

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

**Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais**

**Maria Laura Ferreira Della Costa**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS NANOPARTICULADOS ZnO-  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> E TiO<sub>2</sub>- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> OBTIDOS POR ROTAS CONVENCIONAIS E VERDES  
APLICADOS NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VIA  
FOTODEGRADAÇÃO E FOTO-FENTON**

**Bauru**

**2025**

**Maria Laura Ferreira Della Costa**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS NANOPARTICULADOS ZnO-  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> E TiO<sub>2</sub>- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> OBTIDOS POR ROTAS CONVENCIONAIS E VERDES  
APLICADOS NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VIA  
FOTODEGRADAÇÃO E FOTO-FENTON**

Defesa de tese apresentada a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Curso de Doutorado, como requisito à obtenção do título de Doutora em Ciência e Tecnologia de Materiais sob a orientação do Prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena.

**Bauru**

**2025**

D357s Della Costa, Maria Laura Ferreira  
Síntese e caracterização de sistemas nanoparticulados ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
E TiO<sub>2</sub>- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtidos por rotas convencionais e verdes aplicados na  
remoção de compostos orgânicos via fotodegradação e foto-Fenton. /  
Maria Laura Ferreira Della Costa. -- Bauru, 2025  
197 p. : il., tabs.  
  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),  
Faculdade de Ciências, Bauru  
Orientador: Aroldo Geraldo Magdalena  
  
1. Nanopartículas. 2. Magnetita. 3. Óxido de zinco. 4. Dióxido de  
titânio. 5. Química verde. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE MARIA LAURA FERREIRA DELLA COSTA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 25 dias do mês de abril do ano de 2025, às 9h, no(a) <https://meet.google.com/suc-phta-xub>, realizou-se a defesa de TESE DE DOUTORADO de MARIA LAURA FERREIRA DELLA COSTA, intitulada **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS NANOPARTICULADOS ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> E TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> OBTIDOS POR ROTAS CONVENCIONAIS E VERDES APLICADOS NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VIA FOTODEGRADAÇÃO E FOTO-FENTON**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. AROLDO GERALDO MAGDALENA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Câmpus de Bauru, Profa. Dra. ANGELA MITIE OTTA KINOSHITA (Participação Virtual) do(a) Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação / Universidade do Oeste Paulista, Prof. Dr. DENIS RICARDO MARTINS DE GODOI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - Unesp/Câmpus de Araraquara , Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> MARINA PIACENTI DA SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física e Meteorologia / Faculdade de Ciências - Unesp/Câmpus de Bauru, Prof. Dr. LUIZ GUSTAVO POSSATO (Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Unesp - Faculdade de Ciências - Câmpus de Bauru. Após a exposição pela doutoranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final:     Aprovada    . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. AROLDO GERALDO MAGDALENA



Documento assinado digitalmente

AROLDO GERALDO MAGDALENA

Data: 05/05/2025 14:30:50-0300

Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, que torna meus sonhos realidade e me conduz.

Ao Prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena, a quem muito estimo e admiro como ser humano e profissional, por toda a compreensão em situações que foram além da vida acadêmica. Por sempre me incentivar, acolher e acreditar fielmente em meu potencial todos esses anos. Saiba que sempre serei grata pela rica oportunidade de ter sido sua aluna, do mestrado ao doutorado. Aos meus colegas de laboratório LQIMN e de caminhada científica, Luís, Yvens, Fernanda, Giovanna, Lucas e Hulder por todos os momentos compartilhados, pelo trabalho em equipe e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes, pelo apoio e pela realização das medidas de UV-Vis e DRX. Ao grupo do Prof. Dr. Rodrigo Marques e Dr. Rodolfo Piazza (IQ-UNESP), pelas medidas de Potencial Zeta. Ao Prof. Dr. Marco Antonio Morales Torres (UFRN), pelas medidas de magnetismo e pelas aulas sobre propriedades magnéticas.

Aos meus pais, Adalberto e Sonia, pelo apoio incondicional, pois é uma honra poder alegrá-los através dos meus estudos. À minha amada irmã Mariana e ao meu cunhado Adolfo, pelo amor, cuidado e paciência. As minhas amigas Beatriz, Caroline e Katherine por compreenderem minha ausência e estarem sempre ao meu lado. A todos os meus queridos alunos, do ensino médio à graduação, que fazem de mim um ser humano melhor, com propósito e vocação. Para a luz da minha mente e resolutivas de problemas durante as escritas na madrugada, meu muitíssimo obrigada.

A Capes pelo auxílio financeiro. Ao POSMAT. Ao LQIMN.

E aos meus amados 11 anos de UNESP Bauru, o meu mais puro e sincero: – Muito obrigada!

Breathe, breathe in the air

Don't be afraid to care

For long you live and high you fly, and smiles you'll give and tears you'll cry, and  
all you touch and all you see, is all your life will ever be

**(Breathe - Pink Floyd)**

## RESUMO

Em meio às graves crises ambientais, o estresse hídrico é agravado pelos impactos negativos da poluição na qualidade da água. Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) surgem como um dos principais desafios devido ao caráter recalcitrante e à atividade metabólica desses produtos químicos, mesmo quando presentes em níveis de traços e desenvolver estratégias de baixo custo para mitigar a poluição ambiental surge como um desafio urgente para a nossa sociedade. A partir dessa necessidade o presente estudo realizou o desenvolvimento de nanopartículas de ZnO, TiO<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e nanocompósitos fotoativos magnéticos ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> os quais foram obtidos e caracterizados de maneira eficiente por meio de síntese convencional e verde sendo o ZnO-green sintetizado com mucilagem do quiabo e o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green a partir de cascas de batata. O processo de fotodegradação e foto-Fenton foi conduzido utilizando os nanocatalisadores na degradação do poluente orgânico alvo Rodamina B, impulsionados por luz UV-A para os materiais obtidos por rotas convencionais e por luz solar para os nanocatalisadores verdes. A eficiência dos nanocatalisadores frente à fotodegradação e foto-Fenton exibiu taxas e remoção de cor variando entre 20,33% e 100%. O ZnO-green apresentou o melhor desempenho com máxima eficiência em ambos os processos fotocatalíticos, superando os materiais obtidos por rotas convencionais. O TiO<sub>2</sub> (anatase) também apresentou máxima eficiência para fotodegradação. As heterojunções propostas exibiram propriedades fotoativas e magnéticas, com taxas de remoção máxima de 97,95%, 98,7% e 98,96% para 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 4TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green, respectivamente. Sendo assim, este estudo adotou uma abordagem inovadora com potencialidade para resolução de problemáticas ambientais reais, as quais foram examinadas a rigor científico estando alinhado com a química de materiais e os princípios da química verde, intrinsecamente, com a recuperação de águas contaminadas.

Palavras-chave: nanopartículas, magnetita, óxido de zinco, dióxido de titânio, química verde, fotodegradação, foto-Fenton.

## ABSTRACT

Amid severe environmental crises, water stress is exacerbated by the negative impacts of pollution on water quality. Persistent organic pollutants (POPs) emerge as one of the main challenges due to their recalcitrant nature and metabolic activity, even at trace levels. Developing cost-effective strategies to mitigate environmental pollution has become an urgent challenge for society. In response to this need, the present study focused on the development of ZnO, TiO<sub>2</sub>, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, as well as photoactive magnetic nanocomposites ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, which were synthesized and efficiently characterized using both conventional and green synthesis routes. The ZnO-green was synthesized using okra mucilage, while the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green was obtained from potato peels. The photodegradation and photo-Fenton processes were conducted using these nanocatalysts to degrade the target organic pollutant, Rhodamine B, under UV-A light for conventionally synthesized materials and sunlight for green nanocatalysts. The efficiency of the nanocatalysts in photodegradation and photo-Fenton processes exhibited color removal rates ranging from 20.33% to 100%. ZnO-green demonstrated the highest performance, achieving maximum efficiency in both photocatalytic processes, surpassing the materials synthesized via conventional routes. TiO<sub>2</sub> (anatase) also exhibited maximum efficiency for photodegradation. The proposed heterojunctions displayed photoactive and magnetic properties, with maximum removal rates of 97.95%, 98.7%, and 98.96% for 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 4TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green, respectively. Thus, this study adopts an innovative approach with great potential for addressing real environmental issues, which were rigorously examined within the framework of materials chemistry and green chemistry principles, intrinsically contributing to the remediation of contaminated water.

Keywords: nanoparticles, magnetite, oxide zinc, dioxide titanium, green chemistry, photodegradation, photo-Fenton.

