]
Hidrotermal	100	Rodamina B	15	240	42,0	99,0	[58]

^aReações tipo foto-Fenton; ^bEstrutura tipo *core-shell*.

Os métodos de síntese empregados, para a obtenção desses compósitos, incluem hidrotermal/solvotermal [58, 85-87, 91, 93], sol-gel [88, 92], micro-ondas [89] e co-precipitação [90]. A escolha do método influencia diretamente na morfologia e nas propriedades da heterojunção, sendo que as referências [86] e [87] destacam a formação de uma estrutura *core-shell* para a degradação do cloridrato de ciprofloxacino e do azul de metileno, respectivamente. As condições operacionais variam consideravelmente entre os estudos, com massas de catalisador entre 10 mg e 100 mg, concentrações de poluentes de 5 a 20 ppm, e tempos de irradiação que se estendem de 60 a 240 minutos.

É mostrado na **Tabela 3.2** um aumento significativo da taxa de degradação do ZFO na presença de rGO. O ZFO puro demonstra taxas de degradação que variam de 8,0% a 54,0%, enquanto as heterojunções ZFO|rGO alcançam eficiências de 73,0% a 99,0%. Esse aprimoramento é atribuído à atuação do rGO como um eficiente transportador de elétrons, que promove a separação dos pares e^-h^+ gerados no ZFO sob irradiação luminosa. Essa separação de cargas resulta na maior disponibilidade de espécies oxidantes, como radicais hidroxila, fundamentais para a degradação dos poluentes. Em alguns casos, a atividade fotocatalítica é

complementada por mecanismos do tipo foto-Fenton [85, 90], sugerindo uma sinergia na geração de radicais.

É relevante notar que a tabela não apresenta estudos que empreguem o método de refluxo térmico para a síntese de heterojunções ZFO/rGO, especificamente para a degradação da Rodamina 6G. Apesar de a Rodamina B ser um poluente frequentemente investigado [58, 85, 90], a ausência de dados para a Rodamina 6G, sob esta rota de síntese, indica uma lacuna na literatura. Este fato destaca a oportunidade de explorar o refluxo térmico como método para a obtenção de heterojunções ZFO/rGO e avaliar sua eficácia na degradação da Rodamina 6G, contribuindo para o avanço do conhecimento nessa área.

4 | SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE FERRITAS DE ZINCO NA DEGRADAÇÃO DA RODAMINA 6G

4.1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por soluções sustentáveis no tratamento de águas residuais e na conversão de energia tem impulsionado o desenvolvimento de semicondutores mais eficientes para aplicações em fotocatalise heterogênea [1, 2]. Entre esses materiais, as ferritas de espinélio têm atraído considerável atenção devido as suas propriedades magnéticas, como resistividade elétrica, estabilidade estrutural, alta coercividade e anisotropia magnetocristalina [3, 4]. Dentre as ferritas de espinélio, a ferrita de zinco ZnFe_2O_4 (ZFO) apresenta boa estabilidade química, biocompatibilidade e ativação sob luz visível, devido ao seu estreito valor de energia de *band gap*, definido em 1,9 eV, sendo interessante sua aplicação em processos fotocatalíticos [5, 6]. Os espinélios podem ser classificados como normais ou inversos a depender do grau de inversão, x , fator que quantifica a distribuição dos cátions nos sítios intersticiais tetraédricos (A) e octaédricos (B). Se $x = 0$, o espinélio é classificado como normal, e se $x = 1$, é classificado como totalmente inverso [7, 8]. O ZnFe_2O_4 é um semicondutor tipo-n, de grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e simetria cúbica de face centrada, sendo um espinélio normal com cátions Zn^{2+} preferencialmente distribuídos nos sítios A e cátions Fe^{3+} nos sítios B [9, 10]. No entanto, o ZFO não estequiométrico pode apresentar diferentes frações dos cátions Zn^{2+} e Fe^{3+} inversamente distribuídas nos sítios A e B, o que forma espinélios inversos ou mistos onde $0 \leq x \leq 1$ [11]. Além disso, por apresentar comportamento superparamagnético ou ferrimagnético à temperatura ambiente, o ZFO pode ser facilmente recuperado após a fotodegradação, apresentando múltiplos ciclos de uso sem perda significativa da eficiência fotocatalítica [12, 13]. Quando comparado às outras ferritas de espinélio, o ZFO possui eficiência de degradação inferior, devido a rápida recombinação dos pares elétrons-buraco fotogerados no processo fotocatalítico. Isso ocorre, principalmente, por conta da ausência de sítios ativos redox na superfície do catalisador [14, 15]. A atividade fotocatalítica do ZFO depende principalmente da transferência de e^- no par redox $\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}^{3+}$, uma vez que todo o zinco se encontra no estado de oxidação Zn^{2+} [16]. Em estequiometrias não ideais, a formação de fases secundárias pode ocasionar a formação de cátions Fe^{2+} , que atuam como um centro de recombinação pela regeneração do cátion Fe^{3+} , o que pode melhorar a atividade fotocatalítica da ferrita [17, 18].

Nesse sentido, o presente estudo propõe a síntese, caracterização estrutural e investigação da atividade fotocatalítica de ferritas de zinco de estequiometria $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0,6 \leq x \leq 1,2$) obtidas pelo método de co-precipitação. A rota de co-precipitação apresenta alta eficiência associada ao baixo custo e simplicidade da síntese, apresentando como principal vantagem a facilidade de formar materiais monofásicos pela mistura de reagentes em escala nanométrica, desde que na proporção estequiométrica ideal [19, 20].

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.2.1 Síntese das ferritas de zinco

Os pós de ferrita de zinco com estequiometrias $\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$ (ZFO-0,6), $\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$ (ZFO-0,8), ZnFe_2O_4 (ZFO-1,0) e $\text{Zn}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_{3,9}$ (ZFO-1,2) foram sintetizados pelo método de co-precipitação, a partir de uma solução catiônica de nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98,0%, Vetec) e nitrato de ferro(III) nona-hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98,0%, Synth). Os sais de nitrato foram dissolvidos em 100 mL de água deionizada a uma concentração de $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. A mistura foi aquecida a 80°C e o pH foi ajustado para 9,0 com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH , 97,0%, Cinética) a $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Após a centrifugação (6000 rpm, 10 min), os pós foram lavados 3 vezes com água e 2 vezes com etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 99,9%, Synth), e calcinados a 700°C por 4 horas sob atmosfera de gás N_2 com vazão de $300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.2.2 Técnicas de caracterização

Os pós de ZFO foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia Mössbauer, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, e espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis).

O MEV foi utilizado para examinar as características morfológicas das ferritas de zinco. As amostras foram dispersas ultrassonicamente em isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 99,9%, Synth) e depositadas em lamínulas de vidro. Posteriormente, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro usando um sistema de *sputtering* Quórum. As medidas foram realizadas adicionando uma fita de carbono condutiva dupla-face e utilizando um microscópio Carl Zeiss

EVO-LS15 com voltagem de aceleração de 30 kV. Os histogramas das amostras foram obtidos a partir do processamento estatístico das imagens utilizando o software *ImageJ* [21].

A caracterização estrutural foi realizada por DRX. Para registrar os padrões de difração, usou-se um difratômetro Shimadzu (modelo XRD-6000), equipado com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) e um monocromador de grafite. As análises foram realizadas no intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passo de varredura de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 0,6 segundos. As estruturas cristalinas dos óxidos foram refinadas pelo método de Rietveld [22] usando o software *FullProf* [23, 24]. Os parâmetros refinados incluíram coeficientes de background polinomiais de quinta ordem com função pseudo-Voigt, o fator de escala, parâmetros de rede e coordenadas atômicas para os átomos de zinco (Zn), ferro (Fe) e oxigênio (O). Para construir as estruturas cristalinas, com base nas posições atômicas refinadas, utilizou-se o software *Diamond* [25].

Os espectros Mössbauer das amostras $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ foram coletados na temperatura de 300 K em geometria de transmissão. Utilizou-se uma fonte radioativa de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ com atividade nominal de 50 mCi, operada sob uma onda de velocidade triangular. Para as medidas foi utilizado um criostato de hélio de ciclo fechado. O espectrômetro foi calibrado em temperatura ambiente, utilizando-se uma folha de ferro metálico como absorvedor.

A investigação das ligações químicas foi realizada por FTIR e espectroscopia Raman. Para as medidas de FTIR utilizou-se um espectrômetro PerkinElmer (modelo Frontier) com suporte para pastilhas, cobrindo a faixa de $4,000$ a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 40 varreduras. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas, com uma diluição sólida de 1:100 em brometo de potássio (KBr, 99,0%, Pike), e prensadas a 9,8 kPa utilizando uma prensa hidráulica. A espectroscopia Raman foi conduzida com um espectrógrafo Renishaw acoplado a um microscópio óptico Leica. Os dados foram coletados na faixa de 100 a $2,000 \text{ cm}^{-1}$, empregando um laser de 514 nm com 10% de potência e tempo de exposição de 10 segundos.

As propriedades ópticas foram determinadas a partir dos UV-Vis das amostras, coletados em um espectrofotômetro Shimadzu (modelo UV2600) com esfera de integração (modelo ISR-2600Plus), equipado com um módulo de reflectância difusa. As amostras foram preparadas por meio de uma diluição sólida de 5:100 em sulfato de bário (BaSO_4 , 99,9%, Nacalai Tesque). A análise UV-Vis foi realizada na faixa de 220 a 1,400 nm. A energia de *band gap* das amostras foi determinada com base na teoria de Kubelka-Munk a partir do método de Tauc. O gráfico de Tauc foi obtido plotando $(F(R)h\nu)^{1/\alpha} = B(h\nu - E_g)$, considerando $\alpha = 2$ para uma transição indireta [26].

4.2.3 Atividade fotocatalítica

Os testes fotocatalíticos para as ferritas ZFO-0,6, ZFO-0,8, ZFO-1,0 e ZFO-1,2 foram conduzidos por meio do monitoramento da cinética de degradação do corante Rodamina 6G (RhG) ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, 99,0%, Sigma-Aldrich). Os experimentos foram realizados em béquer mantido sob agitação magnética e irradiado com uma lâmpada LED de luz visível branco-frio (Ecoboss, 250 W, emissão máxima em 500 nm). Para cada teste, o volume total da solução de RhG foi de 100 mL, totalmente expostos à irradiação de luz visível. A concentração do corante e do catalisador foram de $10,4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente, conforme estudos prévios do nosso grupo de pesquisa [27]. Estudos preliminares permitiram a determinação do equilíbrio de adsorção/dessorção do RhG no escuro, o qual foi atingido após 1 hora sob agitação constante. Posteriormente, os testes fotocatalíticos foram realizados sob irradiação de luz visível por um período total de 4 horas, em pH ácido (4), neutro (7) e básico (10). Aliquotas de 2 mL foram coletadas periodicamente do meio reacional e centrifugadas a 10,000 rpm antes da análise UV-Vis, utilizando um espectrofotômetro Shimadzu (modelo UV-2600). As medidas foram realizadas a 526 nm, correspondendo ao comprimento de onda de máxima absorção da Rodamina 6G (RhG).

4.2.4 Avaliação das espécies ativas $\cdot\text{O}_2^-$ e $\cdot\text{OH}$

A identificação das espécies reativas de oxigênio foi feita pelo uso de benzoquinona e isopropanol como sequestradores dos radicais superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) e hidroxila ($\cdot\text{OH}$), respectivamente. As concentrações dos sequestradores foram estabelecidas conforme a metodologia de Chu e Huang [28]. Para a detecção do radical superóxido, utilizou-se a concentração de $5,55 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de benzoquinona em 100 mL de solução do corante Rodamina 6G (RhG). Para o radical hidroxila, a concentração de isopropanol foi de $3,63 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. O sistema foi mantido em repouso no escuro por 1 hora para o estabelecimento do equilíbrio de adsorção/dessorção. Após este período, a reação catalítica foi realizada durante 3 horas. Aliquotas foram coletadas em intervalos predefinidos, centrifugadas e analisadas por UV-Vis, conforme descrito na **seção 4.2.3**.

4.2.5 Identificação dos intermediários de reação

A identificação dos intermediários de degradação do corante Rodamina 6G (RhG) foi realizada por Cromatografia Líquida de Ultra Alta Performance acoplada à Espectrometria de Massas (UHPLC-MS). Aliquotas de 2 mL foram coletadas nos tempos de irradiação de 0, 1, 2 e 3 horas. Após a coleta, as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante armazenado em tubos Eppendorf para análise posterior. O cromatógrafo utilizado consistiu em um equipamento Shimadzu, modelo LCMS-8045, com sistema controlador modelo CBM-40, bomba de alta pressão modelo NEXERA LC-40D X3 e degaseificador de membrana (on-line) modelo DGU-405 para até 5 canais. O volume de injeção foi de 2 μ L e o monitoramento dos tempos de retenção ocorreu via detector UV-Vis na faixa de 190 nm a 800 nm. O sistema de espectroscopia de massas consistiu em um detector espectrofotométrico *Photodiode Array* (PDA) modelo SPD-M40, com amostrador automático modelo SIL-40C X3 refrigerado, com interface do sistema regida via ionização por *electrospray* (ESI). A janela do espectro de massas foi configurada na faixa de m/z 100 a 1,500 e os gráficos de PDA foram obtidos no comprimento de onda de 526 nm. A análise dos intermediários de reação foi feita com base nas proporções massa/carga (m/z) dos dois picos de maior intensidade do gráfico PDA.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

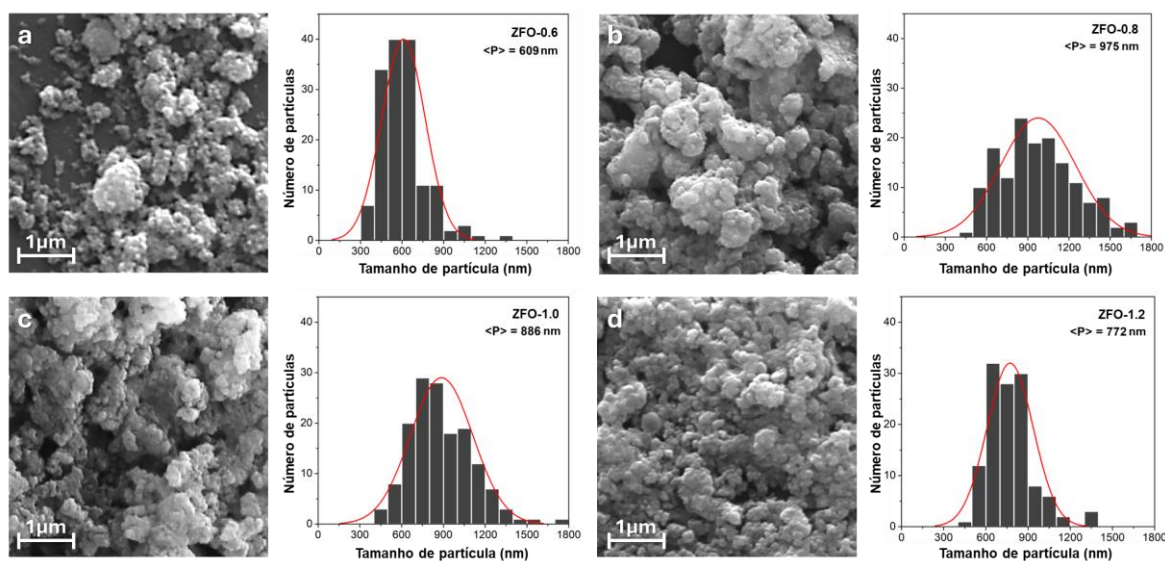
4.3.1 Análise morfológica das ferritas de zinco

As micrografias das ferritas de zinco (ZFO) são mostradas na **Figura 4.1**. As ferritas apresentaram predominantemente partículas esféricas com o aumento da concentração de Zn^{2+} . O aumento da concentração de Zn^{2+} nas ferritas tende a formação de partículas maiores de ZFO. Isso ocorre porque os íons de Zn^{2+} promovem o crescimento de núcleos existentes em vez da formação de novos, uma característica do mecanismo de amadurecimento de Ostwald, em que partículas maiores crescem à custa das menores, devido a diferenças na solubilidade e na energia de superfície [29, 30]. Consequentemente, há um aumento no tamanho médio de cristalito e no tamanho médio das partículas de ZFO. O tamanho médio das partículas $\langle P \rangle$ foi avaliado utilizando o teorema de Euler [31], integrado ao software *ImageJ*, onde $\langle P \rangle$ é obtido a partir da distribuição do tamanho de partículas $\rho(n)$ por meio da faixa de n das partículas, conforme a **equação 1**:

$$\langle P \rangle = \Sigma n \cdot \rho(n) \quad (1)$$

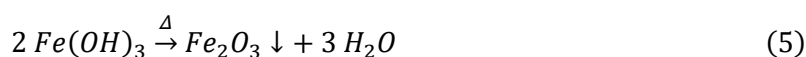
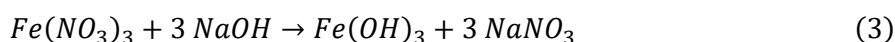
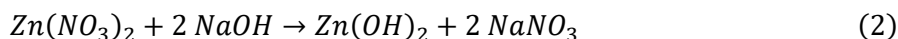
O tamanho médio das partículas de ZFO, obtidos a partir dos histogramas, foi de 609, 975, 886 e 772 nm para as ferritas ZFO-0,6, ZFO-0,8, ZFO-1,0 e ZFO-1,2, respectivamente. O aumento da concentração de Zn^{2+} promove, inicialmente, uma expansão dos parâmetros de rede devido ao maior raio iônico do Zn^{2+} em comparação ao Fe^{3+} . Paralelamente, observa-se um aumento no tamanho das partículas de ZFO-0,6 para ZFO-0,8, o qual pode estar associado à cinética de crescimento e à redução da energia superficial favorecida pela incorporação do zinco nessa faixa. Contudo, em concentrações superiores de Zn^{2+} , como o ZFO-1,0 e ZFO-1,2, a acentuada desordem estrutural e a redistribuição de cátions nos sítios intersticiais A e B passam a limitar a difusão atômica e a organização cristalina, resultando na redução do tamanho médio das partículas observada [32, 33].

Figura 4.1 MEV das ferritas de zinco obtidas pelo método de co-precipitação: a) ZFO-0,6, b) ZFO-0,8, c) ZFO-1,0, d) ZFO-1,2.



Fonte: autoria própria.

De acordo com Vo *et al.* [34], a síntese do ZFO via rota de co-precipitação segue as equações 2 a 6.

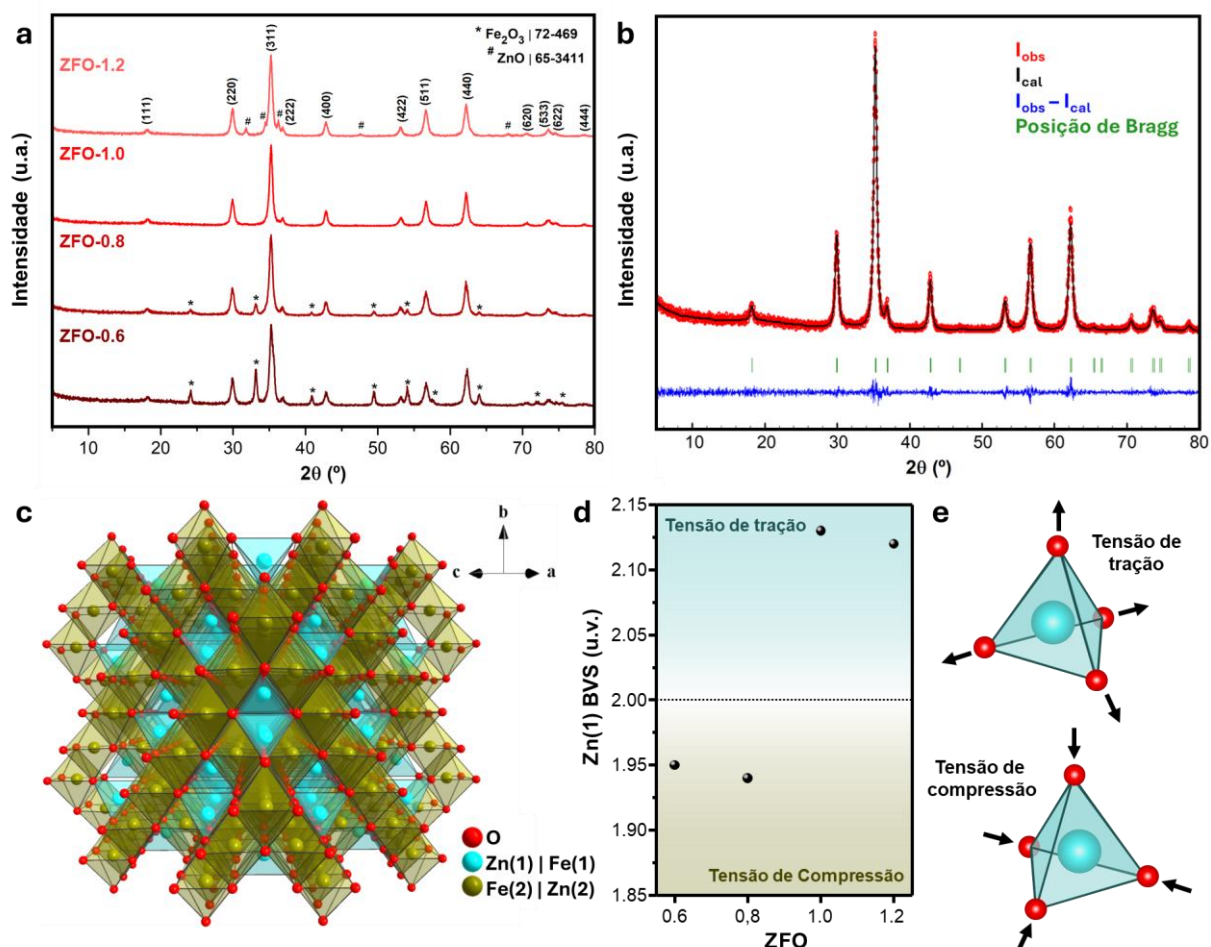


A combinação do óxido de zinco (ZnO) e do óxido de ferro(III) (Fe_2O_3), obtidos por decomposição térmica (**equação 5**), é a principal maneira de geração do ZFO pelo método de co-precipitação. Partículas obtidas por esse método costumam ser termodinamicamente instáveis, pois possuem uma grande área superficial em relação ao seu volume, o que resulta em uma alta energia de superfície [35]. A tendência de aglomeração ocorre para minimizar essa energia, motivada pelas atrações de Van der Waals e as interações dipolo-dipolo magnéticas entre as partículas de ZFO [36, 37].

4.3.2 Análise estrutural

A **Figura 4.2a** apresenta os difratogramas das ferritas de ZFO-0,6, ZFO-0,8, ZFO-1,0 e ZFO-1,2 obtidas pelo método de co-precipitação.

Figura 4.2 a) DRX das ferritas de zinco obtidas pelo método de co-precipitação. b) Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para o ZFO-1,0 como modelo, com simetria cúbica $Fd-3m$ (nº 227). c) Representação estrutural da ferrita de zinco de estrutura tipo espinélio. d) Modelo de bandas de valência (BVS) calculado para o Zn(1). e) Representação esquemática da tensão de tração e compressão no tetraedro Zn(1)O_4 .



Fonte: autoria própria.

Todos os padrões de difração foram indexados com estrutura tipo espinélio de simetria cúbica e grupo espacial $Fd-3m$ (nº 227), de acordo com a ficha JCPDS #22-1012 [38]. As ferritas ZFO-0,6 e ZFO-0,8 exibiram fases secundárias correspondentes ao óxido de ferro(III) (JCPDS #72-469) [39], enquanto o ZFO-1,2 mostrou linhas de difração associadas ao óxido de zinco (JCPDS #65-3411) [40]. A porcentagem de fase secundária para os ZFOs, obtida a partir do refinamento, é apresentada na **Tabela A.1.1 (apêndice)**. A presença de fases secundárias nas ferritas de zinco não estequiométricas pode ser atribuída à baixa supersaturação das soluções, a falta de controle do pH e à precipitação iônica não uniforme durante o processo de co-precipitação, decorrente do caráter anfótero dos cátions Zn^{2+} [41, 42].

Com o objetivo de investigar a correlação entre a concentração de Zn^{2+} e a estrutura tipo espinélio, foi proposto o refinamento pelo método de Rietveld [22]. A **Figura 4.2b** mostra o refinamento de Rietveld aplicado ao ZFO-1,0 como modelo, enquanto a **Figura 4.2c** mostra a representação estrutural da ferrita de zinco de estrutura tipo espinélio. O refinamento de Rietveld para o ZFO-0,6, ZFO-0,8 e ZFO-1,2 é mostrado na **Figura A.1.1 (apêndice)**. De acordo com a **Figura 4.2c** a estrutura tipo espinélio possui uma simetria cúbica de face centrada e empacotamento denso, formada por átomos de oxigênio (esferas em vermelho), e por átomos de zinco e ferro, que podem estar distribuídos em sítios tetraédricos A (esferas em azul ciano) ou sítios octaédricos B (esferas em verde musgo).

A **Tabela 4.1** apresenta os parâmetros de rede, volume da célula unitária, parâmetros de refinamento e o tamanho médio de cristalito.

Tabela 4.1

Parâmetros de rede, volume da célula unitária, parâmetros de refinamento de Rietveld e tamanho médio de cristalito para as ferritas de zinco obtidas a 700°C.

Pó	Parâmetro de rede (Å) a = b = c	Volume da célula unitária (Å ³)	R _p	R _{wp}	R _{exp}	χ^2	D (nm)
ZFO-0,6	8,4308(8)	599,25(1)	17,2	21,0	19,6	1,14	15,8
ZFO-0,8	8,4341(7)	599,95(9)	16,4	20,1	18,5	1,17	17,5
ZFO-1,0	8,4352(7)	600,19(8)	13,7	18,1	17,0	1,13	16,6
ZFO-1,2	8,4357(6)	600,29(8)	13,7	18,1	16,4	1,22	16,2

O tamanho médio de cristalito aumenta do ZFO-0,6 ao ZFO-0,8 e decresce do ZFO-0,8 ao ZFO-1,2. Essa tendência está de acordo com a discussão feita na **seção 4.3.1**, em que o aumento inicial da concentração de Zn^{2+} promove expansão da rede e, ao chegar em um limite, a desordem estrutural limita o crescimento dos cristalitos [36, 37]. Os valores de parâmetro de

rede, mostrados na **Tabela 4.1**, não apresentam uma variação significativa, e estão de acordo com os encontrados por Tatarchuk *et al.* [43], Prasad *et al.* [44] e Hasan *et al.* [45].

A ocupação inversa dos cátions Zn^{2+} e Fe^{3+} nos sítios A e B e sua influência nas características estruturais dos espinélios podem ser interpretadas pelo comprimento de ligação e pelo ângulo de ligação. A **Tabela 4.2** apresenta os comprimentos das ligações interatômicas Zn–O e Fe–O para as ferritas de zinco e das valências de ligação para o Zn^{2+} e Fe^{3+} nos sítios tetraédrico A e octaédrico B. De acordo com a **Tabela 4.2**, houve uma diminuição do comprimento das ligações nos sítios A e B do ZFO-0,8 e ZFO-1,0. O comprimento de ligação Zn–O diminuiu em 0,0345 Å para o sítio tetraédrico, e em 0,0189 Å para as ligações Fe–O no sítio octaédrico. É notório destacar que não houve uma mudança significativa no comprimento de ligação entre o ZFO-0,6 e ZFO-0,8, assim como o ZFO-1,0 e ZFO-1,2. A preferência de ocupação dos cátions Zn^{2+} foi analisada em termos de valência de ligação. De acordo com Brown [46], a teoria da valência de ligação pode ser descrita pela **equação 7**.

$$s = e^{\left[\frac{(r_0-r)}{b}\right]} \quad (7)$$

Onde s é a valência de ligação, r_0 é a comprimento de ligação teórico, r o comprimento de ligação experimental, e b é uma constante empírica de valor 0,37. De acordo com os valores reportados por Brown [46], o comprimento de ligação teórico r_0 para as ligações Fe^{3+} –O e Zn^{2+} –O são de 1,759 Å e 1,704 Å, respectivamente. Além disso, o estado de oxidação dos sítios cristalográficos A e B foi estimado de acordo com a **equação 8**.

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad (8)$$

Onde V_i é o estado de oxidação e s_{ij} é o somatório das valências de ligação dos sítios tetraédricos e octaédricos. Os valores de valência de ligação são mostrados na **Tabela 4.2**. O sítio tetraédrico A assume valência próxima a +2,0 enquanto o sítio octaédrico B assume valência próxima a +3,0. Isso é um indicativo de que o cátion Zn^{2+} possui tendência a ocupar os sítios A e os cátions Fe^{3+} os sítios B. Contudo, a ocupação inversa dos cátions em ferritas de zinco de estrutura tipo espinélio pode influenciar na valência de ligação [47, 48]. Como observado nos valores de estado de oxidação das ligações Zn^{2+} –O na **Tabela 4.2**, que estão ilustrados na **Figura 4.2d**, o aumento da concentração de Zn^{2+} nas ferritas promove uma tensão

de tração nos sítios tetraédricos do ZFO-0,8 e ZFO-1,0, como discutido em termos de comprimento de ligação.

Tabela 4.2

Comprimentos das ligações interatômicas Zn–O e Fe–O dos pós de ferritas de zinco nos tetraedros Zn(1)O₄ e nos octaedros Fe(2)O₆ e valências de ligação para o Zn²⁺ e Fe³⁺ nos sítios tetraédrico A e octaédrico B.

Ligação	Sítio	ZFO-0,6	ZFO-0,8	ZFO-1,0	ZFO-1,2
Comprimento (Å)					
Zn–O (x4)	Tetraédrico	1,9698	1,9706	1,9361	1,9387
Fe–O (x6)	Octaédrico	2,0276	2,0284	2,0473	2,0461
Valência (u.v.)					
Fe ³⁺ –O	Tetraédrico	2,26	2,25	2,47	2,46
Fe ³⁺ –O	Octaédrico	2,90	2,89	2,75	2,76
Zn ²⁺ –O	Tetraédrico	1,95	1,94	2,13	2,12
Zn ²⁺ –O	Octaédrico	2,50	2,49	2,37	2,38

As tensões de tração e compressão são ilustradas na **Figura 4.2e**. De acordo com Peng *et al.* [49] a segregação dos cátions Zn²⁺ nos contornos de grão de átomos de Fe pode enfraquecer ou romper ligações Fe–Fe, principalmente pelo aumento do comprimento da ligação e pela redução da resistência da ligação. Esse enfraquecimento é atribuído ao efeito de tração e às mudanças na estrutura eletrônica pela formação de ligações covalentes Zn–Fe, que reduzem a densidade de carga entre os átomos de Fe. Esse efeito é pronunciado no ZFO-1,0 e ZFO-1,2, que possuem maior concentração de Zn²⁺ nos sítios tetraédricos. A tensão de compressão, observada no ZFO-0,6 e ZFO-0,8, reflete uma maior ocupação de cátions Fe³⁺ nos sítios tetraédricos, que contrai em razão da menor concentração de Zn²⁺. Em termos de ocupação dos sítios cristalográficos, o menor raio iônico do cátion Fe³⁺ (0,645 Å), quando comparado ao Zn²⁺ (0,74 Å) [50], promove a contração do sítio tetraédrico, como observado na **Figura 4.2d**. Nesse sentido, é possível assumir que há um grau de inversão nas ferritas de zinco de estrutura tipo espinélio.

Com base nos ângulos de ligação dos sítios tetraédrico A e octaédrico B foi calculada a distorção dos sítios intersticiais da estrutura de espinélio da ferritas de zinco. De acordo com Robinson *et al.* [51], o ângulo de variância dos sítios intersticiais pode ser calculado pela **equação 9**.

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_i^n (\theta_i - \theta)^2 \quad (9)$$

Onde σ^2 é o ângulo de variância, n é o número de ligações, θ_i é o ângulo de ligação experimental, e θ é o ângulo de ligação teórico. O ângulo de ligação teórico assume os valores de 90° e $109,5^\circ$ para os sítios octaédrico e tetraédrico, respectivamente. Os ângulos de ligação e ângulos de variância são mostrados na **Tabela 4.3**.

Tabela 4.3

Comprimentos das ligações interatômicas de Zn–O e Fe–O dos pós de ferritas de zinco nos tetraedros Zn(1)O₄ e nos octaedros Fe(2)O₆.

Ligação	ZFO-0,6	ZFO-0,8	ZFO-1,0	ZFO-1,2
θ (°)				
O–Zn(1)–O (x6)	109,5	109,5	109,5	109,5
O–Fe(2)–O (x6)	94,81	93,14	93,60	93,68
O–Fe(2)–O (x6)	85,18	86,94	86,39	86,31
O–Fe(2)–O (x3)	180,0	180,0	180,0	180,0
Zn(1)–O–Fe(2) (x3)	121,93	123,12	122,75	122,69
Fe(2)–O–Fe(2) (x3)	94,61	93,02	93,49	93,57
σ_{oct}^2 (°)	25,29	10,48	14,17	14,81
σ_{tet}^2 ($\cdot 10^{-3}$ °)	1,08	1,08	1,08	1,08

Em todas as ferritas, a distorção do sítio tetraédrico é praticamente nula. Isso se deve ao fato de que os cátions Zn^{2+} não possuem elétrons d em orbitais degenerados e, portanto, não causam distorção pelo efeito Jahn-Teller [52]. Assim, o sítio tetraédrico mantém uma simetria próxima à ideal. A distorção do sítio octaédrico B, no entanto, é mais significativa e não demonstra uma variação linear com a concentração de Zn^{2+} . O valor máximo de distorção, $25,29^\circ$, foi observado na amostra ZFO-0,6. A presença da fase secundária Fe_2O_3 neste material indica que o excesso de Fe^{3+} pode aumentar a ocupação dos sítios B, levando a distorção da sub-rede octaédrica [53]. A distorção do sítio B diminui drasticamente para $10,48^\circ$ na amostra ZFO-0,8, pois à medida que a estrutura se aproxima de um espinélio normal, a redução da distorção dos sítios B é mais pronunciada. Na estequiometria ideal, ZFO-1,0, a distorção observada foi de $14,17^\circ$. Embora esta amostra apresente um menor grau de distorção, é importante notar que mesmo na ferrita de zinco ideal, ocorre um grau de inversão. Por fim, a amostra ZFO-1,2 apresentou a segunda maior distorção, com um valor de $14,81^\circ$. Este aumento é atribuído ao excesso de Zn^{2+} proveniente da fase secundária ZnO que, nos estágios iniciais da reação, pode ocupar sítios tetraédricos e octaédricos, levando à distorção [54].

A fim de verificar a distribuição dos cátions Zn^{2+} e Fe^{3+} , nos sítios tetraédricos e octaédricos, foi proposta análise do grau de inversão nas ferritas de zinco de estrutura tipo

espinélio. O grau de inversão (x) é definido como a fração de cátions do sítio octaédrico B que estão ocupando os sítios tetraédricos A [55]. O cálculo de grau de inversão (x) foi realizado a partir dos fatores de ocupação (OCc) obtidos pelo refinamento de Rietveld, considerando que os cátions Zn^{2+} e Fe^{3+} estariam ocupando ambos os sítios tetraédricos ou octaédricos, estratégia empregada com base nos princípios do método de Bertaut [56]. A composição estequiométrica das ferritas de zinco, definidas pelo grau de inversão (x), foi definida pela **equação 10** [57].

$$(\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x)_A[\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-x}]_B\text{O}_4 \quad (10)$$

Onde A é o sítio tetraédrico, B o sítio octaédrico, e x o grau de inversão, que varia no intervalo $0 \leq x \leq 1$. O grau de inversão foi normalizado considerando as estequiometrias das ferritas de composição ZFO-0,6, ZFO-0,8, ZFO-1,0 e ZFO-1,2. Os valores de grau de inversão, calculados para as ferritas de zinco, são apresentados na **Tabela 4.4**. As análises das amostras ZFO-0,6 e ZFO-0,8 revelaram graus de inversão de 0,666 e 0,088, respectivamente. O alto grau de inversão do ZFO-0,6 deve-se à maior concentração de Fe^{3+} que, por estar em excesso, ocupa os sítios tetraédricos A juntamente com o Zn^{2+} . Essa maior ocupação de Fe^{3+} nos sítios A corrobora a tensão de compressão observada na **Figura 4.2d**.

Tabela 4.4

Fatores de ocupação (OCc) dos cátions ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos obtidos pelo refinamento de Rietveld, grau de inversão (x) e fórmula química estrutural das ferritas de zinco.

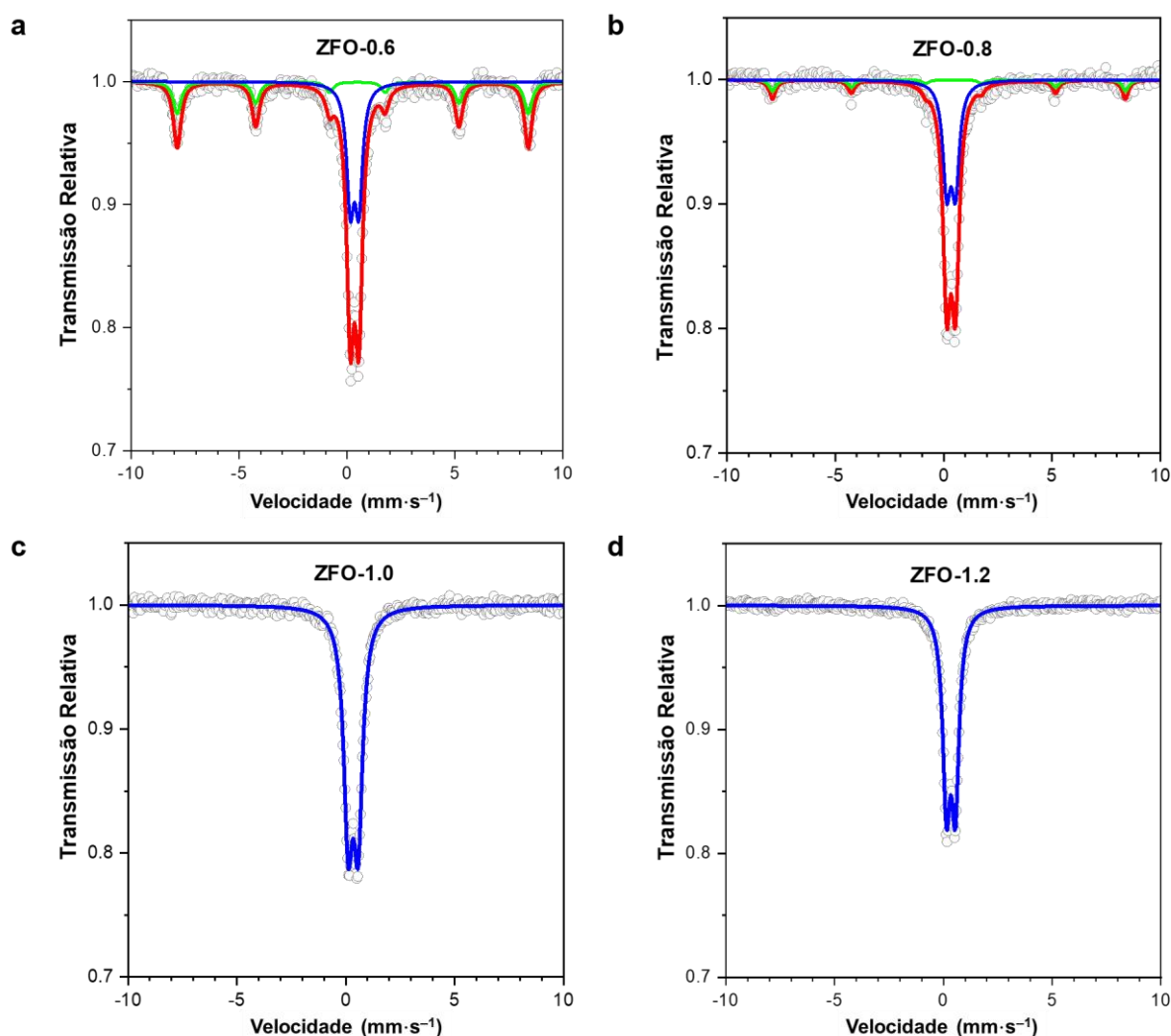
Amostra	OCc				x	Fórmula química
	Zn _A	Zn _B	Fe _A	Fe _B		
ZFO-0,6	0,00645	0,00306	0,06667	0,03333	0,666	$(\text{Zn}_{0,408}\text{Fe}_{0,592})_A[\text{Zn}_{0,192}\text{Fe}_{1,808}]_B\text{O}_4$
ZFO-0,8	0,03584	0,00507	0,00776	0,08057	0,088	$(\text{Zn}_{0,704}\text{Fe}_{0,296})_A[\text{Zn}_{0,096}\text{Fe}_{1,904}]_B\text{O}_4$
ZFO-1,0	0,01877	0,02090	0,02793	0,06380	0,304	$(\text{Zn}_{0,473}\text{Fe}_{0,527})_A[\text{Zn}_{0,527}\text{Fe}_{1,473}]_B\text{O}_4$
ZFO-1,2	0,01946	0,02090	0,02780	0,02777	0,500	$(\text{Zn}_{0,576}\text{Fe}_{0,424})_A[\text{Zn}_{0,624}\text{Fe}_{1,376}]_B\text{O}_4$

Em contraste, o ZFO-0,8, com grau de inversão mínimo, aproxima-se de um espinélio normal ideal, com a maior parte dos cátions Fe^{3+} localizados nos sítios octaédricos B. Consequentemente, a distorção octaédrica nessa amostra é a menor entre as ferritas estudadas, segundo os dados da **Tabela 4.3**. O ZFO-1,2 apresentou um grau de inversão de 0,500, classificando-o como um espinélio misto. Essa inversão resultou na maior ocupação de cátions Zn^{2+} nos sítios B, causando uma tensão na rede cristalina, aumentando a distorção do sítio B. Por fim, a ferrita ZFO-1,0, considerada idealmente como espinélio normal, apresentou um grau de inversão de 0,304, também sendo classificada como um espinélio misto.

4.3.3 Espectroscopia Mössbauer

O espectro Mössbauer das ferritas de zinco e os parâmetros hiperfinos obtidos a partir dos espectros Mössbauer para as ferritas de zinco, são expostos na **Figura 4.3** e na **Tabela 4.5**, respectivamente. Para as amostras com maior concentração de ferro, no caso o ZFO-0,6 e ZFO-0,8, a presença do sexteto hiperfino com campo magnético em torno de 50,5 T e desdobramento quadrupolar de $-0,21 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ sugere uma fase compatível com a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) de baixa cristalinidade [58, 59]. No entanto, em todo o conjunto de amostras, a componente central manifesta-se como um dubleto, cujos valores de deslocamento isomérico entre 0,34 e 0,35 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ são característicos de íons Fe^{3+} em coordenação octaédrica, típicos da estrutura tipo espinélio (ZnFe_2O_4) [60].

Figura 4.3 Espectros Mössbauer a 300K para as ferritas de espinélio de estequiometria a) ZFO-0,6; b) ZFO-0,8; c) ZFO-1,0; d) ZFO-1,2.



Fonte: autoria própria.

Uma divergência foi observada entre o caráter paramagnético esperado para a franklinita ideal e o comportamento ferrimagnético macroscópico, o que sugere a formação de um espinélio não estequiométrico, possivelmente do tipo $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. Essa hipótese é reforçada pelo aumento do desdobramento quadrupolar do dubleto, que evolui de $0,39 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (ZFO-0,6) para $0,45 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (ZFO-1,0), evidenciando uma perda de simetria local e um aumento do gradiente de campo elétrico no núcleo de ferro, devido à desordem estrutural [20, 61]. Essa desordem estrutural é atribuída tanto à não estequiometria quanto à substituição progressiva de íons de ferro por Zn^{2+} nos sítios tetraédricos (A), o que promove distorções na rede cristalina e altera a vizinhança química dos sítios octaédricos (B) ocupados pelo Fe^{3+} .

Embora os valores de deslocamento isomérico na **Tabela 4.5** sejam consistentes com o estado de oxidação Fe^{3+} , a natureza não estequiométrica e a resposta magnética sugerem que a configuração do sítio é alterada por uma flutuação de valência ou pela presença de traços de Fe^{2+} . Tais componentes podem não ser individualmente classificados como subespectros distintos, devido à sua baixa concentração ou à ocorrência de saltos eletrônicos rápidos (*electron hopping*), cujas frequências superam a janela temporal de medição da técnica [62, 63]. A dinâmica eletrônica, aliada ao leve excesso de ferro, rompe a compensação magnética original do retículo, justificando a atração magnética observada mesmo em amostras, onde a componente central do espectro permanece ajustada como um dubleto, no caso o ZFO-1,0 e ZFO-1,2.

Tabela 4.5

Parâmetros hiperfinos obtidos a partir da espectroscopia Mössbauer para as ferritas de zinco.

Amostra	Sítio	$\delta \text{ (mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$\Delta/2\varepsilon \text{ (mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$B_{\text{hf}} \text{ (T)}$	$\Gamma \text{ (mm}\cdot\text{s}^{-1})$	Área (%)
ZFO-0,6	dubleto	0,35	0,39	—	0,41	62,5
	sexteto	0,37	-0,21	50,4	0,43	37,5
ZFO-0,8	dubleto	0,35	0,40	—	0,42	86,6
	sexteto	0,36	-0,21	50,5	0,35	13,4
ZFO-1,0	dubleto	0,34	0,45	—	0,50	100
ZFO-1,2	dubleto	0,34	0,41	—	0,42	100

δ = deslocamento isomérico; Δ = desdobramento quadrupolar; 2ε = desdobramento quadrupolar na presença de uma interação magnética hiperfina; B_{hf} = desdobramento magnético hiperfino; Γ = largura de linha à meia altura.