## Lista de Figuras

### CAPÍTULO I

- Figura 1** – (a) Documentos por área temática e (b) documentos por ano, via Scopus para "Magnetic photoactive nanoparticles". .....23
- Figura 2** - Estrutura cristalina da hematita, magnetita e maghemita (a esfera preta é  $\text{Fe}^{2+}$ , a esfera verde é  $\text{Fe}^{3+}$ , e a esfera vermelha é  $\text{O}^{2-}$ ).....25
- Figura 3**- Representações das estruturas cristalográficas do ZnO. ....26
- Figura 4**- Representação das estruturas cristalinas de  $\text{TiO}_2$ :(a) anatase, (b) rutilo e (c) broquita.....28

### CAPÍTULO II

- Figura 5** - Esquema de metodologia de síntese para nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  método sol-gel. ....55
- Figura 6** - Esquema de metodologia de síntese para nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  método sol-gel.....56
- Figura 7**- Esquema de metodologia de síntese para nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green método co-precipitação.....57
- Figura 8** - Condições do meio reacional da síntese bio-inspirada de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green que demonstra a variação do pH em função do tempo. ....60
- Figura 9**- Esquema de metodologia de síntese para nanopartículas de ZnO-green.....64
- Figura 10** - Esquema de metodologia de síntese para nanocompósitos de ZnO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green.....65
- Figura 11**- Padrões de difratograma de raios-X para os NPs de  $\text{TiO}_2$  (rutilo),  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $4\text{TiO}_2\text{-1Fe}_3\text{O}_4$  e  $1\text{TiO}_2\text{-1Fe}_3\text{O}_4$ .....70
- Figura 12**- Imagens MEV de alta ampliação e espectro EDS dos nanocatalisadores obtidos por sol-gel (a)  $\text{TiO}_2$  (rutilo), (b)  $\text{TiO}_2$  (anatase), (c)  $4\text{TiO}_2\text{-1Fe}_3\text{O}_4$  e (d)  $1\text{TiO}_2\text{-1Fe}_3\text{O}_4$ . ....75
- Figura 13**- (a) Espectros de reflectância difusa (b) Gráficos de  $(F(R)h\nu)^2$  versus energia do fóton (eV) e band-gap para as NPs  $\text{TiO}_2$  (rutilo),  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $4\text{TiO}_2\text{-1Fe}_3\text{O}_4$  e  $1\text{TiO}_2\text{-1Fe}_3\text{O}_4$ . ....77

<b>Figura 14-</b> Gráfico de potencial zeta (mV) em função do pH para NPs TiO <sub>2</sub> (rutilo), TiO <sub>2</sub> (anatase), 4TiO <sub>2</sub> -1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e 1TiO <sub>2</sub> -1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	78
<b>Figura 15-</b> Padrões de difratograma de raios-X para os NPs Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (co-precipitação) e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green (síntese verde) .....	81
<b>Figura 16-</b> Refinamento pelo método de Rietveld para do DRX Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> convencional (co-precipitação).....	83
<b>Figura 17-</b> Refinamento pelo método de Rietveld para do DRX Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green (síntese verde). .....	84
<b>Figura 18-</b> Parâmetros hiperfinos, espectroscopia Mössbauer e campo magnético hiperfino para Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> convencional (co-precipitação). .....	89
<b>Figura 19-</b> Parâmetros hiperfinos, espectroscopia Mössbauer e campo magnético hiperfino para Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green (síntese verde). .....	91
<b>Figura 20-</b> (a) Curva de magnetização em função da temperatura (K) ; (b) Curva de magnetização de NPs Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> convencional (co-precipitação) em função do campo magnético.....	93
<b>Figura 21-</b> (a) Curva de magnetização em função da temperatura (K) ; (b) Curva de magnetização de NPs Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green (síntese verde) em função do campo magnético .....	95
<b>Figura 22-</b> Espectro infravermelho para Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green .....	97
<b>Figura 23-</b> Espectros de reflectância difusa e gráficos de (F(R)hu) <sup>2</sup> versus energia do fóton (eV) e band-gap para as NPs Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green .....	97
<b>Figura 24-</b> Imagens MEV de alta ampliação para (a) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green e (c) Análise de histograma para tamanho médio das NPs. ....	100
<b>Figura 25-</b> Análise térmica, termogramas para Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green.....	101
<b>Figura 26-</b> (a) Gráficos de potencial zeta, (b) e (c) Raio hidrodinâmico de partícula determinadas por espalhamento dinâmico de luz (DLS) para Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green.....	104
<b>Figura 27-</b> Resultados AGREE para a avaliação do método verde proposto, comparativo com (a) síntese Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> convencional e (b) síntese Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green (casca de batata) .....	105
<b>Figura 28-</b> Padrões de difratograma de raios-X para os NPs ZnO convencional e ZnO-green.....	108
<b>Figura 29-</b> Padrões de difratograma de raios-X em diferentes temperaturas para estudo de formação de fase NPs verdes ZnO-green.....	110

<b>Figura 30-</b> Imagens MEV de alta ampliação dos nanocatalisadores obtidos por síntese verde (a) ZnO convencional e (b) ZnO-green. ....	112
<b>Figura 31-</b> Gráficos de potencial zeta para NPs ZnO convencional e ZnO-green. ....	113
<b>Figura 32-</b> Resultados AGREE para a avaliação do método verde proposto, comparativo com (a) síntese ZnO convencional e (b) síntese ZnO-green (quiabo) ....	114
<b>Figura 33-</b> Padrões de difratograma de raios-X para os NPs verdes ZnO-green, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green puros, nanocompósitos 4ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e 1ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	115
<b>Figura 34-</b> Espectro FTIR para NPs obtidas por síntese verde, ZnO-green, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green puros, nanocompósitos 4ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e 1ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	116
<b>Figura 35-</b> Imagens MEV de alta ampliação e espectro EDS dos nanocatalisadores obtidos por síntese verde (a) ZnO-geen, (b) 4ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (c) 1ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e (d) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green.....	119
<b>Figura 36-</b> – Espectros de reflectância difusa e gráficos de (F(R)hu) <sup>2</sup> versus energia do fóton (eV) e band-gap para as NPs ZnO-green, 4ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green. ....	121
<b>Figura 37-</b> Gráficos de potencial zeta para NPs ZnO-green, 4ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green.....	122

### CAPÍTULO III

<b>Figura 38-</b> Curva de calibração do corante Rodamina B. ....	132
<b>Figura 39-</b> Esquema de representação da caixa escura para ensaios de fotodegradação e foto-Fenton com luz UV-A. ....	134
<b>Figura 40-</b> Esquema de representação da caixa escura para ensaios de fotodegradação e foto-Fenton impulsionador por luz solar e irradiação solar por localização em função dos meses.....	135
<b>Figura 41-</b> Eficiência dos nanocatalisadores ZnO, 4ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1ZnO-4Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> expressa pela razão C/Co em função do tempo para fotodegradação. ....	145
<b>Figura 42-</b> Eficiência dos nanocatalisadores ZnO, 4ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1ZnO-4Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> pela razão C/Co em função do tempo para foto-Fenton. ....	148

<b>Figura 43-</b> Gráfico de percentual de remoção de cor em comparativo para os processos fotocatalíticos de fotodegradação e foto-Fenton para os nanocatalisadores ZnO, 4ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1ZnO-4Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . .....	150
<b>Figura 44-</b> Teste de inibição da atividade de espécies reativas de oxigênio (ROS) pela adição de álcool isopropílico para os nanocatalisadores ZnO, 4ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1ZnO-4Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	151
<b>Figura 45-</b> Representação do mecanismo para degradação de poluentes utilizando nanocatalisadores fotoativos magnéticos ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e dinâmica foto-Fenton na geração de espécies radicalares. ....	154
<b>Figura 46-</b> Ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e Langmuir-Hinshelwood (L-H) para as reações de fotodegradação e foto-Fenton.....	155
<b>Figura 47-</b> Eficiência dos nanocatalisadores TiO <sub>2</sub> (anatase), TiO <sub>2</sub> (rutilo), 4TiO <sub>2</sub> -1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1TiO <sub>2</sub> -1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> expressa pela razão C/Co em função do tempo para fotodegradação .....	162
<b>Figura 48-</b> Eficiência dos nanocatalisadores TiO <sub>2</sub> (anatase), TiO <sub>2</sub> (rutilo), 4TiO <sub>2</sub> -1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1TiO <sub>2</sub> -1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> expressa pela razão C/Co em função do tempo para foto-Fenton.....	164
<b>Figura 49-</b> Gráfico de percentual de remoção de cor em comparativo para os processos fotocatalíticos de fotodegradação e foto-Fenton para os nanocatalisadores TiO <sub>2</sub> (anatase), TiO <sub>2</sub> (rutilo), 4TiO <sub>2</sub> -1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1TiO <sub>2</sub> -1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	166
<b>Figura 50-</b> Teste de inibição da atividade de espécies reativas de oxigênio (ROS) pela adição de álcool isopropílico para os nanocatalisadores TiO <sub>2</sub> (anatase), TiO <sub>2</sub> (rutilo), 4TiO <sub>2</sub> -1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1TiO <sub>2</sub> -1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	167
<b>Figura 51-</b> Representação do mecanismo para degradação de poluentes utilizando nanocatalisadores fotoativos magnéticos TiO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e dinâmica foto-Fenton na geração de espécies radicalares. ....	169
<b>Figura 52-</b> Ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e Langmuir-Hinshelwood (L-H) para as reações de fotodegradação e foto-Fenton.....	170
<b>Figura 53-</b> Eficiência dos nanocatalisadores ZnO-green, 4ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green expressa pela razão C/Co em função do tempo para fotodegradação. ....	176
<b>Figura 54-</b> Eficiência dos nanocatalisadores ZnO-green, 4ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green expressa pela razão C/Co em função do tempo para foto-Fenton.....	179