A análise da distribuição catiônica obtida via refinamento de Rietveld, segundo os dados da **Tabela 4.5**, corrobora na possibilidade da existência de traços de cátions Fe^{2+} ao confirmar a ocupação parcial dos sítios intersticiais tetraédricos (A) por íons de ferro, em uma sub-rede predominantemente ocupada pelo Zn^{2+} . Conforme discutido na **seção 4.3.2**, o ferro presente

nos sítios A encontra-se estritamente no estado de oxidação Fe^{3+} . Consequentemente, para assegurar a neutralidade de carga do sistema frente à não estequiometria, a fração de ferro remanescente nos sítios octaédricos (B) pode coexistir nos estados Fe^{2+} e Fe^{3+} . Essa configuração é determinante para o caráter ferrimagnético observado, pois a presença de Fe^{3+} residual nos sítios tetraédricos, mesmo com o aumento da fração de zinco, impede a compensação magnética total entre as sub-redes A e B. Nesse sentido, as interações de supertroca entre os sítios intersticiais tornam-se desequilibradas, consolidando o comportamento magnético macroscópico do espinélio, que se distancia da resposta puramente paramagnética ou antiferromagnética do espinélio ideal [64, 65].

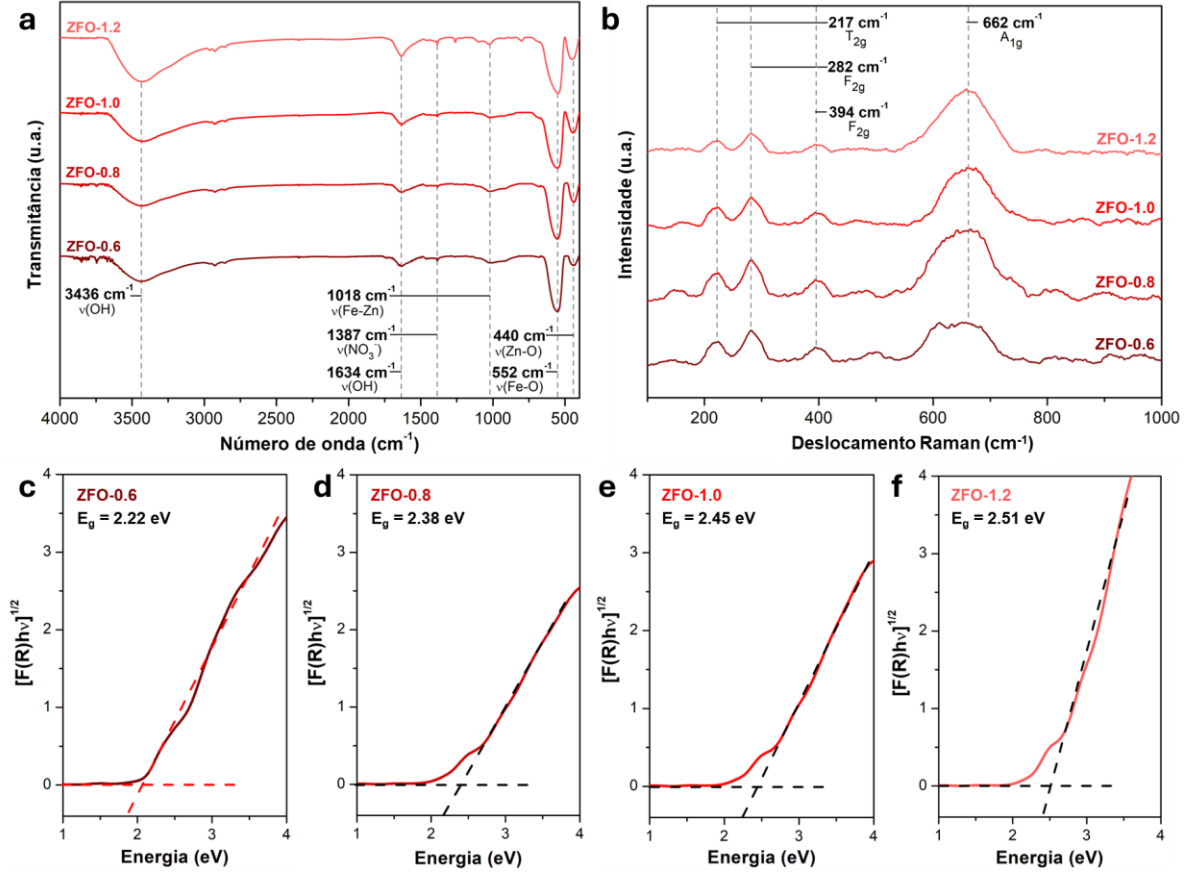
4.3.4 Ligações químicas e análise óptica

O espectro FTIR e o espectro Raman das ferritas de zinco são mostrados na **Figura 4.4a-b**. Os espectros FTIR da **Figura 4.4a** apresentam duas bandas principais em 440 cm^{-1} , associada ao estiramento vibracional intrínseco da ligação entre zinco e oxigênio nos sítios tetraédricos $\nu(\text{Zn-O})$, e outra em 553 cm^{-1} , atribuída ao estiramento vibracional das ligações ferro-oxigênio $\nu(\text{Fe-O})$, nos sítios octaédricos [66-68]. A banda em 1.018 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional das ligações Fe-Zn entre sítios intersticiais da ferrita [69]. A banda próxima de 1.387 cm^{-1} está relacionada à vibração de nitratos $\nu(\text{NO}_3^-)$, possivelmente oriundos dos reagentes precursores adsorvidos [70]. As bandas localizadas em 3.436 cm^{-1} e 1.634 cm^{-1} , são atribuídas ao modo vibracional da ligação O-H, indicando a presença de moléculas de água quimicamente adsorvidas nos póis [71, 72]. As bandas de adsorção identificadas comprovam a formação das ligações químicas na obtenção das ferritas de zinco.

Na **Figura 4.4b**, o espectro Raman das ferritas de zinco apresentou bandas distintas em 217 cm^{-1} (T_{2g}), 282 cm^{-1} e 394 cm^{-1} (F_{2g}) e 662 cm^{-1} (A_{1g}), que correspondem aos modos vibracionais de ZFO. Os modos T_{2g} e F_{2g} são associados às vibrações assimétricas de alongamento e flexão envolvendo sítios tetraédricos e octaédricos. A presença de múltiplos modos F_{2g} é um indicativo da simetria da estrutura de tipo espinélio [73, 74]. O modo mais intenso das ferritas de zinco é o modo A_{1g} , que é associado às vibrações de estiramento simétrico de átomos de oxigênio e os cátions Zn^{2+} ao redor dos sítios tetraédricos. A diminuição do alargamento dos picos A_{1g} do ZFO-0,6 ao ZFO-1,2 indica mudanças na ordem dos cátions nos sítios A e B pela inversão dos cátions Zn^{2+} e Fe^{3+} [75, 76]. Nesse sentido, a indexação da fase ferrita de zinco por DRX, a identificação das ligações Zn-O e Fe-O por FTIR e dos modos

vibracionais obtidos pelo espectro Raman associados a essas ligações, comprovam a formação da estrutura tipo espinélio dos ZFOs obtidas por co-precipitação.

Figura 4.4 a) Espectro FTIR para as ferritas de zinco. b) Espectro Raman para as ferritas de zinco. c-f) Gráfico de Tauc para os dados de reflectância difusa para uma transição indireta.



Fonte: autoria própria.

A energia de *band gap* foi calculada a partir das medidas de reflectância difusa para uma transição direta, considerando a teoria de Kubelka-Munk, a partir do gráfico de Tauc. De acordo com Makula *et al.* [26], a energia de *band gap* pode ser determinada pela **equação 11**.

$$(F(R)h\nu)^{1/\alpha} = B(h\nu - E_g) \quad (11)$$

onde $F(R)$ é a função Kubelka-Munk, h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, α é o fator associado ao tipo de transição eletrônica, B é uma constante de valor 2,303, e E_g a energia de *band gap*. O valor de γ pode ser de $\frac{1}{2}$ ou 2 para uma transição eletrônica direta e indireta [26], respectivamente. Os valores de energia de *band gap* obtidos para as ferritas de zinco para uma transição indireta estão ilustrados na **Figura 4.4c-f**. Os valores de energia de

band gap obtidos estão de acordo com os reportados por Somvanshi *et al.* [77], Chakraborty *et al.* [78] e Ali *et al.* [79]. Observa-se um aumento no valor de energia de *band gap* com a incorporação progressiva de Zn^{2+} na estrutura de espinélio. Essa tendência decorre da redução da sobreposição entre os cátions Fe^{3+} , o que limita as transições de baixa energia e desloca a borda de absorção para energias mais altas. Além disso, a substituição por Zn^{2+} também altera a distribuição de cátions, aumenta o tamanho dos cristalitos e a constante de rede, resultando em mudanças estruturais que diminuem a densidade de estados próxima ao nível de Fermi, o que, por sua vez, amplia a energia de *band gap* [80].

4.3.5 Adsorção e atividade fotocatalítica das ferritas de zinco

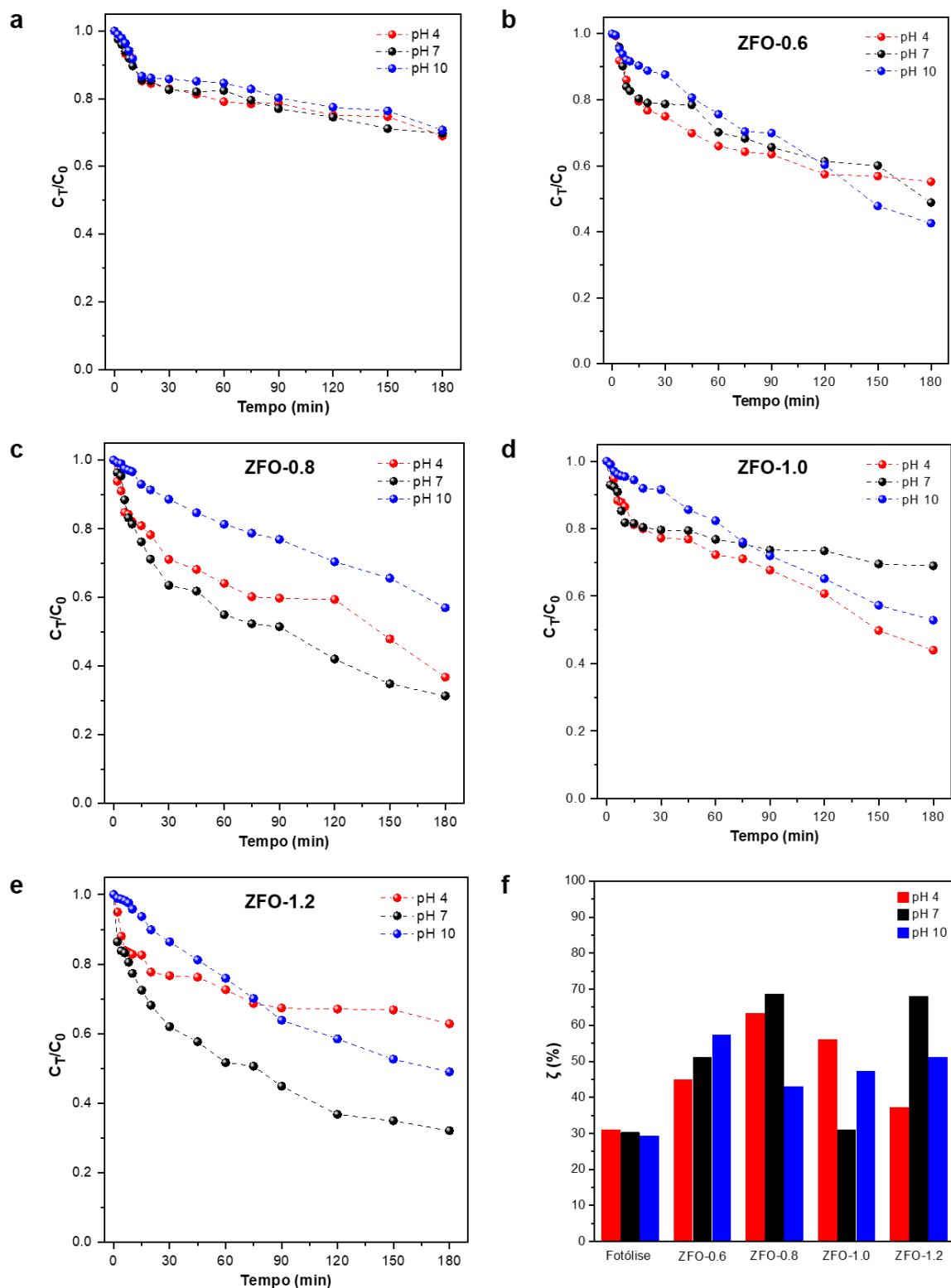
A atividade fotocatalítica das ferritas de zinco foi avaliada pelo processo de fotodegradação do corante Rodamina 6G (RhG) como poluente modelo. A curva de calibração para o RhG é mostrada na **Figura A.1.2a**. Os catalisadores foram adicionados à solução de RhG e mantidos no escuro por 1 h, a fim de atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção do corante, segundo a **Figura A.1.2b**. A cinética de degradação do RhG (100 mL; $10,4 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), em pH ácido (4), neutro (7) e básico (10), sob luz visível para as amostras de ZFO (10 mg), bem como a porcentagem de eficiência fotocatalítica (ζ), estão ilustradas na **Figura 4.5**. Os espectros UV-Vis de todos os testes estão mostrados nas **Figuras A.1.3-10 (apêndice)**. De acordo com Wang *et al.* [81], a eficiência fotocatalítica das ferritas de zinco na oxidação da RhG pode ser calculada pela **equação 12**.

$$\zeta(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (12)$$

Onde ζ é a eficiência fotocatalítica, C_0 a concentração inicial da solução de RhG e C_t é a concentração de RhG final, após o tempo de exposição à luz visível no processo fotocatalítico. A fotólise do corante, ilustrada na **Figura 4.5a**, apresentou uma taxa de degradação de 30,9%, 30,2% e 29,3% ao final de 180 minutos para o pH ácido, neutro e básico, respectivamente, o que comprova a fotossensibilidade do corante sob a luz LED visível [82]. As **Figuras 4.5b-e** ilustram a atividade fotocatalítica do RhG pelas ferritas de zinco nos diferentes valores de pH. De acordo com os dados de energia de *band gap* obtidos para o ZFO, discutidos na **seção 4.3.4**, a ferrita de zinco possui uma boa absorção na região do visível, razão pela qual em todos os processos fotocatalíticos a concentração do RhG diminuiu gradativamente com o tempo de

irradiação da luz visível, sendo a eficiência de fotodegradação dos ZFOs, superior à fotólise, conforme esquematizado na **Figura 4.5f**.

Figura 4.5 Cinética de degradação da RhG sobre luz visível. a) Fotólise direta, b) ZFO-0,6, c) ZFO-0,8, d) ZFO-1,0, e) ZFO-1,2. f) Eficiência de fotodegradação dos pós de ferrita de zinco.



Fonte: autoria própria.

A variação na eficiência fotocatalítica dos ZFOs, com diferentes estequiometrias, pode ser compreendida por meio da interação entre a carga superficial do catalisador e a natureza química do RhG. Por se tratar de um corante de caráter catiônico, a adsorção da molécula na superfície do sólido é favorecida por forças de atração eletrostática, quando o catalisador apresenta carga líquida negativa [83, 84]. Esse estado ocorre tipicamente em valores de pH superiores ao Ponto de Carga Zero (PCZ) do material. Quando o pH do meio é inferior ao PCZ, a protonação da superfície resulta em uma carga líquida positiva, estabelecendo uma barreira repulsiva, que limita a aproximação do corante e, conseqüentemente, reduz as taxas de oxidação na interface sólido-líquido [85, 86].

A amostra ZFO-0,6, caracterizada pelo excesso de ferro e presença de fase secundária de Fe_2O_3 , conforme discutido na **seção 4.3.2**, apresentou um aumento progressivo na degradação, conforme a elevação do pH, atingindo seu máximo de 57,4% em pH 10. Esse comportamento indica que a presença majoritária de hematita desloca a condição de adsorção favorável para meios mais básicos, onde a desprotonação superficial minimiza a repulsão com o corante [87]. Em contrapartida, a amostra ZFO-0,8 exibiu o desempenho mais elevado em pH neutro (68,7%), sugerindo que a menor proporção de fase secundária de Fe_2O_3 favorece uma configuração de sítios ativos e defeitos estruturais que otimizam a geração de espécies reativas sem a necessidade de uma forte polarização superficial. A redução drástica, observada para o ZFO-0,8 em pH 10 indica que o excesso de íons OH^- pode competir pelos sítios ativos ou promover a dessorção prematura do corante [88]. O comportamento da ferrita estequiométrica ZFO-1,0 apresentou uma queda acentuada de eficiência em pH 7 (30,9%), em comparação aos meios extremos. Este fenômeno correlaciona-se à proximidade do PCZ da ferrita de zinco pura, onde a ausência de carga superficial líquida reduz a capacidade de adsorção por mecanismos eletrostáticos, limitando o processo fotocatalítico [89]. Por outro lado, a amostra ZFO-1,2, com excesso de zinco e fase secundária de ZnO , apresentou uma transição abrupta de eficiência entre o meio ácido (37,1%) e o neutro (67,9%). Tal variação pode ser atribuída à neutralização das cargas positivas superficiais do ZnO e da ferrita ao se aproximarem de seus respectivos PCZs, permitindo que a reatividade intrínseca da fase rica em zinco atue na produção de radicais hidroxila de forma mais incisiva [90].

Com o objetivo de analisar a cinética de degradação do RhG pelos ZFOs, foi proposta a investigação da eficiência fotocatalítica das amostras em função do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. De acordo com Herrmann [91], a velocidade de reação (r) é proporcional à superfície adsorvida pelo poluente (θ), segundo a **equação 13**.

$$r = k_r \times \theta = k_r \times \left[\frac{K_{ads} \times C_{eq}}{(1 + K_{ads} \times C_{eq})} \right] \quad (13)$$

onde r é a velocidade da reação, k_r é a constante de velocidade da reação, K_{ads} é a constante de adsorção segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood, e C_{eq} é a concentração do poluente nas condições de equilíbrio. Em sistemas diluídos e, com baixa concentração de poluentes ($\leq 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), pode ser feita a consideração de que o produto da constante de adsorção e da concentração nas condições de equilíbrio é muito menor que 1 ($K_{ads} \times C_{eq} \ll 1$) [92, 93]. Nesse sentido, a **equação 13** pode ser simplificada para uma reação de cinética de primeira ordem, segundo a **equação 14**.

$$r = k_r \times K_{ads} \times C_{eq} = k_{app} \times C_{eq} \quad (14)$$

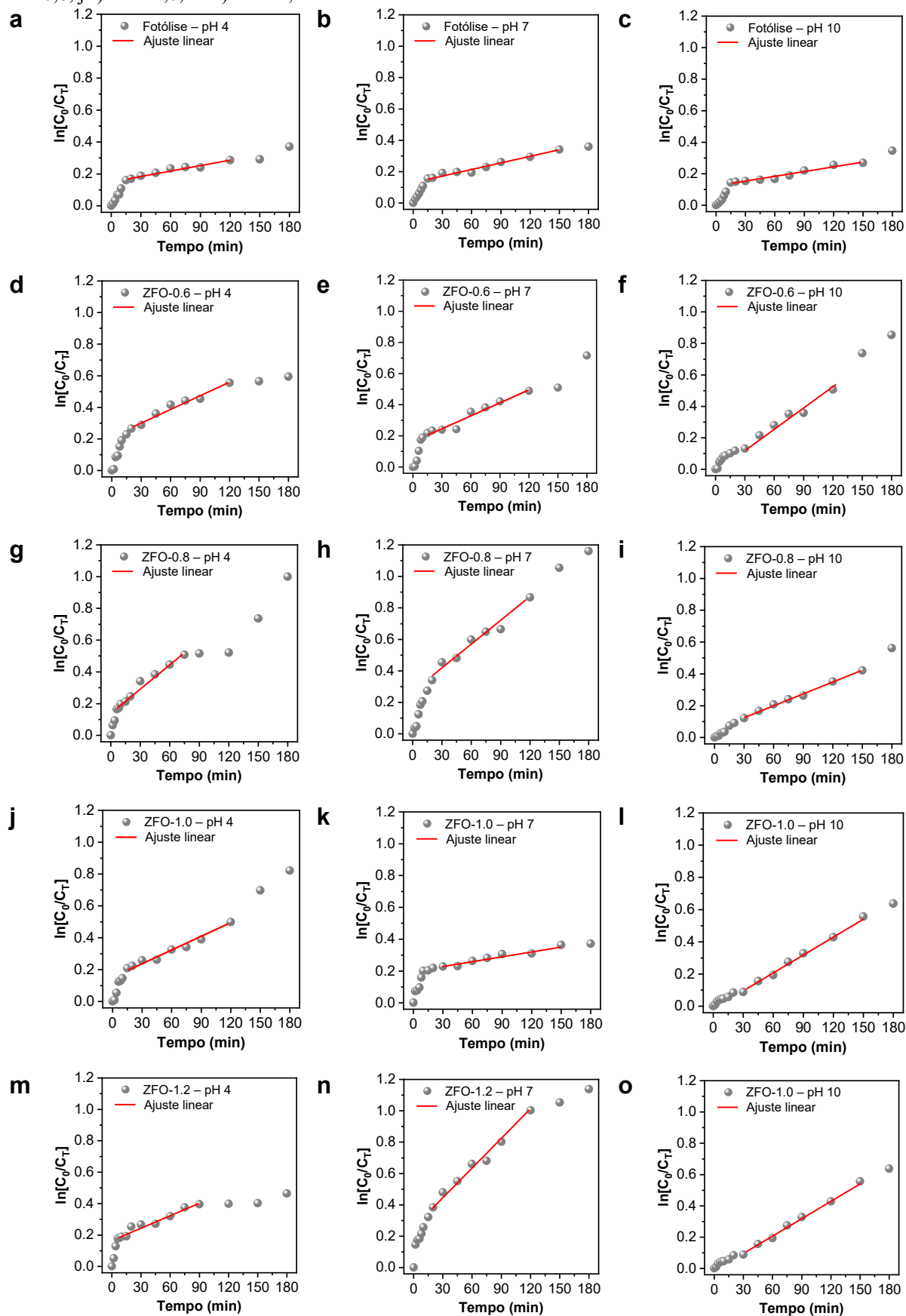
k_{app} é a constante de velocidade aparente para uma reação de primeira ordem, que pode ser obtida por meio da regressão linear dos dados da cinética de degradação em função do tempo de irradiação, descrita pela **equação 15**.

$$\ln\left(\frac{C_{eq}}{C_t}\right) = k_{app} \times t \quad (15)$$

onde C_{eq} é a concentração inicial após o equilíbrio de adsorção/dessorção no catalisador no escuro e C_t é a concentração após o tempo de irradiação. A regressão linear da atividade fotocatalítica dos ZFOs nos diferentes valores de pH é ilustrada na **Figura 4.6**. Os dados de constante de velocidade aparente e velocidade de reação são listados na **Tabela 4.6**.

De acordo com os gráficos da **Figura 4.6**, o modelo cinético de primeira ordem, para as curvas de degradação ilustradas, apresenta melhor linearidade a partir dos 30 primeiros minutos de reação até os 150 minutos. Portanto, esses intervalos foram considerados para estimar a constante aparente da velocidade de reação (k_{app}) para os catalisadores de ferrita de zinco, em diferentes valores de pH. A linearidade dos ajustes ao modelo de Langmuir-Hinshelwood, evidenciada pelo coeficiente de regressão linear (R^2) majoritariamente acima de 0,95, confirma que o processo é regido por um mecanismo de reação de pseudo-primeira ordem.

Figura 4.6 Regressão linear da cinética de degradação do corante RhG: a-c) fotólise direta; d-f) ZFO-0,6; g-i) ZFO-0,8; j-l) ZFO-1,0; m-o) ZFO-1,2.



Fonte: autoria própria.

Conforme os dados obtidos na **Tabela 4.6**, a análise comparativa entre os parâmetros cinéticos e as eficiências de fotodegradação (ζ) mostra que o desempenho máximo do sistema é atingido pela amostra ZFO-0,8 em pH 7, com uma taxa de 68,7%. Este resultado converge com uma constante de velocidade aparente elevada ($k_{app} = 5,03$) e uma velocidade global de reação (V_{reac}) de 0,490. Embora o valor de V_{reac} para esta amostra seja inferior ao observado em pH 4 (0,929), o índice de degradação final em pH 7 indica que a estabilidade da interface e a seletividade dos sítios ativos, em meio neutro, favorecem a mineralização do corante, estabelecendo o equilíbrio ideal entre a adsorção de Rodamina 6G (RhG) e a reatividade fotocatalítica [95]. A amostra ZFO-1,2, em pH 7, apresentou a maior constante de velocidade e uma eficiência de 67,9%, aproximando-se do desempenho da ZFO-0,8. Contudo, a redução acentuada da eficiência para a ZFO-1,2 em pH 10 e pH 4 evidencia que a alta reatividade, intrínseca da fase rica em zinco, é mais sensível às variações de adsorção e aos limites cinéticos impostos pelo pH, do que a configuração da amostra ZFO-0,8 [96, 97].

Tabela 4.6

Adsorção do corante RhG no escuro após 60 min (n_{ads}), constante aparente da velocidade de reação (k_{app}) para uma reação de pseudo-primeira ordem, velocidade global de reação para a descoloração do corante RhG (V_{reac}) e taxa de degradação do corante RhG (ζ).

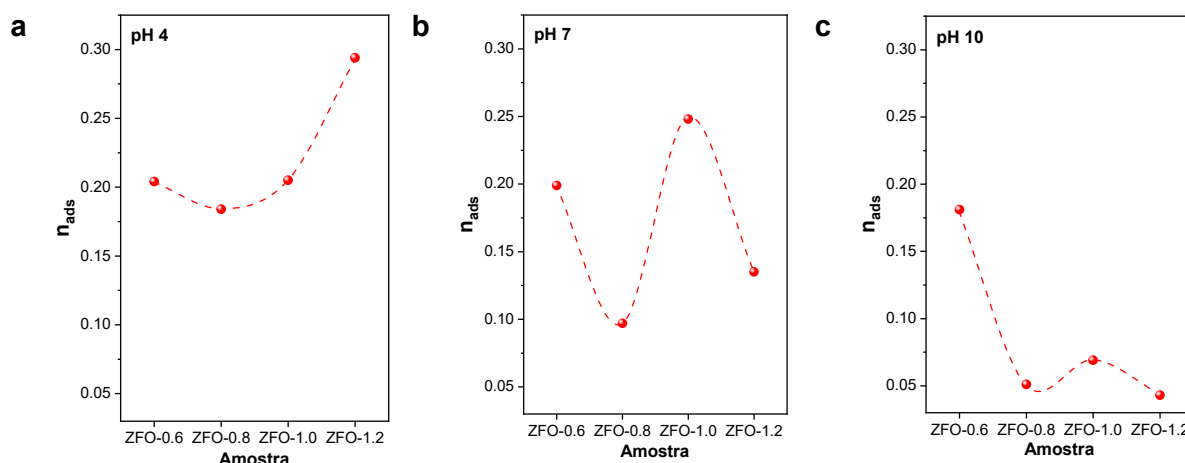
Amostra	pH	n_{ads} (μmol)	$k_{app} \times 10^{-3}$ (min^{-1})	R^{2b}	$V_{reac} \times 10^{-3}$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$)	Φ_{ref}^c	ζ (%)
TiO₂-P25	—	1,044 ^a	23,00 ^a	—	4,90 ^a	1,00 ^a	—
Fotólise	4	—	11,2	0,956	—	—	30,9
	7	—	12,8	0,980	—	—	30,2
	10	—	10,1	0,962	—	—	29,3
ZFO-0,6	4	0,204	2,84	0,971	0,580	0,118	44,8
	7	0,199	2,77	0,951	0,552	0,113	51,1
	10	0,181	4,79	0,983	0,867	0,177	57,4
ZFO-0,8	4	0,184	5,05	0,978	0,929	0,190	63,2
	7	0,097	5,03	0,988	0,490	0,100	68,7
	10	0,051	2,47	0,996	0,125	0,025	42,9
ZFO-1,0	4	0,205	3,63	0,959	0,744	0,152	56,0
	7	0,248	1,01	0,943	0,251	0,051	30,9
	10	0,069	3,67	0,995	0,254	0,052	47,1
ZFO-1,2	4	0,294	2,62	0,961	0,769	0,157	37,1
	7	0,135	6,57	0,977	0,886	0,181	67,9
	10	0,043	3,95	0,985	0,171	0,035	51,0

^aValores obtidos da referência [94]. ^b R^2 é o coeficiente de regressão linear. ^cFotoreatividade relativa ao TiO₂-P25, $\Phi_{ref} = V_{reac}/V_{TiO_2}$.

A amostra ZFO-1,0 em pH 7 atua como o ponto de menor eficiência do estudo, correlacionando-se com a menor constante de velocidade e uma baixa fotorreatividade relativa. Este comportamento contrasta com o elevado número de mols adsorvidos para esta amostra em neutralidade, reforçando a hipótese de que o excesso de cobertura superficial passiva os sítios ativos e inibe a cinética de transferência de carga [98]. Em contrapartida, a amostra ZFO-0,6 exibiu uma tendência de crescimento linear, tanto na eficiência quanto na k_{app} , à medida que o pH aumenta, atingindo o maior valor em pH 10, o que sugere que o excesso de ferro demanda um ambiente básico para otimizar sua fotorreatividade [99].

A **Figura 4.7** mostra a capacidade adsortiva de RhG para cada um dos ZFOs, a partir da dependência entre o número de mols do corante adsorvido na superfície do catalisador e o pH do meio.

Figura 4.7 Capacidade adsortiva do corante RhG para as ferritas de zinco em diferentes valores de pH. a) meio ácido – pH 4, b) meio neutro – pH 7, c) meio básico – pH 10.



Fonte: autoria própria.

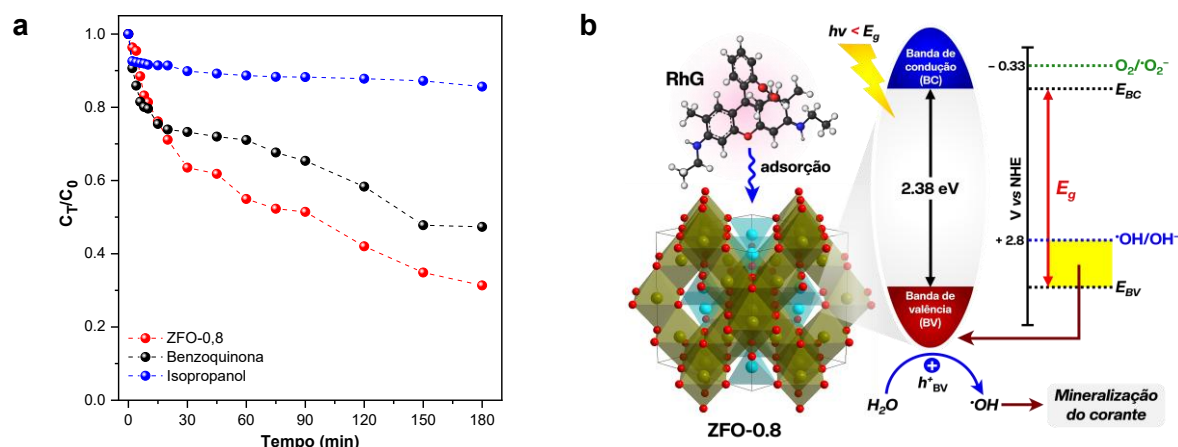
A correlação entre a capacidade adsortiva e a eficiência fotocatalítica das ferritas mostra que a densidade de ocupação dos sítios ativos é influenciada pelo pH do meio, o qual exerce um papel determinante na cinética de interface corante-catalisador. Conforme ilustrado na **Figura 4.7**, a maior quantidade de mols adsorvidos de RhG ocorre predominantemente em meios ácidos ou neutros, como verificado para as amostras ZFO-1,0 e ZFO-1,2, indicando que a protonação da superfície ou a proximidade com o PCZ favorece uma forte interação física com o corante. No entanto, essa elevada cobertura superficial correlaciona-se com os menores desempenhos fotocatalíticos, sugerindo que o excesso de moléculas adsorvidas no escuro promove a saturação dos centros ativos e atua como uma barreira física à incidência de fótons,

fenômeno conhecido como blindagem fotônica [100, 101]. Inversamente, o incremento na eficiência observado em pH alcalino, onde o número de mols adsorvidos é sistematicamente menor, demonstra que a fotodegradação nesses sistemas é favorecida por uma adsorção moderada e dinâmica. Nessas condições, a desprotonação superficial facilita a regeneração dos sítios e a transferência de carga entre o catalisador e o corante, demonstrando que a eficiência não é regida somente pela quantidade absoluta de massa adsorvida, mas também pela otimização do equilíbrio entre a adsorção de reagentes e a dessorção de produtos na superfície do catalisador.

4.3.6 Identificação das espécies ativas $\cdot\text{O}_2^-$ e $\cdot\text{OH}$

A fim de investigar o mecanismo de degradação fotocatalítica e identificar as principais espécies reativas envolvidas na oxidação do RhG, foram realizados ensaios de supressão utilizando a ferrita de zinco de melhor desempenho com estequiometria ZFO-0,8 em pH 7. Para o monitoramento dos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) empregou-se isopropanol e benzoquinona, como agentes sequestradores específicos, respectivamente [28], ilustrados na **Figura 4.8**.

Figura 4.8 a) Análise das espécies reativas geradas na cinética de degradação do corante RhG mediada pelo ZFO-0,8 em pH 7. b) Representação esquemática do processo fotocatalítico para o ZFO-0,8.



Fonte: autoria própria.

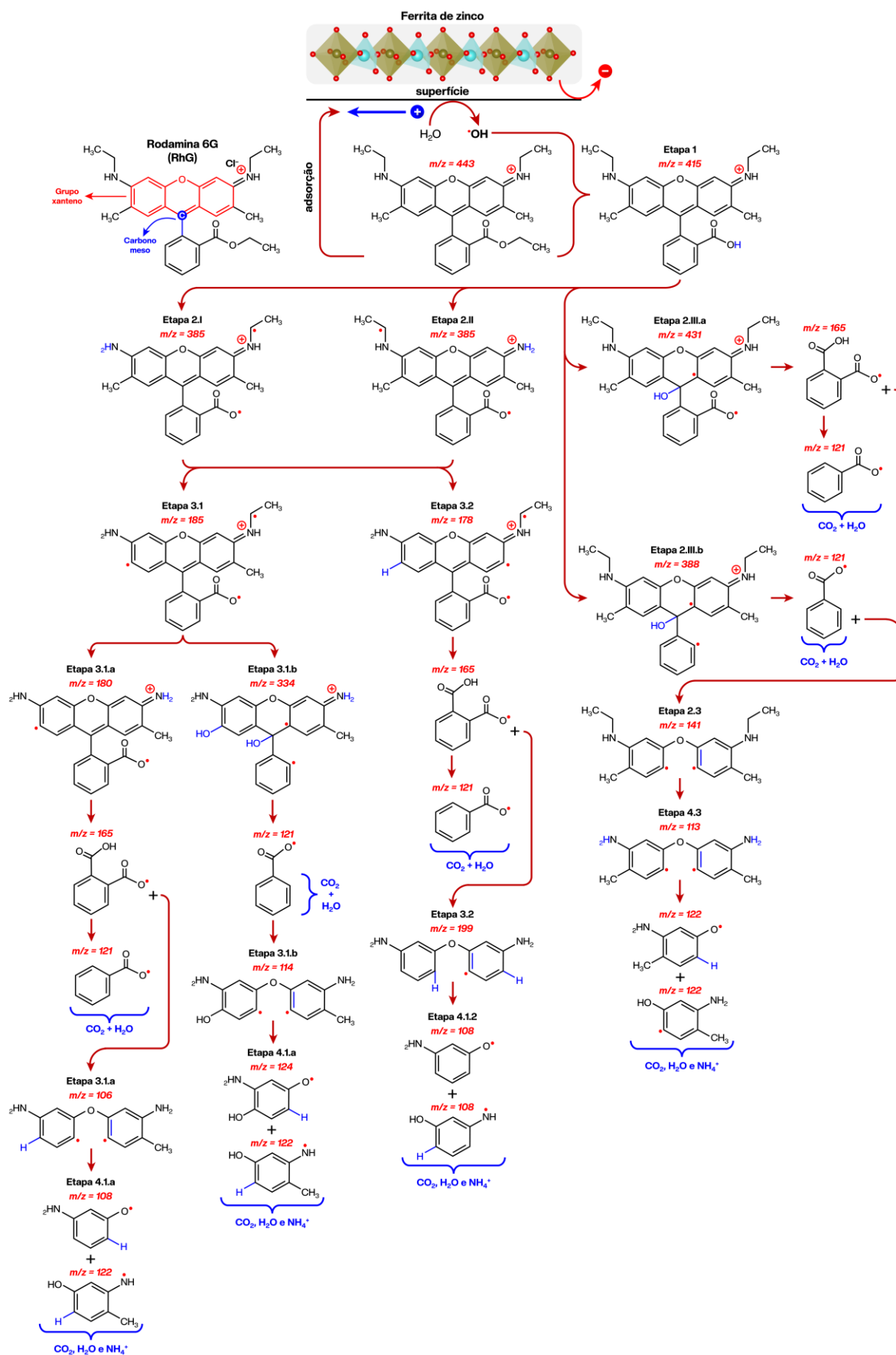
Segundo a curva de degradação ilustrada na **Figura 4.8a**, a introdução de isopropanol ao sistema resultou em uma inibição acentuada da taxa de fotodegradação do corante, em comparação ao ensaio sem sequestradores. Esse comportamento indica que o radical $\cdot\text{OH}$ desempenha um papel preponderante no processo oxidativo sob as condições estudadas. Em

contrapartida, a adição de benzoquinona não promoveu alterações significativas na cinética de degradação da RhG. Tais resultados sugerem que a contribuição do radical $\cdot\text{O}_2^-$ é minoritária ou negligenciável para o mecanismo de fotocatalise heterogênea do ZFO-0,8 neste sistema. O resultado obtido coincidiu com o proposto por Jasim *et al.* [102], para o sistema de ferritas de cobalto e zinco de estrutura tipo espinélio, no processo de fotodegradação da Rodamina B (RhB). Este corante difere do RhG, prioritariamente pela presença de grupos carboxila e dietilamina em sua estrutura, em contraste aos grupos éster e etilamina da RhG. Contudo, ambas as moléculas compartilham o núcleo cromóforo xanteno, o que as torna igualmente suscetíveis ao ataque eletrofílico por radicais $\cdot\text{OH}$, justificando a similaridade nos mecanismos de inibição observados em ambos os estudos.

A predominância do radical $\cdot\text{OH}$, no processo de degradação, pode ser discutida em razão da estrutura eletrônica do semiconductor ZFO-0,8 ($E_g = 2,38$ eV). Conforme ilustrado na **Figura 4.8b**, para que ocorra a oxidação direta de moléculas de água ou íons hidroxila adsorvidos, o potencial da banda de valência (E_{BV}) deve ser maior que o potencial padrão do par $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$, que é dado por $+2,8$ V vs Eletrodo de Hidrogênio Normal (NHE) [103, 104]. A acentuada inibição observada com o isopropanol corrobora a viabilidade termodinâmica desta via. Por outro lado, a reduzida influência da benzoquinona sugere que o potencial da banda de condução (E_{BC}) do ZFO-0,8 pode não ser suficientemente negativo para promover a redução eficiente do O_2 molecular a radical $\cdot\text{O}_2^-$, cujo potencial padrão é de aproximadamente $-0,33$ V vs NHE [105, 106]. Alternativamente, os elétrons na banda de condução podem estar sujeitos a processos de recombinação ou reações paralelas que limitam a formação de $\cdot\text{O}_2^-$. Portanto, os resultados confirmam que a via oxidativa via radical hidroxila é a rota preponderante para a mineralização da RhG, sob as condições experimentais empregadas.

4.3.7 Mecanismo de fotodegradação

A fotodegradação do corante Rodamina 6G (RhG) pelo ZFO-0,8 em pH neutro (7) inicia-se pela interação com radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) fotogerados, conforme discutido na **seção 4.3.6**. Os intermediários do mecanismo de fotodegradação são identificados na **Figura 4.9**. O RhG é um corante catiônico pertencente à família dos xantenos e possui o grupo cromóforo localizado no sistema tricíclico rígido. A ruptura da ligação no carbono meso, responsável pela união do grupo xanteno e o anel benzênico inferior, causa a perda do grupo cromóforo, causando descoloração da solução [107, 108].

Figura 4.9 Intermediários de reação de fotodegradação do corante RhG pela ferrita ZFO-0,8 em pH neutro (7).

Fonte: autoria própria.

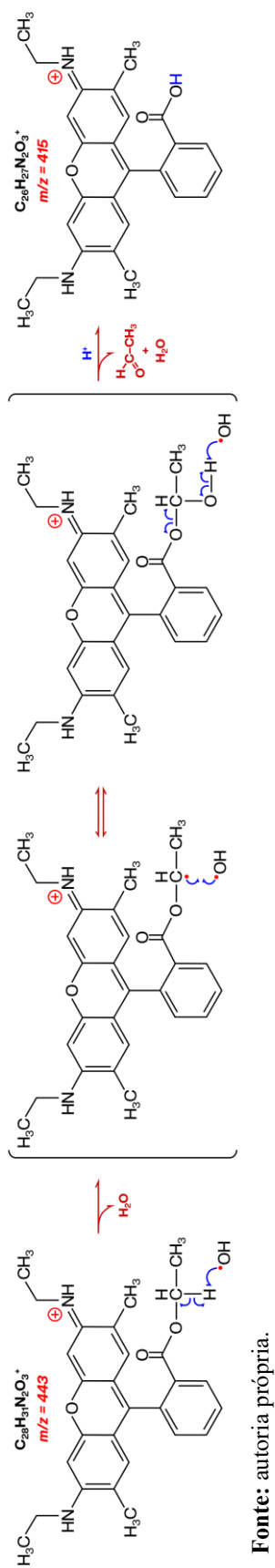
Com base nos dados obtidos por UHPLC-MS, foi proposta uma rota de mecanismo de degradação para o RhG. Os gráficos de *Photodiode Array* (PDA) são mostrados na **Figura A.1.11 (apêndice)** e os dados de proporção massa/carga (m/z) para os picos majoritários da análise PDA estão na **Tabela A.1.2 (apêndice)**.

A rota proposta é regida por sucessivas reações de eliminação (E1) baseadas em processos de oxidação avançada por radicais [100, 109], com percas residuais de água, acetaldeído e metanol até a mineralização completa do corante. Na primeira etapa do mecanismo, ilustrada na **Figura 4.10**, a molécula de RhG em sua forma catiônica (m/z 443) sofre desesterificação no grupo éster do anel benzênico inferior. Esta etapa é favorecida pela orientação perpendicular deste anel em relação ao plano do xanteno [110], o que facilita o acesso do radical para a eliminação de água e acetaldeído, gerando a estrutura de m/z 415.