**Figura 55-** Gráfico de percentual de remoção de cor em comparativo para os processos fotocatalíticos de fotodegradação e foto-Fenton para os nanocatalisadores ZnO-green, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green .181

**Figura 56-** Teste de inibição da atividade de espécies reativas de oxigênio (ROS) pela adição de álcool isopropílico para os nanocatalisadores ZnO-green, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green. ....182

**Figura 57-** Representação do mecanismo para degradação de poluentes utilizando nanocatalisadores fotoativos magnéticos ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> green e dinâmica foto-Fenton na geração de espécies radicalares. ....183

**Figura 58-** Ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e Langmuir-Hinshelwood (L-H) para as reações de fotodegradação e foto-Fenton.....184

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Valor do pH inicial para todos os precursores químicos da síntese verde de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green. ....	59
<b>Tabela 2</b> – Parâmetros hiperfinos para Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> convencional. ....	89
<b>Tabela 3</b> – Parâmetros hiperfinos para Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green. ....	91
<b>Tabela 4</b> – Estrutura química e características do corante rodamina B. ....	134
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros de localização da realização do experimento para informações sobre irradiação solar. ....	136
<b>Tabela 6</b> – Tipos de inibidores (scavenger) para espécies reativas de oxigênio. ....	139
<b>Tabela 7</b> – Comparativo entre os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem linear e Langmuir-Hinshelwood (L-H) não linear. ....	144
<b>Tabela 8</b> – Parâmetros cinéticos para os processos de fotodegradação e foto-Fenton com ajuste R <sup>2</sup> e constante de velocidade (k) para nanocatalisadores ZnO, 4ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1ZnO-4Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	159
<b>Tabela 9</b> – Comparação entre fotocatalisadores compostos por ZnO e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> relatados para a degradação de RhB e AM. ....	161
<b>Tabela 10</b> – Parâmetros cinéticos para os processos de fotodegradação e foto-Fenton com ajuste R <sup>2</sup> e constante de velocidade (k) para nanocatalisadores nanocatalisadores TiO <sub>2</sub> (anatase), TiO <sub>2</sub> (rutilo), 4TiO <sub>2</sub> -1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1TiO <sub>2</sub> -1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ....	173
<b>Tabela 11</b> – Comparação entre fotocatalisadores compostos por TiO <sub>2</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> relatados para a degradação de RhB e AM. ....	174
<b>Tabela 12</b> – Parâmetros cinéticos para os processos de fotodegradação e foto-Fenton com ajuste R <sup>2</sup> e constante de velocidade (k) para nanocatalisadores nanocatalisadores ZnO-green, 4ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 1ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green. ....	187
<b>Tabela 13</b> – Dados de síntese verde em sistemas ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e ensaios de fotodegradação e foto-Fenton para remoção de compostos orgânicos relatados em outros estudos. ....	188

## Lista de Abreviaturas

- OH** – Radicais hidroxila
- AV7** – Acid Violet 7
- AM** – Azul de metileno
- BhF** – Campo magnético hiperfino
- C** – Concentração
- Co** – Concentração inicial
- FFTn** – Foto-Fenton
- FTD** – Fotodegradação
- IPA** – Álcool isopropílico
- IS** – Deslocamento isomérico
- L-H** – Langmuir-Hinshelwood
- MNPs** – Nanopartículas magnéticas
- NPs** – Nanopartículas
- POAs** – Processos oxidativos avançados
- POPs** – Poluentes orgânicos persistentes
- QS** – Desdobramento quadrupolar
- Rh B** – Rodamina B
- ROS** – Reactive Oxygen Species (Espécies Reativas de Oxigênio)
- SPM** – Superparamagnético

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### Doutorado

#### Artigos

LEANDRO-SILVA, EMERSON; L. D. C. SILVEIRA, MARIA; R. F. PIPI, ANGELO; PIACENTI-SILVA, MARINA; G. MAGDALENA, AROLD. Remoção de Metais Usando Nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Quitosana para Aplicações Ambientais. **REVISTA VIRTUAL DE QUÍMICA**, v. 16, p. 98-105, 2024.

SOUZA, FERNANDA KELLY ALVES DE; COSTA, MARIA LAURA FERREIRA DELLA; MAGDALENA, AROLD GERALDO. Mango (*Mangifera indica* L.) residue flour preparation for application in copper (II) removal in a water médium. **Materia-Rio de Janeiro**, v. 29, p. 1-13, 2024. <https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2024-0360>

ISHIKI, NICOLAS A.; DELLA-COSTA, MARIA; KELLER, B.; ROCHA, K. O.; BORTOLOTI, FRANCIELLE; ANGELO, ANTONIO C. D. Impact of Pt-Ni Nanoparticle Architecture on Electrocatalytic Oxidation Reaction in Fuel Cells. **Catalysis Research**, v. 03, p. 1-27, 2023. DOI:10.21926/cr.2304027

SILVEIRA, M. L. D. C.; SILVA, N. R.; PADOVINI, D. S. S.; KINOSHITA, A.; PONTES, F. M. L.; MAGDALENA, A. G. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of ZnO nanostructures. **RESEARCH, SOCIETY AND DEVELOPMENT**, v. 11, p. e3811225373, 2022. <https://doi.org/10.33448/rsd-v11i2.25373>

FUMIS, D. B. ; SILVEIRA, M. L. D. C. ; GAGLIERI, CAROLINE ; FERREIRA, L. T. ; MARQUES, R. F. C. ; MAGDALENA, AROLD GERALDO . The Effect of EDTA Functionalization on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Thermal Behavior. **MATERIALS RESEARCH**, v. 25, p. e20220312, 2022. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0312>

### Mestrado

#### Artigos

SILVEIRA, M. L. D. C.; SILVA, I. M. B. ; MAGDALENA, A. G. . Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>-chitosan nanoparticles. **Cerâmica**, v. 67, p. 295-300, 2021. <https://doi.org/10.1590/0366-69132021673833101>

M. B DA SILVA, ISABELA; LAURA DELLA COSTA, MARIA; DE OLIVEIRA TESSAROLLI, BARBARA; TURRA ALARCON, RAFAEL; GAGLIERI, CAROLINE; BANNACH, GILBERT; GERALDO MAGDALENA, AROLD. Estudo do comportamento térmico das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Quitosana e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-

EDTA. **BRAZILIAN JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS**, v. 8, p. 0079, 2019.  
DOI: 10.18362/bjta.v8i2.79

BORTOLOTI, FRANCIELLE; ISHIKI, NICOLAS A.; DELLA-COSTA, MARIA-LAURA F.; ROCHA, KLEPER O.; ANGELO, ANTONIO C. D. Influence of Pt-Sn System Nanostructure on the Electronic Conditions at a Pt Adsorption Surface Site. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, p. 11371-11377, 2018.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01662>

## Sumário

Motivação, objetivos e estrutura da tese .....	21
--	----

### **Capítulo I – Fundamentos e perspectivas de nanopartículas fotoativas magnéticas em aplicações sustentáveis..... 23**

1. Introdução .....	23
1.1. Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) .....	25
1.2. Nanopartículas de óxido de zinco .....	27
1.3. Nanopartículas de dióxido de titânio .....	29
1.4. Nanocompósitos $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (Heterojunção) .....	31
1.5. Síntese convencional de NPs.....	33
1.6. Química verde e síntese verde bio-inspirada de NPs.....	34
1.7. Fotodegradação.....	38
1.8. Foto-Fenton.....	40
2. Referências .....	42

### **Capítulo II – Desenvolvimento de nanocatalisadores fotoativos magnéticos: rotas convencionais e verdes. .... 51**

1. Introdução .....	51
2. Objetivo .....	53
3. Materiais e Métodos .....	53
3.1 Síntese convencional.....	53
3.1.1 NPs $\text{ZnO}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e nanocompósitos .....	53
3.1.2 NPs $\text{TiO}_2$ .....	54
3.1.3 Nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ .....	56
3.2 Síntese verde bio-inspirada .....	57
3.2.1 NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-green}$ .....	57
3.2.2 NPs $\text{ZnO-green}$ .....	64
3.2.3 Nanocompósitos fotoativos magnéticos $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4\text{-green}$ .....	65
3.3 Técnicas de caracterização .....	66
3.3.1 Difractometria de raios-X (DRX) e refinamento Rietveld.....	66
3.3.2 Microscopia eletrônica de varreruda (MEV) .....	67
3.3.3 Espectroscopia de refletância difusa .....	67
3.3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR) .....	68

3.3.5	Análise térmica (TGA).....	69
3.3.6	Espalhamento de luz dinâmico (DLS) e potencial zeta (PZ).....	69
3.3.7	Métrica de sustentabilidade – Software AGREE.....	69
3.3.8	Parâmetros hiperfinos, espectroscopia Mössbauer e análises magnéticas .....	70
4.	Resultados e Discussão .....	70
4.1	Síntese convencional.....	70
4.1.1.	ZnO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e nanocompósitos ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	70
4.1.2	TiO <sub>2</sub> e nanocompósitos TiO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	71
4.2	Síntese verde bio-inspirada.....	82
4.2.1	Estudo e análises comparativas entre métodos de síntese .....	82
4.2.1.1	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> co-precipitação e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green .....	82
4.2.1.2	ZnO e ZnO-green .....	108
4.2.2	Nanocompósitos ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> green .....	116
5.	Conclusão parcial .....	123
6.	Referências .....	124

**Capítulo III – Efeitos da performance de fotodegradação e foto-Fenton impulsionadas por luz uv e solar: um viés comparativo.....130**

1.	Introdução .....	130
2.	Objetivo .....	132
3.	Materiais e Métodos .....	132
3.1	Reações de fotocatalise impulsionadas por luz UV-A e solar .....	132
3.1.1	Luz UV-A .....	135
3.1.2	Luz solar .....	135
3.2	Espectroscopia UV-Vis .....	136
3.3	Teste de inibição de espécies reativas de oxigênio ( <i>Scavenger test</i> ROS) para proposição de mecanismo cinético.....	137
3.4	Modelo cinético de degradação.....	140
3.4.1	Pseudo primeira ordem (linear) e Langmuir-Hinshelwood (L-H) (não linear).....	141
4.	Resultados e Discussão .....	144
4.1	Síntese convencional – Luz UV-A.....	145
4.1.1	Fotodegradação e foto-Fenton ZnO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	145
4.1.1.1	Efeitos da performance Fotodegradação luz UV-A .....	145

4.1.1.2 Efeitos da performance Foto-Fenton luz UV .....	148
4.1.1.3 Efeitos comparativos Fotodegradação (FTD) e Foto-Fenton (FFTN) e Cinética de degradação .....	150
4.1.2 Fotodegradação e Foto-Fenton TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e TiO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	162
4.1.2.1 Efeitos da performance Fotodegradação luz UV .....	163
4.1.2.2 Efeitos da performance Foto-Fenton luz UV .....	164
4.1.2.3 Efeitos comparativos Fotodegradação (FTD) e Foto-Fenton (FFTN) e Cinética de degradação .....	166
4.2 Síntese verde bio-inspirada – Luz solar .....	175
4.2.1 Fotodegradação e foto-Fenton ZnO- <i>green</i> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - <i>green</i> e ZnO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - <i>green</i> .....	176
4.2.2.1 Efeitos da performance Fotodegradação luz solar .....	177
4.2.2.2 Efeitos da performance Foto-Fenton luz solar .....	179
4.2.2.3 Efeitos comparativos Fotodegradação (FTD) e Foto-Fenton (FFTN) e Cinética de degradação .....	181
5. Conclusão parcial .....	190
6. Referências .....	190
7. Conclusão geral.....	196

## MOTIVAÇÃO, OBJETIVOS E ESTRUTURA DA TESE

A presente pesquisa propõe contribuições significativas para o avanço dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), explorando a síntese/caracterização e aplicação de nanocompósitos à base de ZnO, TiO<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em fotocatalise heterogênea e processos Foto-Fenton. O estudo investiga tanto rotas sintéticas convencionais quanto alternativas sustentáveis, como a síntese verde utilizando extratos naturais (*Abelmoschus esculentus* L., quiabo e cascas de batata), destacando-se pelo desenvolvimento de materiais multifuncionais com potencial aprimorado para degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes, como o corante Rodamina B. Dentre as principais contribuições, a pesquisa avalia detalhadamente o impacto das proporções de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nos nanocompósitos e sua influência na eficiência frente as reações foto-Fenton, considerando a ativação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a geração de espécies oxidantes, especialmente radicais hidroxila ( $\bullet$ OH) e propondo mecanismos cinéticos aprofundado sobre a dinâmica das reações, também baseados em teste de inibição de espécies reativas de oxigênio (scavenger test ROS). Esta pesquisa adota uma abordagem inovadora com potencialidade para resolução de problemáticas ambientais reais, as quais foram examinadas a rigor científico com o desenvolvimento eficiente de nanocatalisadores obtidos por vias convencionais e bio-inspiradas. A utilização de matérias-primas renováveis e redutoras de resíduos, contribui significativamente para a redução do impacto ambiental, particularmente quando comparada aos processos químicos convencionais. Este estudo está alinhado com os princípios da química verde e, intrinsecamente, com o tratamento e recuperação de águas contaminadas.

A divisão desta tese foi realizada de forma que o leitor possa compreender isoladamente as etapas, objetivos e características de cada processo desenvolvido da síntese de nanomateriais a sua aplicação. Após a breve apresentação da motivação e objetivo deste trabalho teremos três capítulos principais, sendo eles:

**Capítulo I – Fundamentos e perspectivas de nanopartículas fotoativas magnéticas em aplicações sustentáveis.** Este capítulo aborda uma

revisão teórica fundamentada, explorando o estado da arte, a proposta de contribuição desta pesquisa e informações importantes sobre o tema. Além disso, destaca a relevância atual do estudo, contextualizando seus impactos e avanços na área de química de materiais.

**Capítulo II – Desenvolvimento de nanocatalisadores fotoativos magnéticos: rotas convencionais e verdes.** Este capítulo apresenta todas as informações sobre a síntese e caracterização dos nanomateriais desenvolvidos nesta pesquisa, de forma detalhada. São apresentadas abordagens comparativas entre metodologias convencionais e verdes, explorando a síntese de cada óxido base e suas heterojunções na formação de nanocatalisadores fotoativos com propriedades magnéticas, onde o uso inteligente das propriedades magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  permite a recuperação e reutilização rápida de nanocatalisadores após o tratamento, impulsionando a competitividade e sustentabilidade da catálise heterogênea um passo à frente.

**Capítulo III – Efeitos da performance de fotodegradação e foto-Fenton impulsionadas por luz solar e UV: um viés comparativo.** Este capítulo reúne, de forma detalhada, a aplicação dos materiais desenvolvidos em temáticas atuais como a recuperação de águas e tratamento de efluentes. Os desafios impostos pela nossa sociedade globalizada destacam a necessidade de recursos capazes de interconectar ciência, tecnologia, água limpa, saneamento e desenvolvimento sustentável, que podem ser avançados e explorados por meio de processos químicos. Nesse contexto, este capítulo investiga a sinergia entre processos fotocatalíticos irradiados por luz UV-A e solar, abrangendo o viés comparativo entre fotodegradação e foto-Fenton para tratamento de efluente contendo Rh B.

# CAPÍTULO I – FUNDAMENTOS E PERSPECTIVAS DE NANOPARTÍCULAS FOTOATIVAS MAGNÉTICAS EM APLICAÇÕES SUSTENTÁVEIS

## 1. INTRODUÇÃO

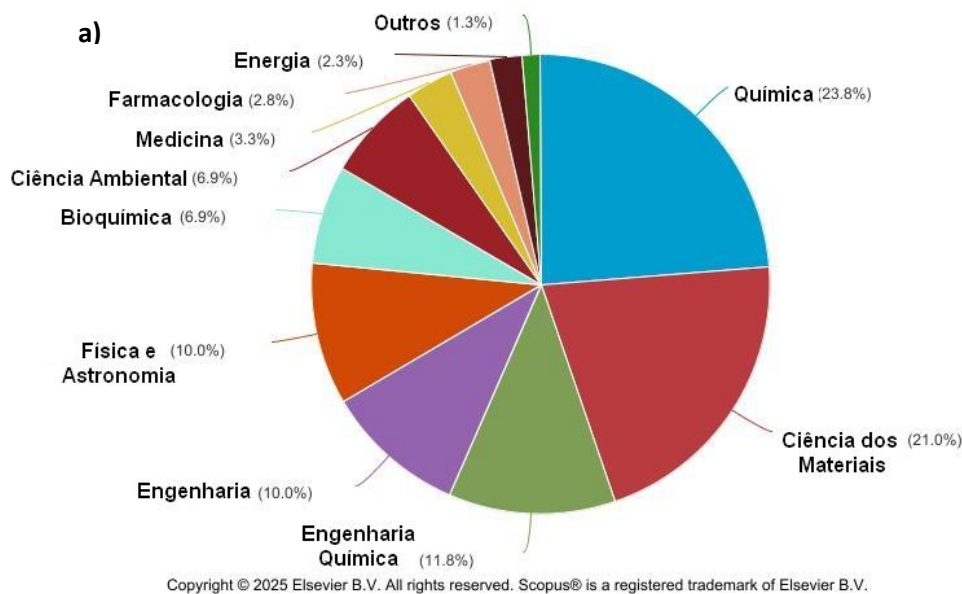
Em meio às graves crises ambientais, o estresse hídrico é agravado pelos impactos negativos da poluição na qualidade da água. Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) surgem como um dos principais desafios devido ao caráter recalcitrante e à atividade metabólica desses produtos químicos, mesmo quando presentes em níveis de traços e desenvolver estratégias de baixo custo para mitigar a poluição ambiental surge como um desafio urgente para a nossa sociedade. Os materiais magnéticos como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) apresentam versatilidade e viabilidade em aplicações ambientais (Bahirae et al. 2023; Zhao et al. 2023). Da mesma forma, outros materiais semicondutores como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) são biocompatíveis e altamente aplicáveis em contextos sustentáveis. A formação de compósitos magnéticos pode aumentar sinergicamente o desempenho de catalisadores monocomponentes. Os desafios impostos pela nossa sociedade globalizada destacam a necessidade de recursos capazes de interconectar ciência, tecnologia, água limpa, saneamento e desenvolvimento sustentável, que podem ser avançados e explorados por meio de processos químicos. A combinação de propriedades fotocatalíticas e magnéticas amplia as aplicações das nanopartículas provenientes da heterojunção, permitindo o desenvolvimento de novas tecnologias para remediação ambiental, conversão de energia e processos mais eficientes. Além disso, a exploração de rotas sintéticas bioinspiradas fortalece a viabilidade dessas nanopartículas dentro dos princípios da química verde, reduzindo impactos ambientais sem comprometer a eficiência. À medida que novas abordagens experimentais surgem, espera-se que a compreensão dos mecanismos de interação desses materiais com diferentes sistemas seja explorada.