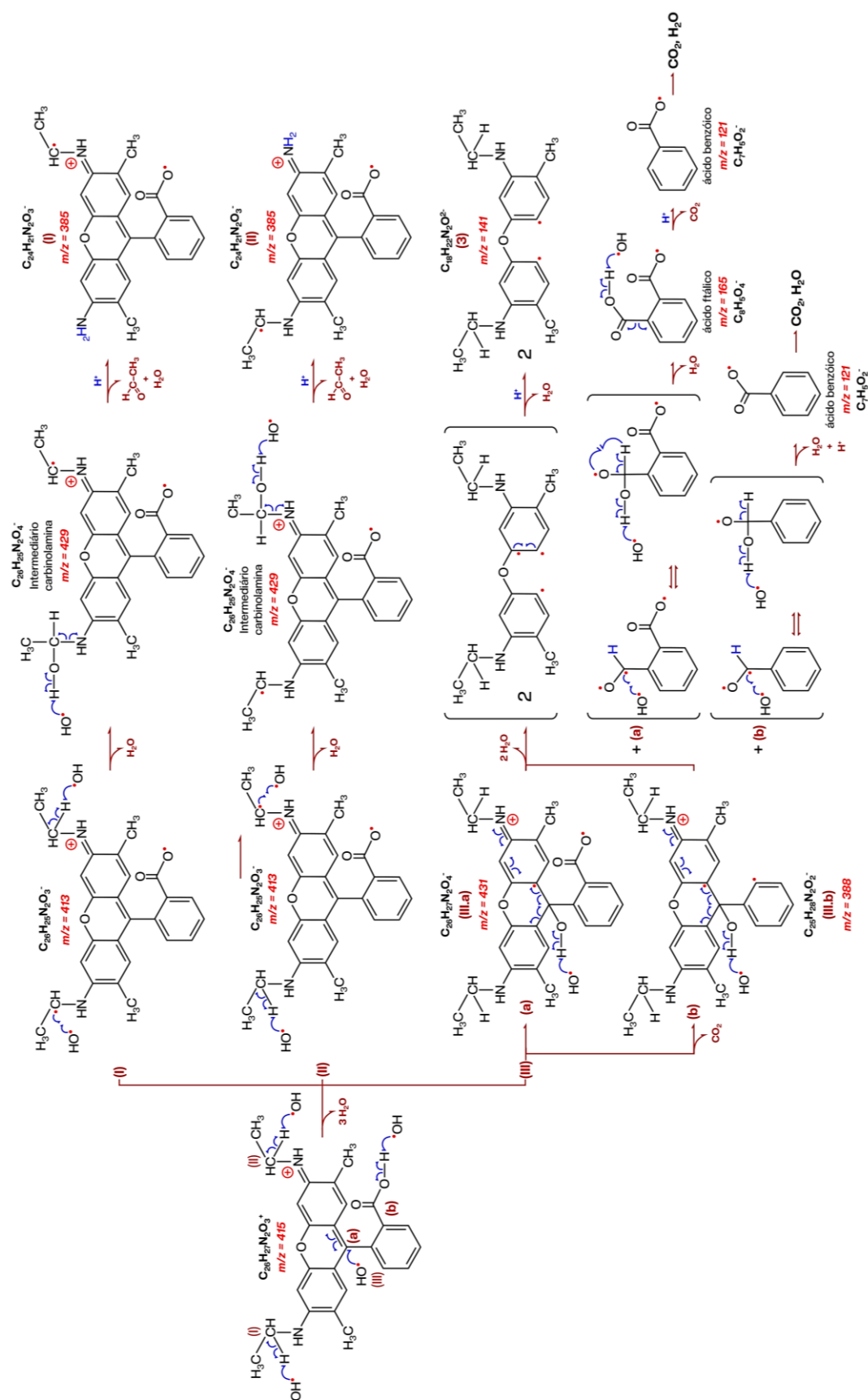
Subsequentemente, a partir da configuração duplamente desprotonada (m/z 413), o processo ocorre por rotas competitivas. Nas rotas de N-desetilação, representadas pelas etapas 2.I e 2.II da **Figura 4.11**, a formação do intermediário carbinolamina (m/z 429) conduz à eliminação de água e acetaldeído, resultando na rodamina N-desetilada de m/z 385 [111, 112]. Simultaneamente, pode ocorrer a rota de eliminação do ácido carboxílico inferior por meio do ataque ao carbono meso. Este processo pode se dar sem pré-descarboxilação, segundo a etapa 2.III.a, produzindo o intermediário de m/z 431 e liberando ácido ftálico; ou com pré-descarboxilação, segundo a etapa 2.III.b, resultando na espécie de m/z 388. Ambas as sub-rotas culminam na fragmentação do sistema xanteno para a estrutura de m/z 141 (3). O ácido ftálico (m/z 165) formado destaca-se pela alta estabilidade química e por atingir o máximo limite de detecção do aparelho desde antes da irradiação de luz, indicando que o ataque ao carbono meso pode ser a rota competitiva mais provável. Posteriormente, o ácido ftálico é então reduzido a ácido carboxílico de m/z 122 antes da mineralização completa [107].

A rodamina N-desetilada remanescente (m/z 385) das etapas 2.I e 2.II é submetida a dois processos de desmetilação, conforme ilustrado na **Figura 4.12**. Na desmetilação simples, segundo a etapa 3.I, forma-se o composto de m/z 185, que pode evoluir para a N-desetilação (etapa 3.I.a), gerando um composto com m/z 180, seguida da ruptura da ligação com o anel inferior com m/z 106 (1.a); ou sofrer descarboxilação (etapa 3.I.b), gerando um composto com m/z 334, seguida da quebra do grupo xanteno com m/z 114 (1.b). Na etapa 3.I.a, o subproduto gerado é o ácido ftálico, que é reduzido a ácido benzóico, enquanto na etapa 3.I.b o subproduto gerado é o ácido benzóico. Na hipótese de desmetilação dupla, segundo a etapa 3.II, forma-se o composto de m/z 178, o qual é suscetível a N-desetilação (m/z 173) e a posterior clivagem da

Figura 4.10 Etapa 1 – Desesterificação na cadeia perpendicular ao grupo xanteno.

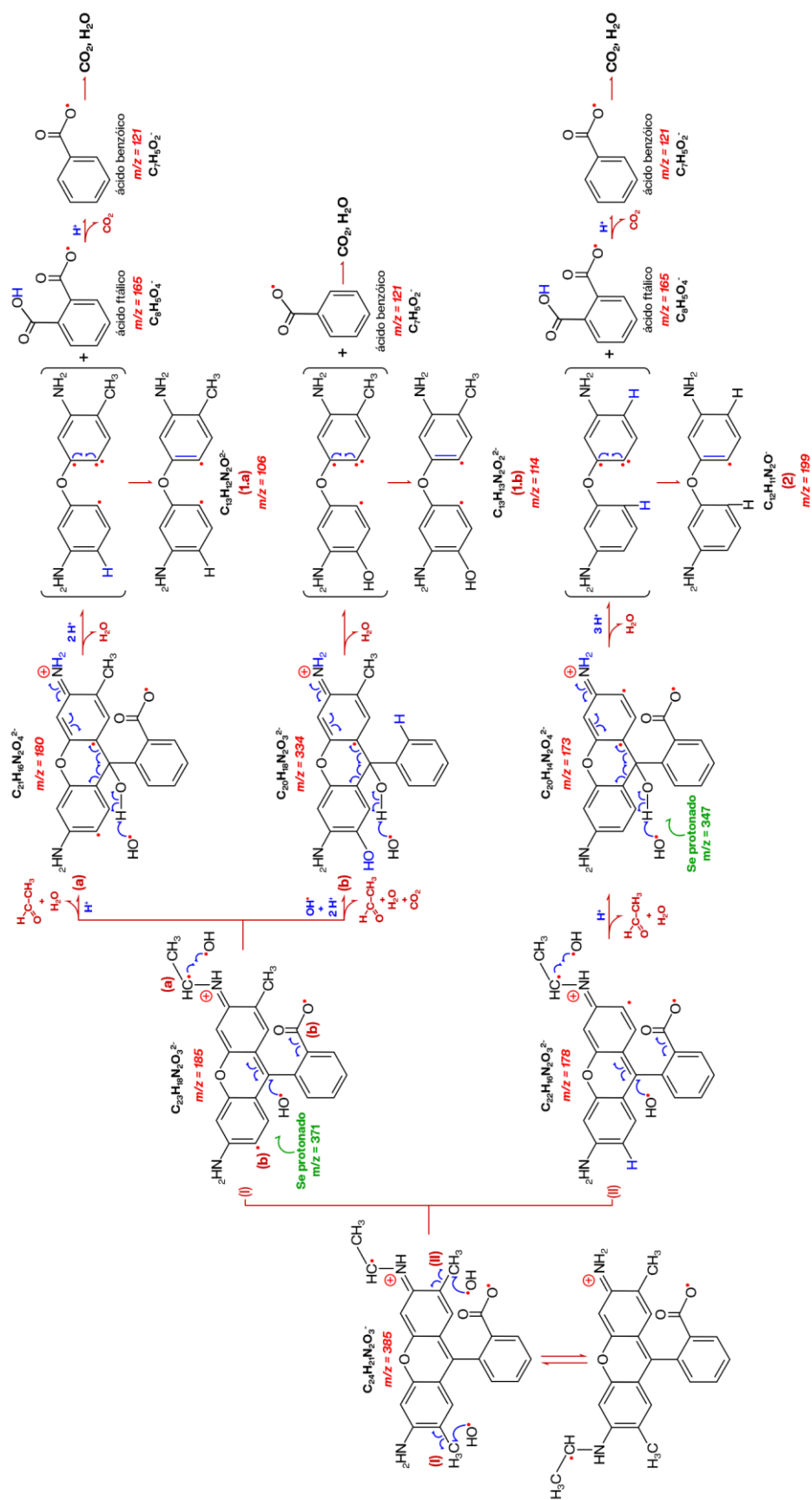


Fonte: autoria própria.

Figura 4.11 Etapa 2 – N-desetilação (I e II) ou eliminação do grupo ácido carboxílico inferior (III) seguida de descarboxilação (a) ou com pré-decarboxilação (b).

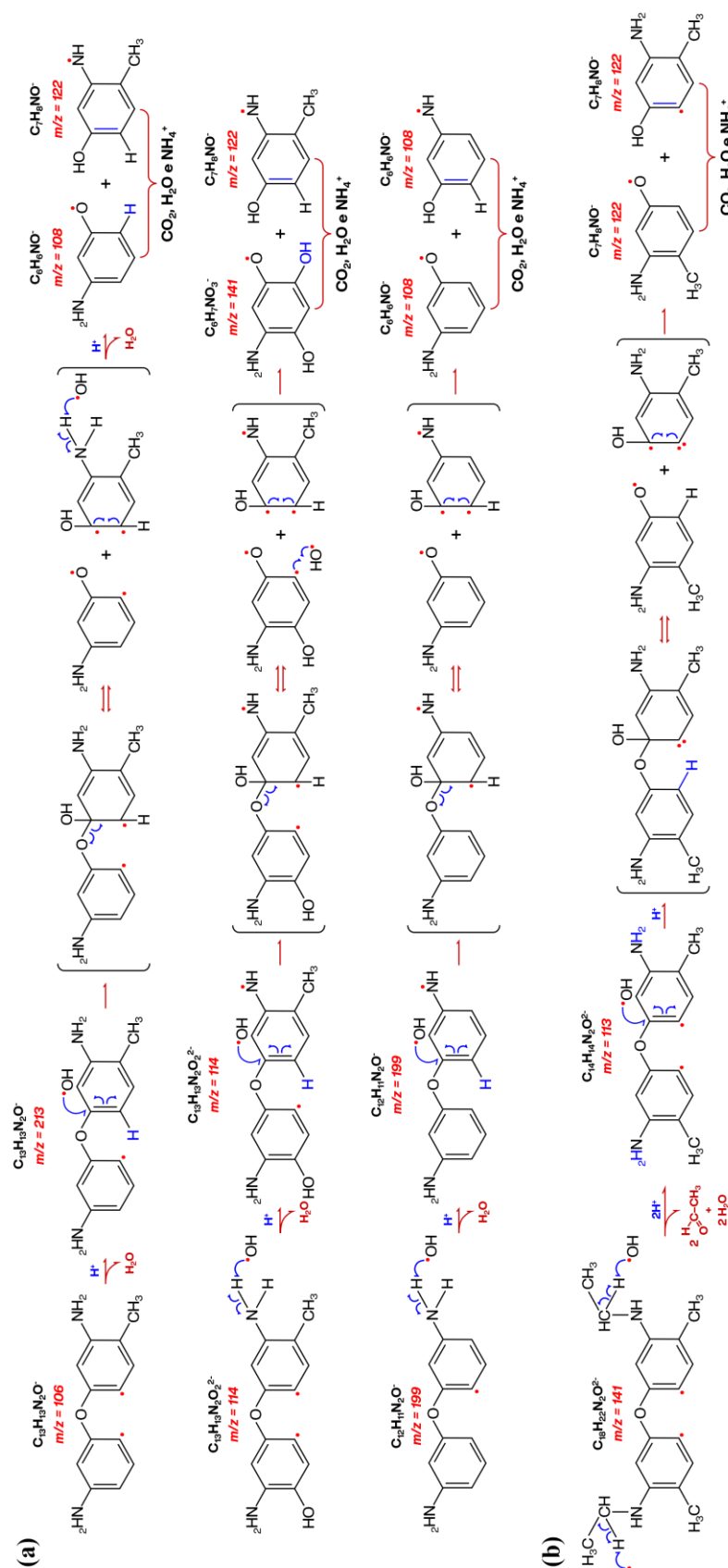
Fonte: autoria própria.

Figura 4.12 Etapa 3 – Produto da etapas 2.I e 2.II: Desmetilação simples (I) seguida ou de N-desetilação (a) ou descarboxilação (b); ou desmetilação dupla (II), seguida de N-desetilação e eliminação do anel inferior.



Fonte: autoria própria.

Figura 4.13 Etapa 4 – (a) Produtos da etapas 3.1.a, 3.1.b e 3.2: Oxidação seguida de quebra da ligação C–O central; (b) Produto da etapa 2.3: Dupla N-desetililação e oxidação, seguida de quebra de ligação C–O central.



Fonte: autoria própria.

ligação com o anel inferior, gerando o fragmento de m/z 199 (2) [113, 114]. Na última etapa, o ácido ftálico é liberado e reduzido a ácido benzóico para posteriormente mineralização em CO_2 e H_2O [107].

A etapa 4 final, ilustrada na **Figura 4.13**, compreende a oxidação dos fragmentos de m/z 106 (1.a), 114 (1.b) e 199 (2), resultando no rompimento da ligação C–O–C central do sistema xanteno. Esta ruptura origina anéis aromáticos substituídos com grupamentos amina e hidroxila, representados pelas massas m/z 108, 122 e 141. Paralelamente, o produto derivado da clivagem inicial do meso, gerado na etapa 2.III com m/z 141 (3), sofre dupla N-desetilação, gerando o intermediário de m/z 113, que após a cisão da ligação C–O–C, produz fragmentos de m/z 122 [113, 114]. A degradação definitiva dessas unidades aromáticas residuais promove a formação de CO_2 , H_2O e NH_4^+ , concluindo o processo de mineralização do poluente orgânico [107]. A **Tabela 4.7** apresenta as proporções m/z teóricas e experimentais, bem como seu erro associado, para as fórmulas químicas das moléculas dos intermediários com mais 20% de detecção.

Tabela 4.7

Relação entre as fórmulas moleculares propostas, as proporções m/z teóricas, experimentais e o erro associado para os intermediários com mais 20% de detecção.

Fórmula molecular	m/z teórico	m/z experimental	Erro (ppm)
$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4^-$	165,02	163,15	-11,326
$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4^{2-}$	173,05	171,20	-10,673
$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$	178,06	177,10	-5,375
$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$	185,07	185,10	+162
$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}^-$	199,09	199,00	-442
$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3^-$	371,14	369,05	-5,634
$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3^+$	415,20	413,05	-5,183

A confiabilidade na identificação dos intermediários de degradação do RhG foi corroborada pela análise comparativa entre as razões m/z teóricas e experimentais. A exatidão de massa, expressa em termos de erro (ppm), permitiu validar as fórmulas moleculares propostas para as espécies com detecção superior a 20%, garantindo o rigor na proposição do mecanismo fotocatalítico mediado por ferritas de zinco. Observou-se que os desvios observados entre as massas nominais e os sinais detectados situam-se em faixas que ratificam a ocorrência das etapas de N-desetilação e desmetilação sucessivas [111, 112].

Intermediários críticos, como o RhG desesterificado (m/z 413,05) e o RhG N-desetilada (m/z 369,05), apresentaram erros experimentais consistentes com a resolução do equipamento

empregado, permitindo distinguir estas espécies de possíveis isóbaros. A detecção do íon de m/z 163,15, atribuído ao ácido ftálico desprotonado ($C_8H_5O_4^-$), reforça a hipótese de clivagem da ligação C(meso)–C(fenil), sendo este um dos subprodutos mais persistentes do ciclo oxidativo [112]. A correlação sistemática entre os dados teóricos e experimentais fundamenta a robustez do modelo cinético proposto, evidenciando a eficiência das ferritas de zinco na fragmentação progressiva do corante em direção à sua mineralização.

4.4 CONCLUSÕES

Partículas de ferritas de zinco com estequiometria $Zn_{0,6}Fe_{2,4}O_4$, $Zn_{0,8}Fe_{2,2}O_4$, $ZnFe_2O_4$ e $Zn_{1,2}Fe_{1,8}O_{3,9}$, sintetizadas pelo método de co-precipitação, apresentaram morfologia esférica com o aumento da concentração de Zn^{2+} , com tendência a formar aglomerados. A análise estrutural por DRX confirmou a fase de ferrita de zinco com estrutura tipo espinélio de simetria cúbica $Fd-3m$ para todas as amostras, bem como para as amostras que apresentaram fases secundárias de Fe_2O_3 para o ZFO-0,6 e ZFO-0,8; e ZnO para o ZFO-1,2. O refinamento estrutural, pelo método de Rietveld, apresentou uma estrutura de espinélio normal para o ZFO-0,8, espinélio inverso para o ZFO-0,6 e espinélio misto para o ZFO-1,0 e ZFO-1,2. A análise por espectroscopia Mössbauer identificou um dubleto com um deslocamento isomérico de aproximadamente $0,35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ em todas as amostras, indicando a presença de cátions Fe^{3+} em sítios octaédricos. Os espectros de absorção no infravermelho exibiram bandas entre 552 e 440 cm^{-1} associadas às ligações Fe–O e Zn–O, enquanto os espectros Raman identificaram os modos vibracionais T_{2g} , E_g e A_{1g} relacionados à deformação e ao estiramento das ligações metal-oxigênio nos sítios intersticiais. As medidas de UV-Vis determinaram valores de energia de *band gap* entre 2,22 e 2,51 eV, demonstrando a capacidade de absorção na região do visível pelas ferritas de zinco. A ferrita de ZFO-0,8 exibiu a melhor correlação de fotoatividade na degradação de RhG em pH 7, atingindo taxa de degradação de 68,7% ao final de 180 minutos, justificada pela distribuição ideal dos cátions nos sítios cristalográficos. A partir da análise de sequestradores de radicais oxigenados, o mecanismo de fotodegradação do RhG pelo ZFO-0,8 é predominantemente regido pelo ataque eletrofílico por radicais hidroxila $\cdot OH$. Por fim, a análise dos dados obtidos via UHPLC-MS evidenciou a rota de fotodegradação do RhG por um mecanismo de eliminação do tipo E1, regido por etapas de N-desetilação, descarboxilação, desmetilação, oxidação e redução dos fragmentos de anéis cíclicos que culminam na mineralização final do corante.

5 | HETEROJUNÇÕES DE FERRITA DE ZINCO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO ZFO|RGO COMO POTENCIAIS FOTOCATALISADORES PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

5.1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos semicondutores para fotocatalise tem sido uma área de pesquisa ativa, impulsionada pela busca por soluções sustentáveis para o tratamento de efluentes, degradação de contaminantes, produção de hidrogênio verde e conversão de energia solar [1, 2]. Pesquisas recentes focam em otimizar a eficiência e a aplicabilidade desses materiais por meio de estratégias inovadoras, como o uso de materiais bidimensionais [3], heterojunções [4], nanomateriais híbridos [5], engenharia de defeitos [6], *quantum dots* [7] e compósitos à base de grafeno [8]. O principal objetivo dessas abordagens é superar desafios como a recombinação de portadores de carga, baixa estabilidade e absorção de luz visível. As ferritas de zinco ZnFe_2O_4 (ZFO), com estrutura de espinélio, são promissoras como fotocatalisadores devido à sua estabilidade química, biocompatibilidade, alta anisotropia e coercividade magnética, além da capacidade de ativação na presença de luz visível [9, 10]. No entanto, seu desempenho fotocatalítico é limitado pela alta taxa de recombinação dos pares elétron-buraco, resultado de uma energia de *band gap* estreita (1,9 eV) [11]. Para mitigar essa limitação, diversas estratégias de aprimoramento têm sido exploradas, incluindo a dopagem com metais terras raras [12], a formação de nanocompósitos com nitreto de carbono grafítico [13] e a construção de heteroestruturas [14]. A formação de heterojunções em ferritas de zinco é particularmente eficaz para melhorar seu desempenho fotocatalítico. A heteroestrutura promove a separação eficiente dos portadores de carga, reduzindo a recombinação de pares elétron-buraco. Isso aumenta o espaçamento interfacial de éxcitons e favorece a rápida absorção de fótons, resultando na disponibilidade de elétrons ativos e, consequentemente, em reações fotocatalíticas mais eficientes [15]. Heterojunções formadas com materiais bidimensionais, como perovskitas [16], dicalcogenetos de metais de transição [17] e derivados de grafeno [18], têm demonstrado aprimorar significativamente o desempenho fotocatalítico. Compostos à base de grafeno, como óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO), são amplamente empregados em heterojunções devido às suas propriedades eletrônicas, ópticas e estruturais únicas. A elevada área superficial, alta condutividade, estabilidade e energia de *band gap* ajustável do grafeno facilitam a separação dos portadores de carga, potencializando o

desempenho dos semicondutores [19, 20]. A formação de heteroestruturas pela redução de GO resulta em uma estrutura robusta e porosa que favorece a imobilização de nanopartículas, como as de ferritas de zinco, aumentando a adsorção de contaminantes e a absorção de fótons [21, 22]. Considerando a necessidade de desenvolver novos semicondutores para fotocatalise e as propriedades de ferritas de zinco e compostos de grafeno, este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar estruturalmente heterojunções de ferritas de zinco e óxido de grafeno reduzido para avaliar seu potencial como fotocatalisadores em remediação ambiental.

5.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.2.1 Síntese das ferritas de zinco

Os pós de ferrita de zinco com estequiometrias $\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_{2,4}\text{O}_4$ (ZFO-0,6), $\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$ (ZFO-0,8), ZnFe_2O_4 (ZFO-1,0) e $\text{Zn}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_{3,9}$ (ZFO-1,2) foram sintetizados pelo método de co-precipitação, de acordo com o procedimento descrito na **seção 4.2.1**.

5.2.2 Síntese do óxido de grafeno

O óxido de grafeno (GO) foi obtido a partir da oxidação do grafite pelo método de Hummers modificado [23]. Na etapa de pré-oxidação foram misturados 2,5 g de grafite, 1,25 g de nitrato de sódio (NaNO_3 , 99,0%, Cinetica) e 60 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95,0%, Dinâmica). O sistema foi colocado para agitação contínua em banho de gelo durante 1 hora. Na etapa de oxidação sucessiva foram adicionados 7,5 g de permanganato de potássio (KMnO_4 , 99,0%, Synth). A mistura foi novamente agitada durante 1 hora, sob temperatura controlada de 35°C. Ao final de 2 horas, foram adicionados 100 mL de água deionizada ao sistema, com o controle de temperatura, para que não excedesse 100°C. Por fim, foram adicionados 25 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 29,0%, Synth). O GO obtido foi centrifugado (6000 rpm por 60 min) e lavado 3 vezes com água e 2 vezes com etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 99,9%, Synth). Após secagem, o GO foi exfoliado em banho ultrassônico com água, sendo centrifugado novamente após o processo.

5.2.3 Síntese das heteroestruturas ZFO|rGO

As heterojunções ZFO-0,6|rGO; ZFO-0,8|rGO; ZFO-1,0|rGO e ZFO-1,2|rGO, com 10% m/m de rGO [24, 25], foram obtidas pela síntese em refluxo térmico, a partir dos pós precursores ZFO e GO. Duas soluções de 50 mL contendo 0,9 g de ZFO e 0,1 g de GO, respectivamente, foram submetidas a agitação em banho ultrassônico durante 30 minutos. As suspensões de ZFO e GO obtidas foram dispostas em sistema de refluxo térmico com agitação contínua na temperatura de 100 °C durante 12 horas, a fim de promover a redução térmica do GO em rGO na formação da heterojunção. As heteroestruturas obtidas foram centrifugadas (6000 rpm por 10 min) e lavadas 3 vezes com água e 2 vezes com etanol (C_2H_6O , 99,9%, Synth).

5.2.4 Técnicas de caracterização

As heterojunções foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, e espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis), de acordo com a descrição na **seção 4.2.2**. Para a heterojunção ZFO-1,0|rGO analisou-se a composição química por espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), em um microscópio Hitachi SU3800, acoplado com um detector Bruker XFlash 630M.

5.2.5 Atividade fotocatalítica

A atividade fotocatalítica das heterojunções foi avaliada por meio da cinética de degradação do corante Rodamina 6G (RhG) sob irradiação de luz visível (LED 250 W), seguindo os parâmetros de concentração, equilíbrio de adsorção e monitoramento por espectroscopia UV-Vis detalhados na **seção 4.2.3**. As análises foram conduzidas em diferentes condições de pH para verificar a eficiência do material, conforme a metodologia previamente descrita.

5.2.6 Avaliação das espécies ativas $\cdot O_2^-$ e $\cdot OH$ e identificação dos intermediários de reação

A identificação das espécies reativas de oxigênio $\cdot O_2^-$ e $\cdot OH$ foi realizada por meio de testes com sequestradores químicos benzoquinona e isopropanol, respectivamente, seguindo as

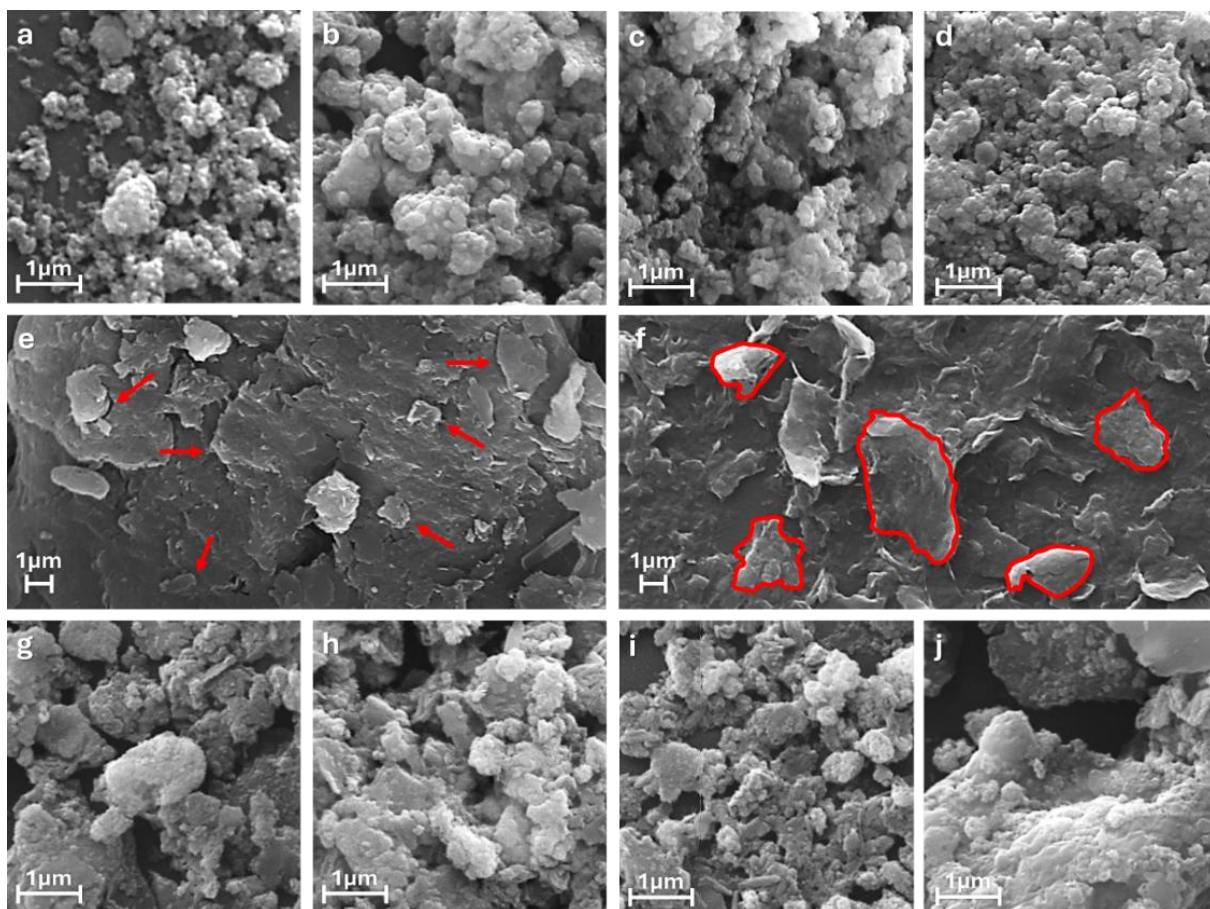
concentrações e o protocolo experimental de equilíbrio e monitoramento via UV-Vis detalhados na **seção 4.2.4**. A identificação dos intermediários de degradação do RhG foi realizada por Cromatografia Líquida de Ultra Alta Performance acoplada à Espectrometria de Massas (UHPLC-MS). Os tempos de amostragem, parâmetros de injeção e as faixas de detecção molecular seguiram o protocolo estabelecido na **seção 4.2.5**.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Análise morfológica das heteroestruturas ZFO|rGO

As micrografias das heteroestruturas de ferritas de zinco e óxido de grafeno reduzido ZFO|rGO são mostradas na **Figura 5.1**.

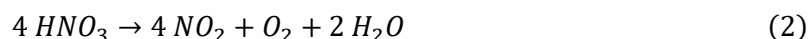
Figura 5.1 MEV das heteroestruturas de ferritas de zinco e óxido de grafeno reduzido obtidas pelo método refluxo térmico: a) ZFO-0,6, b) ZFO-0,8, c) ZFO-1,0, d) ZFO-1,2, e) GO, f) GO exfoliado, g) ZFO-0,6|rGO, h) ZFO-0,8|rGO, i) ZFO-1,0|rGO, j) ZFO-1,2|rGO.



Fonte: autoria própria.

As ferritas de zinco, mostrados na **Figura 5.1a-d** apresentaram partículas predominantemente esféricas. Com o aumento da concentração de zinco, as ferritas tendem a formar partículas maiores. Esse fenômeno, justificado amadurecimento de Ostwald, ocorre porque os íons de Zn^{2+} promovem o crescimento de partículas já existentes, em vez de formar novas [26]. As partículas resultantes são termodinamicamente instáveis devido à sua alta energia de superfície, o que as leva a se aglomerarem para minimizar essa energia, impulsionadas pelas forças de Van der Waals e interações magnéticas [27].

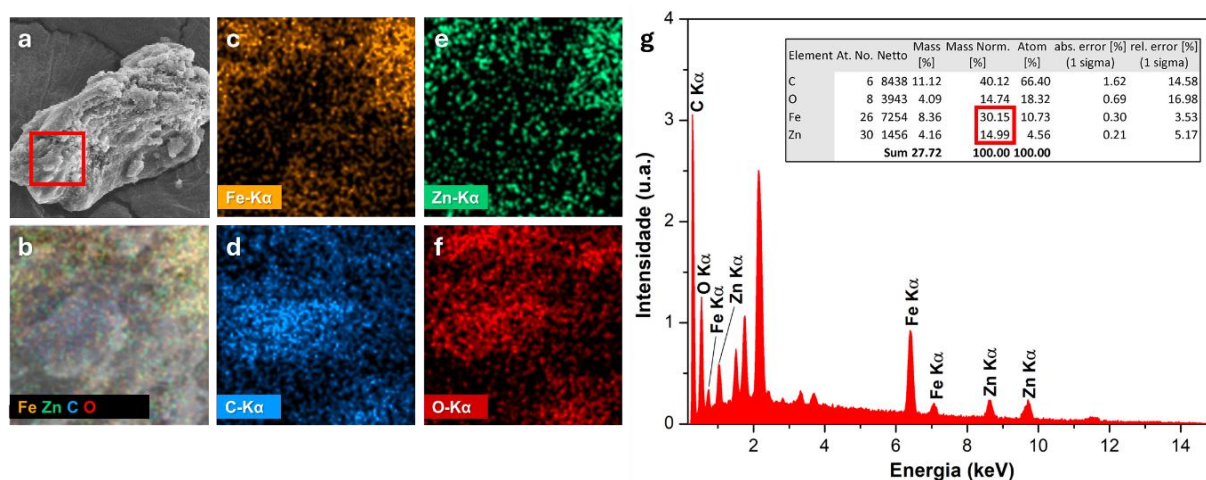
A **Figura 5.1e** apresenta a micrografia do GO obtido pelo método de Hummers modificado. A análise MEV do GO apresentou folhas de grafeno em multicamadas e aglomeradas, um contraste notável com as distintas estruturas lamelares produzidas pela esfoliação mecânica do GO, mostrada na **Figura 5.1f**. De acordo com Chen *et al.* [28], na etapa de pré-oxidação do grafite pelo método de Hummers, o grafite é misturado com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e nitrato de sódio ($NaNO_3$), para formação de ácido nítrico (HNO_3) (**equação 1**). Sob luz e temperatura controladas, o HNO_3 se decompõe, liberando gás oxigênio (O_2) (**equação 2**). A geração de O_2 é responsável por abrir a estrutura lamelar do grafite, transformando-o em folhas. Após a síntese do GO, a tendência de reaglomeração das folhas é justificada por camadas de grafite não oxidadas, levando à redução de parte do material. Em razão disso, a exfoliação mecânica é útil na separação das camadas reduzidas do GO.



De acordo com a **Figura 5.1f**, exfoliação mecânica resultou em folhas de GO com tamanhos de partícula entre 2 e 6 μm , o que aumentou a superfície disponível para o acoplamento com partículas de ZFO e a consequente formação de heteroestruturas. Quando o GO interage com outros materiais para formar compósitos e heteroestruturas, ele pode ser reduzido termicamente ou eletroquimicamente, tornando-se óxido de grafeno reduzido rGO. A principal diferença entre esses derivados de grafeno é que o rGO tem menos radicais oxigenados, resultado da interação com o material referente à heterojunção. A redução do GO cria forças de atração interfaciais com o material de interesse, favorecendo a formação da heteroestrutura [29, 30]. Com base na **Figura 5.1g-j**, as heteroestruturas de ZFO|rGO apresentam características de ambos os materiais precursores.

A **Figura 5.2** apresenta o espectro de raios X por dispersão de energia (EDS) para o ZFO-1,0|rGO como modelo.

Figura 5.2 Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia da heteroestrutura ZFO-1,0|rGO como modelo. a) Região selecionada para a análise EDS. b) Elementos químicos detectados na região selecionada. c) Radiação Fe-K α , d) radiação C-K α , e) radiação Zn-K α e f) radiação O-K α . g) Espectro de EDS da amostra ZFO-1,0|rGO.



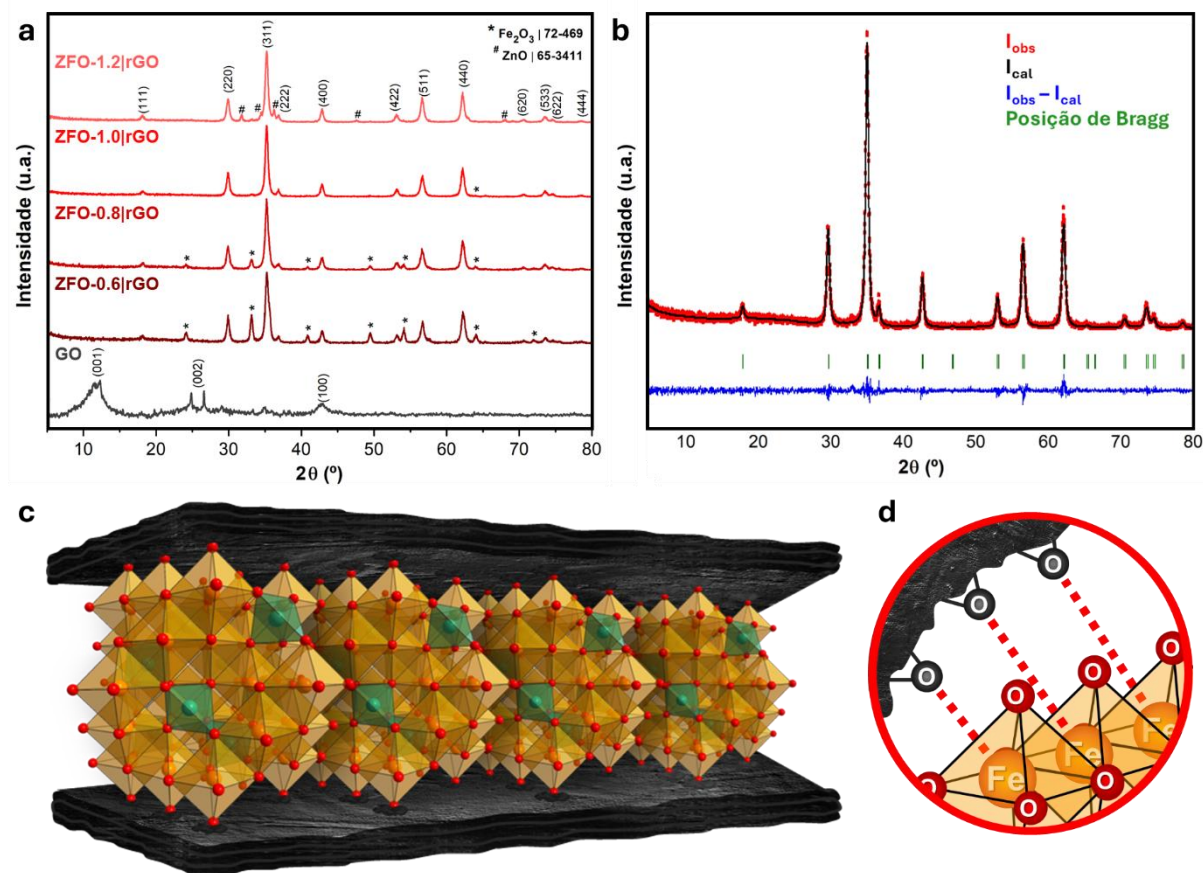
Fonte: autoria própria.

A **Figura 5.2c-f** apresenta o mapeamento elementar, que ilustra a distribuição de ferro (laranja) e zinco (verde) sobre as folhas lamelares de rGO, que são compostas por carbono (azul) e oxigênio (vermelho). O espectro EDS da heteroestrutura, exibido na **Figura 5.2g**, revela picos característicos de Fe-K α em 0,743, 6,421 e 7,057 keV, e de Zn-K α em 1,047, 8,620 e 9,714 keV, assim como sinais de C-K α e O-K α provenientes do rGO, em 0,274 e 0,546 keV, respectivamente [31, 32]. A análise semiquantitativa indicou uma composição atômica de 4,56% de Zn e 10,73% de Fe, sugerindo que a estequiometria ZnFe₂O₄ foi amplamente preservada no compósito ZFO-1,0|rGO. A análise EDS e das micrografias apresentadas comprova a deposição térmica das partículas de ZFO sobre a superfície do rGO.

5.3.2 Análise estrutural

A **Figura 5.3a** apresenta os difratogramas das heteroestruturas ZFO-0,6|rGO, ZFO-0,8|rGO, ZFO-1,0|rGO e ZFO-1,2|rGO, obtidas pelo método de refluxo térmico, e do GO, obtido pelo método de Hummers modificado. Todos os padrões de difração foram indexados com estrutura tipo espinélio de simetria cúbica e grupo espacial *Fd-3m* (nº 227), de acordo com a ficha JCPDS #22-1012 [33]. As heteroestruturas ZFO-0,6|rGO e ZFO-0,8|rGO exibiram fases secundárias correspondentes ao óxido de ferro(III) (JCPDS #72-469) [34], enquanto o ZFO-1,2|rGO mostrou linhas de difração associadas ao óxido de zinco (JCPDS #65-3411) [35]. A porcentagem de fase secundária para os ZFOs, obtida a partir do refinamento, é apresentada na **Tabela A.2.1** (apêndice).

Figura 5.3 a) DRX das heteroestruturas ZFO/rGO obtidas pelo método de refluxo térmico e GO pelo método de Hummers modificado. b) Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para o ZFO-1,0/rGO como modelo, com simetria cúbica $Fd-3m$ (nº 227). c) Representação esquemática da heteroestrutura ZFO/rGO. d) Interações Fe–O do ZFO e do rGO na formação da heteroestrutura.



Fonte: autoria própria.

No GO foram observadas linhas de difração nos planos hkl (001), (002) e (100). A intensidade relativa ao plano (001) está relacionada à oxidação do grafite precursor, enquanto o plano (002) é referente à redução parcial das camadas de GO [36, 37]. A presença da linha de difração em (002) corrobora com a discussão da **seção 5.3.1**, referente à tendência de reaglomeração do GO. As reflexões no plano (100) estão associadas à presença de grupos funcionais epóxi e hidroxila. O plano (100) indica a ocorrência de interações entre o ZFO e o GO durante o processo de redução térmica [38]. Com o objetivo de analisar a influência do GO, na conformação estrutural do ZFO, foi realizado o refinamento estrutural pelo método de Rietveld [39]. A **Figura 5.3b** apresenta o refinamento de Rietveld proposto para o ZFO-1,0/rGO, como modelo. O refinamento de Rietveld para o ZFO-0,6/rGO; ZFO-0,8/rGO e ZFO-1,2/rGO é mostrado na **Figura A.2.1** (apêndice). Os dados obtidos, a partir do refinamento das heteroestruturas, são mostrados na **Tabela 5.1**.

Tabela 5.1

Parâmetros de rede, volume da célula unitária, parâmetros de refinamento de Rietveld e tamanho médio de cristalito para as heteroestruturas ZFO/rGO obtidas pelo método de refluxo térmico.

Pó	Parâmetro de rede (Å)	Volume da célula unitária (Å ³)	R _p	R _{wp}	R _{exp}	χ^2	D (nm)
	a = b = c						
ZFO-0,6	8,4308(8)	599,25(1)	17,2	21,0	19,6	1,14	15,8
ZFO-0,8	8,4341(7)	599,95(9)	16,4	20,1	18,5	1,17	17,5
ZFO-1,0	8,4352(7)	600,19(8)	13,7	18,1	17,0	1,13	16,6
ZFO-1,2	8,4357(6)	600,29(8)	13,7	18,1	16,4	1,22	16,2
ZFO-0,6/rGO	8,4322(7)	599,55(9)	17,2	21,2	19,2	1,22	18,6
ZFO-0,8/rGO	8,4345(7)	599,82(9)	16,7	20,4	18,6	1,20	17,7
ZFO-1,0/rGO	8,4352(8)	600,19(8)	15,2	19,4	17,1	1,29	18,7
ZFO-1,2/rGO	8,4355(6)	600,25(7)	14,0	18,2	16,3	1,24	19,9

Como mostrado na **Tabela 5.1**, os parâmetros de rede do ZFO e ZFO/rGO apresentam alteração insignificante, o que indica que a incorporação de óxido de grafeno (GO) não influencia as dimensões da célula unitária de ZFO. Em contrapartida, um aumento significativo no tamanho do cristalito foi observado na heteroestrutura. As interações interfaciais entre as partículas de ZFO e as camadas de rGO podem contribuir para a migração e reorganização catiônica nos sítios cristalográficos, o que pode modificar o tamanho médio do cristalito [40]. Adicionalmente, a energia térmica fornecida durante o processo de síntese pode intensificar a difusão de íons e o crescimento das partículas [41]. A representação esquemática das heteroestruturas ZFO/rGO é apresentada na **Figura 5.3c**.

A estabilidade estrutural do ZFO, pela inserção do GO na formação da heteroestrutura, foi estudado em termos da teoria de valência de ligação [42] para os sítios tetraédricos, e ângulo de variação [43] nos sítios octaédricos B. Os dados de comprimento de ligação e valência de ligação são mostrados na **Tabela 5.2**. De acordo com os dados obtidos, a presença do GO na heteroestrutura do ZFO/rGO não promoveu tensões de tração ou compressão nos sítios cristalográficos. Conforme discutido no **capítulo 4, seção 4.3.2**, o aumento da concentração de Zn²⁺ promove um aumento na tensão de tração dos sítios tetraédricos entre o ZFO-0,8 e ZFO-1,0. Nas heteroestruturas, as valências de ligação nesses sítios não variaram de forma significativa, inferindo que a presença do GO promoveu uma estabilização no retículo cristalino do ZFO. Em heteroestruturas, o GO atua como um suporte físico, que inibe a agregação de partículas e mantém a estabilidade da interface da heterojunção [44, 45].

Tabela 5.2

Comprimentos das ligações interatômicas de Zn–O e Fe–O das heterojunções de ferritas de zinco nos tetraedros Zn(1)O₄ e nos octaedros Fe(2)O₆ e valências de ligação para o Zn²⁺ e Fe³⁺ nos sítios tetraédrico A e octaédrico B.

Ligação	Sítio	ZFO-0,6 rGO	ZFO-0,8 rGO	ZFO-1,0 rGO	ZFO-1,2 rGO
Comprimento (Å)					
Zn–O (x4)	Tetraédrico	1,9346	1,9355	1,9306	1,9387
Fe–O (x6)	Octaédrico	2,0486	2,0475	2,0503	2,0461
Valência (u.v.)					
Fe ³⁺ –O	Tetraédrico	2,49	2,48	2,51	2,46
Fe ³⁺ –O	Octaédrico	2,74	2,75	2,73	2,76
Zn ²⁺ –O	Tetraédrico	2,14	2,14	2,17	2,12
Zn ²⁺ –O	Octaédrico	2,36	2,37	2,35	2,38

A influência do GO nos sítios octaédricos foi analisada por meio do ângulo de variância. Segundo os dados da **Tabela 5.3**, a adição de GO às ferritas de zinco mostra um aumento na estabilidade estrutural do material. Os dados mostram que, em comparação com ao ZFO, a maioria das heteroestruturas de ZFO|rGO apresenta uma redução na distorção dos sítios octaédricos, indicando um efeito estabilizador. A **Tabela 5.3** mostra a distorção dos sítios octaédricos das heteroestruturas ZFO|rGO em comparação ao ZFO.

Tabela 5.3

Comprimentos das ligações interatômicas Fe–O das heteroestruturas ZFO|rGO nos octaedros Fe(2)O₆.

Ligação	ZFO-0,6 rGO	ZFO-0,8 rGO	ZFO-1,0 rGO	ZFO-1,2 rGO
θ (°)				
O–Fe(2)–O (x6)	93,54	93,64	93,41	93,69
O–Fe(2)–O (x6)	86,54	86,43	86,58	86,31
$\sigma^2_{(\text{oct})}$ (°) – ZFO rGO	13,36	14,17	12,72	14,85
$\sigma^2_{(\text{oct})}$ (°) – ZFO	25,29	10,48	14,17	14,81

Segundo a **Tabela 5.3**, as amostras ZFO-0,6|rGO e ZFO-1,0|rGO apresentaram redução da distorção em 47% e 11% em relação ao ZFO-0,6 e ZFO-1,0, respectivamente, enquanto o ZFO-0,8|rGO apresentou um aumento de 35% na distorção em relação ao ZFO-0,8. O ZFO-1,2 não apresentou mudança significativa na distorção dos octaédricos. Essa mudança na distorção sugere uma possível interação entre os íons Fe³⁺ dos sítios octaédricos e os grupos oxigenados residuais da matriz carbonácea do GO, o que pode aliviar as tensões estruturais e promover uma configuração mais regular e estável. A interação entre os átomos de Fe³⁺ nos sítios octaédricos e o GO é ilustrada na **Figura 5.3d**. Para compreender a influência do GO na reorganização

estrutural do ZFO, a distribuição catiônica nos espinélios foi estudada segundo os princípios do método de Bertaut [46]. Os dados de grau de inversão (x) e composição química estrutural para as heteroestruturas são apresentados na **Tabela 5.4**.