Para 179 documentos analisados via *Scopus* (Elsevier) na busca por “Magnetic photoactive nanoparticles” em artigos, resumo e palavras-chave, temos a divisão de áreas de interesse no estudo nos últimos 15 anos, o qual é representado pela figura 1.

**Figura 1** – (a) Documentos por área temática e (b) documentos por ano, via Scopus para "Magnetic photoactive nanoparticles".

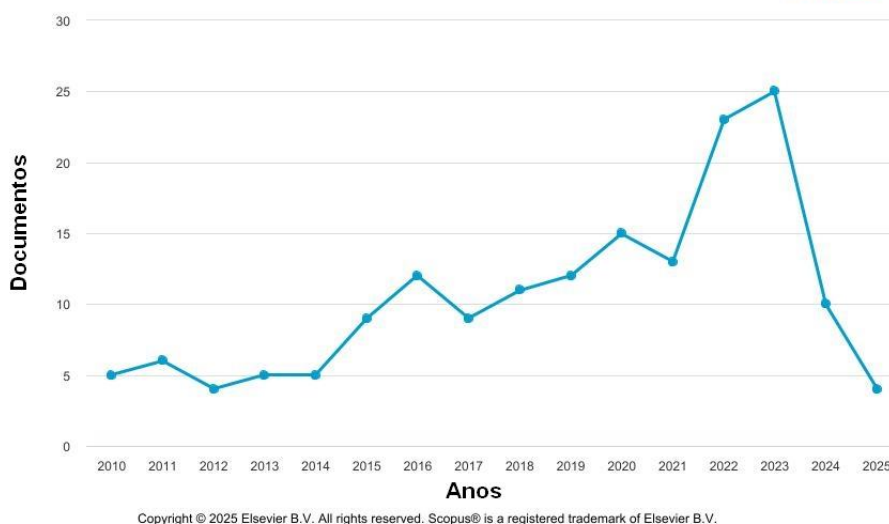
### Documentos por área temática

Scopus



### b) Documentos por ano

Scopus



Fonte: Scopus (Elsevier) adaptado. Pesquisa realizada em 09/03/2025.

A grande área de concentração de estudo para a temática proposta em nossos estudos está alinhada à Química e Ciência dos Materiais, demonstrando avanços nos últimos anos. Compreender os fundamentos e as perspectivas das nanopartículas fotoativas magnéticas reforça sua relevância em aplicações sustentáveis, especialmente no tratamento de poluentes e na recuperação ambiental.

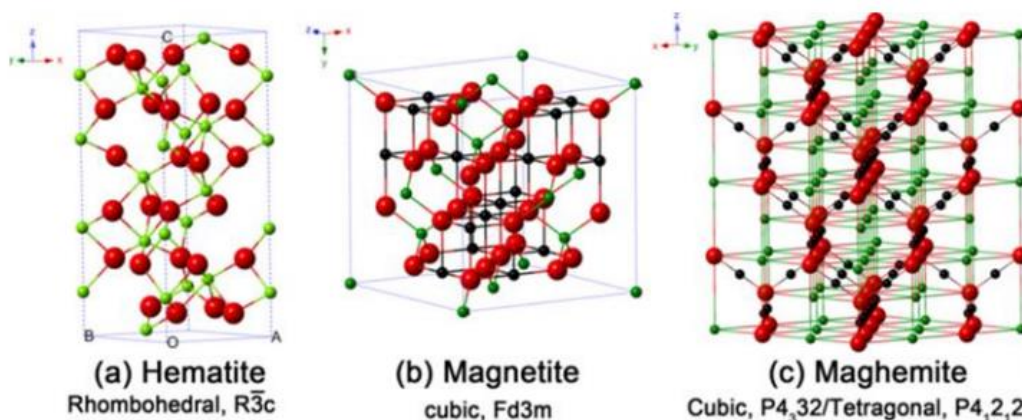
### 1.1. Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

Nas últimas décadas, as nanopartículas (NPs) à base de ferro ganharam crescente interesse científico interdisciplinar devido às suas novas propriedades e seu potencial nanotecnológico. A este respeito, magnetita e maghemita são duas classes principais de óxido de ferro com propriedades magnéticas interessantes, sendo amplamente aplicadas nas áreas de síntese orgânica, biotecnologia, medicina e remediação ambiental. (Niculescu, Chircov e Grumezescu, 2021; Shokrollahi, 2017)

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é o mineral natural mais magnético da Terra, apresentando ferro em dois estados de oxidação,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Esse óxido de ferro misto, que combina  $\text{FeO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , é uma importante fonte de minério de ferro. A magnetita é caracterizada por sua estrutura de espinélio invertida, com íons  $\text{O}^{2-}$  coordenados tanto a íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , nos interstícios octaédricos, na qual os íons ferrosos ocupam metade dos sítios da rede octaédrica e os íons férricos ocupam a outra metade dos sítios da rede octaédrica e todos os sítios da rede tetraédrica. De modo que, os íons  $\text{Fe}^{3+}$  estão igualmente distribuídos entre as posições tetraédricas e octaédricas, resultando na ausência de um momento magnético líquido proveniente desses íons. Por outro lado, todos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  ocupam os interstícios octaédricos, sendo esses íons os principais responsáveis pela magnetização de saturação e, conseqüentemente, pelo comportamento magnético (Niculescu, Chircov e Grumezescu, 2021; Oliveria, Fabris e Pereira, 2013; Shokrollahi, 2017). A maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), é um mineral bastante comum na superfície da Terra, apresentando uma propriedade ferromagnética suave à temperatura ambiente e uma temperatura de Curie de 928 K. Ao contrário da magnetita, que é um semicondutor, espera-se que a maghemita seja um isolante. No qual, do ponto de vista do magnetismo, as interações de supertroca entre os íons magnéticos nos sítios tetraédricos e octaédricos resultam em uma ordenação ferrimagnética em magnetita e maghemita. (Shokrollahi, 2017) Tanto a maghemita quanto a magnetita possuem uma estrutura cristalina do tipo espinélio. No entanto, a principal diferença entre elas está na presença exclusiva de íons  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura da maghemita. Nesse mineral, todos os cátions de ferro estão no estado trivalente, e a neutralidade de carga da célula unitária é mantida

pela existência de vacâncias catiônicas na sua estrutura, conforme ilustrado na Figura 2. (Oliveria, Fabris e Pereira, 2013; Shokrollahi, 2017)

**Figura 2** - Estrutura cristalina da hematita, magnetita e maghemita (a esfera preta é  $\text{Fe}^{2+}$ , a esfera verde é  $\text{Fe}^{3+}$ , e a esfera vermelha é  $\text{O}^{2-}$ )



Fonte: Yousif et al. (2023)

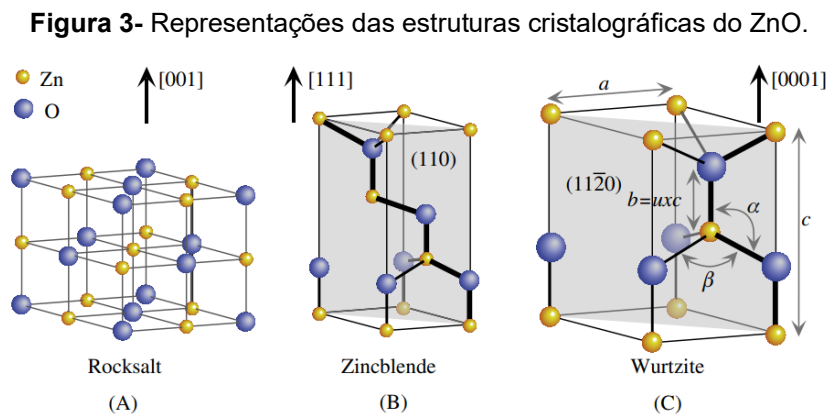
Essas propriedades magnéticas tornam essas nanopartículas adequadas para uma ampla gama de aplicações, como entrega controlada e direcionada de medicamentos, tratamento do câncer, catálise, baterias ou adsorventes para remoção de poluentes. Além de suas propriedades magnéticas, a magnetita apresenta excelente biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade para humanos, estabilidade térmica, química e coloidal, dispersibilidade e possibilidade de funcionalização. Por outro lado, a maghemita é bastante empregada na medicina, armazenamento de dados e remediação ambiental (Niculescu, Chircov e Grumezescu, 2021; Silveira, Silva e Magdalena, 2021; Shokrollahi, 2017).