Tabela 5.4

Fatores de ocupação (OCc) dos cátions ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos obtidos pelo refinamento de Rietveld, grau de inversão (x) e fórmula química estrutural das heteroestruturas ZFO|rGO.

Amostra	OCc				x	Fórmula química
	Zn _A	Zn _B	Fe _A	Fe _B		
ZFO-0,6	0,00645	0,00306	0,06667	0,03333	0,666	(Zn _{0,408} Fe _{0,592}) _A [Zn _{0,192} Fe _{1,808}] _B O ₄
ZFO-0,8	0,03584	0,00507	0,00776	0,08057	0,088	(Zn _{0,704} Fe _{0,296}) _A [Zn _{0,096} Fe _{1,904}] _B O ₄
ZFO-1,0	0,01877	0,02090	0,02793	0,06380	0,304	(Zn _{0,473} Fe _{0,527}) _A [Zn _{0,527} Fe _{1,473}] _B O ₄
ZFO-1,2	0,01946	0,02090	0,02780	0,02777	0,500	(Zn _{0,576} Fe _{0,424}) _A [Zn _{0,624} Fe _{1,376}] _B O ₄
ZFO-0,6 rGO	0,02493	0,01531	0,03196	0,08714	0,268	(Zn _{0,372} Fe _{0,628}) _A [Zn _{0,228} Fe _{1,772}] _B O ₄ rGO
ZFO-0,8 rGO	0,01366	0,01694	0,03369	0,06681	0,335	(Zn _{0,357} Fe _{0,643}) _A [Zn _{0,443} Fe _{1,557}] _B O ₄ rGO
ZFO-1,0 rGO	0,02413	0,02781	0,02779	0,06427	0,302	(Zn _{0,465} Fe _{0,535}) _A [Zn _{0,535} Fe _{1,465}] _B O ₄ rGO
ZFO-1,2 rGO	0,01946	0,02780	0,02777	0,05558	0,333	(Zn _{0,494} Fe _{0,506}) _A [Zn _{0,706} Fe _{1,294}] _B O ₄ rGO

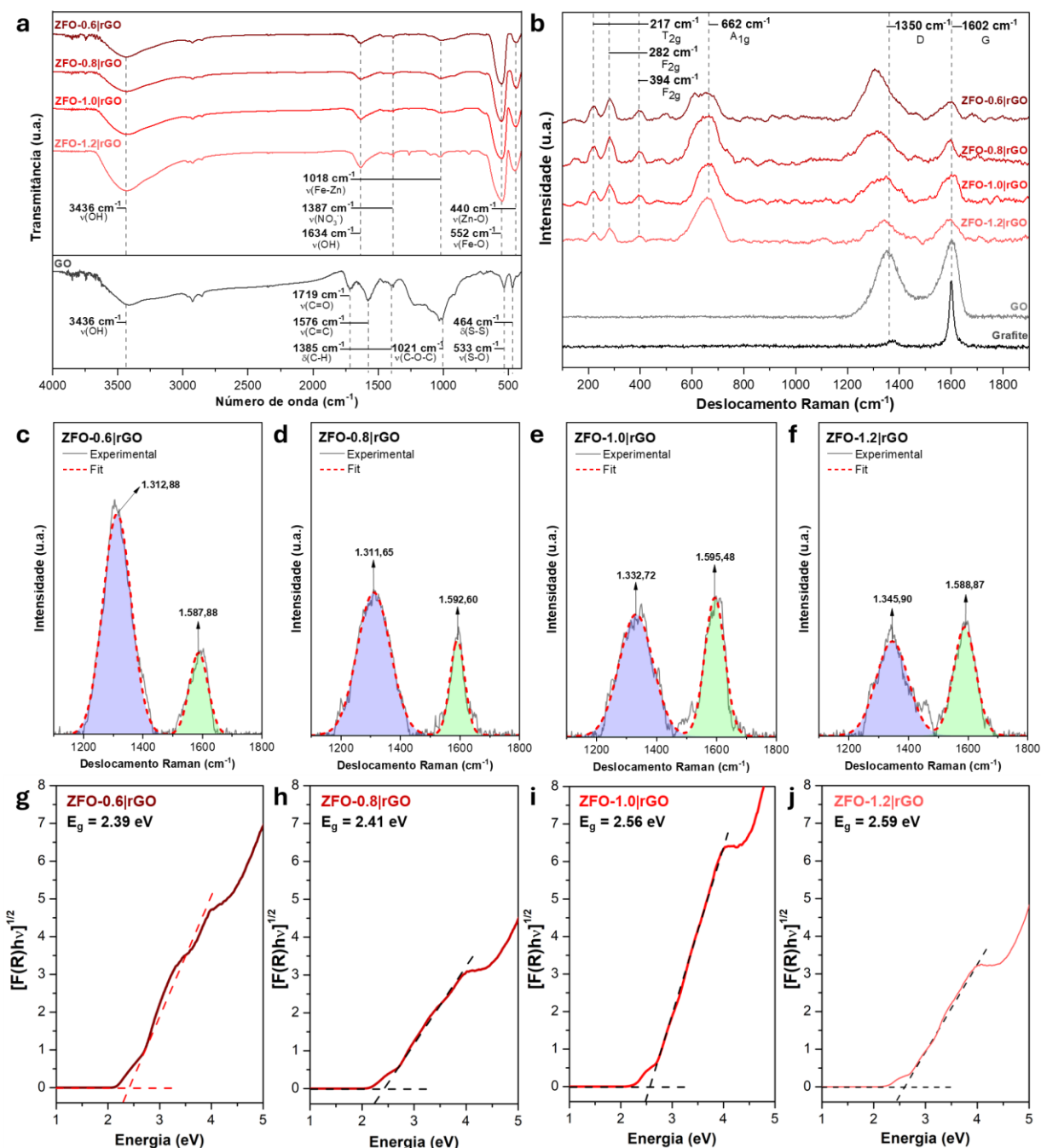
A redução do GO altera substancialmente a reorganização e a redistribuição catiônica nas ferritas de zinco. Nas amostras ZFO-0,6 e ZFO-1,2, com alto grau de inversão, na heterojunção com rGO houve uma diminuição da inversão, enquanto que no ZFO-0,8, com grau de inversão muito baixo, houve um aumento na heteroestrutura. O ZFO-1,0|rGO não sofreu uma alteração significativa no grau de inversão, quando comparado à ferrita. No conjunto observado, o rGO aproxima os graus de inversão para valores intermediários em $\sim 0,3$, sugerindo que a presença do óxido de grafeno reduzido favorece a ocupação normal nas ferritas de zinco. Mecanismos que podem justificar os resultados obtidos incluem interação na interface partícula–rGO, criação de defeitos ou estado redutor, além de mudanças no crescimento das partículas [47].

5.3.3 Ligações químicas e análise óptica

A **Figura 5.4a** apresenta os espectros na região do infravermelho das heteroestruturas de ZFO|rGO. Três bandas características em 440 cm⁻¹, 550 cm⁻¹ e 1.018 cm⁻¹ são atribuídas aos modos vibracionais de Zn–O, Fe–O e Fe–Zn, respectivamente [48, 49]. Para fins de comparação, o espectro do GO mostra bandas em 464 cm⁻¹, 533 cm⁻¹ e 1021 cm⁻¹, correspondendo ao estiramento S–S, à vibração S–O e ao estiramento C–O–C, respectivamente [50]. A presença de enxofre é resultado do ácido sulfúrico residual utilizado durante a síntese

do GO. Ainda, uma banda em 1.387 cm^{-1} nas heteroestruturas é associada a grupos de nitrato (NO_3^-), provenientes dos sais precursores [51]. No GO, uma banda semelhante em 1.385 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-H, enquanto as bandas em 1.576 cm^{-1} e 1.719 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento C=C em anéis aromáticos [50].

Figura 5.4 a) Espectro FTIR para as heteroestruturas ZFO|rGO. b) Espectro Raman para as heteroestruturas ZFO|rGO. c-f) Deconvolução das bandas D e G dos espectros Raman (cinza claro) para as heteroestruturas no intervalo de deslocamento Raman entre 1.100 e 1.800 cm^{-1} . g-j) Gráfico de Tauc para os dados de reflectância difusa para uma transição indireta. a) ZFO-0,6|rGO; b) ZFO-0,8|rGO; c) ZFO-1,0|rGO; d) ZFO-1,2|rGO.



Fonte: autoria própria.

A **Figura 5.4b** apresenta os espectros Raman das heterojunções ZFO|rGO e do GO precursor. Os espectros mostram bandas distintas em 217 cm^{-1} (T_{2g}), 282 cm^{-1} e 394 cm^{-1} (F_{2g}), e 662 cm^{-1} (A_{1g}), relacionados aos modos vibracionais do ZFO, e bandas em 1.350 cm^{-1} (banda D) e 1.602 cm^{-1} (banda G), que correspondem aos modos do GO. Os modos T_{2g} e F_{2g} estão associados à flexão e ao estiramento das ligações Fe–O na rede da ferrita [52], enquanto o modo A_{1g} se origina do estiramento simétrico dos átomos de oxigênio em torno dos íons Zn^{2+} em sítios tetraédricos [53]. A banda D indica a presença de defeitos estruturais e desordem nas camadas de GO, e a banda G é atribuída às vibrações planares dos átomos de carbono sp^2 [54]. A presença das bandas D e G, tanto no precursor GO quanto nas heterojunções ZFO|rGO, fornece evidências da formação da heteroestrutura. A deconvolução das bandas D e G para o grafite precursor e para o GO são mostradas na **Figura 5.4c-f**. A **Tabela 5.5** apresenta os dados obtidos a partir da deconvolução das bandas D e G dos espectros Raman do Grafite e do GO precursor, bem como das heteroestruturas.

Tabela 5.5

Dados obtidos da deconvolução dos espectros Raman das heteroestruturas ZFO|rGO na região entre 1.100 e 1.800 cm^{-1} e características ópticas obtidas por meio da análise dos espectros de absorção na região do UV-Vis.

	Banda	Grafite	GO	ZFO-0,6 rGO	ZFO-0,8 rGO	ZFO-1,0 rGO	ZFO-1,2 rGO
R_{banda} (cm⁻¹)^a	D	1.353,61	1.350,06	1.312,88	1.311,65	1.332,72	1.345,90
	G	1.583,20	1.597,05	1.587,88	1.592,60	1.595,48	1.588,87
Área^b	D	2,73	69,04	67,75	50,58	43,91	32,24
	G	17,92	62,18	16,65	15,04	29,42	25,93
FWHM (cm⁻¹)^c	D	41,56	97,01	112,23	130,64	132,96	126,32
	G	22,69	69,36	74,35	58,45	78,48	88,19
I (u.a.)^d	D	0,061	0,668	0,567	0,363	0,310	0,239
	G	0,742	0,842	0,210	0,241	0,352	0,276
	I _D /I _G	0,082	0,793	2,700	1,506	0,880	0,866

^aDeslocamento Raman da banda. ^bÁrea da banda. ^cLargura à meia altura. ^dIntensidade Raman.

Conforme os dados expostos na **Tabela 5.5**, a evolução estrutural do material de carbono, do grafite precursor às heteroestruturas, é evidenciada pelas alterações sistemáticas nos modos vibracionais das bandas D e G. A transição do grafite para o GO manifesta-se pelo alargamento das bandas, aumento da intensidade de D e deslocamento de G para frequências elevadas [55]. Tal comportamento decorre da introdução de grupos funcionais oxigenados no plano basal, que promove a transição da hibridização sp^2 para sp^3 e rompe a simetria hexagonal da rede [56, 57]. Nas heteroestruturas ZFO|rGO obtidas via refluxo térmico, a reversão parcial

desse processo é confirmada pelo incremento da razão I_D/I_G e pelo deslocamento da banda G para frequências menores. Esses fatores indicam a restauração de domínios grafíticos conjugados em dimensões nanométricas, resultantes da eliminação de grupos funcionais durante o tratamento térmico [58].

A interface estabelecida no estado sólido entre a ferrita e a rede de carbono também pode modular as propriedades vibracionais do rGO. A persistência de larguras de banda superiores às do grafite original sugere uma estrutura composta por fragmentos sp^2 nanométricos, cujas bordas e defeitos são influenciados pelo contato interfacial e pelo aporte térmico do processo [59]. A análise comparativa indica que a extensão dessa reorganização estrutural é sensível à estequiometria Zn/Fe da ferrita. Amostras com menor teor de zinco apresentam razões I_D/I_G mais acentuadas, sugerindo que o maior caráter de inversão do espinélio ou a multiplicidade de estados de oxidação do ferro na superfície favorecem a desoxigenação do GO [60]. Embora o teor nominal de carbono seja constante, a qualidade da fase carbonácea não é uniforme entre as composições. A amostra ZFO-0,6|rGO exibe o maior índice de redução, contudo, os dados indicam uma elevada densidade de defeitos estruturais e bordas de cristalitos. Em contrapartida, o decréscimo da razão I_D/I_G em amostras com maior estequiometria de zinco, notadamente na ZFO-1,0|rGO, sinaliza uma fase de carbono com menor fragmentação e rede sp^2 potencialmente mais contínua. Essa distinção sugere que a estequiometria da fase inorgânica determina o equilíbrio entre a recuperação da ordem grafítica e a geração de defeitos estruturais na interface.

A energia de *band gap* para as heteroestruturas foi calculado a partir do gráfico de Tauc [61] e estão ilustrados na **Figura 5.4g-j**. Os valores de energia de *band gap* das heteroestruturas comparado aos das ferritas são mostrados na **Tabela 5.6**.

Tabela 5.6

Valores de energia de *band gap* calculados para as heteroestruturas ZFO|rGO pelo gráfico de Tauc.

<i>Band gap</i> (eV)	ZFO-0,6	ZFO-0,8	ZFO-1,0	ZFO-1,2
ZFO	2,22	2,38	2,45	2,51
ZFO rGO	2,39	2,41	2,56	2,59

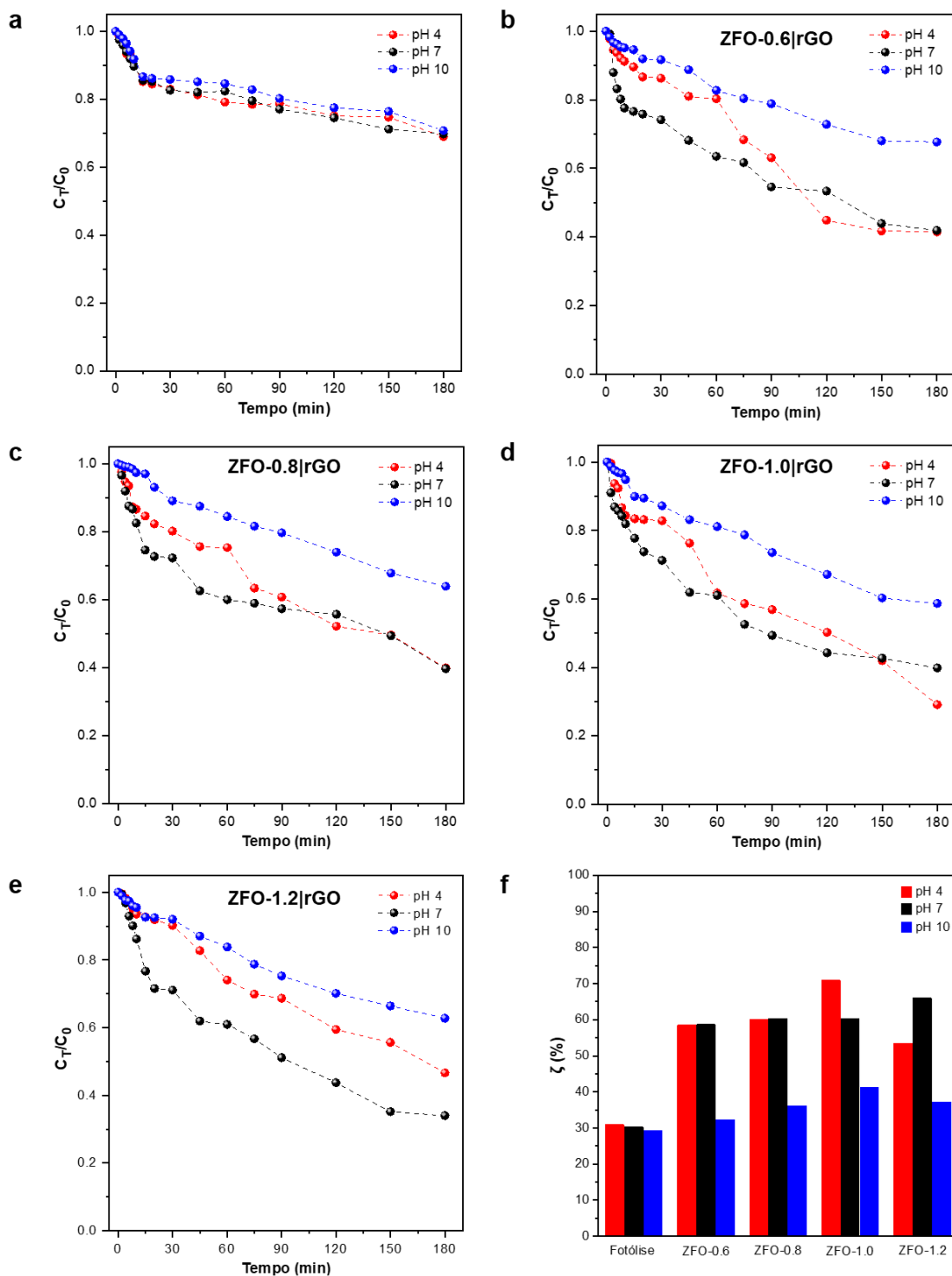
Conforme os dados apresentados na **Tabela 5.6**, a energia de *band gap* das ferritas são inferiores aos das heteroestruturas ZFO|rGO. O aumento da energia de *band gap* nas heteroestruturas pode ser atribuído à incorporação da matriz carbonácea durante a síntese. A ancoragem das partículas de ferrita de zinco nas folhas de rGO permite um forte acoplamento

interfacial, modificando a estrutura eletrônica da ferrita e influenciando o valor de energia de *band gap*. O rGO atua como um suporte que potencializa a separação de cargas e suprime a recombinação de elétron-buraco, afetando os estados de energia do material. Além disso, o aumento observado pode estar relacionado a energia de *band gap* elevada do GO em 3,22 eV, mostrado na **Figura A.2.2 (apêndice)**. É esperado que dispersão uniforme das partículas no rGO contribuam na extensão da faixa de absorção de luz, na cinética de degradação e estabilização dos mecanismos sinérgicos dos pares $e^- - h^+$ no processo fotocatalítico [62].

5.3.4 Atividade fotocatalítica das heteroestruturas ZFO|rGO

O monitoramento da cinética de degradação do RhG pelas heterojunções ZFO|rGO, sob luz visível, em diferentes valores de pH, é apresentado na **Figura 5.5**. Os espectros UV-Vis são mostrados nas **Figuras A.2.3-7 (apêndice)**. A incorporação do rGO altera o perfil de atividade das ferritas isoladas, evidenciando que a eficiência do sistema é governada pela relação entre a estequiometria do espinélio e a estrutura do suporte carbonáceo [63]. Na amostra ZFO-0,6|rGO, a presença do rGO inverte a tendência da ferrita, reduzindo a eficiência em pH 10 e potencializando-a em meios ácido e neutro. Esse comportamento associa-se à elevada densidade de defeitos estruturais no rGO para esta estequiometria (**seção 5.3.3**), os quais atuam como centros de recombinação de portadores de carga, mitigando a mobilidade eletrônica sob saturação de íons OH^- [64]. Para a composição ZFO-0,8|rGO, o rGO atua como estabilizador catalítico, conferindo atividade consistente entre pH 4 e 7 e superando as oscilações observadas na ferrita isolada através da regulação da carga superficial. A cooperatividade interfacial atinge o melhor desempenho na amostra estequiométrica ZFO-1,0|rGO. A maior organização na rede basal do rGO favorece a condutividade elétrica, permitindo a dissipação de elétrons da banda de condução do ZFO e a supressão da recombinação dos portadores de carga [65]. O deslocamento do regime ideal para condições ácidas indica que a ordem estrutural do suporte potencializa mecanismos de oxidação indireta, superando a competição eletrostática característica do corante catiônico nessas faixas [24]. Na amostra ZFO-1,2|rGO, observa-se o deslocamento da seletividade para o pH neutro. Em todas as estequiometrias, a queda de desempenho em pH 10 confirma que a saturação por espécies aniônicas e a desestabilização da camada de solvatação do corante, sobrepõem-se às vantagens cinéticas do rGO [66, 67]. Em suma, a otimização do sistema depende do equilíbrio entre a cristalinidade do suporte, que assegura o transporte de elétrons, e a compatibilidade química da interface, que define a interação com o analito.

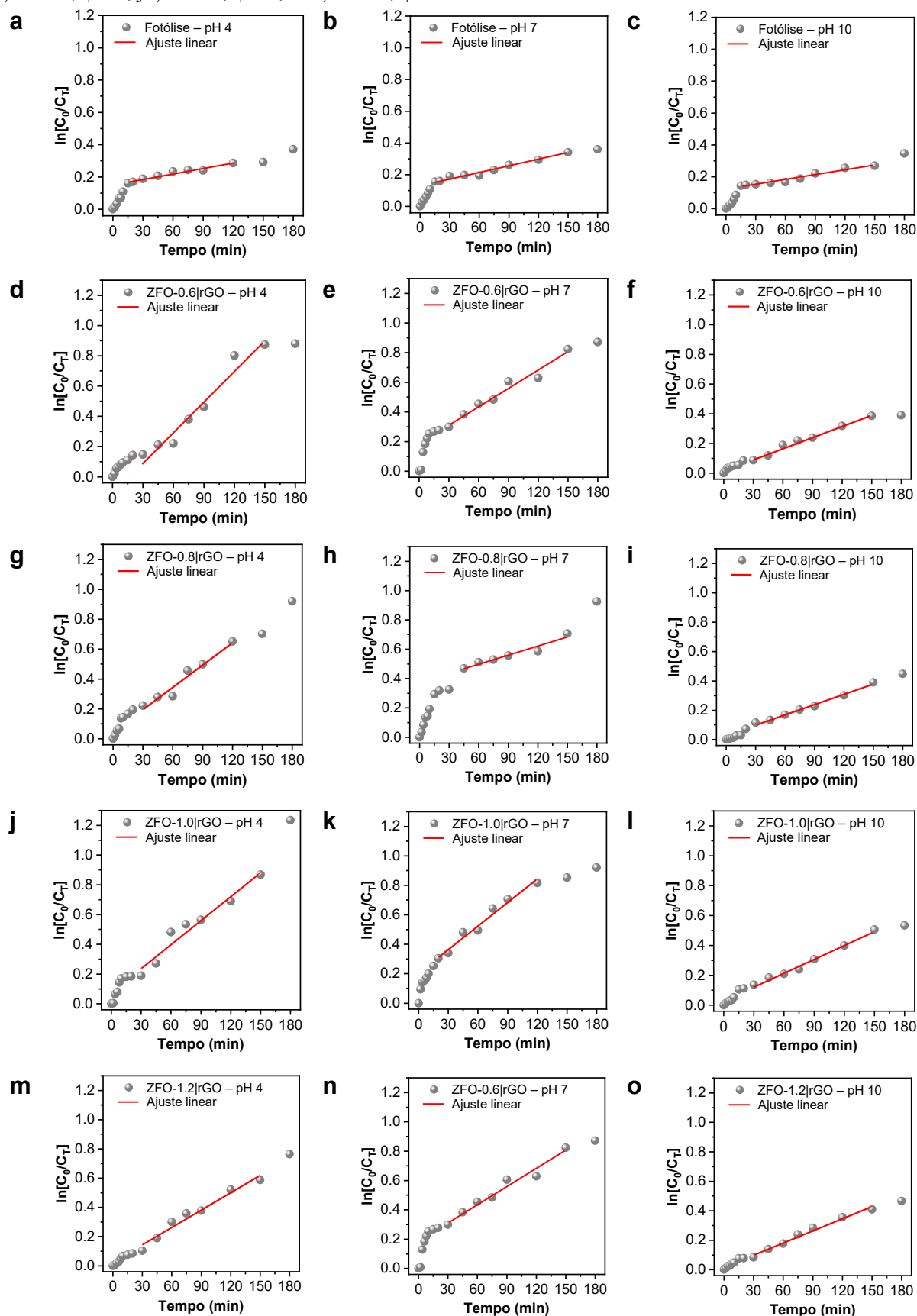
Figura 5.5 Cinética de degradação da RhG sobre luz visível. a) Fotólise direta, b) ZFO-0,6|rGO, c) ZFO-0,8|rGO, d) ZFO-1,0|rGO, e) ZFO-1,2|rGO. f) Eficiência de fotodegradação das heterojunções de ferrita de zinco e óxido de grafeno reduzido.



Fonte: autoria própria.

O perfil cinético das heteroestruturas foi avaliado pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. A **Figura 5.6** apresenta a regressão linear da atividade fotocatalítica das heterojunções ZFO|rGO em diferentes valores de pH.

Figura 5.6 Regressão linear da cinética de degradação do corante RhG: a-c) fotólise direta; d-f) ZFO-0,6|rGO; g-i) ZFO-0,8|rGO; j-l) ZFO-1,0|rGO; m-o) ZFO-1,2|rGO.



Fonte: autoria própria.

A **Tabela 5.7** lista as constantes de velocidade aparente e as velocidades de reação obtidas via regressão linear a partir da **Figura 5.6**.

Tabela 5.7

Adsorção do corante RhG no escuro após 60 min (n_{ads}), constante aparente da velocidade de reação (k_{app}) para uma reação de pseudo-primeira ordem, velocidade global de reação para a descoloração do corante RhG (V_{reac}) e taxa de degradação do corante RhG (ζ).

Amostra	pH	n_{ads} (μmol)	$k_{app} \times 10^{-3}$ (min^{-1})	R^{2b}	$V_{reac} \times 10^{-3}$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$)	Φ_{ref}^c	ζ (%)
TiO₂-P25	—	1,044 ^a	23,00 ^a	—	4,90 ^a	1,00 ^a	—
Fotólise	4	—	1,12	0,956	—	—	30,9
	7	—	1,28	0,980	—	—	30,2
	10	—	1,01	0,962	—	—	29,3
ZFO-0,6 rGO	4	0,278	6,75	0,957	1,880	0,384	58,5
	7	0,124	4,76	0,966	0,591	0,121	58,7
	10	0,165	2,46	0,986	0,406	0,083	32,3
ZFO-0,8 rGO	4	0,183	4,98	0,956	0,913	0,186	60,1
	7	0,064	2,04	0,940	0,131	0,027	60,3
	10	0,032	2,28	0,990	0,074	0,015	36,1
ZFO-1,0 rGO	4	0,247	5,37	0,951	1,329	0,271	70,9
	7	0,088	5,34	0,973	0,474	0,097	60,2
	10	0,058	3,07	0,988	0,179	0,037	41,3
ZFO-1,2 rGO	4	0,095	3,97	0,965	0,381	0,078	53,4
	7	0,031	5,60	0,985	0,174	0,035	66,0
	10	0,115	2,75	0,982	0,317	0,065	37,2

^aValores obtidos da referência [72]. ^b R^2 é o coeficiente de regressão linear. ^cFotoreatividade relativa ao TiO₂-P25, $\Phi_{ref} = V_{reac}/V_{TiO_2}$.

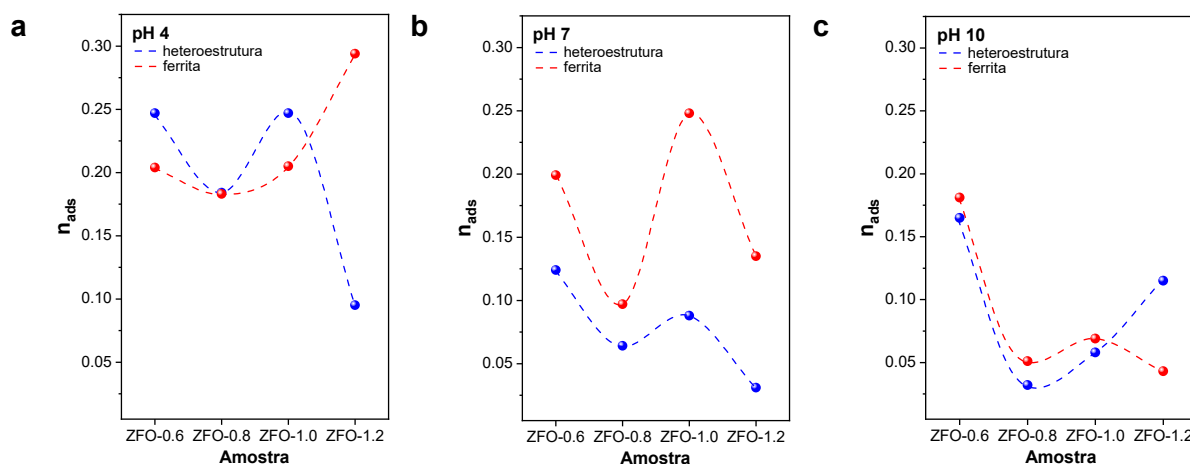
A cinética de degradação do RhG pelas heterojunções segue um mecanismo de pseudo-primeira ordem, com os maiores valores de V_{reac} e Φ_{ref} em pH 4, indicando que a acidez do meio favorece a transferência de carga na interface ferrita-rGO. Embora a amostra ZFO-1,0|rGO apresente a maior eficiência final, o ZFO-0,6|rGO exibe velocidade global superior em pH ácido, sugerindo que defeitos estruturais aceleram a etapa limitante da reação sem necessariamente ampliar a remoção total de massa do corante [68, 69]. Em meio neutro, a amostra ZFO-1,2|rGO atinge sua máxima constante de velocidade, sendo essa a segunda maior constante observada no estudo. Esse resultado corrobora a hipótese de que o excesso de zinco altera as propriedades anfotéricas da superfície (seção 4.3.5), otimizando a cinética em pH próximo à neutralidade. Contudo, a superioridade da ZFO-1,0|rGO em termos de V_{reac} demonstra que a pureza da fase espinélio é determinante para a manutenção do fluxo fotocatalítico sob menores concentrações de prótons [70, 71]. Em pH 10, observa-se uma

redução generalizada de k_{app} e fotoreatividade, indicando que a cinética de degradação é limitada pela especiação aniônica da superfície, que prejudica a interação com o corante.

O deslocamento do desempenho ideal da ferrita ZFO-0,8 em pH 7 para a heteroestrutura ZFO-1,0|rGO em pH 4 evidencia que o rGO promove uma reorganização estrutural no espinélio. A formação da heterojunção altera o grau de inversão (x), redistribuindo os íons Zn^{2+} e Fe^{3+} entre os sítios tetraédricos e octaédricos (**seção 5.3.2**). Na amostra ZFO-0,8, a formação da heterojunção eleva a inversão estrutural, reduzindo a velocidade global em pH 7, devido à criação de barreiras energéticas ou centros de recombinação. Em contraste, o ZFO-1,0 mantém sua configuração de inversão parcial após formação da heteroestrutura, permitindo que as propriedades intrínsecas da ferrita operem em sinergia com a condutividade do rGO. Na ferrita ZFO-0,6, embora a transição para um caráter mais normal resulte em elevada V_{reac} em pH 4, a estabilidade da reação é inferior à da amostra estequiométrica. Assim, a eficiência superior do ZFO-1,0|rGO em pH 4 deve-se à estabilização cinética da ferrita sem degradação de sua configuração cristalográfica. Com a formação da heterojunção, a etapa limitante desloca-se para a transferência eletrônica mediada pelo rGO, otimizada pela manutenção do grau de inversão e pela acidez do meio [73, 74].

A comparação de número de mols adsorvidos pelas heteroestruturas em função do número de mols adsorvidos pelas ferritas de zinco, nos diferentes valores de pH, é ilustrada na **Figura 5.7**.

Figura 5.7 Comparação da capacidade adsorptiva do corante RhG entre as heteroestruturas ZFO|rGO e as ferritas de zinco em diferentes valores de pH. a) meio ácido – pH 4, b) meio neutro – pH 7, c) meio básico – pH 10.



Fonte: autoria própria.

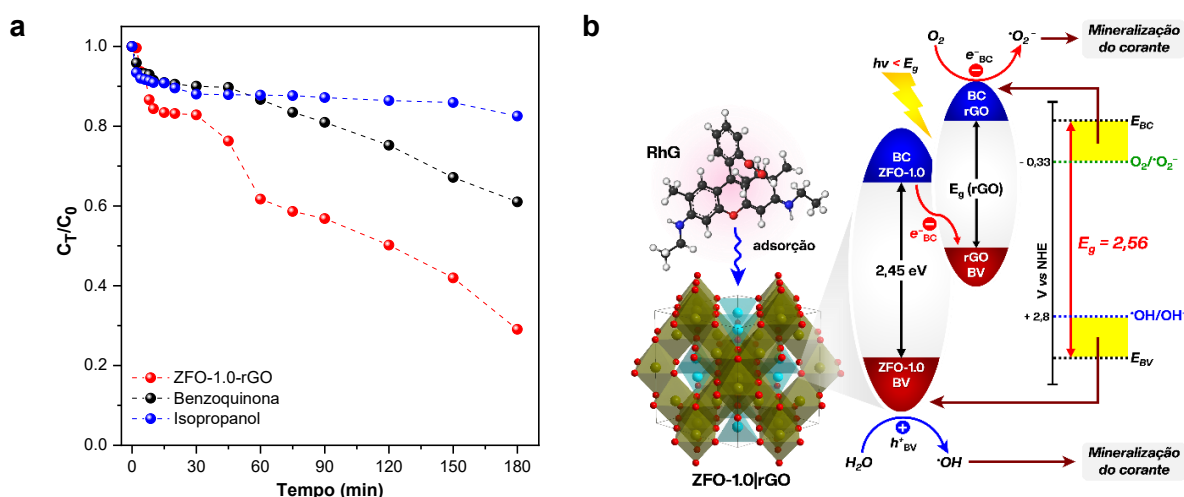
A formação das heteroestruturas potencializa a adsorção em pH 4, onde a amostra ZFO-1,0|rGO alcança seu desempenho máximo com 0,247 μmol adsorvidos. Diferente da ferrita

correspondente, que em pH 7 apresenta alta adsorção, mas baixa eficiência fotocatalítica, a heteroestrutura converte a densidade molecular superficial em degradação efetiva. O rGO atua, portanto, como um mediador que viabiliza o consumo do corante adsorvido, evitando a passivação da superfície [75, 76]. Em pH 7, as heteroestruturas mantêm eficiências acima de 60% apesar da redução sistemática na adsorção, indicando que o processo se torna mais dependente da cinética de oxidação na camada de difusão. Já em pH 10, observa-se uma inibição generalizada, mesmo em casos de aumento na adsorção, como no ZFO-0,6|rGO, a eficiência fotocatalítica declina. Esse resultado aponta para uma adsorção passivante em meio alcalino, onde o excesso de moléculas ou íons hidroxila bloqueia a interface [77, 78]. Nesse sentido, o rGO otimiza a utilização das moléculas adsorvidas, configurando a alta adsorção em pH 4 na condição de máximo desempenho catalítico.

5.3.5 Identificação das espécies ativas $\cdot\text{O}_2^-$ e $\cdot\text{OH}$

A identificação das espécies ativas envolvidas na cinética de degradação do RhG seguiu os mesmos parâmetros expostos na seção 4.3.6. A Figura 5.8 apresenta a análise das espécies reativas geradas e a representação esquemática do processo fotocatalítico para a amostra ZFO-1,0|rGO em pH ácido (4).

Figura 5.8 a) Análise das espécies reativas geradas na cinética de degradação do corante RhG mediada pela heteroestrutura ZFO-1,0|rGO em pH 4. b) Representação esquemática do processo fotocatalítico para o ZFO-1,0|rGO.



Fonte: autoria própria.

Os resultados experimentais indicaram uma redução na taxa de degradação do RhG na presença de ambos os supressores, evidenciando a atuação concomitante dos radicais

superóxido $\bullet\text{O}_2^-$ e hidroxila $\bullet\text{OH}^-$ no mecanismo de oxidação. Este comportamento difere do observado para as ferritas, nas quais a via de degradação é mediada majoritariamente pelo radical hidroxila. A transição do perfil de reatividade entre a ferrita ZFO-1,0 e a heteroestrutura ZFO-1,0|rGO indica modificações na estrutura de bandas eletrônicas, após a formação da heteroestrutura. Termodinamicamente, conforme discutido na **seção 4.3.6**, a geração dos radicais $\bullet\text{O}_2^-$ e $\bullet\text{OH}^-$ requer potenciais de banda de valência E_{BV} superiores a +2,8 V vs NHE, e de condução E_{BC} mais negativos que -0,33 V vs NHE, respectivamente. A detecção de ambos os radicais no sistema ZFO-1,0|rGO sugere um deslocamento nos potenciais de banda, tornando-os compatíveis com os potenciais redox das espécies referidas. Este comportamento diverge do modelo de heterojunção tipo-II, no qual a migração de portadores para níveis energéticos internos geralmente reduz o potencial de oxirredução do sistema, o que inviabilizaria a formação do radical $\bullet\text{O}_2^-$, caso o E_{BC} resultante fosse menos negativo que o limiar de -0,33 V [79, 80]. As evidências experimentais apontam para a formação de uma heterojunção tipo-Z, ilustrada na **Figura 5.8b**. Nesse mecanismo, a recombinação entre elétrons da BC de um semiconductor e buracos da BV do outro preserva portadores de carga em níveis de energia mais extremos. O aumento da energia de *band gap* para 2,56 eV na heterojunção corrobora para essa interpretação, indicando que o acoplamento com o rGO otimizou o posicionamento das bandas e reduziu a taxa de recombinação [81, 82]. Consequentemente, a heteroestrutura opera sob um regime que maximiza o potencial eletroquímico, conferindo a bifuncionalidade catalítica observada.

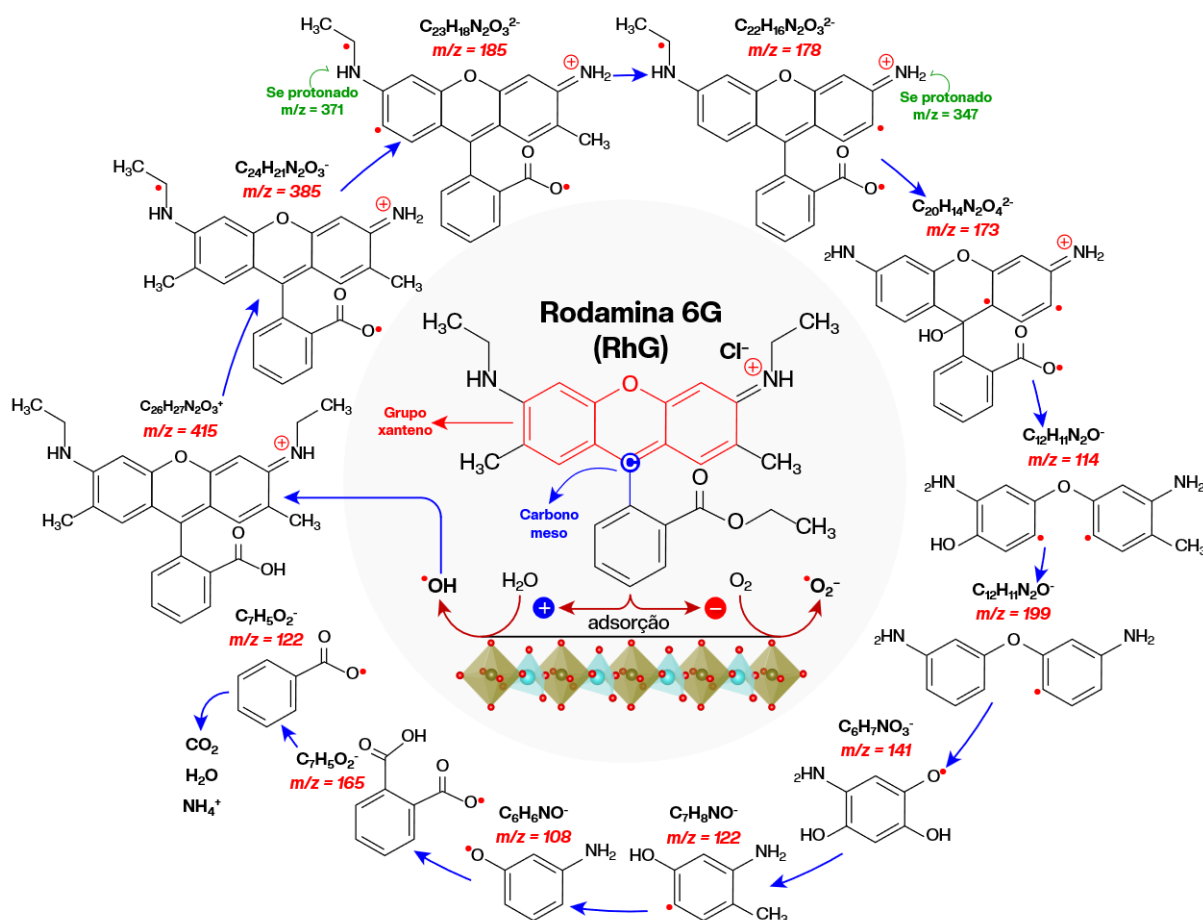
5.3.6 Identificação dos Intermediários de Reação

O estudo dos intermediários de degradação da Rodamina 6G (RhG) pela heteroestrutura ZFO-1,0|rGO em pH ácido (4) revela um processo oxidativo complexo, fundamentado em etapas competitivas de fragmentação molecular. Os gráficos obtidos por *Photodiode Array* (PDA) e os dados de proporção massa/carga (m/z) para os dois picos majoritários da análise PDA estão na **Figura A.2.8** e **Tabela A.2.2 (apêndice)**, respectivamente.

A análise por espectrometria de massas permitiu a identificação de diversas espécies transientes, sugerindo que a degradação ocorre por múltiplas vias simultâneas. A rota de degradação do corante, semelhante à discutida no **Capítulo 4**, segue progressivas reações de eliminação (E1) baseadas em processos de oxidação avançada por radicais [83, 84]. Conforme ilustrado na **Figura 5.9**, inicialmente, observa-se a formação do RhG desesterificado (m/z 415),

resultante do ataque oxidativo à cadeia lateral do anel perpendicular ao plano do xanteno. Paralelamente, processos de N-desetilção e desmetilação sucessivos conduzem à formação de intermediários com massas moleculares decrescentes, destacando-se o RhG N-desetilado (m/z 385), a forma N-desetilada e desmetilada (m/z 185), além das espécies N-desetilada e duplamente desmetilada (m/z 178) e duplamente N-desetilada e duplamente desmetilada (m/z 173) [85, 86].

Figura 5.9 Intermediários de reação de fotodegradação do corante RhG pela heteroestrutura ZFO-1,0|rGO em pH ácido (4).



Fonte: autoria própria.

A clivagem da estrutura central do corante é evidenciada pela detecção de fragmentos decorrentes da perda do anel aromático inferior (m/z 114 e 199), indicando o rompimento da ligação no carbono meso [87, 88]. Este processo de fragmentação gera subprodutos aromáticos estáveis, como o ácido ftálico (m/z 165) e o ácido benzóico (m/z 122). A progressão da degradação resulta na abertura dos anéis e na formação de anéis aromáticos substituídos com grupamentos $-NH_2$, $-OH$ e $-CH_3$, identificados pelas proporções m/z 141, 122 e 108 [89].

Quanto à natureza das espécies reativas, a previsão do mecanismo de reação mediado pelo radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) apresenta semelhanças com o comportamento discutido na **seção 4.3.6**. Contudo, a determinação de um mecanismo análogo para a ação do radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) torna-se inviável neste sistema devido à elevada complexidade das rotas reacionais e à multiplicidade de sítios ativos nas heteroestruturas de ferrita de zinco e óxido de grafeno reduzido. A **Tabela 5.8** apresenta as fórmulas químicas propostas para as moléculas de intermediários com mais 20% de detecção, suas proporções m/z teóricas e experimentais, e o erro associado a elas.

Tabela 5.8

Relação entre as fórmulas moleculares propostas, as proporções m/z teóricas, experimentais e o erro associado para os intermediários com mais 20% de detecção.

Fórmula molecular	m/z teórico	m/z experimental	Erro (ppm)
$\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}^-$	107,04	107,00	-345
$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4^-$	165,02	163,15	-11,326
$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4^{2-}$	173,05	171,20	-10,673
$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$	178,06	177,10	-5,375
$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3^{2-}$	185,07	185,10	+162
$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}^-$	199,09	199,00	-442
$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3^-$	371,14	369,05	-5,634
$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_3^+$	415,20	413,05	-5,183

A identificação dos intermediários gerados pela fotocatalise utilizando as heteroestruturas de ferrita de zinco e óxido de grafeno reduzido foi validada pela correlação entre as razões m/z teóricas e experimentais. A precisão na determinação das massas e os respectivos desvios calculados (ppm) comprovam a ocorrência das fragmentações discutidas. Os sinais detectados apresentaram variações sistemáticas que corroboram a sequência de degradação do RhG. Notoriamente, a detecção do RhG desesterificado em m/z 413,05 e da forma N-desetilada em m/z 369,05, ambas apresentando uma diferença de aproximadamente 2 Da em relação aos valores teóricos (m/z 415 e 371), sugere processos paralelos de desidrogenação ou oxidação avançada sob a influência da heteroestrutura [90]. Este comportamento é consistente com a elevada capacidade oxidativa do sistema, que promove a transição para espécies de menor massa molecular, como os fragmentos de m/z 171,20 a 185,10, identificados como formas bidesmetiladas e bidesetiladas do corante. A persistência do sinal em m/z 163,15, atribuído ao ácido ftálico desprotonado, reforça a eficiência da clivagem do carbono meso e a subsequente liberação do anel benzênico inferior. A convergência entre os dados experimentais e as fórmulas moleculares propostas permite distinguir os intermediários

de possíveis isóbaros e confirma que a introdução do rGO à ferrita de zinco mantém a integridade das rotas mecanísticas fundamentais, enquanto potencializa a fragmentação do esqueleto de xanteno em anéis aromáticos substituídos de baixa massa, como o íon detectado em m/z 107,00.

5.4 CONCLUSÕES

Heterojunções de ferrita de zinco e óxido de grafeno reduzido (ZFO|rGO) foram sintetizadas com sucesso por meio de refluxo térmico. A análise MEV revelou partículas de ZFO encapsuladas em folhas de GO lamelares. Os difratogramas obtidos por DRX confirmaram a formação de uma estrutura cúbica do tipo espinélio com grupo espacial $Fd-3m$. O refinamento de Rietveld mostrou um aumento no tamanho médio do cristalito com a formação da heterojunção, atribuído à ligação interfacial com o rGO. A espectroscopia FTIR identificou ligações Zn–O, Fe–O e Fe–Zn a 440, 550 e 1018 cm^{-1} do ZFO, enquanto a espectroscopia Raman confirmou a coexistência dos modos de vibração do ZFO (T_{2g} , F_{2g} , A_{1g}) e do GO (D, G). A análise por deconvolução de bandas do Raman evidenciou um alto grau de defeitos estruturais para o rGO nas heteroestruturas ZFO-0,6|rGO e ZFO-0,8|rGO, ao passo que o ZFO-1,0|rGO e ZFO-1,2|rGO apresentaram uma maior organização estrutural da matriz carbonácea. A análise de refletância difusa UV-Vis mostrou um aumento na energia de *band gap* nas heteroestruturas, resultante do acoplamento eletrônico na interface ZFO–rGO, o que promove a separação de carga e modifica a estrutura eletrônica. A heteroestrutura ZFO-1,0|rGO apresentou maior eficiência fotocatalítica na degradação do RhG em pH 4 sob luz visível, atingindo taxa de degradação de 70,1% ao final de 180 minutos. Os testes de sequestradores de radicais oxigenados mostraram que o mecanismo de fotodegradação pode ser atribuído tanto aos radicais superóxido $\cdot\text{O}_2^-$ e hidroxila $\cdot\text{OH}^-$, evidenciando a formação de uma heteroestrutura do tipo-Z pelo reposicionamento das bandas de condução e valência do ZFO e do RGO. Por fim, os intermediários da reação de degradação do corante RhG pelas heteroestruturas ZFO|rGO, identificados por UHPLC-MS, indicaram um mecanismo complexo conduzido por progressivas reações competitivas de N-desetilação, desmetilação e oxidação, que comprovam a eficiente fotodegradação e mineralização do poluente orgânico. Esses resultados demonstram a integração bem-sucedida de ZFO e rGO, destacando o potencial das heteroestruturas para aplicações optoeletrônicas e fotocatalíticas avançadas.

6 | CONCLUSÕES GERAIS

A investigação sistemática das ferritas de zinco e de suas respectivas heteroestruturas com óxido de grafeno reduzido apresenta uma correlação direta entre a organização cristalográfica, as propriedades ópticas e a eficiência na degradação fotocatalítica da Rodamina 6G. O estudo das ferritas isoladas, sintetizadas por co-precipitação, mostrou que a variação na concentração de zinco modula o grau de inversão do espinélio, transitando entre estruturas do tipo inversa, normal e mista. Essa organização atômica, corroborada pelo refinamento de Rietveld e espectroscopia Mössbauer, mostrou-se fundamental para a fotorreatividade, uma vez que a amostra $\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$ (ZFO-0,8), caracterizada por uma distribuição de cátions favorável e simetria normal, atingiu a maior eficiência individual em pH neutro, atingindo 68,7% de degradação. Nesse sistema, o processo é limitado por fenômenos de interface, nos quais a elevada adsorção em determinadas faixas de pH resulta em blindagem fotônica, reduzindo a disponibilidade de sítios ativos para a geração de radicais hidroxila, responsáveis pela rota de mineralização do corante.

A formação das heteroestruturas ZFO|rGO via refluxo térmico promoveu uma alteração qualitativa e significativa no desempenho fotocatalítico e na cinética de degradação. A incorporação da fase carbonácea resultou no encapsulamento das partículas de ferrita em folhas lamelares e no acoplamento eletrônico interfacial, manifestado pelo deslocamento dos valores de energia de *band gap*. A análise vibracional Raman indicou que a heteroestrutura estequiométrica ZFO-1,0|rGO exibiu uma matriz de rGO mais organizada em comparação às demais amostras, fator que favoreceu a condutividade elétrica e a separação dos portadores de carga fotogerados. O suporte de rGO atua como um mediador eletrônico, permitindo que a densidade molecular adsorvida na superfície, que opera como barreira física nas ferritas puras, seja integrada ao fluxo eletrônico interfacial. A presença do óxido de grafeno reduzido otimizou o sistema ao introduzir uma nova dinâmica de transferência de carga, sugerindo a formação de uma heterojunção do tipo-Z, que passa a envolver também radicais superóxido no mecanismo de oxidação.

Essa configuração permitiu que a amostra ZFO-1,0|rGO apresentasse melhor desempenho, atingindo 70,1% de degradação ao final do tratamento. As condições de pH do meio exerceram um papel determinante nessa melhoria pois, enquanto as ferritas isoladas operam de forma otimizada em neutralidade, a introdução do rGO deslocou o regime de máxima eficiência para pH ácido. Essa transição indica que a ordem estrutural e a condutividade

do suporte superam a repulsão eletrostática característica em meios ácidos, impedindo a passivação da superfície. Em contrapartida, o meio alcalino manteve-se como uma condição de inibição generalizada, onde a saturação por íons hidroxila sobrepõe-se aos benefícios cinéticos da heterojunção. Em suma, a integração entre o espinélio e o rGO consolidou um material com propriedades optoeletrônicas superiores, capaz de promover a mineralização do poluente de forma mais robusta e coordenada que os óxidos de partida.

7 | REFERÊNCIAS

7.1 JUSTIFICATIVA

- [1] LIN, L.; YANG, H.; XU, X. Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review. **Frontiers in Environmental Science**, v. 10, p. 1-16, 2022.
- [2] MASOUD, A. M. N.; ALFARRA, A.; SORLINI, S. Constructed Wetlands as a Solution for Sustainable Sanitation: A Comprehensive Review on Integrating Climate Change Resilience and Circular Economy. **Water**, v. 14, p. 1-16, 2022.
- [3] PALANI, G.; ARPUTHALATHA, A.; KANNAN, K.; LAKKABOYANA, S. K.; HANAFIAH, M. M.; KUMAR, V.; MARELLA, R. K. Current Trends in the Application of Nanomaterials for the Removal of Pollutants from Industrial Wastewater Treatment – A Review. **Molecules**, v. 26, p. 1-16, 2021.
- [4] ZHI, K.; JXU, J.; LI, S.; LUO, L.; LIU, D.; LI, Z.; GUO, L.; HOU, J. Progress in the Elimination of Organic Contaminants in Wastewater by Activation Persulfate over Iron-Based Metal–Organic Frameworks. **Nanomaterials**, v. 14, p. 1-16, 2024.
- [5] XIA, X.; ZHU, F.; LI, J.; YANG, H.; WEI, L.; LI, Q.; JIANG, J.; GZHAN, G.; ZHAO, Q. A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 1-16, 2020.
- [6] BLACK, G. P.; HE, G.; DENISON, M. S.; YOUNG, T. M. Using Estrogenic Activity and Non-Targeted Chemical Analysis to Identify Contaminants in Sewage Sludge. **Environmental Science & Technology Journal**, v. 55, p. 6729-6739, 2021.
- [7] BERMÚDEZ, L. A.; PASCUAL, J. M.; MARTÍNEZ, M. D. M. M.; CAPILLA, J. M. P. Effectiveness of Advanced Oxidation Processes in Wastewater Treatment: State of the Art. **Water**, v. 13, p. 1-19, 2021.
- [8] MA, D.; YI, H.; LAI, C.; LIU, X.; HUO, X.; AN, Z.; LI, L.; FU, Y.; LI, B.; ZHANG, M.; QIN, L.; LIU, S.; YANG, L. Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, p. 1-27, 2021.
- [9] GOODARZI, N.; ASHRAFI-PEYMAN, Z.; KHANI, E.; MOSHFEGH, A. Z. Recent Progress on Semiconductor Heterogeneous Photocatalysts in Clean Energy Production and Environmental Remediation. **Catalysts**, v. 13, p. 1-56, 2023.
- [10] THOMSON, C. G.; LEE, A. L.; VILELA, F. Heterogeneous photocatalysis in flow chemical reactors. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 16, p. 1495-1549, 2020.
- [11] HALL, C. A.; FERRER, P.; GRINTER, D. C.; KUMAR, S.; SILVA, I.; RUBIO-ZUAZO, J.; BENCOK, P.; GROOT, F.; HELD, G.; GRAU-CRESPO, R. Spinel ferrites MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Zn$) for photocatalysis: theoretical and experimental insights. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 12, p. 29645-29656, 2024.
- [12] KEFENI, K. K.; MAMBA, B. B. Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 23, p. 1-18, 2020.

- [13] ALQASSEM, B.; BANAT, F.; PALMISANO, G.; HAIJA, M. A. Emerging trends of ferrite-based nanomaterials as photocatalysts for environmental remediation: A review and synthetic perspective. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 40, p. 1-25, 2024.
- [14] MOHAMMED, Y.; HAFEEZ, H. Y.; MOHAMMED, J.; SULEIMAN, A. B.; NDIKILAR, C. E.; IDRIS, M. G. Hydrogen production via photocatalytic water splitting using spinel ferrite-based photocatalysts: Recent and future perspectives. **Next Energy**, v. 4, p. 1-22, 2024.
- [15] IDRIS, M. G.; HAFEEZ, H. Y.; MOHAMMED, J.; SULEIMAN, A. B.; NDIKILAR, C. E. A review on recent development in the spinel ferrites-based materials for efficient solar fuel (hydrogen) generation via photocatalytic water-splitting. **Applied Surface Science Advances**, v. 18, p. 1-13, 2023.
- [16] MONDA, N. J.; SONKAR, R.; BORO, B.; GHOSH, M. P.; CHOWDHURY, D. Nanocrystalline Ni–Zn spinel ferrites: sizedependent physical, photocatalytic and antioxidant properties. **Nanoscale Advances**, v. 5, p. 5460-5475, 2023.
- [17] SKLIRI, E.; VAMVASAKIS, I.; PAPADAS, I. T.; CHOULIS, S. A.; ARMATAS, G. S. Mesoporous Composite Networks of Linked MnFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 Nanoparticles as Efficient Photocatalysts for the Reduction of Cr(VI). **Catalysts**, v. 11, p. 1-16, 2021.
- [18] MEHRBAKHS, M.; HONARMAND, M.; ARYAFAR, A. Anchoring spinel cobalt and zinc ferrites on zeolite for highly synergic photocatalytic reduction of chromium (VI). **Scientific Reports**, v. 14, p. 1-17, 2024.
- [19] SALIH, S. J.; MAHMOOD, W. M. Review on magnetic spinel ferrite (MFe_2O_4) nanoparticles: From synthesis to application. **Heliyon**, v. 9, n. 1, p. 1-25, 2023.
- [20] ZHU, J.; ZHU, Y.; CHEN, Z.; WU, S.; FANG, X.; YAO, Y. Progress in the Preparation and Modification of Zinc Ferrites Used for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, p. 1-33, 2022.
- [21] MASUNGA, N.; FAKAYODE, O.; MAMBA, B.; VALLABHAPURAPU, V. S. Through rare-earth doping, special attention was paid to improving the photo-electrochemical, optical, magnetic, and structural properties of zinc ferrite. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 170, p. 1-18, 2024.
- [22] FERNANDES, R. J.; CARDOSO, B. D.; RODRIGUES, A. R. O.; PIRES, A. L.; PEREIRA, A. M.; ARAÚJO, J. P.; PEREIRA, L.; COUTINHO, P. Zinc/Magnesium Ferrite Nanoparticles Functionalized with Silver for Optimized Photocatalytic Removal of Malachite Green. **Materials**, v. 17, p. 1-20, 2024.
- [23] ABUZEYAD, O. H.; EL-KHAWAGA, A. M.; TANTAWY, H.; GOBARA, M.; ELSAYED, M. A. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye by Promising Zinc Copper Ferrite Nanoparticles for Wastewater Treatment. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 34, p. 2705-2715, 2024.
- [24] LATIF, S.; LIAQAT, A.; JAVAID, A.; HUSSAIN, N.; JESIONOWSKI, T.; BILAL, M. Designing regenerable zinc ferrite nanoparticles with enhanced photocatalytic performance for remediation of environmentally toxic pharmaceutical waste diclofenac sodium from wastewater. **Environmental Research**, v. 216, p. 1-13, 2023.
- [25] WANG, Z.; LIN, Z.; SHEN, S.; ZHONG, W.; CAO, S. Advances in designing heterojunction photocatalytic materials. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 42, p. 710-730, 2021.

- [26] XU, Q.; LING, Z.; CHENG, B.; FAN, J.; YU, J. S-Scheme Heterojunction Photocatalyst. **Chem**, v. 6, p. 1543-1559, 2020.
- [27] LU, Y.; GAO, S.; MA, T.; JHANG, J.; LIU, H.; ZHOU, W. A Z-Scheme Heterojunction g-C₃N₄/WO₃ for Efficient Photodegradation of Tetracycline Hydrochloride and Rhodamine B. **Nanomaterials**, v. 15, p. 1-18, 2020.
- [28] MAPOSSA, A.; MHIKE, W.; ADALIMA, J.; TICHAPONDWA, S. Removal of Organic Dyes from Water and Wastewater Using Magnetic Ferrite-Based Titanium Oxide and Zinc Oxide Nanocomposites: A Review. **Catalysts**, v. 11, p. 1-32, 2021.
- [29] PANA, O.; PETRAN, A.; POPA, A.; STEFAN, M.; SILIPAŞ, T.; LEOSTEAN, C.; VASILE, B. S.; POGACEAN, F.; TOLOMAN, D. Zn_xFe_{3-x}O₄-ZnO heterojunction interfaced with poly(L-DOPA) electron transfer mediator layer for enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 986, p. 1-15, 2024.
- [30] BAHADUR, A.; IQBAL, S.; JAVED, M.; HASSAN, S. S.; NADEEM, S.; AKBAR, A.; ALZHRANI, R.; AL-ANAZY, M.; ELKAEED, E.; AWWAD, N.; IBRAHIUM, H.; MOHYUDDIN, A. Construction of a binary S-scheme S-g-C₃N₄/Co-ZF heterojunction with enhanced spatial charge separation for sunlight-driven photocatalytic performance. **RSC Advances**, v. 12, p. 23263-23273, 2022.
- [31] LOPIS, A. D.; CHOUDHARI, K. S.; SAI, R.; SUDARSHANA; KANAKIKODI, K. S.; MARADUR, S.; KULKARNI, S. D. Co²⁺-laddered heterojunction a Next-generation solar-photocatalyst: Unusually improved activity for the decomposition of pharmaceuticals, dyes, and microplastics. **Materials Research Bulletin**, v. 176, p. 1-13, 2024.
- [32] CHEN, R.; DING, S.; WANG, B.; REN, X. Preparation of ZnFe₂O₄@TiO₂ Novel Core-Shell Photocatalyst by Ultrasonic Method and Its Photocatalytic Degradation Activity. **Coatings**, v. 12, p. 1-18, 2022.
- [33] BONAVALONTÀ, C.; VETTOLIERE, A.; FALCO, G.; ARAMO, C.; RENDINA, I.; RUGGIERO, B.; SILVESTRINI, P.; VALENTINO, M. Reduced graphene oxide on silicon-based structure as novel broadband photodetector. **Scientific Reports**, v. 11, p. 1-10, 2021.
- [34] GUEDIRI, M.; CHEBLI, D.; BOUGUETTOUCHA, A.; BOURZAMI, R.; AMRANE, A. Novel Fe₂TiO₅/reduced graphene oxide heterojunction photocatalyst with improved adsorption capacity and visible light photoactivity: experimental and DFT approach. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 8507-8519, 2020.
- [35] XIANG, L.; DARBOE, A. K.; LUO, Z.; QI, X.; SHAO, J.; YE, X.; LIU, C. S.; SUN, K.; QU, Y.; JXU, J.; ZHONG, W. Constructing two-dimensional/two-dimensional reduced graphene oxide/MoX₂ (X = Se and S) van der Waals heterojunctions: a combined composition modulation and interface engineering strategy for microwave absorption. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 6, p. 1-27, 2023.
- [36] LI, Z.; YANG, D.; CHU, H.; GUO, L.; CHEN, T.; MU, Y.; HE, X.; ZHONG, X.; HUANG, B.; ZHANG, S.; GAO, Y.; WEI, Y.; WANG, S.; ZHOU, W. Efficient Charge Transfer Channels in Reduced Graphene Oxide/Mesoporous TiO₂ Nanotube Heterojunction Assemblies toward Optimized Photocatalytic Hydrogen Evolution. **Nanomaterials**, v. 12, p. 1-12, 2022.
- [37] ZHANG, J.; WANG, W.; HUANG, S.; LV, Y.; LI, M.; WU, M.; WANG, H. Metal-free photocatalyst with reduced graphene oxide-doped graphitic carbon nitride homojunctions for efficient antibacterial applications. **RSC Advances**, v. 15, p. 2444-2451, 2025.
- [38] EROĞLU, Z.; OZER, M. S.; METIN, O. Black Phosphorus Quantum Dots/Carbon Nitride-Reduced Graphene Oxide Ternary Heterojunction as a Multifunctional Metal-Free

Photocatalyst for Photooxidation Reactions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 11, p. 7560-7572, 2023.

[39] GE, K.; ZHANG, Y.; WANG, D.; LI, Z.; HE, J.; FU, C.; YANG, Y.; PAN, M.; ZHU, L. Highly Stable Reduced Graphene Oxide Wrapped Black Phosphorus Heterostructure with Superior Photocatalytic Performance under Visible Light. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, p. 20035-20042, 2020.

[40] NORIZAN, M. N.; ABDULLAH, N.; HALIM, N. A.; DEMON, S.; MOHAMAD, I. S. Heterojunctions of rGO/Metal Oxide Nanocomposites as Promising Gas-Sensing Materials—A Review. **Nanomaterials**, v. 12, p. 1-37, 2022.

[41] ZHAO, C.; LIU, Y.; WANG, D.; HE, W.; BHARNG, B.; PAN, J.; ZENG, Z.; LIU, D.; LIU, S.; JIAO, S.; FANG, X.; FANG, D.; ZHAO, L.; WANG, J. High-performance self-driven broadband photoelectrochemical photodetector based on reduced graphene oxide/Bi₂Te₃ heterojunction. **Nano Materials Science**, v. 6, p. 741-751, 2024.

7.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

[1] BIAGONI, C.; PASERO, M. The systematics of the spinel-type minerals: An overview. **American Mineralogist**, v. 99, p. 1254-1264, 2014.

[2] LI, C.; LI, P.; LI, L.; WANG, D.; GAO, X.; GAO, X. J. A GGA + U investigation into the effects of cations on the electromagnetic properties of transition metal spinels. **RSC Advances**, v. 11, p. 21851-21856, 2021.

[3] PANNUNZIO-MINER, E. V.; DE PAOLI, J. M.; SÁNCHEZ, R. D.; CARBONIO, R. E. Crystal and magnetic structure and cation distribution of Mn_{2-x}V_{1+x}O₄ spinels (x = 0, 1/3 and 1). **Materials Research Bulletin**, v. 44, p. 1586-1591, 2009.

[4] OIKAWA, K.; KAMIYAMA, T.; IZUMI, F.; CHAKOUMAKOS, B. C.; IKUTA, H.; WAKIHARA, M.; LI, J.; MATSUI, Y. Structural phase transition of the spinel-type oxide LiMn₂O₄. **Solid State Ionics**, v. 109, p. 35-41, 1998.

[5] HILL, R. J.; CRAIG, J. R.; GIBBS, G. V. Systematics of the Spinel Structure Type. **Physics and Chemistry Minerals**, v. 4, p. 317-319, 1979.

[6] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic chemistry**. 6. ed. Oxford: Oxford University Press, 2014.

[7] PASQUIER, D.; YAZYEV, O. V. Crystal field, ligand field, and interorbital effects in two-dimensional transition metal dichalcogenides across the periodic table. **2D Materials**, v. 6, p. 1-17, 2018.

[8] MCCLURE, D. S. The Distribution of Transition Metal Cations in Spinel. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 3, p. 311-317, 1957.

[9] DUNITZ, J. D.; ORGEL, L. E. Electronic properties of transition-metal oxides-II - Cation distribution amongst octahedral and tetrahedral sites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 3, p. 318-323, 1957.

- [10] SANCHEZ-LIEVANOS, K. R.; STAIR, J. L.; KNOWLES, K. E. Cation Distribution in Spinel Ferrite Nanocrystals: Characterization, Impact on their Physical Properties, and Opportunities for Synthetic Control. **Inorganic Chemistry**, v. 60, p. 4291-4305, 2021.
- [11] LIU, Y.; YING, Y.; FEI, L.; LIU, Y.; HU, Q.; GZHANG, G.; PANG, S. Y.; LU, W.; MAK, C. L.; LUO, X.; ZHOU, L.; WEI, M.; HUANG, H. Valence Engineering via Selective Atomic Substitution on Tetrahedral Sites in Spinel Oxide for Highly Enhanced Oxygen Evolution Catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, p. 8136-8145, 2019.
- [12] GOODENOUGH, J. B.; LOEB, A. L. Theory of ionic ordering, crystal distortion, and magnetic exchange due to covalent forces in spinels. **Physical Review**, v. 100, p. 391-408, 1955.
- [13] KANAMORI, J. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 10, p. 87-98, 1959.
- [14] SANTOS-CARBALLAL, D.; NGOEPE, P. E.; DE LEEUW, N. H. Ab initio investigation of the thermodynamics of cation distribution and of the electronic and magnetic structures in the LiMn_2O_4 spinel. **Physical Review B**, v. 97, p. 1-10, 2018.
- [15] FRITSCH, D.; EDERER, C. Effect of epitaxial strain on the cation distribution in spinel ferrites CoFe_2O_4 and NiFe_2O_4 : A density functional theory study. **Applied Physics Letters**, v. 99, p. 1-3, 2011.
- [16] REDFERN, S. A. T.; HARRISON, R. J.; O'NEILL, H. S. C.; WOOD, D. R. R. Thermodynamics and kinetics of cation ordering in MgAl_2O_4 spinel up to 1600°C from in situ neutron diffraction. **American Mineralogist**, v. 84, p. 299-310, 1999.
- [17] CHANG, X.; DUAN, Z.; WANG, D.; WANG, S.; LIN, Z.; MA, B.; WU, K. High-Entropy Spinel Ferrites with Broadband Wave Absorption Synthesized by Simple Solid-Phase Reaction. **Molecules**, v. 28, p. 1-16, 2023.
- [18] XIAN, G.; KONG, S.; LI, Q.; ZHANG, G.; ZHOU, N.; DU, H.; NIU, L. Synthesis of Spinel Ferrite MFe_2O_4 (M = Co, Cu, Mn, and Zn) for Persulfate Activation to Remove Aqueous Organics: Effects of M-Site Metal and Synthetic Method. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 1-11, 2020.
- [19] GUIJARRO, N.; BORNOZ, P.; PREVOT, M.; YU, X.; ZHU, X.; JOHNSON, M.; JEANBOURQUIN, X.; LE FORMAL, F.; SIVULA, K. Evaluating spinel ferrites MFe_2O_4 (M = Cu, Mg, Zn) as photoanodes for solar water oxidation: prospects and limitations. **Sustainable Energy Fuels**, v. 2, p. 103-117, 2018.
- [20] GRANONE, L. I.; ULPE, A. C.; ROBBEN, L.; KLIMKE, S.; JAHNS, M.; RENZ, F.; GESING, T. M.; BREDOW, T.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. Effect of the degree of inversion on optical properties of spinel ZnFe_2O_4 . **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 28267-28278, 2018.
- [21] SALIH, S. J.; MAHMOOD, W. M. Review on magnetic spinel ferrite (MFe_2O_4) nanoparticles: From synthesis to application. **Heliyon**, v. 9, n. 1, p. 1-25, 2023.

- [22] BOSI, F.; BIAGIONI, C.; PASERO, M. Nomenclature and classification of the spinel supergroup. **European Journal of Mineralogy**, v. 31, p. 183-192, 2019.
- [23] SINGH, J. P.; KAUR, B.; SHARMA, A.; KIM, S. H.; GAUTAM, S.; SRIVASTAVA, R. C.; GOYAL, N.; LIM, W. C.; LIN, H. J.; CHEN, J. M.; ASOKAN, K.; KANJILAL, D.; WON, S. O.; LEE, I.; CHAE, K. H. Mechanistic insights into the interaction between energetic oxygen ions and nanosized ZnFe_2O_4 : XAS-XMCD investigations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 12084-12096, 2018.
- [24] BOHRA, M.; ALMAN, V.; ARRAS, R. Nanostructured ZnFe_2O_4 : An Exotic Energy Material. **Nanomaterials**, v. 11, p. 1-24, 2021.
- [25] SANCHEZ-LIEVANOS, K. R.; KNOWLES, K. E. Controlling Cation Distribution and Morphology in Colloidal Zinc Ferrite Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 34, p. 7446-7459, 2022.
- [26] NAKASHIMA, S.; FUJITA, K.; TANAKA, K.; HIRAO, K. High magnetization and the high-temperature superparamagnetic transition with intercluster interaction in disordered zinc ferrite thin film. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, v. 17, p. 137-149, 2005.
- [27] SUN, Y.; DENG, X.; ZONG, Y.; LI, X.; ZHANG, J.; FENG, J.; CHI, X.; SHI, Z.; ZHENG, X.; PENG, Y. Cation ratio and oxygen defects for engineering the magnetic transition of monodisperse nonstoichiometric zinc ferrite nanoparticles. **Science China Materials**, v. 64, p. 2017-2028, 2021.
- [28] PANDEY, B.; LITTERST, F. J.; BAGGIO-SAITOVITCH, E. M. Preferential spin canting in nanosize zinc ferrite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 385, p. 412-417, 2015.
- [29] COBOS, M. A.; DE LA PRESA, P.; LLORENTE, I.; GARCÍA-ESCORIAL, A.; HERNANDO, A.; JIMÉNEZ, J. A. Effect of preparation methods on magnetic properties of stoichiometric zinc ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 849, p. 1-10, 2020.
- [30] HEJAZI, A. S.; AL-HUNAITI, A. H.; BSOU, I.; MOHAIDAT, Q.; MAHMOOD, S. H. Optimizing the synthesis of ZnFe_2O_4 through chemical and physical methods: effects of the synthesis route on the phase purity, inversion, and magnetic properties of spinel zinc ferrite. **Physica Scripta**, v. 99, p. 1-20, 2024.
- [31] ZHU, J.; ZHU, Y.; CHEN, Z.; WU, S.; FANG, X.; YAO, Y. Progress in the Preparation and Modification of Zinc Ferrites Used for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, p. 1-33, 2022.
- [32] DUTTA, S. K.; AKHTER, M.; AHMED, J.; AMIN, M. K.; DHAR, P. K. Synthesis and Catalytic Activity of Spinel Ferrites: A Brief Review. **Biointerface Research in Applied Catalysis**, v. 12, p. 4399-4416, 2022.
- [33] PUND, S. N.; NAGWADE, P. A.; NAGAWADE, A. V.; THOPATE, S. R.; BAGADE, A. V. Preparation techniques for zinc ferrites and their applications: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 60, p. 2194-2208, 2022.

- [34] FAROOQ, H.; AHMAD, M.; JAMIL, Y.; HAFEEZ, A.; ANWAR, M. Structural, dielectric and magnetic properties of superparamagnetic zinc ferrite nanoparticles synthesized through coprecipitation technique. **Kovove Materialy**, v. 51, p. 305-310, 2013.
- [35] VO, T. N.; NGUYEN, T.; NGUYEN, D. M. K.; NGUYEN, M. T.; NGUYEN, T. L. T.; LE, M. L. P.; NGUYEN, V. H.; TRAN, V. M.; NGUYEN, D. Q.; KIM, I. T.; NGUYEN, T. L. Synthesis of ZnFe₂O₄ spinel nanoparticles at varying pH values and application in anode material for lithium-ion battery. **Ceramics International**, v. 49, p. 38824-38834, 2023.
- [36] WANG, Y.; LI, G.; ZHANG, Y.; LI, L. Zinc Ferrite Nanoparticles: Unusual Growth Mechanism for Size-Dependent Properties. **ChemistrySelect**, v. 6, p. 1862-1869, 2021.
- [37] NGUYEN, L. T. T.; NGUYEN, K. D. M.; NGUYEN, T. A.; NO, K. The synthesis of zinc ferrite spinel: Determination of pH value in the co-precipitation step. **Ceramics International**, v. 48, p. 4090-4095, 2022.
- [38] LATIF, S.; LIAQAT, A.; IMRAN, M.; JAVAID, A.; HUSSAI, N.; JESIONOWSKI, T.; BILAL, M. Development of zinc ferrite nanoparticles with enhanced photocatalytic performance for remediation of environmentally toxic pharmaceutical waste diclofenac sodium from wastewater. **Environmental Research**, v. 216, p. 1-9, 2023.
- [39] LI, X.; CHEN, Y.; TAO, Y.; SHEN, L.; XU, Z.; BIAN, Z.; LI, H. Challenges of photocatalysis and their coping strategies. **Chem Catalysis**, v. 2, p. 1315-1345, 2022.
- [40] CHEN, R.; REN, Z.; LIANG, Y.; ZHANG, G.; DITTRICH, T.; LIU, R.; LIU, Y.; YZAO, Y.; PANG, S.; AN, H.; NI, C.; ZHOU, P.; HAN, K.; FAN, F.; LI, C. Spatiotemporal imaging of charge transfer in photocatalyst particles. **Nature**, v. 610, p. 296-301, 2022.
- [41] GOODARZI, N.; ASHRAFI-PEYMAN, Z.; KHANI, E.; MOSHFEGH, A. Z. Recent Progress on Semiconductor Heterogeneous Photocatalysts in Clean Energy Production and Environmental Remediation. **Catalysts**, v. 13, p. 1-56, 2023.
- [42] LIU, B.; WU, H.; PARKIN, I. P. New Insights into the Fundamental Principle of Semiconductor Photocatalysis. **ACS Omega**, v. 5, p. 14847-14856, 2020.
- [43] THOMSON, C. G.; LEE, A. L.; VILELA, F. Heterogeneous photocatalysis in flow chemical reactors. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 16, p. 1495-1549, 2020.
- [44] GISBERTZ, S.; PIEBER, B. Heterogeneous Photocatalysis in Organic Synthesis. **ChemPhotoChem**, v. 4, p. 456-475, 2020.
- [45] LI, X.; HOU, Y.; QIAO, Q.; WANG, L. A general, one-step and template-free synthesis of sphere-like zinc ferrite nanostructures with enhanced photocatalytic activity for dye degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, p. 102-108, 2011.
- [46] AJORMALA, F.; MORADNIAA, F.; FARDOODA, S. T.; RAMAZANIAA, A. Zinc Ferrite Nanoparticles in Photo-Degradation of Dye: Mini-Review. **Journal of Chemical Reviews**, v. 2, p. 90-102, 2020.
- [47] PERMANA, M. D.; TAKEI, T.; KHATUN, A. A.; EDDY, D. R.; SAITO, N.; KUMADA, N. Effect of wavelength in light irradiation for Fe²⁺/Fe³⁺ redox cycle of Fe₃O₄/g-C₃N₄ in

photocatalysis and photo-Fenton systems. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 457, p. 1-11, 2024.

[48] GUPTA, N. K.; GHAFARI, Y.; KIM, S.; BAE, J.; KIM, K. S.; SAIFUDDIN, M. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants over MFe_2O_4 (M= Co, Ni, Cu, Zn) Nanoparticles at Neutral pH. **Scientific Reports**, v. 10, p. 1-11, 2020.

[49] MIAO, Z.; TAO, J.; LI, S.; WU, J.; DING, Z.; CHEN, X.; MA, W.; FAN, H. J. Popcorn-like $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ nanospheres for high-efficient photocatalyst degradation of rhodamine B. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 654, p. 1-13, 2022.

[50] RENUKADEVI, S.; JEYAKUMAR, A. P. Rational design of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterostructures composites for high efficient visible-light photocatalysis for degradation of aqueous organic pollutants. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 118, p. 1-10, 2020.

[51] CHEN, R.; DING, S.; WANG, B.; REN, X. Preparation of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ Novel Core-Shell Photocatalyst by Ultrasonic Method and Its Photocatalytic Degradation Activity. **Coatings**, v. 12, p. 1-18, 2022.

[52] SUGUNA, A.; PARTHIBAVARMAN, M.; SRIDEVI, C.; AL-MOHAIMEED, A. M.; AL-ONAZI, W. A. Facile hydrothermal synthesis of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{ZnO}@\text{RGO}$ ternary nanocomposite photocatalysts with superior photocatalytic activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 35, p. 1-15, 2024.

[53] SONG, T.; HE, Q.; MENG, X.; HE, Z.; GE, M. Facile synthesis of magnetic $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{AC}$ composite to activate peroxydisulfate for dye degradation under visible light irradiation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 76321-76338, 2022.

[54] ZAMAN, F.; KUMAR, A.; YASIN, G.; BOAKYE, F. O.; MUHAMMAD, F.; IQBAL, S.; ALOTAIBI, K. M.; HOU, L.; YUAN, C. Enhanced photocatalytic degradation of organic dyes by carbon quantum dots- ZnFe_2O_4 composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 983, p. 1-10, 2024.

[55] KANG, S. G.; CHOE, T. H.; RYOM, C. U.; RI, M. C. Research on synthesis and photocatalytic activity of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets composites. **Composite Interfaces**, v. 28, p. 1-13, 2021.

[56] LIU, Z. Magnetically recyclable $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ hollow nanophotocatalysts to decompose rhodamine B. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 34, p. 1-10, 2023.

[57] ZHOU, D.; ZHOU, X.; HUB, Z.; ZHENG, L.; TIAN, Y.; TU, Y.; HUA, C.; XUE, L.; XIONG, J. Pyroelectric field driven photocatalysis by $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{NaNbO}_3$ heterojunction for dye degradation through integration of solar and thermal energy. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 17, p. 1-15, 2024.

[58] ARULJOTHI, C.; MANIVEL, P.; VASUKI, T. Reduced graphene oxide wrapped ZnFe_2O_4 nanospheres as selective magnetically recyclable Photocatalysts under visible light irradiation. **Carbon Letters**, v. 32, p. 1703-1714, 2022.

- [59] HADNADJEV-KOSTIC, M.; KARANOVIC, D.; VULIC, T.; DOSTANIĆ, J.; LONČAREVIĆ, D. Photocatalytic properties of ZnFe-mixed oxides synthesized via a simple route for water remediation. **Green Processing and Synthesis**, v. 12, p. 1-12, 2023.
- [60] BAYAHIA, H. High activity of ZnFe₂O₄ nanoparticles for photodegradation of crystal violet dye solution in the presence of sunlight. **Journal of Taibah University for Science**, v. 16, p. 1-17, 2022.
- [61] KIANI, M. T.; RAMAZANI, A.; FARDOOD, S. T. Green synthesis and characterization of Ni_{0,25}Zn_{0,75}Fe₂O₄ magnetic nanoparticles and study of their photocatalytic activity in the degradation of aniline. **Applied Organic Chemistry**, v. 37, p. 1-11, 2023.
- [62] JAAFAR, S. S.; FAEQ, R. I.; NAJI, A. M.; NIEF, O. A.; MOHAMMED, M. K. A. Addition of silver nanoparticles to the zinc ferrite/polyaniline composition for boosting its visible photocatalytic degradation. **RSC Advances**, v. 14, p. 26066-26076, 2024.
- [63] FERNANDES, R. J. C.; CARDOSO, B. D.; RODRIGUES, A. R. O.; PIRES, A.; PEREIRA, A. M.; ARAÚJO, J. P.; PEREIRA, L.; COUTINHO, P. J. G. Zinc/Magnesium Ferrite Nanoparticles Functionalized with Silver for Optimized Photocatalytic Removal of Malachite Green. **Materials**, v. 17, p. 1-20, 2024.
- [64] BALAPURE, A.; DUTTA, J. R.; GANESAN, R. Recent advances in semiconductor heterojunctions: a detailed review of the fundamentals of photocatalysis, charge transfer mechanism and materials. **RSC Applied Interfaces**, v. 1, p. 43-69, 2024.
- [65] BELOUSOV, A. S.; FUKINA, D. G.; KORYAGIN, A. V. Metal–organic framework-based heterojunction photocatalysts for organic pollutant degradation: design, construction, and performances. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 97, p. 2675-2693, 2022.
- [66] XIE, L.; DU, T.; WANG, J.; MA, Y.; NI, Y.; LIU, Z.; ZHANG, L.; YANG, C.; WANG, J. Recent advances on heterojunction-based photocatalysts for the degradation of persistent organic pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 426, p. 1-19, 2021.
- [67] ZHENG, Z.; ZU, X.; ZHANG, Y.; ZHOU, W. Rational design of type-II nano-heterojunctions for nanoscale optoelectronics. **Materials Today Physics**, v. 15, p. 1-28, 2020.
- [68] XU, Q.; ZHANG, L.; CHENG, B.; FAN, J.; YU, J. S-Scheme Heterojunction Photocatalyst. **Chem**, v. 6, p. 1543-1559, 2020.
- [69] WANG, L.; ZHU, B.; ZHANG, J.; GHASEMI, J. B.; MOUSAVI, M.; YU, J. S-scheme heterojunction photocatalysts for CO₂ reduction. **Matter**, v. 5, p. 4187-4211, 2022.
- [70] YUAN, L.; ZHANG, C.; ZOU, Y.; BAO, T.; WANG, J.; TANG, C.; DU, A.; YU, C.; LIU, C. A S-Scheme MOF-on-MOF Heterostructure. **Advanced Functional Materials**, v. 33, p. 1-10, 2023.
- [71] LI, J.; YUAN, H.; ZHANG, W.; JIN, B.; FENG, Q.; HUANG, J.; JIAO, Z. Advances in Z-scheme semiconductor photocatalysts for the photoelectrochemical applications: A review. **Carbon Energy**, v. 4, p. 294-331, 2022.

- [72] LIU, D.; CHEN, S.; LI, R.; PENG, T. Review of Z-Scheme Heterojunctions for Photocatalytic Energy Conversion. **Acta Physico-Chimico Sinica**, v. 37, p. 1-31, 2021.
- [73] ZHANG, L.; JARONIEC, M. Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 2-17, 2018.
- [74] SONU; SHARMA, S.; DUTTA, V.; RAIZADA, P.; SINGH, A.; SINGH, P.; AHAMAD, T.; LE, Q. V.; NGUYEN, V. H. Type-II heterojunction-based magnetic $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ photocatalyst for photodegradation of toxic dyes from wastewater. **Applied Nanoscience**, v. 13, p. 3693-3707, 2023.
- [75] YU, J.; YANG, H.; LI, X.; CHEN, X.; LI, W.; LI, X.; ZHANG, C. MOF-on-MOF-derived hollow tubular $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{Er-ZnO}$ heterojunctions for the efficient degradation of tetracycline by visible light photocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 684, p. 1-13, 2025.
- [76] ZHANG, D.; ZHANG, D.; WANG, S.; LI, H.; LIU, J.; PU, X.; CHEN, P.; QIN, R.; HU, H.; CAI, P. Synthesize magnetic $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{C}/\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{S}$ catalysts with S-scheme heterojunction to achieve extraordinary hydrogen production efficiency. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 657, p. 672-683, 2024.
- [77] TRIKKALLOTIS, D. G.; CHRISTOFORIDIS, A. K.; MITROPOULOS, A. C.; KYZAS, G. Z. Graphene Oxide Synthesis, Properties and Characterization Techniques: A Comprehensive Review. **ChemEngineering**, v. 5, p. 1-24, 2021.
- [78] JAMJOUR, H. A. A.; UMAR, K.; ADNAN, R.; RAZALI, M. R.; IBRAHIM, M. N. M. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activities of Graphene Oxide-metal Oxides Nanocomposites: A Review. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, p. 1-24, 2021.
- [79] MISHRA, S.; ACHARYA, R. Recent updates in modification strategies for escalated performance of Graphene/ MFe_2O_4 heterostructured photocatalysts towards energy and environmental applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 960, p. 1-17, 2023.
- [80] MÉNDEZ-LOZANO, N.; PÉREZ-REYNOSO, F.; GONZÁLEZ-GUTIÉRREZ, C. Eco-Friendly Approach for Graphene Oxide Synthesis by Modified Hummers Method. **Materials**, v. 15, p. 1-9, 2022.
- [81] CHEN, X.; QU, Z.; LIU, Z.; REN, G. Mechanism of Oxidization of Graphite to Graphene Oxide by the Hummers Method. **ACS Omega**, v. 7, p. 23503-23510, 2022.
- [82] LE, H. N.; THAI, D.; NGUYEN, T. T.; DAO, T. B. T.; NGUYEN, T. D.; TIEU, D. T.; THUC, C. N. H. Improving safety and efficiency in graphene oxide production technology. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 24, p. 4440-4453, 2023.
- [83] XU, B.; YU, L.; ZHAO, X.; WANG, H.; WANG, C.; ZHANG, L. Y.; WU, G. Simple and effective synthesis of zinc ferrite nanoparticle immobilized by reduced graphene oxide as anode for lithium-ion batteries. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 584, p. 827-837, 2021.
- [84] TAN, Q.; WANG, C.; CAO, Y.; LIU, X.; CAO, H.; WU, G.; XU, B. Synthesis of a zinc ferrite effectively encapsulated by reduced graphene oxide composite anode material for high-rate lithium ion storage. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 579, p. 723-732, 2020.

- [85] WANG, Y.; YAN, H.; ZHANG, Q. Graphene–Magnetic Spinel Ferrite Nanocomposite: Facile Synthesis and Excellent Photocatalytic Performance. **Australian Journal of Chemistry**, v. 72, p. 267-275, 2019.
- [86] BEHERA, A.; KANDI, D.; MANSINGH, S.; MARTHA, S.; PARIDA, K. Facile synthesis of ZnFe_2O_4 @RGO nanocomposites towards photocatalytic ciprofloxacin degradation and H_2 energy production. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 556, p. 667-679, 2019.
- [87] BAYNOSA, M. L.; MADY, A. H.; NGUYEN, V. Q.; KUMAR, D. R.; SAYED, M. S.; TUMA, D.; SHIM, J. J. Eco-friendly synthesis of recyclable mesoporous zinc ferrite@reduced graphene oxide nanocomposite for efficient photocatalytic dye degradation under solar radiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 561, p. 459-469, 2020.
- [88] AMRUTHA, V. S.; ANANTHARAJU, K. S.; PRASANNA, D. S.; RANGAPPA, D.; SHETTY, K.; NAGABHUSHANA, H.; ASHWINI, K.; VIDYA, Y. S.; DARSHAN, G. P. Enhanced Sunlight driven photocatalytic performance and visualization of latent fingerprint by green mediated ZnFe_2O_4 –RGO nanocomposite. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, p. 1449-1465, 2020.
- [89] JUMERIA, F. A.; LIMA, H. N.; ARIFFINA, S. N.; HUANGC, N. M.; TEOC, P. S.; FATINC, S. O.; CHIAD, C. H.; HARRISONE, I. Microwave synthesis of magnetically separable ZnFe_2O_4 -reduced graphene oxide for wastewater treatment. **Ceramics International**, v. 40, p. 7057-7065, 2014.
- [90] SHEN, J.; MA, G.; ZHANG, J.; QUAN, W.; LI, L. Facile fabrication of magnetic reduced graphene oxide- ZnFe_2O_4 composites with enhanced adsorption and photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 455-468, 2015.
- [91] KALAIARASI, T.; CHAVA, R. K.; VENGADESAN, A.; THIRUPUGALMANI, K.; RAJA, A.; ALOTHMAN, A. A.; ALMUHOUS, N. A. Bifunctional reduced graphene oxide- ZnFe_2O_4 heterostructure for the enhanced photocatalytic antibiotic degradation and electrochemical HER activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 36, p. 1-15, 2025.
- [92] SUN, Q.; WU, K.; ZHANG, J.; SHENG, J. Construction of ZnFe_2O_4 /rGO composites as selective magnetically recyclable photocatalysts under visible light irradiation. **Nanotechnology**, v. 30, p. 1-15, 2019.
- [93] CHEN, P. Synthesis and photocatalysis of novel magnetic reduced graphene oxide- ZnFe_2O_4 nanocomposites with highly efficient interface-induced effect. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 82, p. 397-406, 2017.