A utilização de NPs no setor do tratamento de resíduos tem um enorme potencial para alcançar uma maior eficiência dos materiais de filtração, promovendo a reutilização e a reciclagem em muito maior medida. As técnicas de nano remediação (usando NPs magnéticas) podem não apenas ser usadas para reduzir os custos gerais, mas também reduzir o tempo de tratamento, as possibilidades de tratamento *in-situ* e alcançar quase 100% de eficiência do tratamento. Além disso, a maior vantagem dessas NPs magnéticas e da nanotecnologia em geral reside no aumento do desempenho das tecnologias

convencionais de tratamento, incluindo menor necessidade de energia nas técnicas de tratamento térmico e melhor gerenciamento de resíduos (Shukla, Khan e Daverey, 2021).

## 1.2. Nanopartículas de óxido de zinco

Presente na crosta terrestre, majoritariamente, como o mineral zincita, o óxido de zinco (ZnO) é o segundo óxido metálico mais abundante na natureza, sendo um composto inorgânico cristalino de coloração branca, alta estabilidade química e capacidade de absorção da radiação, incluindo a ultravioleta (Bordin et al., 2024; Raha; Ahmaruzzaman, 2022; Singh et al., 2023; Sharma et al., 2022). Este óxido tem como principais propriedades a semicondutividade do tipo n, baixa solubilidade em água, comportamento anfótero, não toxicidade, band gap de 3,37 eV e alta energia de ligação do excíton, de 60 meV, onde a enérgica associada é um estado ligado formado por um elétron e uma lacuna (buraco) devido à atração coulombiana entre eles após a absorção de um fóton, sendo um valor relevante para propriedades ópticas e eletrônicas do material. (Dey et al., 2025; Meroni et al., 2024; Raha; Ahmaruzzaman, 2022). Devido a essas propriedades, o ZnO caracteriza-se como um material multifuncional, amplamente utilizado em diversos materiais e produtos, tais como: cerâmicas, vidros, cimentos, borrachas, tintas, pomadas, adesivos, plásticos, pigmentos, alimentos, baterias, cosméticos e outros (Dey et al., 2025; Raha; Ahmaruzzaman, 2022). O óxido de zinco pode existir em três estruturas cristalinas, figura 3, distintas: cúbica de face centrada (tipo Rocksalt), cúbica (tipo blenda de zinco) e hexagonal (tipo wurtzita).



Fonte: Özgür, Avrutin e Morkoç (2018).

Destas possibilidades estruturais, a wurtzita é a mais comum, devido à sua maior estabilidade termodinâmica em condições de temperatura e pressão ambiente (Gines-Palestino et al., 2024). Nessa configuração hexagonal, duas sub-redes interligadas de  $Zn^{2+}$  e  $O^{2-}$  formam uma rede em que os íons de zinco são coordenados por quatro íons de oxigênio dispostos tetraedricamente (Gulab et al., 2024). Como resultado da coordenação tetraédrica, ocorre uma distribuição assimétrica de cargas elétricas na rede cristalina do ZnO, gerando um aumento da polaridade ao longo do eixo de simetria (Gulab et al., 2024). Essa polaridade é responsável por diversas propriedades físicas e químicas do material, incluindo a piezoelectricidade e a polarização espontânea (Gulab et al., 2024).

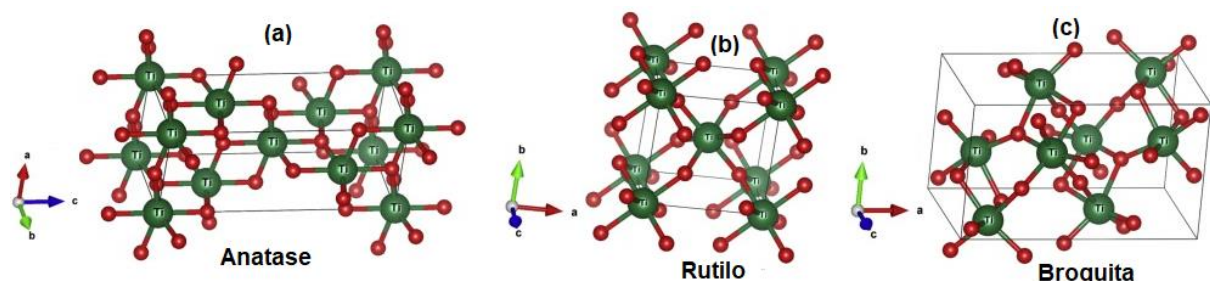
Para aprimorar as propriedades do ZnO, a síntese de nanoestruturas tem ganhado destaque, pois a redução do tamanho das partículas aumenta a razão superfície/volume, elevando a área superficial e potencializando a reatividade química do material (Singh et al., 2023). Estas nanoestruturas apresentam eficiência óptica superior em comparação às suas formas macroscópicas (também chamadas de bulk), devido ao efeito de pontos quânticos (QDs), que promovem o confinamento quântico dos elétrons, permitindo a modulação do band gap conforme o tamanho das nanopartículas (Zhang et al., 2010; Lee; Park; Yoo, 2024). As nanoestruturas de ZnO podem apresentar diferentes morfologias, como exemplos: esférica, nanofios, nanotubos, nanoflores e outras (Dey et al., 2025; Gines-Palestino et al., 2024; Mourya et al., 2023). A obtenção destas morfologias, está diretamente relacionada aos parâmetros e processos de síntese empregados, como coprecipitação, sol-gel, hidrotérmico, entre outros (Raha; Ahmaruzzaman, 2022; Gines-Palestino et al., 2024; Mourya et al., 2023). Devido ao seu amplo band gap, elevada relação superfície-volume, alta energia de ligação do excíton e não toxicidade, as NPs de ZnO têm sido amplamente estudadas em processos fotocatalíticos para a remediação ambiental causada por compostos orgânicos, como a RhB, em efluentes. Como exemplo de aplicação das NPs de ZnO na fotocatalise, tem-se o estudo desenvolvido por Lal e colaboradores (2023). Neste trabalho, os autores sintetizaram NPs de ZnO em diferentes temperaturas (90 °C, 190 °C e 550 °C) pelo método sol-gel hidrotérmico ultrassônico, e avaliaram a sua eficiência na degradação fotocatalítica do corante RhB (25 mg/L) sob luz UV. As NPs sintetizadas

apresentaram tamanhos médios de cristalitos entre 21,1 e 32,41 nm e band gap que varia de 3,23 a 3,26 eV, alcançando uma eficiência de 95% na degradação do corante em 70 minutos. De forma semelhante, Dodoo-Arhin e colaboradores (2021) sintetizaram NPs de ZnO pelo método sol-gel, utilizando diferentes temperaturas de calcinação (400 °C, 500 °C e 600 °C) e avaliaram a capacidade fotocatalítica dessas NPs na degradação da RhB (10 ppm). As NPs sintetizadas apresentaram tamanhos médios de cristalitos entre 16 e 30 nm, em que as NPs preparadas a 400 °C demonstraram o melhor desempenho, degradando 95,41% de RhB em 160 minutos. Estes dois exemplos, destacam a versatilidade e a eficiência das NPs de ZnO, em que os parâmetros de síntese se apresentam como essenciais para os tamanhos médios de cristalitos, morfologia e propriedades ópticas que otimizam o seu desempenho em aplicações.

### 1.3. Nanopartículas de dióxido de titânio

O  $\text{TiO}_2$  é um dos óxidos metálicos mais produzidos e utilizados de formas nanoestruturadas, caracterizando-se como um semiconductor do tipo n, insolúvel em água, termodinamicamente estável, com capacidade de ativação por radiação ultravioleta e não toxicidade (Irshad et al., 2021; Silva-Osuna et al., 2022; Thakur et al., 2024). Este óxido metálico é normalmente encontrado na forma de três estruturas cristalinas (Figura 4): rutilo, anatase e broquita (Ghamarpoor; Fallah; Jamshidi, 2023; Irshad et al., 2021; Laghrib et al., 2025; Serov et al., 2024; Thakur et al., 2024).

**Figura 4-** Representação das estruturas cristalinas de  $\text{TiO}_2$ :(a) anatase, (b) rutilo e (c) broquita.



Fonte: Adaptado de Singh e Mehata (2015)

Como representado na figura 4, as três estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ , também chamadas de fases, são formadas por octaedros  $\text{TiO}_6$ , que se diferenciam em suas organizações espaciais e apresentam, respectivamente, band gaps de 3,2 eV, 3,02 eV e 2,96 eV para as fases anatase, rutilo e broquita

(Gupta; Tripathi, 2011; Serov et al., 2024). Destas estruturas, a fase broquita é raramente encontrada e apresenta instabilidade em altas temperaturas, convertendo-se na forma rutilo (Irshad et al., 2021). Como resultado, as fases anatase e rutilo são as únicas que podem ser aplicadas em processos fotocatalíticos, como a degradação de compostos orgânicos via irradiação de luz ultravioleta, em que a anatase é a fase mais ativa para fotocatalise e o rutilo dependente das condições de preparação e dos reagentes utilizados (Irshad et al., 2021; Laghrib et al., 2025; Thakur et al., 2024). Esta maior capacidade fotocatalítica da anatase, em comparação ao rutilo, é atribuída à sua capacidade de gerar grupos OH móveis, permitindo à anatase catalisar de forma mais eficiente as reações de oxidação, enquanto o rutilo se limita principalmente à oxidação de substratos adsorvidos (Laghrib et al., 2025). As fases anatase e rutilo, como mostrado na figura 4, diferenciam-se na maneira da disposição e distorção dos octaedros de  $TiO_6$  (Thakur et al., 2024). Na anatase, cada octaedro de  $TiO_6$  se conecta a oito octaedros vizinhos (quatro pares de oxigênio nas arestas e quatro átomos de oxigênio que compartilham um vértice), enquanto no rutilo cada octaedro está conectado a dez octaedros vizinhos, com duas arestas e oito vértices compartilhados (Thakur et al., 2024). Outra diferença importante entre as estruturas de anatase e rutilo é a existência de disposição irregular dos octaedros do rutilo, resultando em uma pequena distorção ortorrômbica (Thakur et al., 2024). Além disso, as distâncias entre Ti–Ti (3,79 Å e 3,04 Å) e Ti–O (1,934 Å e 1,980 Å) na fase anatase são maiores quando comparadas às distâncias Ti–Ti (3,57 Å e 2,96 Å) e Ti–O (1,949 Å e 1,980 Å) na fase rutilo (Thakur et al., 2024).

Assim como as NPs de ZnO, as NPs de  $TiO_2$  podem ser aprimoradas por meio da síntese de nanoestruturas via processos químicos, os quais favorecem a melhoria da relação superfície/volume, o aumento da área superficial e a intensificação da reatividade química do material (Ghareeb et al., 2024; Thakur et al., 2024). Devido às suas diversas propriedades, as NPs de  $TiO_2$  demonstram multifuncionalidade, sendo frequentemente utilizadas como agentes aditivos em alimentos industrializados, cosméticos, bloqueadores de luz UV em protetores solares, pigmentos brancos em tintas, entre outras aplicações (Chandoliya et al., 2024). O amplo band gap, embora inferior ao do ZnO, associado à elevada relação superfície/volume e à capacidade de ativação sob

luz ultravioleta, torna as NPs de  $\text{TiO}_2$  um nanomaterial de interesse em estudos com abordagens voltadas à remediação ambiental por processos fotocatalíticos, como a degradação de corantes orgânicos (Ghamarpoor; Fallah; Jamshidi, 2023; Ghareeb et al., 2024; Silva-Osuna et al., 2022).

Um exemplo dessa abordagem pode ser observado no estudo conduzido por Laghrib e colaboradores (2025), em que investigou a síntese de NPs de  $\text{TiO}_2$  pelo método sol-gel em meios ácidos e neutros, avaliando a influência da temperatura e da natureza da solução nas propriedades e desempenho fotocatalítico. As NPs sintetizadas em meio ácido a 500 °C degradaram 92,23% de azul de metileno, enquanto as em meio neutro a 700 °C degradaram 91,65%, demonstrando o impacto das condições de síntese no desempenho fotocatalítico e seu potencial para aplicações ambientais (Laghrib et al., 2025).

Portanto, considerando o elevado potencial das NPs de  $\text{TiO}_2$  na degradação de compostos orgânicos por meio de processos fotocatalíticos, estudos voltados à síntese e otimização das suas características estruturais tornam-se essenciais para o aprimoramento do seu desempenho em aplicações ambientais.

#### **1.4. Nanocompósitos $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ (Heterojunção)**

A fabricação de nanoestruturas complexas com morfologias, orientações e uma construção de superfície controlada apresenta um desafio significativo em suas aplicações. A combinação de um óxido fotocatalisador magnético com outra fase de óxido é uma estratégia que vem sendo investigada para sintetizar materiais altamente fotoativos, no qual a combinação de dois óxidos distintos pode minimizar a recombinação de carga e aumentar substancialmente a atividade catalítica (Wu et al., 2011). A funcionalização de nanopartículas de óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e a síntese de nanomateriais híbridos, como dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) incorporado com óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), têm ganhado destaque devido às suas propriedades magnéticas únicas e ampla aplicabilidade em diversas áreas como catálise, entrega de medicamentos, separação magnética e remediação ambiental. (Zhao et al., 2018)

Diversos estudos relatam que as nanopartículas de  $\text{ZnO}$  tendem a se aglomerar em soluções aquosas, o que ocasiona uma redução em algumas de

suas aplicações. Por outro lado, as nanopartículas de óxido de ferro magnéticas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) apresentam excelente estabilidade coloidal, mantendo-se em suspensão por longos períodos sem formar aglomerações. A adição de nanopartículas magnéticas (MNPs) ao sistema ZnO pode melhorar a estabilidade coloidal, assim como facilitar o manuseio das nanopartículas através de um campo magnético externo, facilitando a remoção de excesso de reagentes. (Oliveira et al., 2013; Zhao et al., 2018).

A combinação das MNPs com semicondutores, como o  $\text{TiO}_2$ , é bastante interessante, pois o  $\text{TiO}_2$  é amplamente empregado como fotocatalisador devido à sua alta estabilidade química, baixo custo e sua capacidade de degradar poluentes orgânicos. Porém, sua utilização tem implicações envolvendo a alta taxa de recombinação de cargas e baixa eficiência na utilização de luz solar, além da dificuldade de separação e recuperação após o uso. A incorporação de NPs magnéticas de óxido de ferro ao  $\text{TiO}_2$  confere a imobilização dos mesmo em MNPs, permitindo uma fácil e eficiente separação do catalisador por meio do campo magnético externo, facilitando sua reciclagem e reduzindo o impacto ambiental. Além disso, a combinação de um material com propriedades fotocatalíticas com um material magnético, resulta em um material híbrido com alta eficiência fotocatalítica e fácil manipulação (Wu et al., 2011; Khashan et al., 2017).

Pesquisas relatam que o uso de  $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , sintetizados por rotas convencionais, alcançou até 95% de remoção de compostos orgânicos. Esses materiais demonstraram excelente atividade catalítica, aliada às suas propriedades magnéticas, o que os torna viáveis para aplicação em processos de fotocatalise heterogênea na degradação de compostos orgânicos. Essa combinação de características favorece a eficiência e a recuperação dos catalisadores após o uso. (Zhao et al, 2018; WU et al., 2011; ZHAN; ZHANG; ZHU, 2014; DŁUGOSZ et al., 2020; ATLA et al., 2018; SHABANI et al., 2016); Singh et al, 2020; LÓPEZ et al., 2023). A abordagem ecológica e sustentável durante o processo de síntese das NPs de ZnO e  $\text{TiO}_2$ , apresentou bons resultados quando comparados com os métodos convencionais de síntese (Khashan et al., 2017). A utilização de extratos de plantas como estabilizador e agente de cobertura para controlar o crescimento de cristais, proporcionam ao

método verde um baixo custo, rápidos, eficientes e em sua maioria, levam à formação de nanoestruturas cristalinas com uma variedade de formas (Singh et al., 2022). Shabani et al. (2016) estabeleceram estudos com fotocatalisadores a base de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{TiO}_2$  obtidos através da síntese verde voltado para aplicação ambiental, revelando um potencial degradativo de corantes azóicos de até 95% em 60 min. Foi relatado por Mazhir et al., (2023) a síntese verde do nanocompósito  $\text{ZnO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  empregado como agente microbiano. Até o momento, poucas tentativas foram realizadas para investigar o papel da síntese verde dos materiais  $\text{ZnO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{TiO}_2-\text{Fe}_3\text{O}_4$  por metodologias verdes envolvendo a degradação de compostos orgânicos, destacando a necessidade de mais pesquisas nessa área promissora e sustentável.

### **1.5. Síntese convencional de NPs**

As nanopartículas de óxidos metálicos, como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , podem ser sintetizadas de forma convencional utilizando os processos chamados de top-down e bottom-up (Dey et al., 2025; Niculescu; Chircov; Grumezescu, 2021; Rajaram; Jeice; Jayakumar, 2023).