7.3 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE FERRITAS DE ZINCO NA DEGRADAÇÃO DE RODAMINA 6G

- [1] GOODARZI, N.; ASHRAFI-PEYMAN, Z.; KHANI, E.; MOSHFEGH, A. Z. Recent Progress on Semiconductor Heterogeneous Photocatalysts in Clean Energy Production and Environmental Remediation. **Catalysts**, v. 13, p. 1-56, 2023.
- [2] MANCUSO, A.; IERVOLINO, G. Synthesis and Application of Innovative and Environmentally Friendly Photocatalysts: A Review. **Catalysts**, v. 12, p. 1-30, 2022.
- [3] IDRIS, M. G.; HAFEEZ, H. Y.; MOHAMMED, J.; SULEIMAN, A. B.; NDIKILAR, C. E. A review on recent development in the spinel ferrites-based materials for efficient solar fuel (hydrogen) generation via photocatalytic water-splitting. **Applied Surface Science Advances**, v. 18, p. 1-13, 2023.
- [4] KEFENI, K. K.; MAMBA, B. B. Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 23, p. 1-18, 2020.
- [5] VINAYAGAM, R.; BATRA, S.; MURUGESAN, G.; GOVEAS, L. C.; VARADAVENKATESAN, T.; MENEZES, A.; SELVARAJ, R. Emerging contaminant removal using eco-friendly zinc ferrite nanoparticles: Sunlight-driven degradation of tetracycline. **Emerging Contaminants**, v. 11, p. 1-10, 2025.
- [6] LATIF, S.; LIAQAT, A.; IMRAN, M.; JAVAID, A.; HUSSAIN, N.; JESIONOWSKI, T.; BILAL, M. Development of zinc ferrite nanoparticles with enhanced photocatalytic performance for remediation of environmentally toxic pharmaceutical waste diclofenac sodium from wastewater. **Environmental Research**, v. 216, p. 1-9, 2023.
- [7] CUMBRERA, F. L.; MOSHTAGHIUN, B. M.; GÓMEZ-GARCÍA, D.; ORTIZ, A. L. Quantifying structural disorder in spinels by X-ray diffractometry through constrained–restrained Rietveld refinements. **Ceramics International**, v. 49, p. 18264-18271, 2023.
- [8] PILANIA, G.; KOCEVSKI, V.; VALDEZ, J. A.; KRELLER, C. R.; UBERUAGA, B. P. Prediction of structure and cation ordering in an ordered normal-inverse double spinel. **Communications Materials**, v. 1, p. 1-13, 2020.
- [9] HALL, C. A.; FERRER, P.; GRINTER, D. C.; KUMAR, S.; SILVA, I.; RUBIO-ZUAZO, J.; BENCOK, P.; GROOT, F.; HELD, G.; GRAU-CRESPO, R. Spinel ferrites MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Zn$) for photocatalysis: theoretical and experimental insights. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 23, p. 29645-29656, 2024.
- [10] SANCHEZ-LIEVANOS, K. R.; KNOWLES, K. E. Controlling Cation Distribution and Morphology in Colloidal Zinc Ferrite Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 34, p. 7446-7459, 2022.
- [11] SUN, Y.; DENG, X.; ZONG, Y.; LI, X.; ZHANG, J.; FENG, J.; CHI, X.; SHI, Z.; ZHENG, X.; PENG, Y. Cation ratio and oxygen defects for engineering the magnetic transition of

monodisperse nonstoichiometric zinc ferrite nanoparticles. **Science China Materials**, v. 64, p. 2017-2028, 2021.

[12] MAGALHÃES, C. A. B.; RODRIGUES, A. R. O.; ALMEIDA, B. G.; PIRES, A.; PEREIRA, A. M.; ARAUJO, J. P.; CASTANHEIRA, E. M. S.; COUTINHO, P. J. G. Photodeposition of Silver on Zinc/Calcium Ferrite Nanoparticles: A Contribution to Efficient Effluent Remediation and Catalyst Reutilization. **Nanomaterials**, v. 11, p. 1-13, 2021.

[13] MENON, K.; LOPIS, A. D.; CHOUDHARI, K. S.; KULKARNI, B.; MARADUR, S.; KULKARNI, S. D. Scavenger-free solar photocatalytic degradation of Textile Dyes and Antibiotics using magnetically separable bi-junctional photocatalyst. **Materials Research Bulletin**, v. 181, p. 1-14, 2025.

[14] JAAFAR, S. S.; FAEQ, R. I.; NAJI, A. M.; NIEF, O. A.; MOHAMMED, M. K. A. Addition of silver nanoparticles to the zinc ferrite/polyaniline composition for boosting its visible photocatalytic degradation. **RSC Advances**, v. 13, p. 26066-26076, 2024.

[15] MASUNGA, N.; FAKAYODE, O. J.; MAMBA, B. B.; VALLABHAPURAPU, V. S. Through rare-earth doping, special attention was paid to improving the photo-electrochemical, optical, magnetic, and structural properties of zinc ferrite. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 170, p. 1-18, 2024.

[16] MATSUOKA, H.; INOUE, T.; SUZUKI, H.; TOMITA, O.; NOZAWA, S.; NAKADA, A.; ABE, R. Surface Modification with Metal Hexacyanoferrates for Expanding the Choice of H₂-Evolving Photocatalysts for Both Fe³⁺/Fe²⁺ Redox-Mediated and Interparticle Z-Scheme Water-Splitting Systems. **Solar RRL**, v. 7, p. 1-12, 2023.

[17] KMITA, A.; ŻUKROWSKI, J.; KUCIAKOWSKI, J.; MARCISZKO-WIĄCKOWSKA, M.; ŻYWCZAK, A.; LACHOWICZ, D.; GAJEWSKA, M.; SIKORA, M. Effect of Thermal Treatment at Inert Atmosphere on Structural and Magnetic Properties of Non-stoichiometric Zinc Ferrite Nanoparticles. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 52, p. 1-17, 2021.

[18] PERMANA, M. D.; TAKEI, T.; KHATUN, A. A.; EDDY, D. R.; SAITO, N.; KUMADA, N. Effect of wavelength in light irradiation for Fe²⁺/Fe³⁺ redox cycle of Fe₃O₄/g-C₃N₄ in photocatalysis and photo-Fenton systems. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 457, p. 1-11, 2024.

[19] ABUZEYAD, O. H.; EL-KHAWAGA, A. M.; ELSAYED, M. A.; GOBARA, M.; TANTAWY, H. Merits of photocatalytic activity of synthesized (Zn_xCu_(1-x)Fe₂O₄); x=(0–1) magnetic nanoparticles for wastewater treatment. **Journal of Materials Science**, v. 59, p. 4152-4166, 2024.

[20] ZAKALY, H. M. H.; ISSA, S. A. M.; SAUDI, H. A.; ALHARSHAN, G. A.; UOSIF, M. A. M.; HENAISH, A. M. A. Structure, Mössbauer, electrical, and γ -ray attenuation-properties of magnesium zinc ferrite synthesized co-precipitation method. **Scientific Reports**, v. 12, p. 1-16, 2022.

[21] IGATHINATHANE, C.; PORDESIMO, L. O.; COLUMBUS, E. P.; BATCHELOR, W. D.; METHUKU, S. R. Shape identification and particles size distribution from basic shape parameters using ImageJ. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 63, p. 168-182, 2008.

- [22] CARVAJAL, J. R. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. **Physica B: Condensed Matter**, v. 192, p. 55-69, 1993.
- [23] CARVAJAL, J. R. **An introduction to the program FullProf 2000**. Saclay: Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, 2001.
- [24] PARADIS-FORTIN, L.; LEMOINE, P.; GUILMEAU, E.; MALAMAN, B.; ELKAÏM, E.; ZITOLO, A.; CORDIER, S.; GUÉLOU, G.; RAVEAU, B.; PRESTIPINO, C. Resolution of the Cationic Distribution in Synthetic Germanite $\text{Cu}_{22}\text{Fe}_8\text{Ge}_4\text{S}_{32}$ by an Experimental Combinatorial Approach Based on Synchrotron Resonant Powder Diffraction Data: A Case Study and Guidelines for Analogous Compounds. **Chemistry of Materials**, v. 34, p. 7434-7445, 2022.
- [25] BERGERHOFF, G.; BERNDT, M.; BRANDENBURG, K. Evaluation of Crystallographic Data with the Program DIAMOND. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 101, p. 221-225, 1996.
- [26] MAKULA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, p. 6814-6817, 2018.
- [27] FERREIRA, M. C. M.; PRAXEDES, F. R.; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Synthesis of spinel ferrites and application in the photodegradation of Rhodamine in water via pH control assistance. **Optical Materials**, v. 133, p. 1-10, 2022.
- [28] CHU, C. Y.; HUANG, M. H. Facet-dependent photocatalytic properties of Cu_2O crystals probed by using electron, hole and radical scavengers. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, p. 15116-15123, 2017.
- [29] ISLAM, S.; RAHMAN, M. L.; MONI, M. R.; BISWAS, B.; AHMED, M. F.; SHARMIN, N. Impacts of annealing temperature on microstructure, optical and electromagnetic properties of zinc ferrites nanoparticles synthesized by polymer assisted sol-gel method. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, p. 1-19, 2023.
- [30] SHEBL, A.; HASSAN, A. A.; SALAMA, D. M.; EL-AZIZ, M. E. A.; ELWAHED, M. S. A. A. Template-free microwave-assisted hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrite as a nanofertilizer for squash plant (*Cucurbita pepo* L). **Heliyon**, v. 6, p. 1-13, 2020.
- [31] PRAXEDES, F. R.; NOBRE, M. A. L.; POON, P. S.; MATOS, J.; LANFREDI, S. Nanostructured $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ hollow spheres as potential materials for the photocatalytic treatment of polluted water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 298, p. 1-20, 2021.
- [32] PHOR, L.; CHAHAL, S.; KUMAR, V. Zn^{2+} substituted superparamagnetic MgFe_2O_4 spinel-ferrites: Investigations on structural and spin-interactions. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 9, p. 576-587, 2020.
- [33] SRINIVAS, C.; DEEPTY, M.; PRASAD, S. A. V.; PRASAD, G.; KUMAR, E. R.; MEENA, S. S.; SEETALA, N. V.; WILLAMS, D. D.; SASTRY, D. L. Study of structural, vibrational, elastic and magnetic properties of uniaxial anisotropic Ni-Zn nanoferrites in the

context of cation distribution and magnetocrystalline anisotropy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 873, p. 1-12, 2021.

[34] VO, T. N.; NGUYEN, T.; NGUYEN, D. M. K.; NGUYEN, M. T.; NGUYEN, T. L. T.; LE, M. L. P.; NGUYEN, V. H.; TRAN, V. M.; NGUYEN, D. Q.; KIM, I. T.; NGUYEN, T. L. Synthesis of ZnFe_2O_4 spinel nanoparticles at varying pH values and application in anode material for lithium-ion battery. **Ceramics International**, v. 49, p. 38824-38834, 2023.

[35] PENG, Y.; XIA, C.; CUI, M.; YAO, Z.; YI, X. Effect of reaction condition on microstructure and properties of $(\text{NiCuZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles synthesized via co-precipitation with ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 71, p. 1-10, 2021.

[36] UTOMO, J.; KURNIAWAN, R.; TAQWA, M. R. A.; KURNIAWAN, B. R.; WAHYUNI, N. E. A.; SUKKAEW, A. Investigation of Structures, Vibrational Spectra, and Morphological Characteristics of Undoped and Cobalt-doped Ni-Zn Ferrite. **Journal of Physical Science and Engineering**, v. 7, p. 51-55, 2022.

[37] OLIVEIRA, T. P.; MARQUES, G. N.; CASTRO, M. A. M.; COSTA, R. C. V.; RANGEL, J. H. G.; RODRIGUES, S. F.; SANTOS, C. C.; OLIVEIRA, M. M. Synthesis and photocatalytic investigation of ZnFe_2O_4 in the degradation of organic dyes under visible light. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, p. 15001-15015, 2020.

[38] FABIANI, V. A.; SARI, F. I. P.; NUR'AINI; PUTRI, S. A. Biosynthesis and characterization of zinc ferrite (ZnFe_2O_4) via *Antidesma bunius* L. fruit extract. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 926, p. 1-5, 2021.

[39] ZHANG, Y.; WAN, Y.; LIAO, Y.; HU, Y.; JIANG, T.; HE, T.; BI, W.; LIN, J.; GONG, P.; TANG, L.; HUANG, P. Janus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -based nanotheranostics for dual-modal imaging and enhanced synergistic cancer starvation/chemodynamic therapy. **Science Bulletin**, v. 65, p. 564-572, 2020.

[40] NASEER, M.; ASLAM, U.; KHALID, B.; CHEN, B. Green route to synthesize Zinc Oxide Nanoparticles using leaf extracts of *Cassia fistula* and *Melia azadarach* and their antibacterial potential. **Scientific Reports**, v. 10, p. 1-10, 2020.

[41] WANG, Y.; LI, G.; ZHANG, Y.; LI, L. Zinc Ferrite Nanoparticles: Unusual Growth Mechanism for Size-Dependent Properties. **ChemistrySelect**, v. 6, p. 1862-1869, 2021.

[42] NGUYEN, L. T. T.; NGUYEN, K. D. M.; NGUYEN, T. A.; NO, K. The synthesis of zinc ferrite spinel: Determination of pH value in the co-precipitation step. **Ceramics International**, v. 48, p. 4090-4095, 2022.

[43] TATARCHUK, T. R.; BOUOUDINA, M.; PALIYCHUK, N. D.; YAREMIY, I. P.; MOKLYAK, V. V. Structural characterization and antistructure modeling of cobalt-substituted zinc ferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 777-791, 2017.

[44] PRASAD, S. A. V.; DEEPTY, M.; RAMESH, P. N.; PRASAD, G.; SRINIVASARAO, K.; SRINIVAS, C.; BABU, K. V.; KUMAR, E. R.; MOHAN, N. K.; SASTRY, D. L. Synthesis of MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) spinel ferrites and their structural, elastic and electron magnetic resonance properties. **Ceramics International**, v. 44, p. 10517-10524, 2018.

- [45] HASAN, S.; AZHDAR, B. Synthesis of Nickel-Zinc Ferrite Nanoparticles by the Sol-Gel Auto-Combustion Method: Study of Crystal Structural, Cation Distribution, and Magnetic Properties. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2022, p. 1-14, 2022.
- [46] BROWN, I. D. Recent Developments in the Methods and Applications of the Bond Valence Model. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 1-62, 2009.
- [47] SINGH, J. P.; KAUR, B.; SHARMA, A.; KIM, S. H.; GAUTAM, S.; SRIVASTAVA, R. C.; GOYAL, N.; LIM, W. C.; LIN, H. J.; CHEN, J. M.; ASOKAN, K.; KANJILAL, D.; WON, S. O.; LEE, I. J.; CHAE, K. H. Mechanistic insights into the interaction between energetic oxygen ions and nanosized ZnFe_2O_4 : XAS-XMCD investigations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, p. 12084-12096, 2018.
- [48] STEWART, S. J.; FIGUEROA, S. J. A.; RAMALLO-LÓPEZ, J. M.; REQUEJO, F. G.; MARCHETTI, S. G.; BENGGOA, J. F.; PRADO, R. J. Cationic exchange in nanosized ZnFe_2O_4 spinel revealed by experimental and simulated near-edge absorption structure. **Physical Review B**, v. 75, p. 1-4, 2007.
- [49] PENG, W.; PENG, H.; WU, G.; ZHANG, J. Effect of zinc-doping on tensile strength of $\Sigma 5$ bcc Fe symmetric tilt grain boundary. **Computational Materials Science**, v. 171, p. 1-7, 2020.
- [50] LUO, J. T.; YANG, Y. C.; ZHU, X. Y.; CHEN, G.; ZENG, F.; PAN, F. Enhanced electromechanical response of Fe-doped ZnO films by modulating the chemical state and ionic size of the Fe dopant. **Physical Review B**, v. 82, p. 1-7, 2010.
- [51] ROBINSON, K.; GIBBS, G. V.; RIBBE, P. H. Quadratic Elongation: A Quantitative Measure of Distortion in Coordination Polyhedra. **Science**, v. 172, p. 567-570, 1971.
- [52] SANCHEZ-LIEVANOS, K. R.; STAIR, J. L.; KNOWLES, K. E. Cation Distribution in Spinel Ferrite Nanocrystals: Characterization, Impact on their Physical Properties, and Opportunities for Synthetic Control. **Inorganic Chemistry**, v. 60, p. 4291-4305, 2021.
- [53] OLIVER, S. A.; HARRIS, V. G.; HAMDEH, H. H.; HO, J. C. Large zinc cation occupancy of octahedral sites in mechanically activated zinc ferrite powders. **Applied Physics Letters**, v. 76, p. 2761-2763, 2000.
- [54] BERA, S.; PRINCE, A. A. M.; VELMURUGAN, S.; RAGHAVAN, P. S.; GOPALAN, R.; PANNEERSELVAM, G.; NARASIMHAN, S. V. Formation of zinc ferrite by solid-state reaction and its characterization by XRD and XPS. **Journal of Materials Science**, v. 36, p. 5379-5384, 2001.
- [55] NAKASHIMA, S.; FUJITA, K.; TANAKA, K.; HIRAO, K. High magnetization and the high-temperature superparamagnetic transition with intercluster interaction in disordered zinc ferrite thin film. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, p. 137-149, 2005.
- [56] BERTAUT, E. Some recent progress in the crystallography of the spinels in particular of the ferrites. **Journal de Physique et le Radium**, v. 12, p. 252-255, 1951.
- [57] MURRIETA, A. C.; CAVAZOS-CAVAZOS, D.; FLORES-JAUREGUI, C.; SEPÚLVEDA, P.; HESQUIO-GARDUÑO, M.; CONTRERAS-TORRES, F. F.

Characterization of hydrothermally synthesized ZnFe_2O_4 spinel ferrite: Insights into microstructure, inversion degree, and crystal evolution. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 183, p. 1-12, 2023.

[58] ARIËNS, M. I.; WATER, L. G. A. van de; DUGULAN, A. I.; BRÜCK, E.; HENSEN, E. J. M. Copper promotion of chromium-doped iron oxide water-gas shift catalysts under industrially relevant conditions. **Journal of Catalysis**, v. 405, p. 391-403, 2022.

[59] ARAUJO, R. N.; NASCIMENTO, E. P.; RAIMUNDO, R. A.; MACEDO, D. A.; MASTELARO, V. R.; NEVES, G. A.; MORALES, M. A.; MENEZES, R. R. Hybrid hematite/calcium ferrite fibers by solution blow spinning: Microstructural, optical and magnetic characterization. **Ceramics International**, v. 47, p. 33363-33372, 2021.

[60] QUINTERO, J. J. M.; RODRÍGUEZ, K. L. S.; TORRES, C. E. R.; ERRICO, L. A. Ab initio study of the role of defects on the magnetic response and the structural, electronic and hyperfine properties of ZnFe_2O_4 . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 775, p. 1117-1128, 2019.

[61] DHRUV, P. N.; PULLAR, R. C.; SINGH, C.; CARVALHO, F. E.; JOTANIA, R. B.; MEENA, S. S.; SINGH, J. Design and development of Ga-substituted Z-type hexaferrites for microwave absorber applications: Mössbauer, static and dynamic properties. **Ceramics International**, v. 47, p. 1145-1162, 2021.

[62] REHMAN, A. U.; ATIF, M.; YOUNAS, M.; RAFIQUE, T.; WAHAB, H.; HAMID, A. U.; IQBAL, N.; ALI, Z.; KHALIDA, W.; NADEEM, M. Unusual semiconductor–metal–semiconductor transitions in magnetite Fe_3O_4 nanoparticles. **RSC Advances**, v. 12, p. 12344-12354, 2022.

[63] ALMESSIERE, M. A.; SLIMANI, Y.; KORKMAZ, A. D.; BAYKAL, A.; GÜNGÜNES, H.; SÖZERI, H.; SHIRSATH, S. E.; GÜNER, S.; AKHTAR, S.; MANIKANDAN, A. Impact of La^{3+} and Y^{3+} ion substitutions on structural, magnetic and microwave properties of $\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanospinel ferrites synthesized via sonochemical route. **RSC Advances**, v. 9, p. 30671-30684, 2019.

[64] ZENG, X.; LIU, J.; CHU, K.; HE, J.; ZHANG, J.; ZHU, H.; PENG, Y. Atomic-level cation occupation and magnetic properties of Ce^{3+} -doped ZnFe_2O_4 spinel ferrite. **RSC Advances**, v. 15, p. 20908-20915, 2025.

[65] AZOUZI, W.; BOULAHYA, I.; ROBERT, J.; ESSYED, A.; MAHMOUD, A.; SHAMI, A. A.; IHIAWAKRIM, D.; LABRIM, H.; BENAÏSSA, M. Ultrasonic chemical synthesis of zinc-manganese ferrites with improved magnetic properties. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 111, p. 1-10, 2024.

[66] RATHODA, V.; ANUPAMA, A. V.; KUMARC, R. V.; JALIA, V. M.; SAHOOC, B. Correlated vibrations of the tetrahedral and octahedral complexes and splitting of the absorption bands in FTIR spectra of Li-Zn ferrites. **Vibrational Spectroscopy**, v. 92, p. 267-272, 2017.

[67] KHAN, S. B.; IRFAN, S.; LEE, S. Influence of Zn^{2+} Doping on Ni-Based Nanoferrites; ($\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$). **Nanomaterials**, v. 9, p. 1-17, 2019.

- [68] KULKARNI, A. B.; MATHAD, S. N. Variation in structural and mechanical properties of Cd-doped Co-Zn ferrites. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, p. 455-462, 2019.
- [69] FUENTE-JIMÉNEZ, J. L.; RODRÍGUEZ-RIVAS, C. I.; MITRE-AGUILAR, I. B.; TORRES-COPADO, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E. A.; HERRERA-CELIS, J.; ARVIZU-ESPINOSA, M. G.; GARZA-NAVARRO, M. A.; ARRIAGA, L. G.; GARCÍA, J. L.; GARCÍA-GUTIÉRREZ, D. I.; DEHESA, A. Z.; SHARMA, A.; OZA, G. A Comparative and Critical Analysis for In Vitro Cytotoxic Evaluation of Magneto-Crystalline Zinc Ferrite Nanoparticles Using MTT, Crystal Violet, LDH, and Apoptosis Assay. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, p. 1-21, 2023.
- [70] SINGH, J. P.; DIXIT, G.; SRIVASTAVA, R. C.; NEGI, P.; AGRAWAL, H. M.; KUMAR, R. HRTEM and FTIR investigation of nanosized zinc ferrite irradiated with 100 MeV oxygen ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 107, p. 326-333, 2013.
- [71] ALGARNI, T. S.; AL-MOHAIMEED, A. M.; AL-ODAYNI, A.; ABDUH, N. A. Y. Activated Carbon/ZnFe₂O₄ Nanocomposite Adsorbent for Efficient Removal of Crystal Violet Cationic Dye from Aqueous Solutions. **Nanomaterials**, v. 12, p. 1-22, 2022.
- [72] CHOODAMANI, C.; NAGABHUSHANA, G. P.; ASHOKA, S.; PRASAD, B. D.; RUDRASWAMY, B.; CHANDRAPPA, G. T. Structural and magnetic studies of Mg_(1-x)Zn_xFe₂O₄ nanoparticles prepared by a solution combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 578, p. 103-109, 2013.
- [73] MELO, R. S.; SILVA, F. C.; MOURA, K. R. M.; MENEZES, A. S.; SINFRÔNIO, F. S. M. Magnetic ferrites synthesised using the microwave-hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 381, p. 109-115, 2015.
- [74] SINGH, J. P.; SRIVASTAVA, R. C.; AGRAWAL, H. M.; KUMAR, R. Micro-Raman investigation of nanosized zinc ferrite: effect of crystallite size and fluence of irradiation. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, p. 1510-1517, 2011.
- [75] GÓMEZ, C. A. P.; MENESES, C. A. B.; JAÉN, J. A. Raman, infrared and Mössbauer spectroscopic studies of solid-state synthesized Ni-Zn ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 505, p. 1-9, 2020.
- [76] ALMUTAIRI, T. S. Unraveling the Complex Interplay of Phase Transitions in Spinel Ferrites: A Comprehensive Quantum Mechanical Vibrational Study of ZnFe₂O₄. **ACS Omega**, v. 8, p. 36999-37010, 2023.
- [77] SOMVANSHI, S. B.; KHEDKAR, M. V.; KHARAT, P. B.; JADHAV, K. M. Influential diamagnetic magnesium (Mg²⁺) ion substitution in nano-spinel zinc ferrite (ZnFe₂O₄): Thermal, structural, spectral, optical and physisorption analysis. **Ceramics International**, v. 46, p. 8640-8650, 2020.
- [78] CHAKRABORTY, M.; THANGAVEL, R.; BISWAS, A.; UDAYABHANU, G. Facile synthesis, and the optical and electrical properties of nanocrystalline ZnFe₂O₄ thin films. **CrystEngComm**, v. 18, p. 3095-3103, 2016.

- [79] ALI, S. S.; ZAHRA, S. A.; HIRA, U.; JAVED, K.; HAIDER, U.; ZULQARNAIN, M.; ALHASHMIALAMEER, D.; MAHMOUD, S. F. Mixed phase Ce^{+3} substituted $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$, structural, optical, I–V, magnetic and dielectric features. **Physica B: Condensed Matter**, v. 700, p. 1-13, 2025.
- [80] AAFIYA; ABUSHAD, M.; ARSHAD, M.; NASEEM, S.; AHMED, H.; ANSARI, A.; CHAKRADHARY, V. K.; HUSAIN, S.; KHAN, W. Synthesis and role of structural disorder on the optical, magnetic and dielectric properties of Zn doped NiFe_2O_4 nanoferrites. **Journal of Molecular Structure**, v. 1253, p. 1-16, 2022.
- [81] WANG, F.; SONG, L. X.; TENG, Y.; XIA, J.; XU, Z. Y.; WANG, W. P. Synthesis, structure, magnetism and photocatalysis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanosnowflakes. **RSC Advances**, v. 9, p. 35372-35383, 2019.
- [82] THANGAMUNIYANDI, P.; UMAPATHY, D.; NAGARAJAN, L.; AROCKIAM, A. J. V. Blue-LED assisted Photodegradation kinetics of rhodamine-6G dye, enhanced anticancer activity and cleavage of plasmids using Au-ZnO nanocomposite. **Heliyon**, v. 11, p. 1-16, 2025.
- [83] BAZAN-WOZNIAK, A.; JEDRZEJCZAK, A.; WOLSKI, R.; KACZMAREK, S.; NOSAL-WIERCINSKA, A.; CIELECKA-PIONTEK, J.; YAGMUR-KABAS, S.; PIETRZAK, R. A Study on the Adsorption of Rhodamine B onto Adsorbents Prepared from Low-Carbon Fossils: Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Analyses. **Molecules**, v. 29, p. 1-15, 2024.
- [84] SHEN, K.; GONDAL, M. A. Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, p. 120-127, 2017.
- [85] GARCÍA-GONZÁLEZ, A.; ZAVALA-ARCE, R. E.; AVILA-PÉREZ, P.; SALAZAR-RÁBAGO, J. J.; GARCIA-RIVAS, J. L.; BARRERA-DÍAZ, C. E. Effect of Protonated Media on Dye Diffusion in Chitosan–Cellulose-Based Cryogel Beads. **Gels**, v. 11, p. 1-22, 2025.
- [86] AKL, M. A.; MOSTAFA, A. G.; AL-AWADHI, M.; AL-HARWI, W. S.; EL-ZENY, A. S. Zinc chloride activated carbon derived from date pits for efficient biosorption of brilliant green: adsorption characteristics and mechanism study. **Applied Water Science**, v. 13, p. 1-21, 2023.
- [87] CHEN, P.; SONG, D.; LIU, T.; CHEN, Y.; ZHOU, Y.; PRANGE, M. P.; CHEN, T.; WANG, D. Z.; ZHAO, Y.; WANG, X.; LI, X.; WANG, D.; ZHU, Z.; WANG, Z.; ROSSO, K. M.; XHANG, X. Facet-dependent Heterogeneous Fenton Reaction Mechanisms on Hematite Nanoparticles for (Photo)catalytic Degradation of Organic Dyes. **Advanced Science**, v. 12, p. 1-11, 2025.
- [88] SARA, B.; BAIG, J. A.; SOLANGI, I. B.; AKHTAR, K.; PERVEEN, S.; HUSSAIN, S.; ABBASIE, F.; SOLANGI, S. A. Lead ferrite-based heterogeneous photocatalysis: a green approach for rhodamine 6G dye remediation. **RSC Advances**, v. 15, p. 6668-6677, 2025.
- [89] EL-SALAMONY, R. A.; ABOUTALEB, W. A.; DHMEES, A. S. Photodegradation of Amido Black 10b Dye Under Visible Light Using Ni and Zn Ferrite Catalysts Prepared by a

Simple Modified Sol–Gel Method. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 48, p. 7661-7672, 2023.

[90] OBAYOMI, K. S.; LAU, S. Y.; XIE, Z.; GRAY, S. R.; ZHANG, J. In-Situ Hydrothermal Fabrication of ZnO-Loaded GAC Nanocomposite for Efficient Rhodamine B Dye Removal via Synergistic Photocatalytic and Adsorptive Performance. **Nanomaterials**, v. 14, p. 1-21, 2024.

[91] HERRMANN, J. M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, v. 99, p. 461-468, 2010.

[92] TURCHI, C. S.; OLLIS, D. F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. **Journal of Catalysis**, v. 122, p. 178-192, 1990.

[93] HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, v. 31, p. 145-157, 2001.

[94] PINO, E.; CALDERÓN, C.; HERRERA, F.; CIFUENTES, G.; ARTEAGA, G. Photocatalytic Degradation of Aqueous Rhodamine 6G Using Supported TiO₂ Catalysts. A Model for the Removal of Organic Contaminants From Aqueous Samples. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 1-12, 2020.

[95] NGUYEN, H. T.; DOAN, V.; NGUYEN, T. L. H.; NGUYEN, A.; TRAN, Q.; TRAN, V. A.; LE, V. T. Mechanistic pathway and optimization of rhodamine B degradation using Mn₃O₄/ZnO nanocomposite on microalgae-based carbon. **RSC Advances**, v. 15, p. 6241-6259, 2025.

[96] RANJBARI, A.; KIM, J.; KIM, J. H.; YU, J.; DEMEESTERE, K.; HEYNDERICKX, P. M. Enhancement of commercial ZnO adsorption and photocatalytic degradation capacity of methylene blue by oxygen vacancy modification: Kinetic study. **Catalysis Today**, v. 413-415, p. 1-7, 2023.

[97] RANJBARI, A.; DEMEESTERE, K.; KIM, K.; HEYNDERICKX, P. M. Oxygen vacancy modification of commercial ZnO by hydrogen reduction for the removal of thiabendazole: Characterization and kinetic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 324, p. 1-18, 2023.

[98] ZHENG, M.; GUO, M.; MA, F.; LI, W.; SHAO, Y. Recent advances in graphitic carbon nitride-based composites for enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B: mechanism, properties and environmental applications. **Nanoscale Advances**, v. 7, p. 4780-4802, 2025.

[99] ARZAEI, N. A.; BETTI, N.; AL-AMIERY, A.; ROS, W. N. The role of tin species in doped iron (III) oxide for photocatalytic degradation of methyl orange dye under UV light. **Heliyon**, v. 9, p. 1-9, 2023.

[100] JEEVARATHINAM, M.; ASHARANI, I. V. Synthesis of CuO, ZnO nanoparticles, and CuO-ZnO nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B: a comparative study. **Scientific Reports**, v. 14, p. 1-17, 2024.

- [101] DAO, T. B. T.; HA, T. T. L.; NGUYEN, T. D.; LE, H. N.; HA-THUC, C. N.; NGUYEN, T. M. L.; PERRE, P.; NGUYEN, D. M. Effectiveness of photocatalysis of MMT-supported TiO_2 and TiO_2 nanotubes for rhodamine B degradation. **Chemosphere**, v. 280, p. 1-11, 2021.
- [102] JASIM, N. A.; EBRAHIM, S. E.; AMMAR, S. H. Photocatalytic degradation of Rhodamine B using $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocomposite under visible light irradiation: Synthesis, characterization and its application. **Alexandria Engineering Journal**, v. 82, p. 557-576, 2023.
- [103] XU, J.; GU, K.; WANG, P.; CHENG, P.; CHE, H.; TANG, C.; ZHANG, K.; AO, Y. Piezo-catalytic in-site H_2O_2 generation and activation across wide pH range to drive hydroxyl radical-mediated pollutant degradation. **Nature Communications**, v. 16, p. 1-11, 2025.
- [104] ABDELKADER, M. S.; YOUNIS, S. A.; EL-FAWA, E. M.; ALI, H. R.; IBRAHIM, H. $\text{Ag}_3\text{PO}_4@\text{ZnO}$ kraft lignin composite for optimized photocatalytic degradation of methylene blue using response surface methodology. **Scientific Reports**, v. 15, p. 1-25, 2025.
- [105] LIU, Q.; LI, X.; CHEN, Y.; ZHANG, X.; GAO, B.; MA, M.; YANG, H.; SUAN, S.; ZHANG, Q. Strategies for Regulating Reactive Oxygen Species in Carbon Nitride-Based Photocatalysis. **Molecules**, v. 30, p. 1-21, 2025.
- [106] WOOD, P. M. The potential diagram for oxygen at pH 7. **The Biochemistry Journal**, v. 253, p. 287-289, 1988.
- [107] WANG, B.; WANG, L.; CEN, W.; LYU, T.; JARVIS, P.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; HAN, Y.; WANG, L.; PAN, G.; ZHANG, K.; FAN, W. Exploring a chemical input free advanced oxidation process based on nanobubble technology to treat organic micropollutants. **Environmental Pollution**, v. 340, p. 1-10, 2024.
- [108] NING, J.; ZHANG, B.; SIQIN, L.; LIU, G.; WU, Q.; XUE, S.; SHAO, T.; ZHANG, F.; ZHANG, W.; LIU, X. Designing advanced S-scheme CdS QDs/ $\text{La-Bi}_2\text{WO}_6$ photocatalysts for efficient degradation of RhB. **Exploration**, v. 3, p. 1-13, 2023.
- [109] JIN, Z.; LI, Q.; TANG, P.; LI, G.; LIU, L.; CHEN, D.; WU, J.; CHAI, Z.; HUANG, G.; CHEN, X. Copper-doped carbon dots with enhanced Fenton reaction activity for rhodamine B degradation. **Nanoscale Advances**, v. 4, p. 3073-3082, 2022.
- [110] MAGALHÃES, N.; SIMÕES, G. M.; RAMOS, C.; SAMELO, J.; OLIVEIRA, A. C.; FILIPE, H. A. L.; RAMALHO, J. P. P.; MORENO, M. J.; LOURA, L. M. S. Interactions between Rhodamine Dyes and Model Membrane Systems—Insights from Molecular Dynamics Simulations. **Molecules**, v. 27, p. 1-19, 2022.
- [111] NIKOLIC, M. V.; VASILJEVIC, Z. Z.; DIMITRIJEVIC, M.; RADMILOVIC, N.; VUJANCEVIC, J.; TANOVIC, M.; TADIC, N. B. Natural Sunlight Driven Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Rhodamine B over Nanocrystalline $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$. **Nanomaterials**, v. 15, p. 1-25, 2025.
- [112] HALEEM, A.; ULLAH, M.; REHMAN, S.; SHAH, A.; FAROOQ, M.; SAEED, T.; ULLAH, I.; LI, H. In-Depth Photocatalytic Degradation Mechanism of the Extensively Used Dyes Malachite Green, Methylene Blue, Congo Red, and Rhodamine B via Covalent Organic Framework-Based Photocatalysts. **Water**, v. 16, p. 1-35, 2024.

[113] DENG, D.; LI, Y.; WU, M.; SONG, Y.; HUANG, Q.; DUAN, Y.; CHANG, Y.; ZHAO, Y.; HE, C. Electrocatalytic Degradation of Rhodamine B on the Sb-Doped SnO₂/Ti Electrode in Alkaline Medium. **ACS Omega**, v. 8, p. 48480-48490, 2023.

[114] MZIMELA, N.; TICHAPONDWA, S.; CHIRWA, E. Visible-light-activated photocatalytic degradation of rhodamine B using WO₃ nanoparticles. **RSC Advances**, v. 12, p. 34652-34659, 2022.

7.3 HETEROJUNÇÕES DE FERRITA DE ZINCO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO ZFO/RGO COMO POTENCIAIS FOTOCATALISADORES PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

[1] GOODARZI, N.; ASHRAFI-PEYMAN, Z.; KHANI, E.; MOSHFEGH, A. Z. Recent Progress on Semiconductor Heterogeneous Photocatalysts in Clean Energy Production and Environmental Remediation. **Catalysts**, v. 13, p. 1-56, 2023.

[2] MANCUSO, A.; IERVOLINO, G. Synthesis and Application of Innovative and Environmentally Friendly Photocatalysts: A Review. **Catalysts**, v. 12, p. 1-30, 2022.

[3] ZHAO, Y.; SHANG, S.; SHI, R.; WATERHOUSE, G. I. N.; TANG, J.; TANG, T. Two-dimensional photocatalyst design: A critical review of recent experimental and computational advances. **Materials Today**, v. 34, p. 78-91, 2020.

[4] SU, Q.; LI, Y.; HU, R.; SONG, F.; LIU, S.; GUO, C.; ZHU, S.; LIU, W.; PAN, J. Heterojunction Photocatalysts Based on 2D Materials: The Role of Configuration. **Advanced Sustainable Systems**, v. 4, p. 1-19, 2020.

[5] MISHRA, K.; DEVI, N.; SIWAL, S. S.; GUPTA, V. K.; THAKUR, V. K. Hybrid Semiconductor Photocatalyst Nanomaterials for Energy and Environmental Applications: Fundamentals, Designing, and Prospects. **Advanced Sustainable Systems**, v. 7, p. 1-33, 2023.

[6] ZAFAR, Z.; YI, S.; LI, J.; LI, C.; ZHU, Y.; ZADA, A.; YAO, W.; LIU, Z.; YUE, X. Recent Development in Defects Engineered Photocatalysts: An Overview of the Experimental and Theoretical Strategies. **Energy & Environmental Materials**, v. 5, p. 68-114, 2022.

[7] CHEN, Y.; BAI, X. A Review on Quantum Dots Modified g-C₃N₄-Based Photocatalysts with Improved Photocatalytic Activity. **Catalysts**, v. 10, p. 1-30, 2020.

[8] AHMED, M. A.; MOHAMED, A. A. Recent progress in semiconductor/graphene photocatalysts: synthesis, photocatalytic applications, and challenges. **RSC Advances**, v. 13, p. 421-439, 2023.

[9] SONU; SHARMA, S.; DUTTA, V.; RAIZADA, P.; HOSSEINI-BANDEGHAREAEI, A.; THAKUR, V.; NGUYEN, V.; VANLE, Q.; SINGH, P. An overview of heterojunctioned ZnFe₂O₄ photocatalyst for enhanced oxidative water purification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 1-30, 2021.

- [10] ZHU, J.; YU, Y.; CHEN, Z.; WU, S.; FANG, X.; YAO, Y. Progress in the Preparation and Modification of Zinc Ferrites Used for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, p. 1-32, 2022.
- [11] BOHRA, M.; ALMAN, V.; ARRAS, R. Nanostructured ZnFe_2O_4 : An Exotic Energy Material. **Nanomaterials**, v. 11, p. 1-24, 2021.
- [12] NGUYEN, L. T. T.; NGUYEN, H. T. T.; LE, T. H.; NGUYEN, L. T. H.; NGUYEN, H. Q.; PHAM, T. T. H.; BUI, N. D.; TRAN, N. T. K.; NGUYEN, D. T. C.; LAM, T. V.; TRAN, T. V. Enhanced Photocatalytic Activity of Spherical Nd^{3+} Substituted ZnFe_2O_4 Nanoparticles. **Materials**, v. 14, p. 1-13, 2021.
- [13] ZHANG, P.; MUNAWAR, T.; SOLTANE, R.; JAVED, M.; LIU, G.; IQBAL, S.; QAMAR, M. A.; DERA, A. A.; ALRBYAWI, H.; ALFAKEER, M.; RABEA, S.; ELKAEED, E. B. Fabrication of $\text{Cr-ZnFe}_2\text{O}_4/\text{S-g-C}_3\text{N}_4$ Heterojunction Enriched Charge Separation for Sunlight Responsive Photocatalytic Performance and Antibacterial Study. **Molecules**, v. 27, p. 1-15, 2022.
- [14] LU, M.; JAVED, M.; JAVED, K.; TAN, S.; IQBAL, S.; LIU, G.; KHALID, W. B.; QAMAR, M. A.; ALRBYAWI, H.; PASHAMEAH, R. A.; ALZHRANI, E.; FAROUK, A. A. Construction of a Well-Defined S-Scheme Heterojunction Based on $\text{Bi-ZnFe}_2\text{O}_4/\text{S-g-C}_3\text{N}_4$ Nanocomposite Photocatalyst to Support Photocatalytic Pollutant Degradation Driven by Sunlight. **Catalysts**, v. 12, p. 1-14, 2022.
- [15] BAHADUR, A.; IQBAL, S.; AKBAR, A.; JAVED, M.; HASSAN, S. S.; NADEEM, S.; ALZHRANI, R. M.; AL-ANAZY, M. M.; ELKAEED, E. B.; AWWAD, N. S.; IBRAHIUMIJ, H. A.; MOHYUDDINC, A. Construction of a binary S-scheme $\text{S-g-C}_3\text{N}_4/\text{Co ZF}$ heterojunction with enhanced spatial charge separation for sunlight-driven photocatalytic performance. **RSC Advances**, v. 12, p. 23263-23273, 2022.
- [16] DENG, S.; SNAIDER, J. M.; GAO, Y.; SHI, E.; JIN, L.; SCHALLER, R.; DOU, L.; HUANG, L. Long-lived charge separation in two-dimensional ligand-perovskite heterostructures. **Journal of Chemical Physics**, v. 152, p. 1-8, 2020.
- [17] GUO, J.; LIU, K. Recent Progress in Two-Dimensional MoTe_2 Hetero-Phase Homo Junctions. **Nanomaterials**, v. 12, p. 1-14, 2022.
- [18] YANG, Z.; ZHOU, S.; FENG, X.; WANG, N.; OLA, O.; ZHU, Y. Recent Progress in Multifunctional Graphene-Based Nanocomposites for Photocatalysis and Electrocatalysis Application. **Nanomaterials**, v. 13, p. 1-42, 2023.
- [19] GE, K.; ZHANG, Y.; WANG, D.; LI, Z.; HE, J.; FU, C.; YANG, Y.; PAN, M.; ZHU, L. Highly Stable Reduced Graphene Oxide Wrapped Black Phosphorus Heterostructure with Superior Photocatalytic Performance under Visible Light. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, p. 20035-20043, 2020.
- [20] ZHANG, H.; ZHOU, P.; DAAOUB, A.; SANGTARASH, S.; ZHAO, S.; YANG, S.; ZHOU, Y.; ZOU, Y.; DECURTINS, S.; HÄNER, R.; YANG, Y.; SADEGH, H.; LIU, S.; HONG, W. Atomically well-defined nitrogen doping for cross plane transport through graphene heterojunctions. **Chemical Science**, v. 14, p. 1-8, 2023.

- [21] BAYNOSA, M. L.; MADY, A. H.; NGUYEN, V. Q.; KUMAR, D. R.; SAYED, M. S.; TUMA, D.; SHIM, J. Eco-friendly synthesis of recyclable mesoporous zinc ferrite@reduced graphene oxide nanocomposite for efficient photocatalytic dye degradation under solar radiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 561, p. 459-469, 2021.
- [22] XU, B.; YU, L.; ZHAO, X.; WANG, H.; WANG, C.; ZHANG, L. Y.; WU, G. Simple and effective synthesis of zinc ferrite nanoparticle immobilized by reduced graphene oxide as anode for lithium-ion batteries. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 584, p. 827-837, 2021.
- [23] TRIKKALLOTIS, D. G.; CHRISTOFORIDIS, A. K.; MITROPOULOS, A. C.; KYZAS, G. Z. Graphene Oxide Synthesis, Properties and Characterization Techniques: A Comprehensive Review. **ChemEngineering**, v. 5, p. 1-24, 2021.
- [24] IBRAHIM, A. A.; KOSPA, D. A.; ORABI, S.; KAMAR, S. M. A.; SALAH, A. A.; EL-SHARKAWY, E. A.; EL-HAKAM, S. A.; AHMED, A. I. Reduced graphene oxide/bismuth tungstate-based photocatalysts for enhanced dye photodegradation and photoelectrochemical water splitting. **RSC Advances**, v. 15, p. 26608-26622, 2025.
- [25] PRABHAKARRAO, N.; RAO, T. S.; LAKSHMI, K. V. D.; DIVYA, G.; JAISHREE, G.; RAJU, I. M.; ALIM, S. A. Enhanced photocatalytic performance of Nb doped TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites over rhodamine B dye under visible light illumination. **Sustainable Environment Research**, v. 31, p. 1-13, 2021.
- [26] ISLAM, S.; RAHMAN, M. L.; MONI, M. R.; BISWAS, B.; AHMED, M. F.; SHARMIN, N. Impacts of annealing temperature on microstructure, optical and electromagnetic properties of zinc ferrites nanoparticles synthesized by polymer assisted sol-gel method. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, p. 1-19, 2023.
- [27] PENG, Y.; XIA, C.; CUI, M.; YAO, Z.; YI, X. Effect of reaction condition on microstructure and properties of (NiCuZn)Fe₂O₄ nanoparticles synthesized via co-precipitation with ultrasonic irradiation. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 71, p. 1-10, 2021.
- [28] CHEN, X.; QU, Z.; LIU, Z.; REN, G. Mechanism of Oxidization of Graphite to Graphene Oxide by the Hummers Method. **ACS Omega**, v. 7, p. 23503-23510, 2022.
- [29] TAN, Q.; WANG, C.; CAO, Y.; LIU, X.; CAO, H.; WU, G.; XU, B. Synthesis of a zinc ferrite effectively encapsulated by reduced graphene oxide composite anode material for high-rate lithium ion storage. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 579, p. 723-732, 2020.
- [30] OLIVEIRA, T. P.; MARQUES, G. N.; CASTRO, M. A. M.; COSTA, R. C. V.; RANGEL, J. H. G.; RODRIGUES, S. F.; SANTOS, C. C.; OLIVEIRA, M. M. Synthesis and photocatalytic investigation of ZnFe₂O₄ in the degradation of organic dyes under visible light. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, p. 15001-15015, 2020.
- [31] GUILLOU, C. L.; ZANETTA, P. M.; LEROUX, H.; BLANCHENET, A. M.; NOTES, M. M. A. Light Element (C, N, O) Quantification by EDXS: Application to Meteorite Water Content and Organic Composition. **Microscopy and Microanalysis**, v. 30, p. 660-670, 2024.

- [32] FABIANI, V. A.; SARI, F. I. P.; NUR'AINI; PUTRI, S. A. Biosynthesis and characterization of zinc ferrite (ZnFe_2O_4) via *Antidesma bunius* L. fruit extract. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 926, p. 1-5, 2021.
- [33] ZHANG, Y.; WAN, Y.; LIAO, Y.; HU, Y.; JIANG, T.; HE, T.; BI, W.; LIN, J.; GONG, P.; TANG, L.; HUANG, P. Janus $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -based nanotheranostics for dual-modal imaging and enhanced synergistic cancer starvation/chemodynamic therapy. **Science Bulletin**, v. 65, p. 564-572, 2020.
- [34] NASEER, M.; ASLAM, U.; KHALID, B.; CHEN, B. Green route to synthesize Zinc Oxide Nanoparticles using leaf extracts of *Cassia fistula* and *Melia azadarach* and their antibacterial potential. **Scientific Reports**, v. 10, p. 1-10, 2020.
- [35] NEBOL'SIN, V. A.; GALSTYAN, V.; SILINA, Y. E. Graphene oxide and its chemical nature: Multi-stage interactions between the oxygen and graphene. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, p. 1-24, 2020.
- [36] SHI-JIA, M.; YU-CHANG, S.; LI-HUA, X.; SI-DONG, L.; TE, H.; HONG-BO, T. X-Ray Diffraction Pattern of Graphite Oxide. **Chinese Physics Letters**, v. 30, p. 1-3, 2013.
- [37] FENG, Z.; ZHANG, J.; RIA, R.; CAO, Z.; LI, Y.; WANG, S. Self-supported lignin-based carbon fibrous aerogels with outstanding rate capability and high oil/seawater separation flux. **Industrial Crops and Products**, v. 218, p. 1-10, 2024.
- [38] CARVAJAL, J. R. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. **Physica B: Condensed Matter**, v. 192, p. 55-69, 1993.
- [39] ZAPUKHLYAK, R.; HODLEVSKY, M.; BOYCHUK, V.; MAZURENKO, J.; KOTSYUBYNSKY, V.; TUROVSKA, L.; RACHIY, B.; FEDORCHENKO, S. Structure and magnetic properties of hydrothermally synthesized CuFe_2O_4 and $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ composites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 587, p. 1-11, 2023.
- [40] LI, Z.; JIN, X.; HU, C.; DAI, B.; REN, Y.; XU, F.; ZHAO, Y.; YUAN, X. Effects of thermal, stress, and electric fields on microstructure and ion distribution of $(\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.2})\text{Fe}_{2.1}\text{O}_4$ spinel ferrites. **Ceramics International**, v. 50, p. 20260-20274, 2024.
- [41] BROWN, I. D. Recent Developments in the Methods and Applications of the Bond Valence Model. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 1-62, 2009.
- [42] ROBINSON, K.; GIBBS, G. V.; RIBBE, P. H. Quadratic Elongation: A Quantitative Measure of Distortion in Coordination Polyhedra. **Science**, v. 172, p. 567-570, 1971.
- [43] RAHMAN, A.; WARSI, M. F.; SHAKIR, I.; SHAHID, M.; ZULFIQAR, S. Fabrication of Ce^{3+} substituted nickel ferrite-reduced graphene oxide heterojunction with high photocatalytic activity under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 394, p. 1-18, 2020.
- [44] PREETHA, R.; GOVINDARAJ, M.; VIJAYAKUMAR, E.; NARENDRAN, M. G.; VARATHAN, E.; NEPPOLIAN, B.; JEYAPPAUL, U.; BOSCO, A. J. Promoting photocatalytic interaction of boron doped reduced graphene oxide supported BiFeO_3 nanocomposite for

visible-light-induced organic pollutant degradation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 904, p. 1-14, 2022.

[45] BERTAUT, E. Some recent progress in the crystallography of the spinels in particular of the ferrites. **Journal de Physique et le Radium**, v. 12, p. 252-255, 1951.

[46] MURRIETA, A. C.; CAVAZOS-CAVAZOS, D.; FLORES-JAUREGUI, C.; SEPÚLVEDA, P.; HESQUIO-GARDUÑO, M.; CONTRERAS-TORRES, F. F. Characterization of hydrothermally synthesized ZnFe_2O_4 spinel ferrite: Insights into microstructure, inversion degree, and crystal evolution. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 183, p. 1-12, 2023.

[47] SORESCU, M.; JUBECK, J.; KNAUSS, M.; PERRIN, A.; MCHENRY, M. Effect of graphene on the mechanochemical activation of cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 150, p. 1-6, 2021.

[48] RATHODA, V.; ANUPAMA, A. V.; KUMAR, R. V.; JALIA, V. M.; SAHOO, B. Correlated vibrations of the tetrahedral and octahedral complexes and splitting of the absorption bands in FTIR spectra of Li-Zn ferrites. **Vibrational Spectroscopy**, v. 92, p. 267-272, 2017.

[49] FUENTE-JIMÉNEZ, J. L.; RODRÍGUEZ-RIVAS, C. I.; MITRE-AGUILAR, I. B.; TORRES-COPADO, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E. A.; HERRERA-CELIS, J.; ARVIZU-ESPINOSA, M. G.; GARZA-NAVARRO, M. A.; ARRIAGA, L. G.; GARCÍA, J. L.; GARCÍA-GUTIÉRREZ, D. I.; DEHESA, A. Z.; SHARMA, A.; OZA, G. A Comparative and Critical Analysis for In Vitro Cytotoxic Evaluation of Magneto-Crystalline Zinc Ferrite Nanoparticles Using MTT, Crystal Violet, LDH, and Apoptosis Assay. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, p. 1-21, 2023.

[50] SÁNCHEZ-CAMPOS, D.; RODRÍGUEZ-LUGO, V.; SÁNCHEZ-VARGAS, F. C.; MENDOZA-ANAYA, D.; SALINAS-RODRÍGUEZ, E.; ESCOBAR-ALARCÓN, L.; REYES-VALDERRAMA, M. I. Simple process and uncomplicated reduction of graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 242, p. 1-5, 2020.

[51] SINGH, J. P.; DIXIT, G.; SRIVASTAVA, R. C.; NEGI, P.; AGRAWAL, H. M.; KUMAR, R. HRTEM and FTIR investigation of nanosized zinc ferrite irradiated with 100 MeV oxygen ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 107, p. 326-333, 2013.

[52] MELO, R. S.; SILVA, F. C.; MOURA, K. R. M.; MENEZES, A. S.; SINFRÔNIO, F. S. M. Magnetic ferrites synthesised using the microwave-hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 381, p. 109-115, 2015.

[53] GÓMEZ, C. A. P.; MENESES, C. A. B.; JAÉN, J. A. Raman, infrared and Mössbauer spectroscopic studies of solid-state synthesized Ni-Zn ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 505, p. 1-9, 2020.

[54] SHARMA, M.; RANI, S.; PATHAK, D. K.; BHATIA, R.; KUMAR, R.; SAMEERA, I. Temperature dependent Raman modes of reduced graphene oxide: Effect of anharmonicity, crystallite size and defects. **Carbon**, v. 184, p. 437-444, 2021.

- [55] THANGARAJ, B.; MUMTAZ, F.; ABBAS, Y.; ANJUM, D. H.; SOLOMON, P. R.; HASSAN, J. Synthesis of Graphene Oxide from Sugarcane Dry Leaves by Two-Stage Pyrolysis. **Molecules**, v. 23, p. 1-14, 2023.
- [56] ALIYEV, E.; FILIZ, V.; KHAN, M. M.; LEE, Y. J.; ABETZ, C.; ABETZ, V. Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris. **Nanomaterials**, v. 9, p. 1-15, 2019.
- [57] WANG, S.; YONG, D.; HE, C.; GAO, Y.; JIA, N.; CHEN, Z.; SONG, W. The role of sp^2/sp^3 hybrid carbon regulation in the nonlinear optical properties of graphene oxide materials. **RSC Advances**, v. 7, p. 53643-53652, 2017.
- [58] SEEHRA, M. S.; NARANG, V.; GEDDAM, U. K.; STEFANIAK, A. B. Correlation between X-ray diffraction and Raman spectra of 16 commercial graphene-based materials and their resulting classification. **Carbon**, v. 111, p. 380-385, 2017.
- [59] ZHANG, K.; LIU, Y.; LIU, Y.; YAN, Y.; MA, G.; ZHONG, B.; CHE, R.; HUANG, X. Tracking Regulatory Mechanism of Trace Fe on Graphene Electromagnetic Wave Absorption. **Nano-Micro Letters**, v. 16, p. 1-18, 2024.
- [60] WU, Y.; ZHAO, Y.; ZHOU, M.; TAN, S.; PEYMANFAR, R.; ASLIBEIKI, B.; JI, G. Ultrabroad Microwave Absorption Ability and Infrared Stealth Property of Nano-Micro CuS@rGO Lightweight Aerogels. **Nano-Micro Letters**, v. 14, p. 1-17, 2022.
- [61] MAKULA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, p. 6814-6817, 2018.
- [62] JUN, B. M.; ELANCHEZHIAN, S. S. D.; YOON, Y.; WANG, D.; KIM, S.; PRABHU, S. M.; PARK, C. M. Accelerated photocatalytic degradation of organic pollutants over carbonate-rich lanthanum-substituted zinc spinel ferrite assembled reduced graphene oxide by ultraviolet (UV)-activated persulfate. **Chemical Engineering Journal**, v. 393, p. 1-13, 2020.
- [63] KADAM, S. A.; SANDOVAL, S.; BASTL, Z.; SIMKOVICOVÁ, K.; KVÍTEK, L.; JASÍK, J.; OLSZÓWKA, J. E.; VALTERA, S.; VAIDULYCH, M.; MORÁVKOVÁ, J.; SAZAMA, P.; KUBICKA, D.; TRAVERT, A.; BOKHOVEN, J. A. V.; FORTUNELLI, A.; KLEIBERT, A.; KALBÁČ, M.; VAJDA, Š. Cyclohexane Oxidative Dehydrogenation on Graphene-OxideSupported Cobalt Ferrite Nanohybrids: Effect of Dynamic Nature of Active Sites on Reaction Selectivity. **ACS Catalysis**, v. 13, p. 13484-13505, 2023.
- [64] DAS, P.; IBRAHIM, S.; CHAKRABORTY, K.; GHOSH, S.; PAL, T. Stepwise reduction of graphene oxide and studies on defect-controlled physical properties. **Scientific Reports**, v. 14, p. 1-10, 2024.
- [65] ÖZTEKIN, D.; ARBAG, H.; YASYERLI, S. Preparation of RGO with Enhanced Electrical Conductivity: Effects of Sequential Reductions of L-Ascorbic Acid and Thermal. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 50, p. 9905-9918, 2025.
- [66] MA, G.; AN, Z.; YANG, Y.; WANG, W.; WANG, Y.; TIAN, S.; GAO, J.; GONG, X.; BELFOIRE, L. A.; TANG, J. Synergistic Regulation of Ag Nanoparticles and Reduced

Graphene Oxide in Boosting TiO₂ Microspheres Photocatalysis for Wastewater Treatment. **Nanomaterials**, v. 15, p. 1-17, 2025.

[67] VERMA, P.; DAS, S.; RAJ, R.; SCHNEIDER, R. A Rapid and Complete Photodegradation of Doxycycline Using rGO@CuO Nanocomposite Under Visible and Direct Sunlight: Mechanistic Insights and Real-Time Applicability. **Nanomaterials**, v. 15, p. 1-23, 2025.

[68] DAS, K. K.; MOHANTY, U. A.; PARAMANIK, L.; SAHOO, D. P.; PARIDA, K. Facile fabrication of B-rGO/ZnFe₂O₄ p–n heterojunction-based S-scheme exciton engineering for photocatalytic Cr(VI) reduction: kinetics, influencing parameters and detailed mechanism. **RSC Advances**, v. 14, p. 20312-20327, 2024.

[69] BABU, S. G.; VINOTH, R.; KUMAR, D. P.; SHANKAR, M. V.; CHOU, H.; VINODGOPAL, K.; NEPPOLIAN, B. Influence of electron storing, transferring and shuttling assets of reduced graphene oxide at the interfacial copper doped TiO₂ p–n heterojunction for increased hydrogen production. **Nanoscale**, v. 7, p. 7849-7857, 2015.

[70] MONDAL, N. J.; SONKAR, R.; BORO, B.; GHOSH, M. P.; CHOWDHURY, D. Nanocrystalline Ni–Zn spinel ferrites: size-dependent physical, photocatalytic and antioxidant properties. **Nanoscale Advances**, v. 5, p. 5460-5475, 2023.

[71] MISHRA, S.; ACHARYA, R.; PARIDA, K. Spinel-Ferrite-Decorated Graphene-Based Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic Detoxification of Organic Dyes in Aqueous Medium: A Review. **Water**, v. 15, p. 1-26, 2023.

[72] PINO, E.; CALDERÓN, C.; HERRERA, F.; CIFUENTES, G.; ARTEAGA, G. Photocatalytic Degradation of Aqueous Rhodamine 6G Using Supported TiO₂ Catalysts. A Model for the Removal of Organic Contaminants From Aqueous Samples. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, p. 1-12, 2020.

[73] SHENOY, S.; CHUAICHAM, C.; SHANMUGAM, M.; OKUMURA, T.; BALIJAPALLI, U.; LI, W.; BALAKUMAR, V.; SASAKI, K.; SEKAR, K. Tailoring Interfacial Physicochemical Properties in Cu₂O-TiO₂@rGO Heterojunction: Insights from EXAFS and Electron Trap Distribution Analysis. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 15, p. 54105-54118, 2023.

[74] LI, Z.; YANG, D.; CHU, H.; GUO, L.; CHEN, T.; MU, Y.; HE, X.; ZHONG, X.; HUANG, B.; ZHANG, S.; GAO, Y.; WEI, Y.; WANG, S.; ZHOU, W. Efficient Charge Transfer Channels in Reduced Graphene Oxide/Mesoporous TiO₂ Nanotube Heterojunction Assemblies toward Optimized Photocatalytic Hydrogen Evolution. **Nanomaterials**, v. 12, p. 1-12, 2022.

[75] SHA, M. S.; ANWAR, H.; MUSTHAFA, F. N.; AL-LOHEDAN, H.; ALFARWATI, S.; RAJABATHAR, J. R.; ALAHMAD, J. K.; CABIBIHAN, J.; KARNAN, M.; SADASIVUNI, K. K. Photocatalytic degradation of organic dyes using reduced graphene oxide (rGO). **Scientific Reports**, v. 14, p. 1-14, 2024.

[76] MINELLA, M.; SORDELLO, F.; MINERO, C. Photocatalytic process in TiO₂/graphene hybrid materials. Evidence of charge separation by electron transfer from reduced graphene oxide to TiO₂. **Catalysis Today**, v. 281, p. 29-37, 2017.

- [77] CÔRTEZ, P. R. B.; LEÃO, M. B.; REIS, G. L. R.; VARGAS, D. D.; MURILLO, G. F.; KÖHLER, M. H.; JAURIS, C. F. M. Unraveling the Phosphorus Adsorption Mechanisms in Threedimensional Reduced Graphene Oxide Materials. **Langmuir**, v. 40, p. 11173-11183, 2024.
- [78] ARIAS, F. A.; GUEVARA, M.; TENE, T.; ANGAMARCA, P.; MOLINA, R.; VALAREZO, A.; SALGUERO, O.; GOMEZ, C. V.; ARIAS, M.; CAPUTI, L. S. The Adsorption of Methylene Blue on Eco-Friendly Reduced Graphene Oxide. **Nanomaterials**, v. 10, p. 1-18, 2020.
- [79] ZHANG, B.; SUN, B.; LIU, F.; GAO, T.; ZHOU, G. TiO₂-based S-scheme photocatalysts for solar energy conversion and environmental remediation. **Science China Materials**, v. 67, p. 424-443, 2024.
- [80] YUAN, M.; YANG, L.; YANG, Z.; MA, Z.; MA, J.; LIU, Z.; MA, P.; CHENG, Z.; MALEKI, A.; LIN, J. Fabrication of Interface Engineered S-Scheme Heterojunction Nanocatalyst for Ultrasound-Triggered Sustainable Cancer Therapy. **Advanced Science**, v. 11, p. 1-13, 2024.
- [81] BAGHDADI, Y.; DABOCZI, M.; TEMEROV, F.; YANG, M.; CUI, J.; ESLAVA, S. A g-C₃N₄/rGO/Cs₃Bi₂Br₉ mediated Z-scheme heterojunction for enhanced photocatalytic CO₂ reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 12, p. 16383-16395, 2024.
- [82] LIU, C.; XU, C.; WANG, W.; CHEN, L.; LI, X.; WU, Y. Oxygen Vacancy Mediated Band-Gap Engineering via B-Doping for Enhancing Z-Scheme A-TiO₂/R-TiO₂ Heterojunction Photocatalytic Performance. **Nanomaterials**, v. 13, p. 1-17, 2023.
- [83] JEEVARATHINAM, M.; ASHARANI, I. V. Synthesis of CuO, ZnO nanoparticles, and CuO-ZnO nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B: a comparative study. **Scientific Reports**, v. 14, p. 1-17, 2024.
- [84] JIN, Z.; LI, Q.; TANG, P.; LI, G.; LIU, L.; CHEN, D.; WU, J.; CHAI, Z.; HUANG, G.; CHEN, X. Copper-doped carbon dots with enhanced Fenton reaction activity for rhodamine B degradation. **Nanoscale Advances**, v. 4, p. 3073-3082, 2022.
- [85] NIKOLIC, M. V.; VASILJEVIC, Z. Z.; DIMITRIJEVIC, M.; RADMILOVIC, N.; VUJANCEVIC, J.; TANOVIC, M.; TADIC, N. B. Natural Sunlight Driven Photocatalytic Degradation of Methylene Blue and Rhodamine B over Nanocrystalline Zn₂SnO₄/SnO₂. **Nanomaterials**, v. 15, p. 1-25, 2025.
- [86] HALEEM, A.; ULLAH, M.; REHMAN, S.; SHAH, A.; FAROOQ, M.; SAEED, T.; ULLAH, I.; LI, H. In-Depth Photocatalytic Degradation Mechanism of the Extensively Used Dyes Malachite Green, Methylene Blue, Congo Red, and Rhodamine B via Covalent Organic Framework-Based Photocatalysts. **Water**, v. 16, p. 1-35, 2024.
- [87] DENG, D.; LI, Y.; WU, M.; SONG, Y.; HUANG, Q.; DUAN, Y.; CHANG, Y.; ZHAO, Y.; HE, C. Electrocatalytic Degradation of Rhodamine B on the Sb-Doped SnO₂/Ti Electrode in Alkaline Medium. **ACS Omega**, v. 8, p. 48480-48490, 2023.

- [88] MZIMELA, N.; TICHAPONDWA, S.; CHIRWA, E. Visible-light-activated photocatalytic degradation of rhodamine B using WO₃ nanoparticles. **RSC Advances**, v. 12, p. 34652-34659, 2022.
- [89] WANG, B.; WANG, L.; CEN, W.; LYU, T.; JARVIS, P.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; HAN, Y.; WANG, L.; PAN, G.; ZHANG, K.; FAN, W. Exploring a chemical input free advanced oxidation process based on nanobubble technology to treat organic micropollutants. **Environmental Pollution**, v. 340, p. 1-10, 2024.
- [90] MOHOD, A. V.; MOMOTKO, M.; SHAH, N. S.; MARCHEL, M.; IMRAN, M.; KONG, L.; BOCZKAJ, G. Degradation of Rhodamine dyes by Advanced Oxidation Processes (AOPs) – Focus on cavitation and photocatalysis - A critical review. **Water Resources and Industry**, v. 30, p. 1-30, 2023.

CAPÍTULO 8 | PERSPECTIVAS

Com base nos resultados obtidos sobre a influência do óxido de grafeno reduzido (rGO) nas propriedades da ferritas de zinco (ZFO), pretende-se realizar os seguintes estudos para finalizar o presente trabalho:

- **BET:** A adsorção de nitrogênio por meio do método BET (Brunauer-Emmett-Teller) será empregada para determinar a área de superfície específica e o volume de poros das heteroestruturas. A análise da área de superfície permitirá correlacionar o desempenho fotocatalítico ou de adsorção com a disponibilidade de sítios ativos, enquanto a avaliação da porosidade pode fornecer *insights* sobre o transporte de massa e a acessibilidade dos reagentes à superfície dos materiais.

- **MET:** A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é essencial para a caracterização morfológica da interface entre a ferrita de zinco e o rGO. O MET pode fornecer imagens detalhadas da ancoragem das nanopartículas nas folhas de grafeno e, com o uso de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) acoplada, mapear a distribuição elementar, confirmando a formação da heteroestrutura e as interações na interface.

Essas abordagens experimentais, em conjunto, permitirão elucidar a relação entre as propriedades estruturais da superfície e as interações entre as nanopartículas de ZFO e o rGO, pavimentando o caminho para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades otimizadas para aplicações em catálise, fotocatálise e eletrônica.

APÊNDICE

PARTE I – SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE FERRITAS DE ZINCO NA DEGRADAÇÃO DE RODAMINA 6G

Tabela A.1.1 Porcentagem molar de fase secundária obtida pelo refinamento de Rietveld para o ZFO-0,6, ZFO-0,8 e ZFO-1,2.

Fase secundária	ZFO-0,6	ZFO-0,8	ZFO-1,2
Fe ₂ O ₃	36,73	12,94	—
ZnO	—	—	9,78

Figura A.1.1 Difratogramas com refinamento pelo método de Rietveld para as ferritas de zinco.

a) ZFO-0,6, b) ZFO-0,8, c) ZFO-1,2.

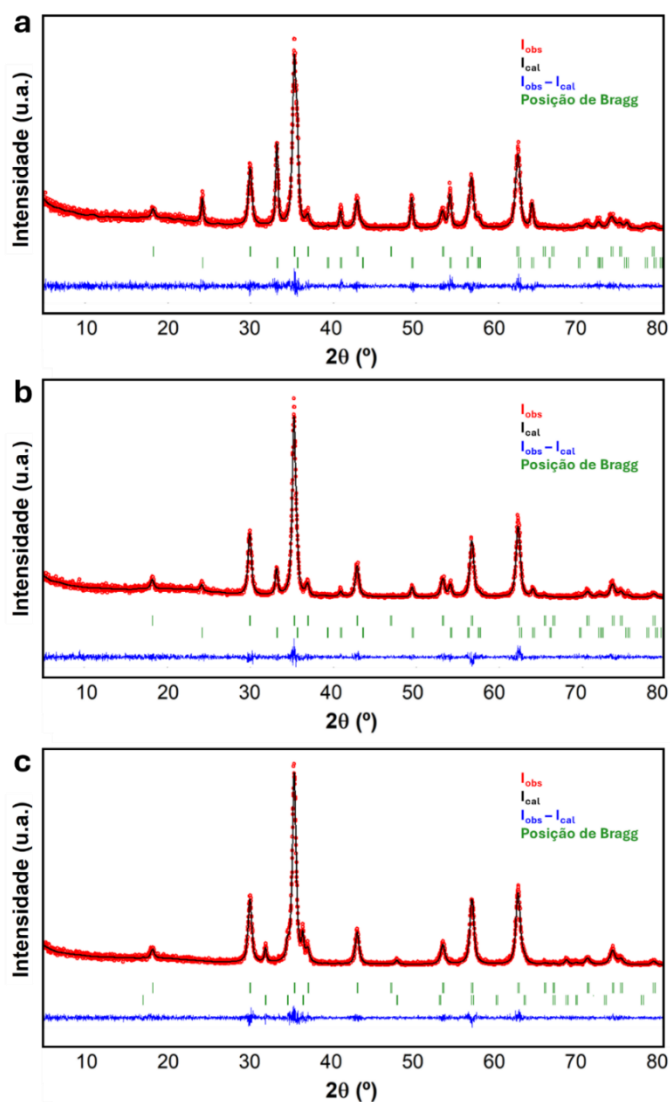


Figura A.1.2 a) Regressão linear para determinação da absorvidade molar do corante Rodamina 6G. b) Perfil de adsorção no escuro para as ferritas de zinco em pH 7.

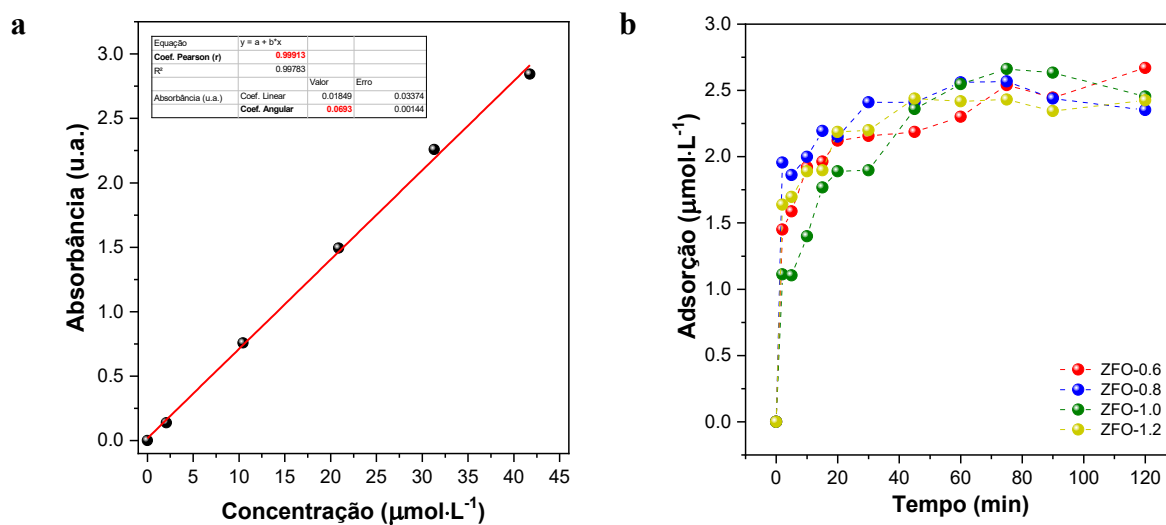


Figura A.1.3 Gráfico de absorbância para a determinação da regressão linear da Figura A.2a.

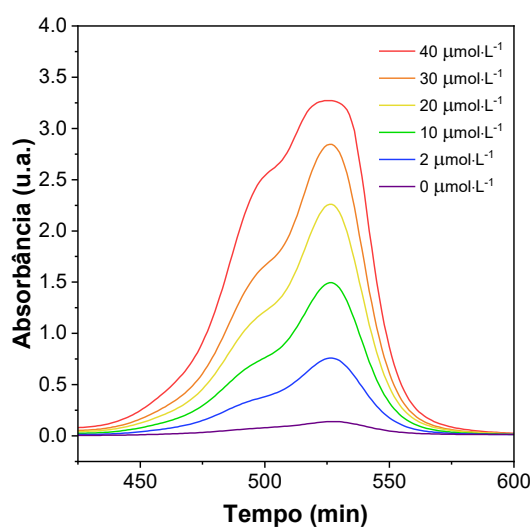
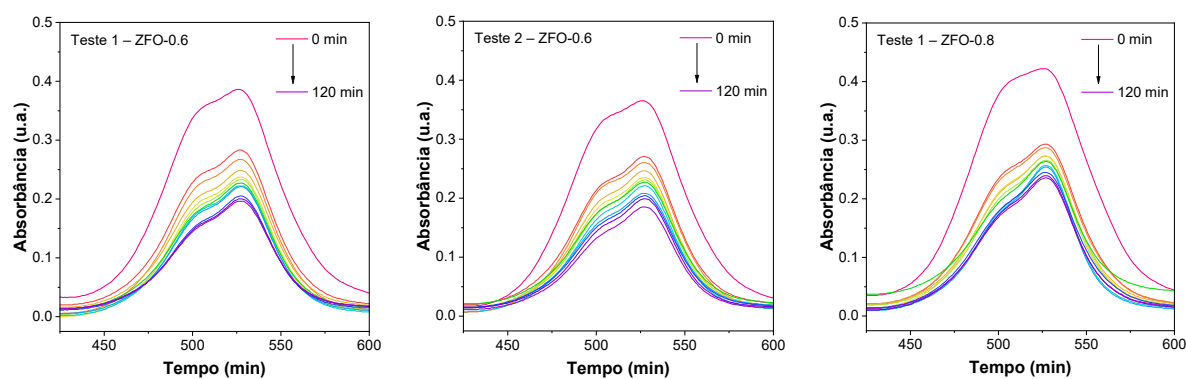


Figura A.1.4 Gráficos de absorbância para determinação do perfil de adsorção da Figura A.2b.



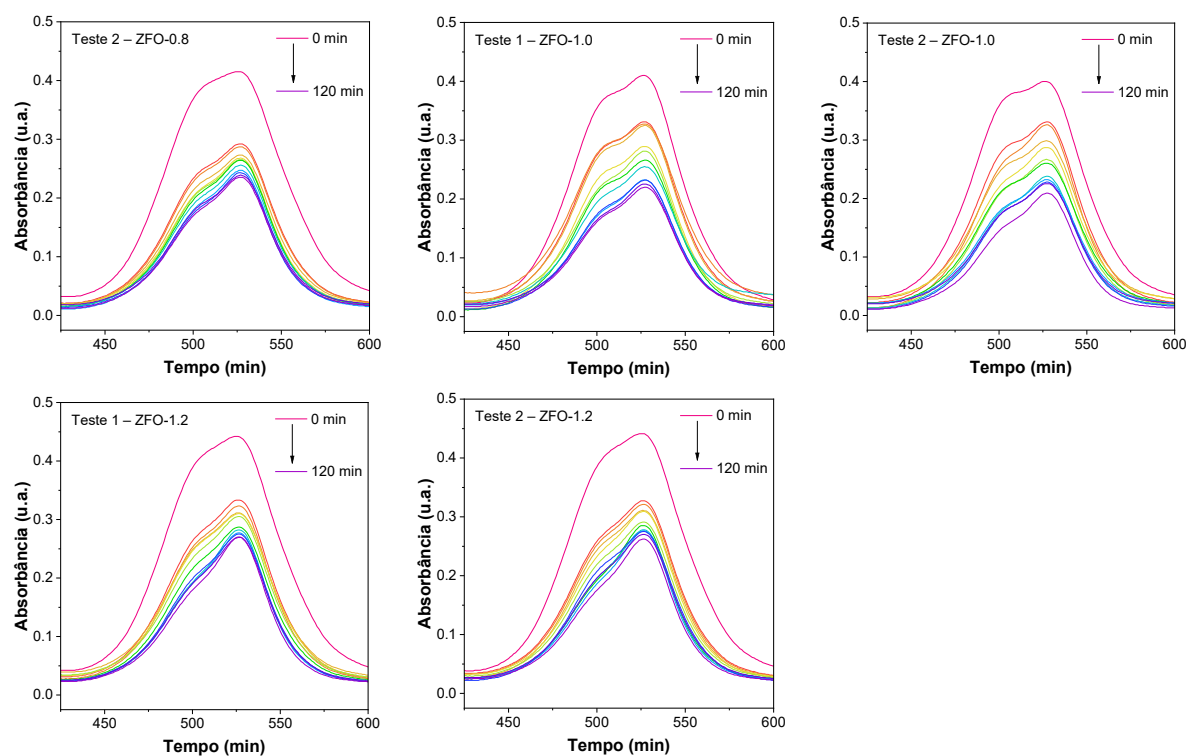


Figura A.1.5 Gráficos de absorbância dos testes de fotólise em pH 4, 7 e 10.

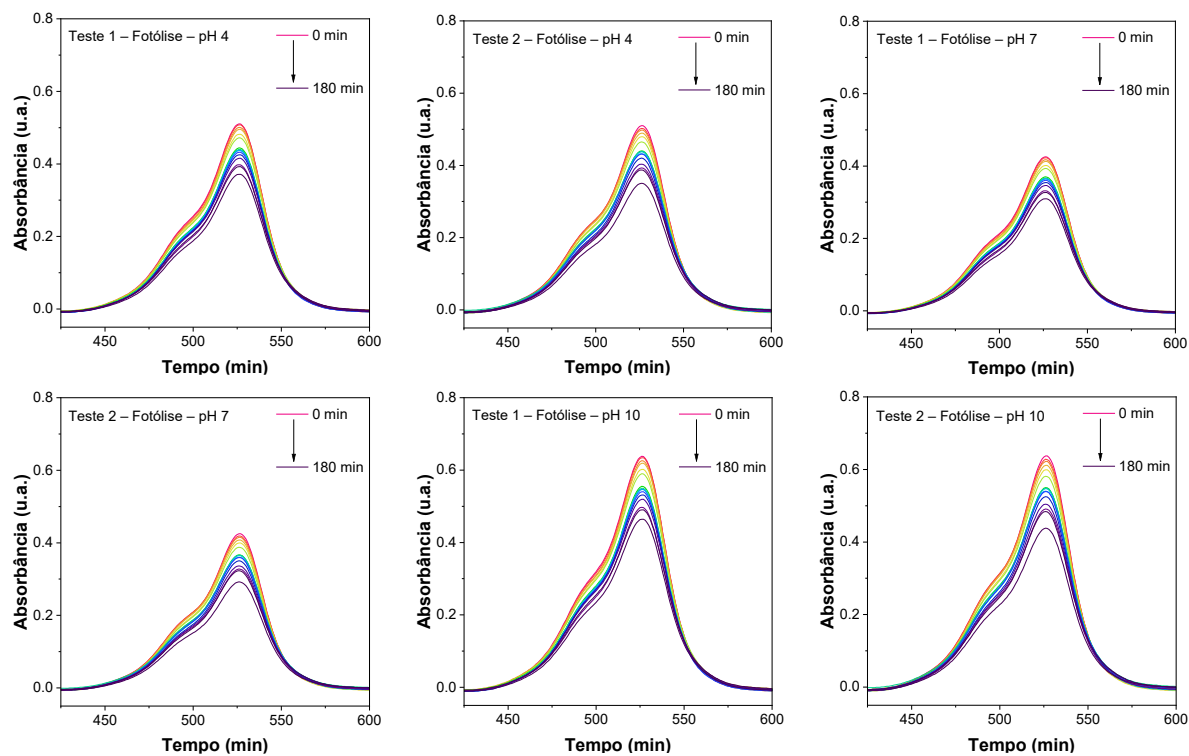


Figura A.1.6 Gráficos de absorvância dos testes fotocatalíticos para o ZFO-0,6 em pH 4, 7 e 10.

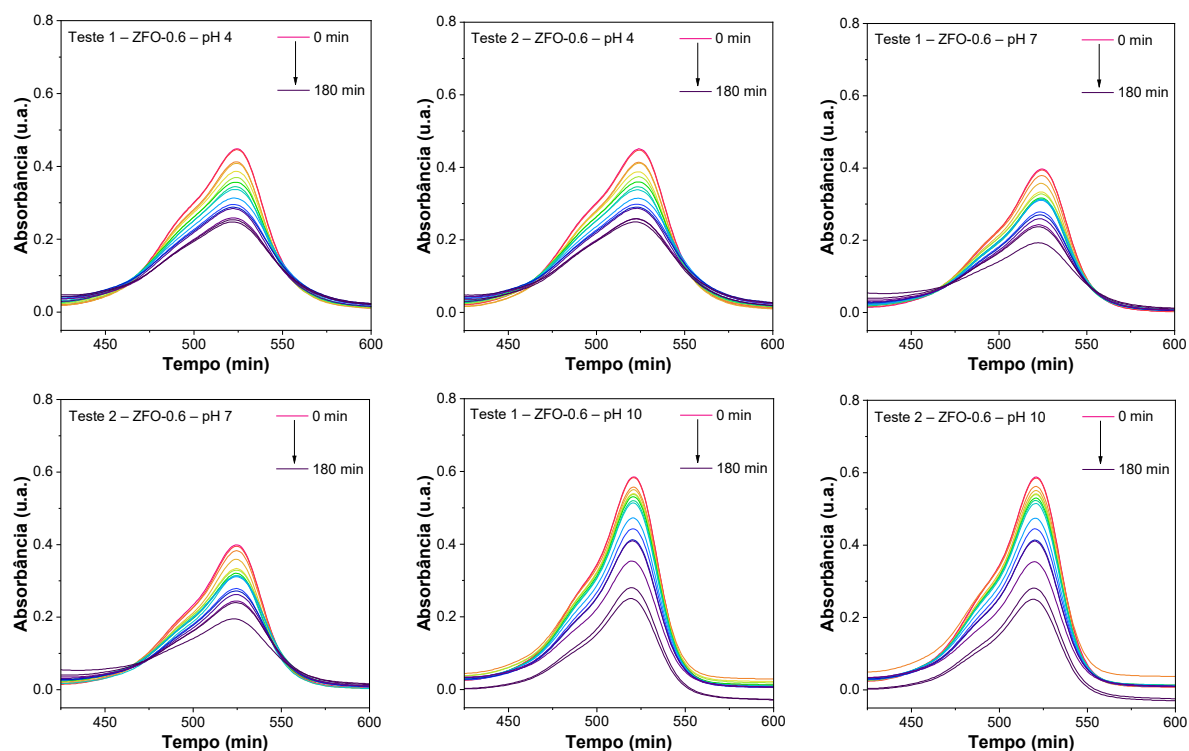


Figura A.1.7 Gráficos de absorvância dos testes fotocatalíticos para o ZFO-0,8 em pH 4, 7 e 10.

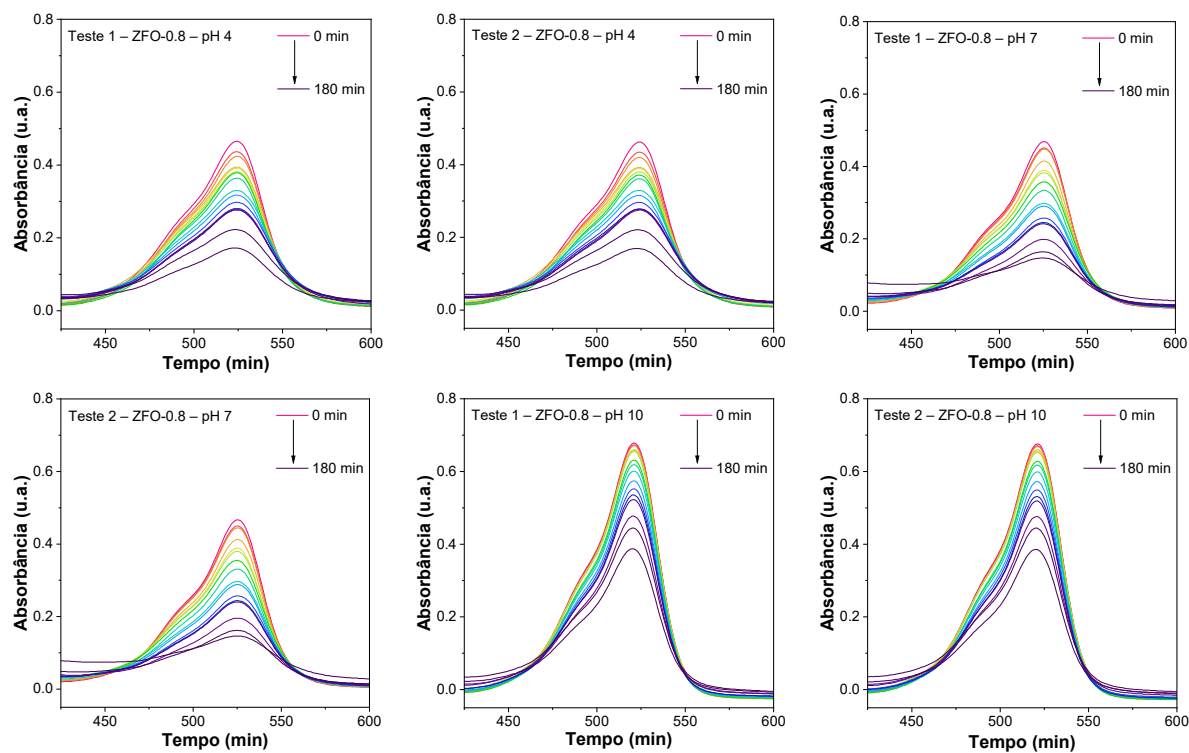


Figura A.1.8 Gráficos de absorvância dos testes fotocatalíticos para o ZFO-1,0 em pH 4, 7 e 10.

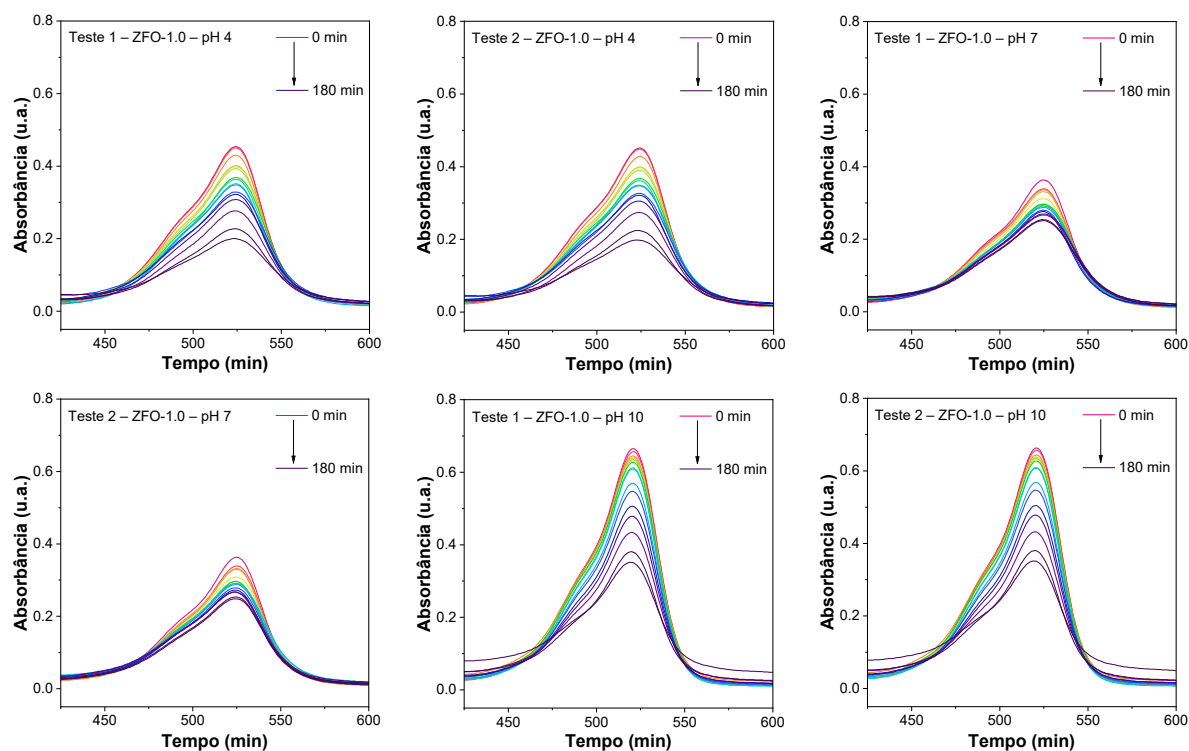


Figura A.1.9 Gráficos de absorvância dos testes fotocatalíticos para o ZFO-1,2 em pH 4, 7 e 10.

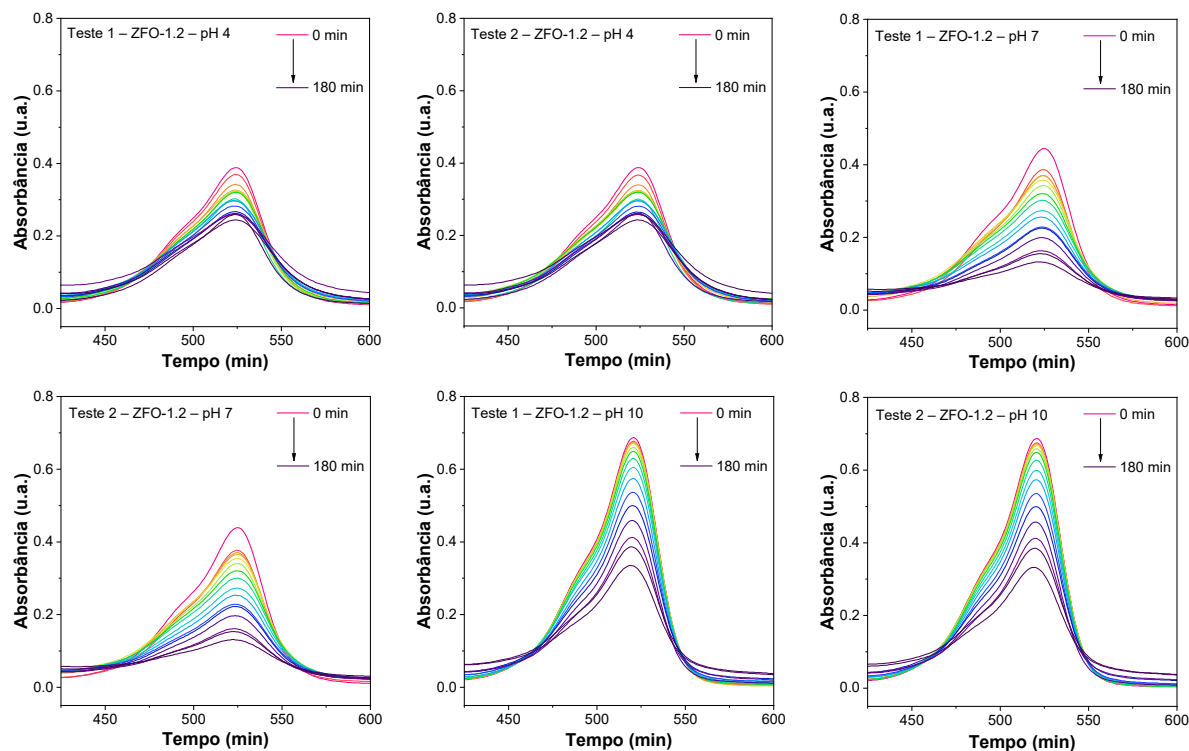


Figura A.1.10 Gráficos de absorvância para os testes dos sequestradores de radicais para o ZFO-0,8 em pH 7.

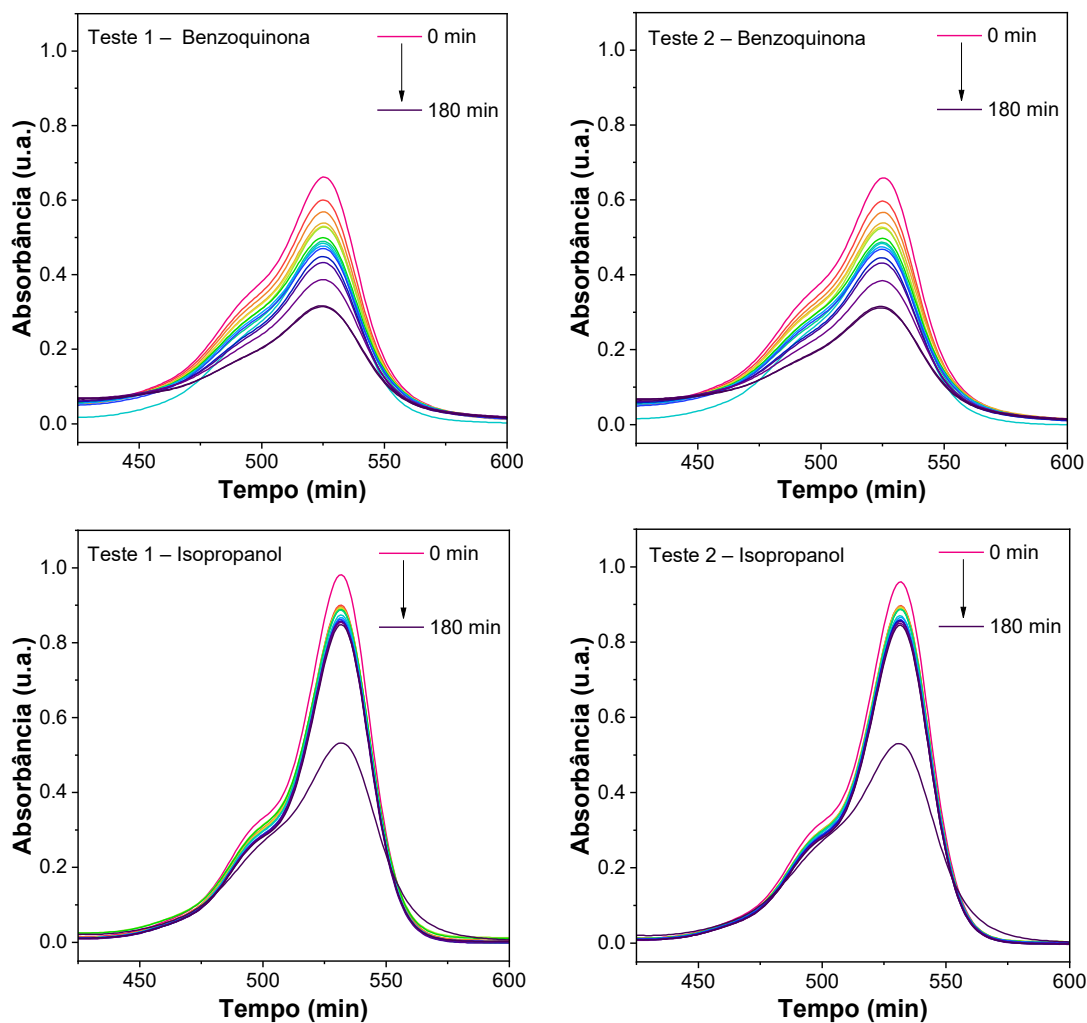
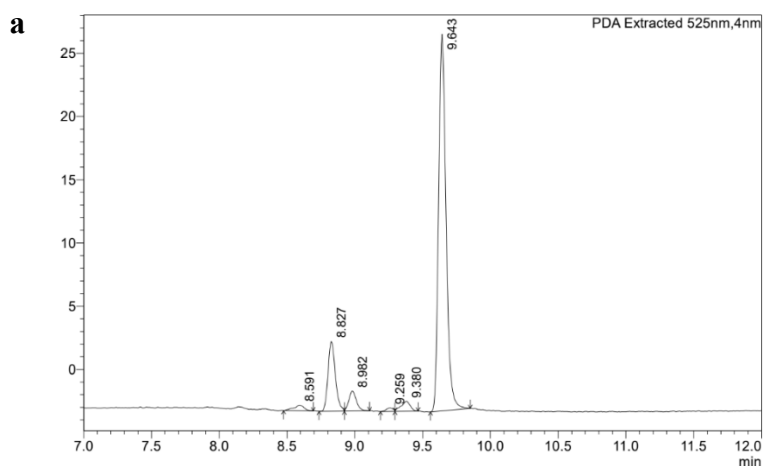


Figura A.1.11 Espectros de análise PDA extraídos no comprimento de onda de 525 nm das alíquotas do teste fotocatalítico para o ZFO-0,8 em pH neutro (7) nos tempos de a) 0 horas, b) 1 hora, c) 2 horas, e d) 3 horas.



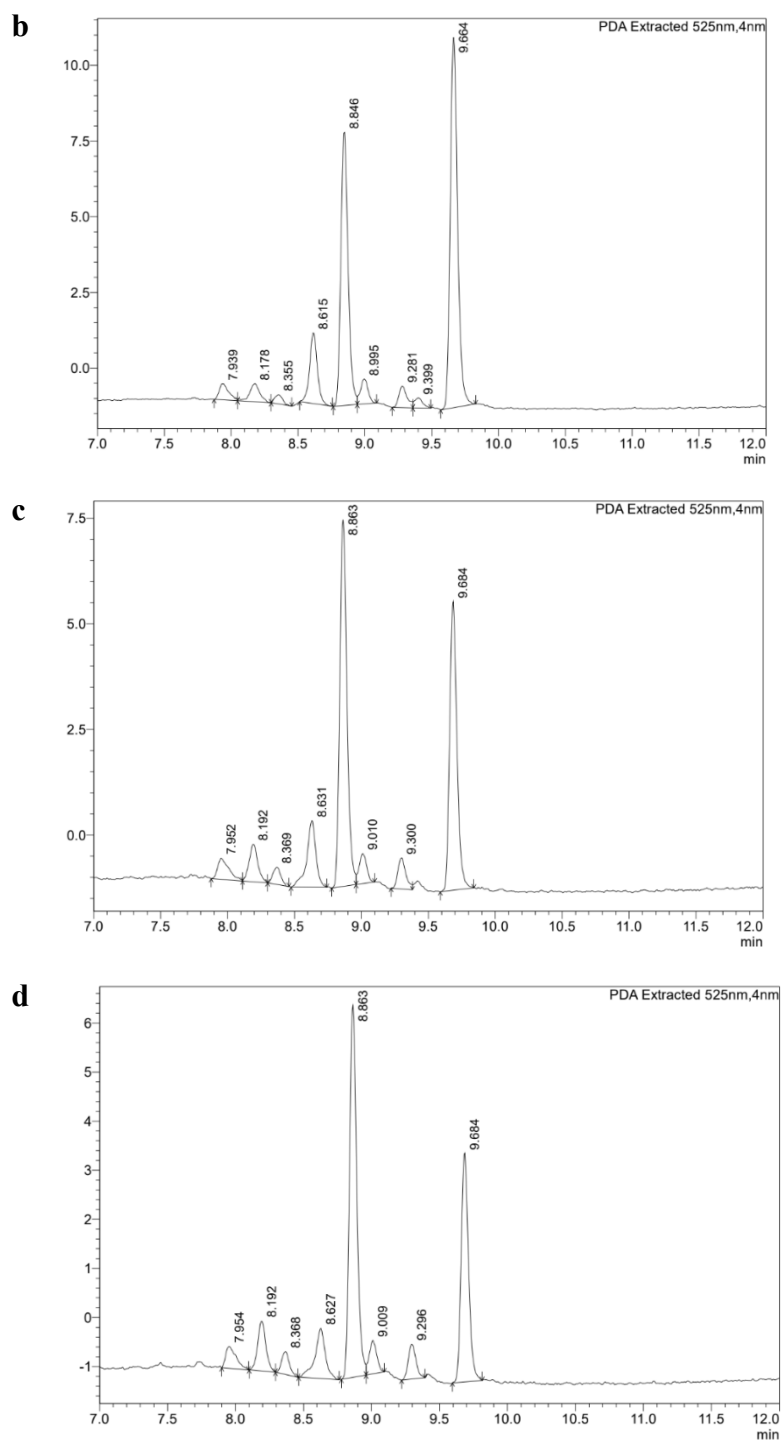


Tabela A.1.2 Lista de proporções massa/carga (m/z) para os picos majoritários do gráfico PDA gerado para a análise de intermediários da reação de fotodegradação do RhG pelo ZFO-0,8 em pH neutro (7).

t = 0h Pico 4 (marjoritário)		t = 1h Pico 5 (2º marjoritário)	
m/z	Intensidade (%)	m/z	Intensidade (%)
101,10	10,83	101,05	8,47
103,00	13,28	102,05	7,30
107,05	15,99	107,00	17,41
121,05	9,71	142,00	5,04
142,15	5,30	163,15	100,00
163,15	100,00	164,20	8,90
164,15	9,78	180,15	5,30
171,20	21,18	182,15	12,10
173,00	6,17	185,15	56,14
177,10	53,40	201,15	10,13
178,20	6,85	246,95	5,11
180,15	5,60	385,10	10,43
185,10	58,11	401,10	5,36
186,15	5,14	431,15	11,44
189,15	7,88	445,10	6,71
199,00	34,11		
201,00	9,05		
215,10	5,70		
274,20	6,15		
290,20	13,94		
334,20	12,49		
352,40	6,51		
369,10	7,28		
371,10	5,15		
373,10	8,31		
377,15	6,45		
378,20	9,04		
391,10	12,17		
413,05	30,92		
414,10	6,06		
429,10	18,84		

t = 1h Pico 9 (1º marjoritário)		t = 2h Pico 5 (1º marjoritário)	
m/z	Intensidade (%)	m/z	Intensidade (%)
101,15	12,42	101,10	8,90
102,05	13,64	102,10	9,23

102,80	8,36	107,05	19,01
107,00	22,36	114,05	6,42
114,05	6,59	121,60	6,78
121,35	10,44	142,10	7,53
128,65	5,71	163,10	100,00
142,15	8,40	164,15	9,92
151,95	5,02	180,05	5,91
163,20	100,00	182,15	8,95
164,20	11,59	185,10	58,51
171,10	15,67	186,20	5,84
177,10	31,10	201,10	9,30
180,10	6,90	246,95	5,18
182,05	8,99	345,10	6,05
185,10	76,03	385,05	11,91
186,20	7,54	401,05	7,12
189,20	7,13	431,05	11,48
199,05	27,05	445,15	5,96
201,05	15,30		
215,05	5,41		
227,20	5,69		
274,20	5,90		
290,15	6,98		
318,40	6,44		
334,25	8,94		
347,15	8,21		
352,25	10,99		
362,15	6,13		
369,05	23,53		
371,15	6,28		
373,05	6,24		
378,25	5,45		
385,00	12,60		
413,15	14,25		
429,10	8,96		

t = 2h Pico 9 (2º marjoritário)	
m/z	Intensidade (%)
101,10	10,36
102,05	8,78
102,90	6,73
107,10	16,85
114,05	8,89

t = 3h Pico 5 (1º marjoritário)	
m/z	Intensidade (%)
101,10	8,60
102,15	8,87
107,05	17,24
114,00	6,08
121,45	5,72

121,40	6,37	163,15	100,00
128,65	5,40	164,20	9,83
142,00	7,29	180,20	6,11
163,15	100,00	182,15	10,52
164,15	8,18	185,10	57,71
171,20	12,31	186,20	5,68
177,15	23,90	201,10	9,01
180,05	6,97	345,10	6,28
182,05	7,54	385,00	9,71
185,10	56,93	401,00	5,66
186,20	7,97	431,15	5,57
199,05	18,05		
201,10	11,01		
274,30	7,26		
288,10	9,97		
290,20	5,63		
329,10	5,94		
334,20	7,29		
347,10	9,43		
352,35	10,34		
369,10	24,01		
370,15	6,77		
373,05	5,29		
385,00	10,59		
413,15	12,44		
429,05	6,91		

t = 3h | Pico 8 (2º marjoritário)

m/z	Intensidade (%)
101,10	11,18
102,15	12,26
103,00	6,33
107,00	22,71
114,10	7,01
121,30	8,37
142,10	7,31
163,15	100,00
164,20	8,48
171,15	16,13
177,15	25,12
180,05	7,17
182,15	9,08

185,10	68,83
199,05	23,07
201,15	13,26
281,00	5,00
288,15	10,27
290,20	7,18
329,00	5,60
334,10	7,06
347,15	10,23
352,30	10,09
369,10	27,48
371,05	7,31
373,15	6,69
385,05	10,84
413,10	15,01
429,10	7,74

PARTE II – HETEROJUNÇÕES DE FERRITA DE ZINCO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO ZFO|rGO COMO POTENCIAIS FOTOCATALISADORES PARA REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

Tabela A.2.1 Porcentagem molar de fase secundária obtida pelo refinamento de Rietveld para o ZFO-0,6|rGO, ZFO-0,8|rGO e ZFO-1,2|rGO.

Fase secundária	ZFO-0,6 rGO	ZFO-0,8 rGO	ZFO-1,2 rGO
Fe ₂ O ₃	32,68	16,61	—
ZnO	—	—	9,96

Figura A.2.1 Difratogramas com refinamento pelo método de Rietveld para as heteroestruturas de ferritas de zinco e óxido de grafeno reduzida. a) ZFO-0,6|rGO, b) ZFO-0,8|rGO, c) ZFO-1,2|rGO.

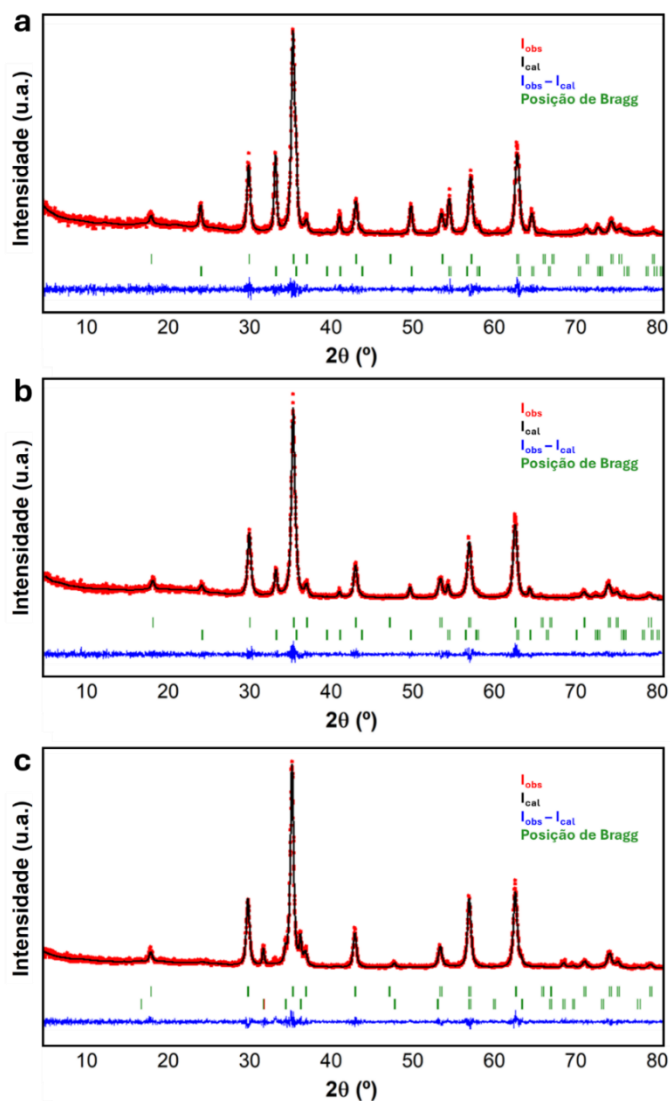


Figura A.2.2 a) Gráfico de Tauc para o óxido de grafeno considerando uma transição direta. b) Regressão linear do gráfico de Tauc para determinação de energia de *band gap* do GO.

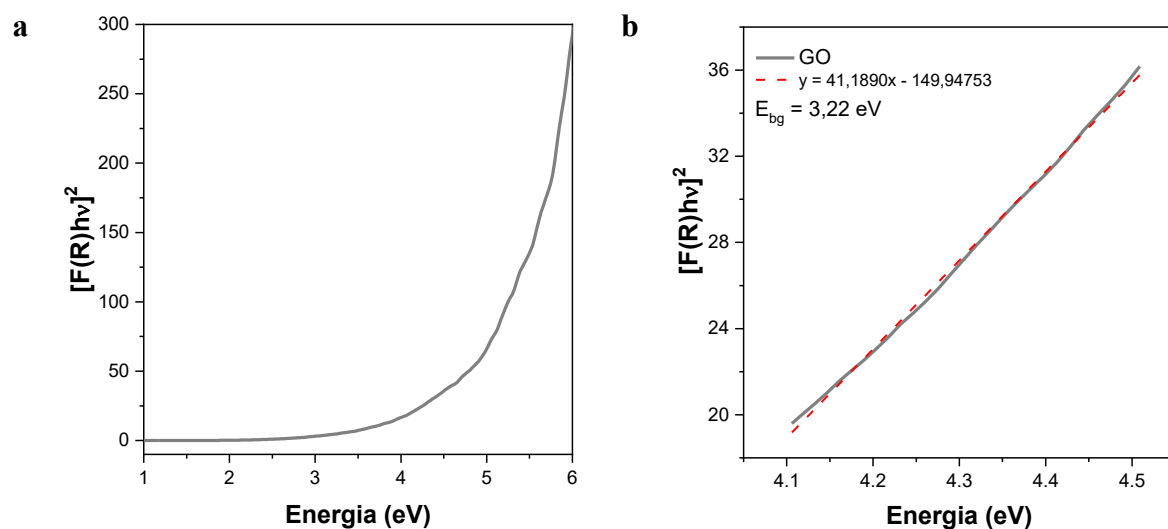


Figura A.2.3 Gráficos de absorvância dos testes fotocatalíticos para o ZFO-0,6|rGO em pH 4, 7 e 10.

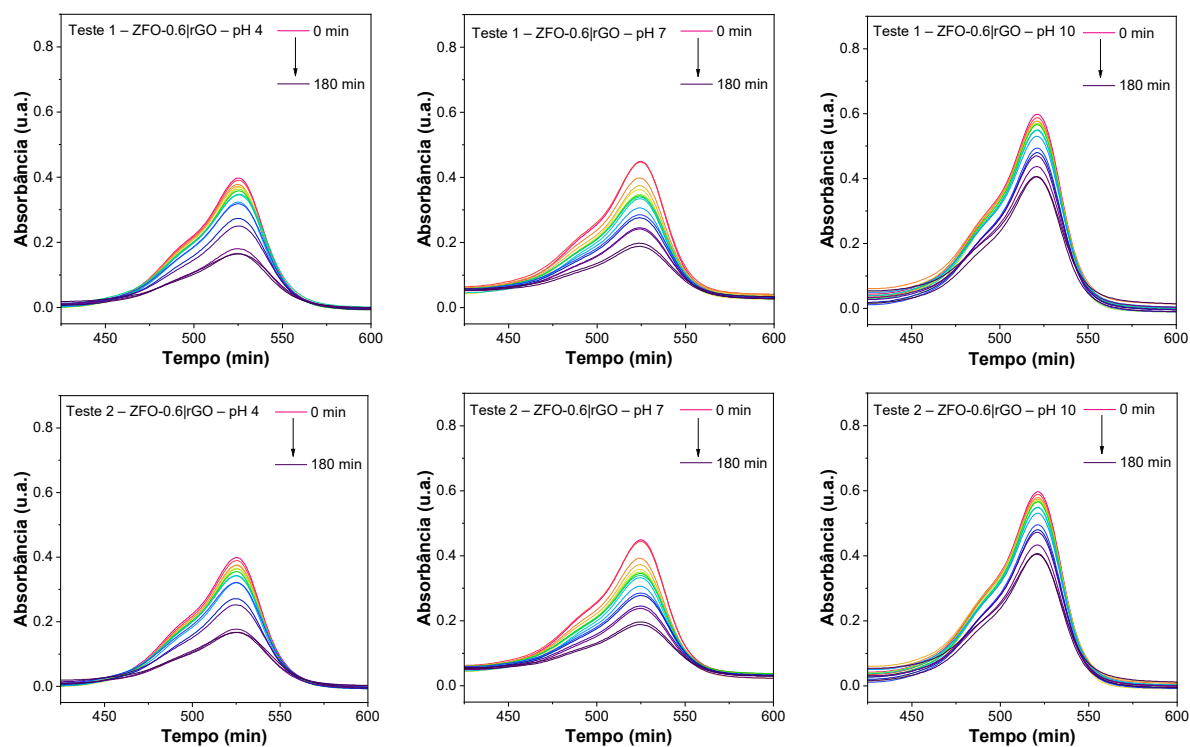


Figura A.2.4 Gráficos de absorbância dos testes fotocatalíticos para o ZFO-0,8|rGO em pH 4, 7 e 10.

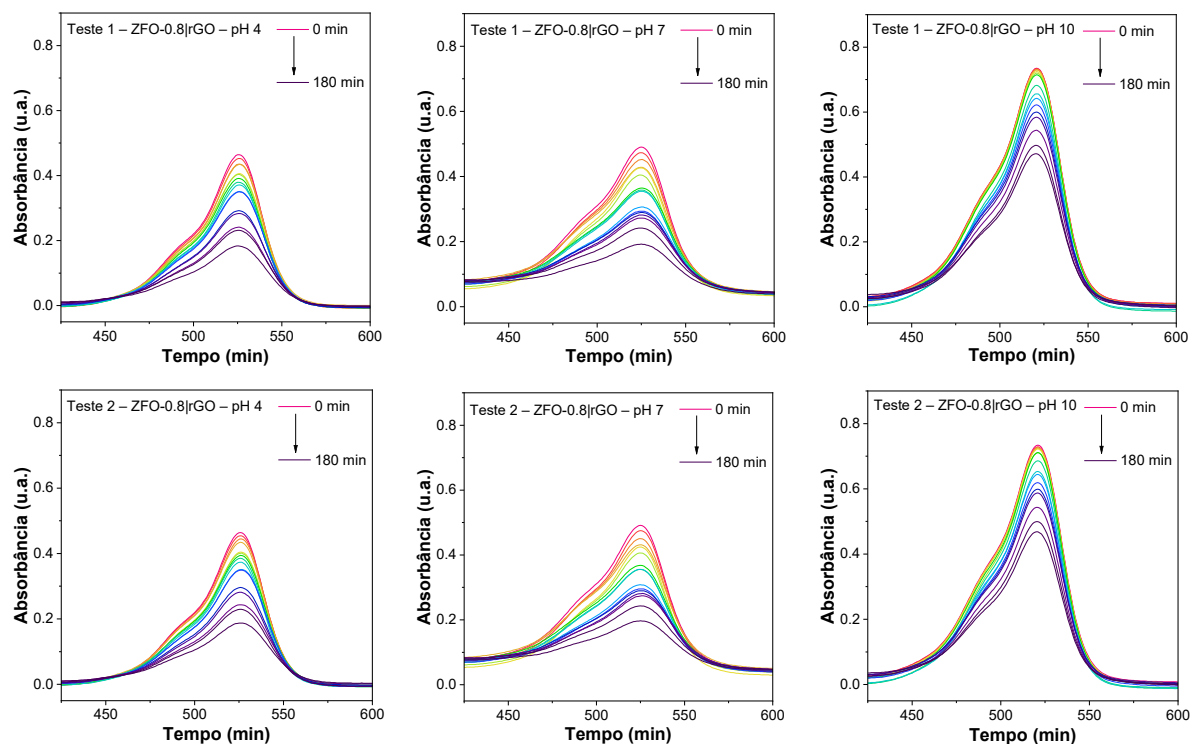


Figura A.2.5 Gráficos de absorbância dos testes fotocatalíticos para o ZFO-1,0|rGO em pH 4, 7 e 10.

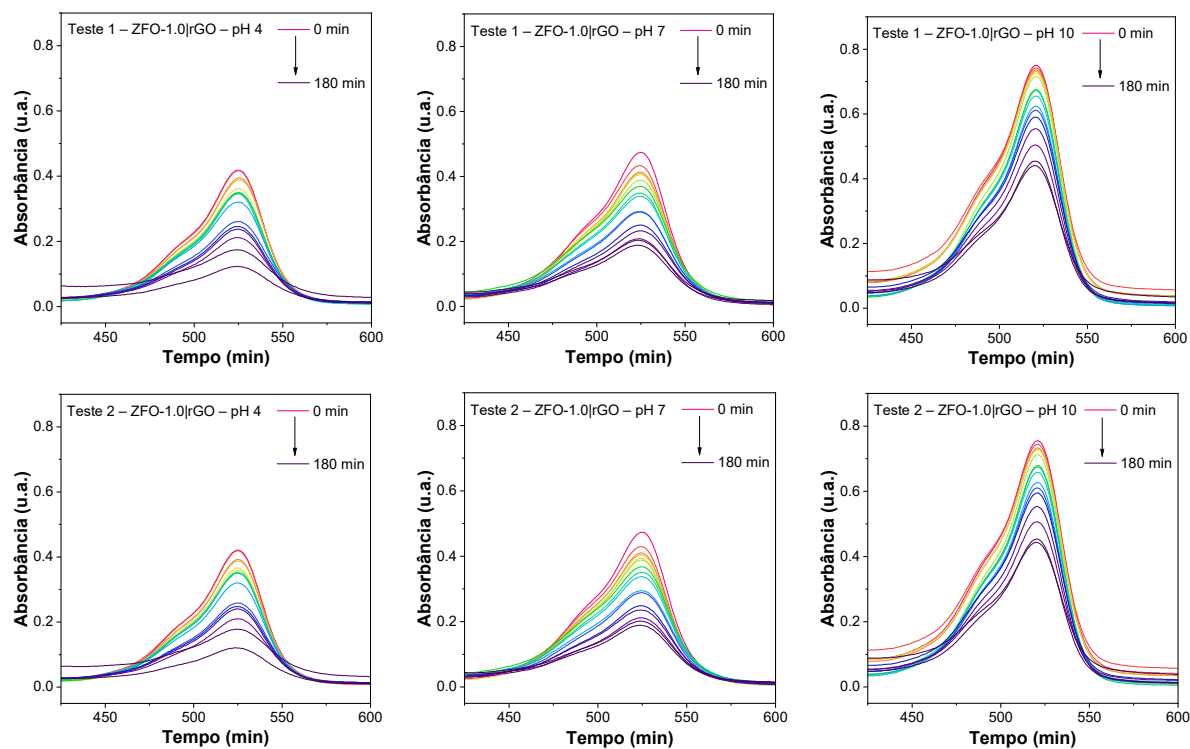


Figura A.2.6 Gráficos de absorvância dos testes fotocatalíticos para o ZFO-1,2/rGO em pH 4, 7 e 10.

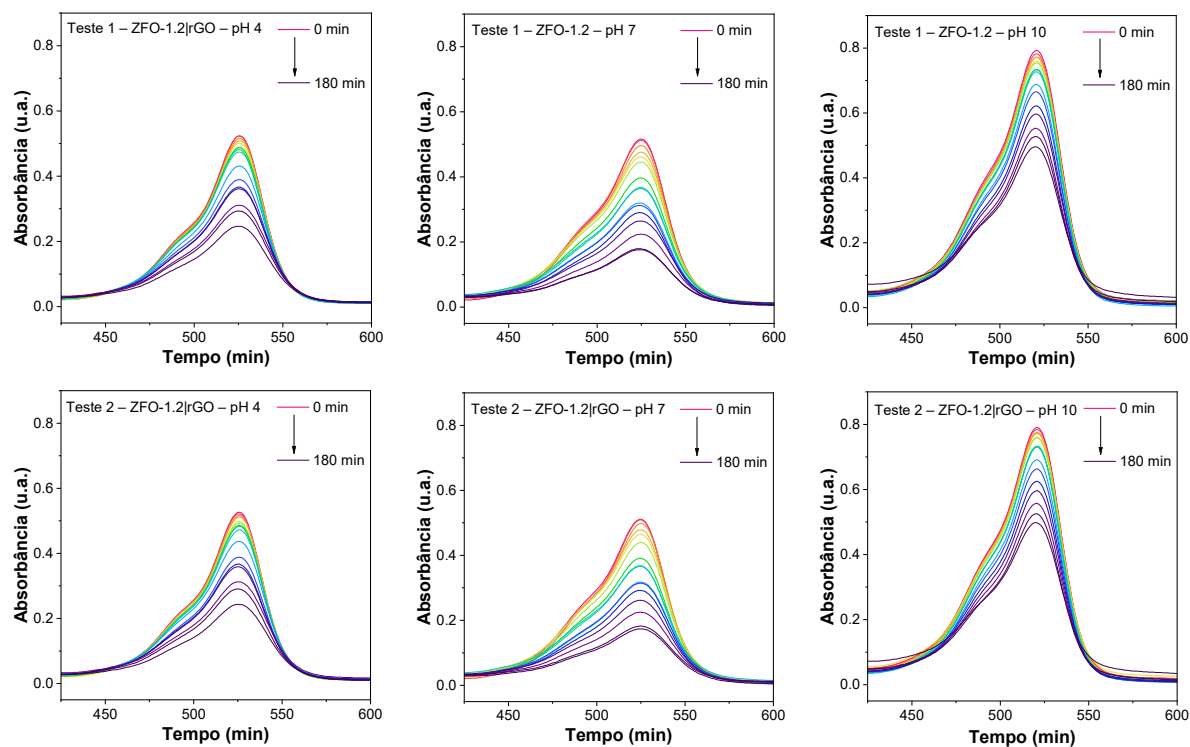
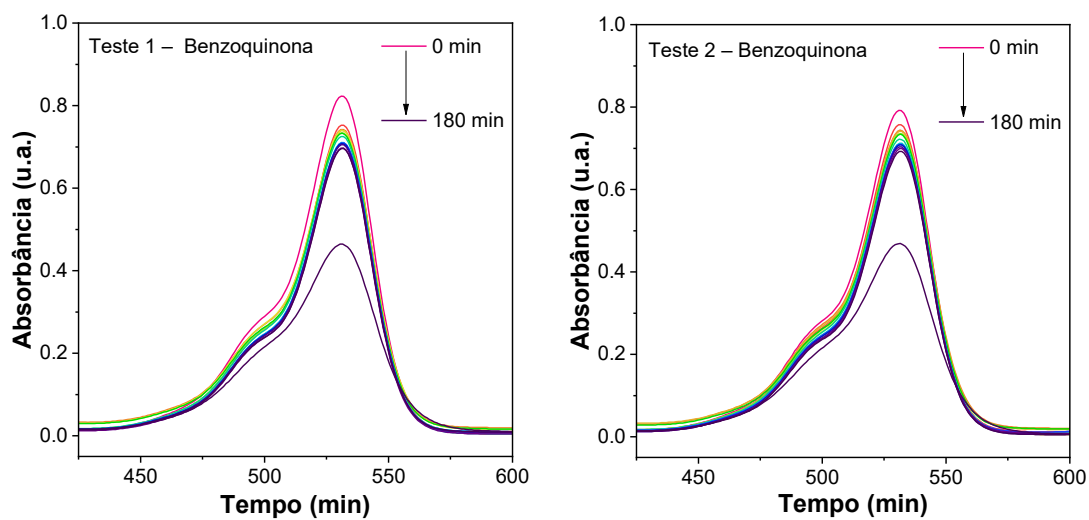


Figura A.2.7 Gráficos de absorvância para os testes dos sequestradores de radicais para o ZFO-1,0/rGO em pH 4.



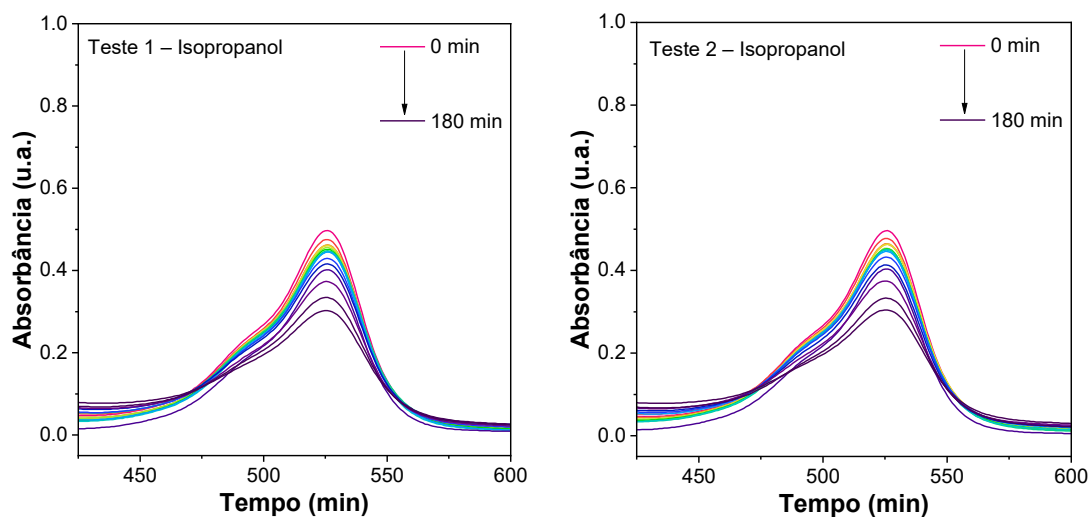
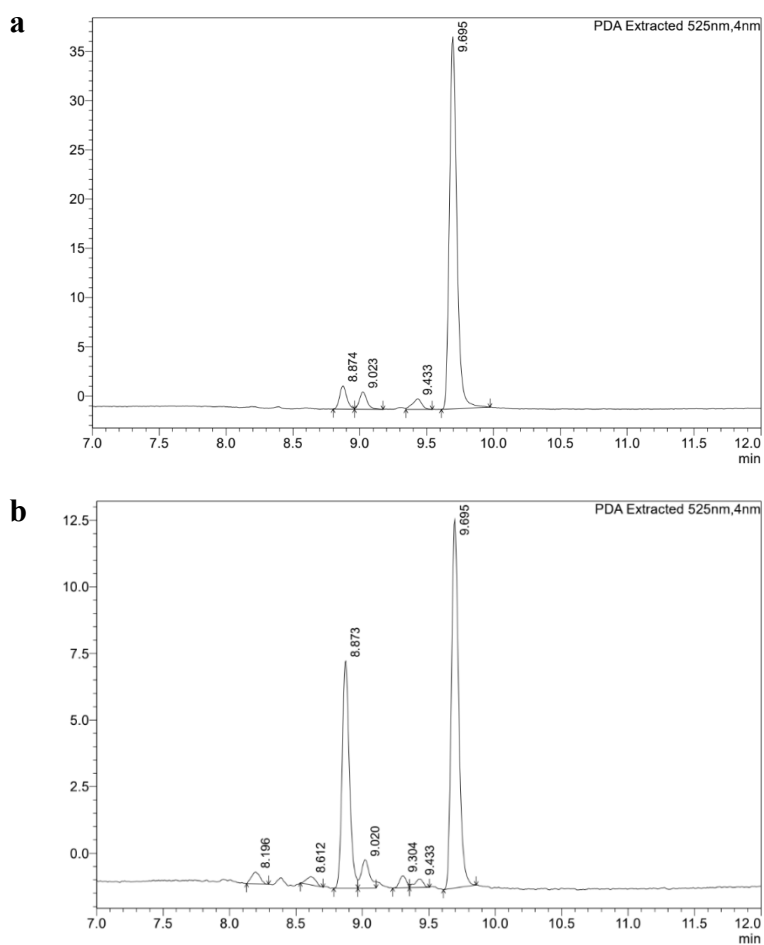


Figura A.2.8 Espectros de análise PDA extraídos no comprimento de onda de 525 nm das alíquotas do teste fotocatalítico para o ZFO-1,0/rGO em pH ácido (4) nos tempos de a) 0 horas, b) 1 hora, c) 2 horas, e d) 3 horas.



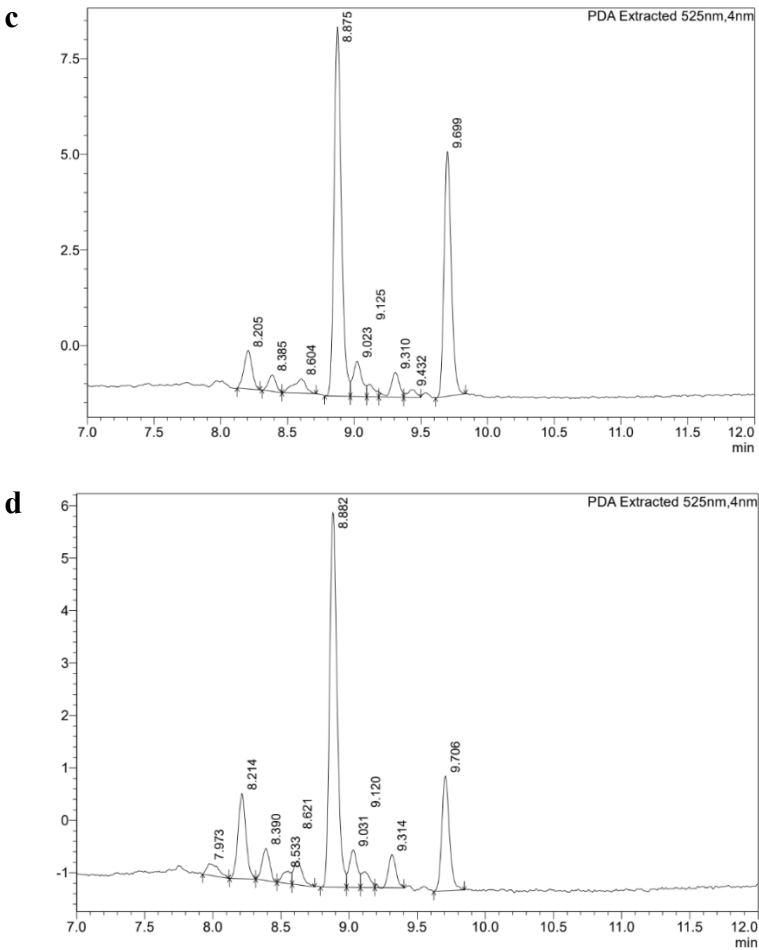


Tabela A.2.2. Lista de proporções massa/carga (m/z) para os picos majoritários do gráfico PDA gerado para a análise de intermediários da reação de fotodegradação do RhG pelo ZFO-1,0|rGO em pH ácido (4).

t = 0h Pico 4 (marjoritário)		t = 1h Pico 4 (2º marjoritário)	
m/z	Intensidade (%)	m/z	Intensidade (%)
101,10	9,55	101,10	14,99
102,10	11,16	102,10	6,44
103,00	5,96	107,00	28,49
107,00	17,22	142,15	5,07
114,10	7,12	163,10	100,00
121,50	7,98	164,15	15,08
142,20	5,03	180,15	5,98
163,10	100,00	182,15	20,14
164,20	8,46	185,15	67,59
171,15	12,03	201,00	9,69
177,10	25,64		
180,10	7,69		
182,20	6,24		

185,10	58,65
186,20	5,22
199,05	15,52
201,05	10,47
215,10	5,19
274,20	7,28
288,10	7,74
290,30	5,01
329,10	5,03
334,25	7,89
347,25	7,70
352,25	9,99
362,10	5,28
369,10	24,37
373,10	5,05
385,05	12,32
391,05	5,09
413,05	10,77
429,15	9,46

t = 1h | Pico 8 (1º marjoritário)

m/z	Intensidade (%)
101,05	9,93
102,15	10,20
103,05	5,36
107,15	17,56
114,10	7,88
121,25	8,75
142,05	6,72
163,15	100,00
164,20	9,16
171,25	13,72
177,10	26,24
180,10	7,77
182,20	7,07
185,10	61,19
186,25	5,75
199,00	15,69
201,05	10,49
247,05	5,03
274,20	6,64
288,20	6,19

t = 2h | Pico 4 (1º marjoritário)

m/z	Intensidade (%)
101,10	14,48
102,10	5,13
107,05	30,09
121,65	5,19
142,15	5,07
163,10	100,00
164,20	14,71
180,15	6,32
182,15	23,70
185,10	72,45
201,05	9,01

329,05	7,49
334,25	5,78
347,15	9,58
352,25	12,64
369,05	23,36
371,20	6,51
373,25	5,93
385,00	10,67
413,10	10,72
429,15	5,93

t = 2h | Pico 7 (2º marjoritário)

m/z	Intensidade (%)
101,05	9,85
101,95	10,19
103,05	6,28
107,10	18,24
114,05	5,28
121,45	6,96
163,10	100,00
164,20	11,23
171,15	16,47
177,10	24,25
180,15	7,68
182,15	6,40
185,10	59,59
186,10	5,02
199,05	19,95
201,05	9,66
288,20	9,71
290,30	6,35
318,10	5,30
329,05	7,22
334,25	7,02
347,05	8,57
352,25	9,71
369,00	22,78
370,10	5,15
373,05	6,75
385,05	8,96
413,10	9,42

t = 3h | Pico 6 (1º marjoritário)

m/z	Intensidade (%)
101,10	13,20
102,10	6,27
107,05	26,65
114,10	5,49
121,60	6,28
142,10	6,88
163,15	100,00
164,20	13,72
180,05	7,64
182,15	15,69
185,10	69,36
186,20	6,77
201,05	10,88
247,05	5,11
385,15	5,90

t = 3h Pico 10 (2º marjoritário)	
m/z	Intensidade (%)
101,05	9,33
102,05	15,19
107,05	18,61
114,10	10,73
121,30	9,18
163,15	100,00
164,20	9,94
171,15	14,06
177,10	31,50
180,05	6,84
182,05	7,56
185,15	69,98
186,15	6,95
199,30	13,96
201,05	10,07
274,30	5,65
288,30	5,47
290,20	6,72
329,05	6,43
334,20	9,71
347,10	10,43
369,15	27,76
370,20	7,05
371,05	8,27
378,10	5,08
385,05	11,08
413,10	11,90
429,00	6,46

PARTE III – DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	VINÍCIUS VESSANE 06/10/2001
Nacionalidade	Brasileira
Nome em citações bibliográficas:	Vessane, Vinícius Vessane, V.
Currículo Lattes	http://lattes.cnpq.br/9852547177274202
ORCID	https://orcid.org/0000-0001-8798-8688
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
2024/2026	Mestre em Química Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.
2020/2023	Graduação em Química Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	
VESSANE , V.; SANTOS, T. A.; GIBIN, G. B. A arte performática Drag Queen como uma abordagem alternativa para o ensino de Química. Educ. Form., [S. l.], v. 10, p. e15323, 2025. VESSANE, V.; SANTOS, T.A. A experimentação demonstrativa por meio da arte performática Drag Queen: uma abordagem alternativa nos processos de ensino e aprendizagem de Química. In: I Encontro do Oeste Paulista de Ensino de Química, 2023, Presidente Prudente, São Paulo. Anais do I Encontro do Oeste Paulista de Ensino de Química, 2023. v. 1.	
PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS	
<i>Congresso Brasileiro de Cerâmicas</i>, n. 69 (2025). Associação Brasileira de Cerâmica, Natal-RN. <i>Congresso de Iniciação Científica</i>, n. 36 (2024). Faculdade de Ciências e Tecnologia FCT-UNESP, Presidente Prudente-SP. <i>Encontro do Oeste Paulista de Ensino de Química</i>, n. 1 (2023). Faculdade de Ciências e Tecnologia FCT-UNESP, Presidente Prudente-SP. <i>Congresso de Iniciação Científica</i>, n. 35 (2023). Faculdade de Ciências e Tecnologia FCT-UNESP, Presidente Prudente-SP. <i>Brazilian Meeting on Analytical Chemistry</i>, n. 20 (2022). Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Bento Gonçalves-RS	