Nas abordagens top-down, o material sólido de dimensões macroscópicas (também chamado de bulk) é reduzido a partículas nanométricas por meio de uma variedade de técnicas, como tratamento ultrassônico, ablação a laser, moagem mecânica e deposição a vapor (Abid et al., 2022; Dey et al., 2025). Embora as abordagens top-down apresentem facilidades para a síntese, as partículas produzidas tendem a ser extremamente pequenas e de morfologias irregulares, o que torna essa técnica menos vantajosa em determinados contextos, como as aplicações fotocatalíticas (Abid et al. 2022) Já nas abordagens bottom-up, tem-se o oposto das abordagens top-down, em que obtém-se nanomateriais de morfologia, tamanho e composição bem definidas, resultantes da formação por meio do crescimento e da auto-organização de átomos e moléculas nos processos de sínteses (Abid et al., 2022). Nestas abordagens, as NPs de óxidos metálicos são sintetizadas utilizando um metal precursor (que pode estar na fase sólida, líquida ou gasosa) e métodos químicos e físicos (Dey et al., 2025; Rajaram; Jeice; Jayakumar, 2023).

Como exemplos de métodos químicos e físicos que utilizam abordagens top-down, tem-se: coprecipitação, sol-gel, micro-ondas, hidrotérmico, cristalização solvotérmica, decomposição de fase química por vapor, irradiação ultrassônica e outros (Dey et al., 2025; Niculescu; Chircov; Grumezescu, 2021; Rajaram; Jeice; Jayakumar, 2023). Destes métodos, a coprecipitação destaca-se por ser um dos mais simples e utilizados para obter nanopartículas metálicas (Abid et al., 2022; Rajaram; Jeice; Jayakumar, 2023). A coprecipitação é uma metodologia que utiliza a reação de precipitação para a formação de sólidos a partir de uma fase líquida, produzindo nanopartículas com tamanhos reduzidos e distribuição uniforme (Abid et al., 2022; Li et al., 2023). Nesse processo, uma solução é combinada (diretamente ou por gotejamento) com outra contendo agentes de precipitação dissolvidos, como hidróxido de sódio e amônia, para manter o pH ideal de nucleação e precipitação das NPs (Abid et al., 2022; Li et al., 2023). O precipitado obtido é recolhido por filtração ou centrifugação, e as impurezas são removidas por meio de lavagens com solventes (como etanol, água deionizada e outros), gerando resíduos. Por fim, o material é submetido a tratamento térmico para alcançar as estruturas cristalinas e morfologias desejadas (Abid et al., 2022; Li et al., 2023). Semelhantemente à co-precipitação, outros métodos químicos de síntese bottom-up frequentemente empregam reagentes químicos potencialmente tóxicos como agentes de precipitação (Niculescu; Chircov; Grumezescu, 2021; Rajaram; Jeice; Jayakumar, 2023). Estes reagentes podem gerar subprodutos potencialmente perigosos ao meio ambiente durante o processo de síntese das NPs (Rajaram; Jeice; Jayakumar, 2023). Portanto, tem-se como essencial a substituição desses reagentes por alternativas mais seguras e sustentáveis, objetivando minimizar os impactos ambientais associados à produção de nanomateriais.

#### **1.6. Química verde e síntese verde bio-inspirada de NPs**

A Química Verde é um dos campos mais recentes e interdisciplinares da Química. Seu principal objetivo é o desenvolvimento de processos químicos mais seguros ao meio ambiente e à saúde humana, visando a obtenção de produtos de interesse industrial de forma sustentável (Soltys et al., 2021). Para alcançar esses objetivos, a Química Verde busca criar tecnologias que aumentem a eficiência das reações químicas, selecionando matérias-primas e

métodos que minimizem o uso de substâncias tóxicas e a geração de resíduos perigosos. Essa abordagem se baseia em 12 princípios fundamentais, que incluem a prevenção de resíduos, a eficiência atômica, a síntese segura de produtos químicos e o desenvolvimento de produtos menos tóxicos (Soltys et al., 2021). A química verde é marcada pela interdisciplinaridade, visto que engloba vários outros campos de pesquisa, como química orgânica (Iftikhar et al. 2022; Jiang et al. 2023; Jing et al. 2023; Rabiee 2022; Shi et al. 2023) analítica (Gu et al. 2022; López-Lorente et al. 2022; Plaza e Marina, 2023; Sajid e Plotka-Wasyłka, 2022; Santos et al. 2022) , físico-química (Ameen et al, 2023; Karimi-Maleh et al. 2022; Sajid et al. 2022; Wang et al. 29022; Xia, Overs e Jiao 2022), toxicológica (Ambika et al. 022; Fu et al. 2023; Raj, Chowdhury e Ali, 2022; Qadeer et al. 2022; Younas et al. 2022), biotecnológica (Alcántara et al. 2022; Daimary et al. 2022; Bangar et al. 2022; Sellami et al.; Sheldon e Brady, 2022), entre outros.

À vista disso, propõe desenvolver tecnologias que tornam as reações químicas mais eficientes em todas as suas etapas, isto é, selecionando matérias-primas e processos que excluem o uso de substâncias tóxicas e perigosas, sendo favorável ao ecossistema e à saúde humana. De acordo com a literatura, o Brasil se destaca na produção agrícola global como um dos principais produtores de batata na América do Sul. As batatas têm uma importância significativa para a segurança alimentar e econômica em nosso país, contribuindo de forma expressiva para o consumo interno e exportações (IBGE, 2023; Marcomini, Patino e Alam, 2023). Pesquisas e estudos oferecem oportunidades para inovação no processamento e na utilização de subprodutos dessa produção, como as cascas de batata, que podem encontrar aplicações eficientes em biofertilizantes, bioenergia, práticas agrícolas sustentáveis, química e manufatura verde. No esforço de alinhar a química de materiais com princípios ecológicos, redução de resíduos e nanomateriais, o aperfeiçoamento de procedimentos sintéticos verdes de ponta que minimizem os resíduos é de suma importância no caminho em direção ao desenvolvimento sustentável (Iqbal et al. 2021). As cascas de batata podem ser exploradas como recurso bruto para a síntese direcionada de nanomateriais de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  de maneira ecologicamente eficaz e que destaque os princípios fundamentais da química

verde (Malika et al. 2023). Os materiais magnéticos como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) apresentam versatilidade e viabilidade em aplicações ambientais (Bahiraee e Fathi, 2023; Zhao et al. 2023; Marcos-Hernández et al. 2022). De maneira similar, materiais semicondutores como o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) são amplamente relatados na literatura por sua versatilidade, com características biocompatíveis, não-tóxicas, propriedades antifúngicas, antioxidantes, bactericidas e altamente aplicáveis em contextos sustentáveis (Kanakaraju e Yahya, 2019; Sanseya et al. 2022; Zhang, Wang e Lei, 2016) No campo da fotocatalise, nanopartículas de  $\text{ZnO}$  demonstram desempenho ímpar na degradação de compostos orgânicos usando luz UV e solar, e é explorada sua obtenção de maneira verde. O quiabo (*Abelmoschus esculentus* L.) é uma hortaliça largamente cultivada no Brasil devido à sua facilidade de plantio em regiões tropicais, tendo sua importância marcada na culinária regional. Além disso, o quiabo é aplicado nas áreas bioenergéticas e farmacêuticas, sendo um recurso renovável, acessível e biodegradável. O amplo espectro de interesse do quiabo varia do uso de fibras, sementes, flores à mucilagem. Sua mucilagem, caracterizada por ser viscosa e hidrofílica, é explorada na síntese verde por seu baixo custo, larga escala, além de ser rica em compostos orgânicos de interesse como polifenóis e flavonóides, também composta por proteínas, carboidratos, polissacarídeos e minerais (Al-Shawi et al. 2021; Prasad et al. 2019; Silva et al. 2020; Uner et al. 2017; Mirza et al. 2023; Silveira et al. 2022). A formação de compósitos magnéticos pode aumentar sinergicamente o desempenho de catalisadores monocomponentes.

No contexto da síntese de NPs de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{TiO}_2$ , os métodos convencionais frequentemente envolvem o uso de compostos tóxicos que podem gerar subprodutos perigosos. Como alternativa, metodologias mais sustentáveis têm ganhado destaque, substituindo esses reagentes potencialmente tóxicos por extratos vegetais ou microrganismos (Rajaram; Jeice; Jayakumar, 2023). Destas alternativas, a utilização de extratos vegetais (raízes, folhas, caules e frutos) destaca-se por oferecer diversas vantagens, como a redução de custos e a alta variedade de espécies disponíveis (Vanlalveni et al., 2021). Esse destaque para os extratos na síntese das NPs é decorrente da presença de compostos biologicamente ativos encontrados nos extratos de vegetais, devido aos grupos funcionais, que são capazes de reduzir íons

metálicos de modo mais rápido que bactérias ou fungos (Souza; Silva Porto; Muniz, 2019; Xu et al., 2021). Para formação das NPs de ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, estes extratos de vegetais são misturados com soluções de precursores metálicos sob diferentes condições de reação (Xu et al., 2021). Parâmetros como temperatura, pH, concentração de sais metálicos, tipos e concentração de fitoquímicos, tipo de solvente e pressão, afetam características das nanopartículas, como formação e estabilidade.

Como exemplos de extratos vegetais aplicados na síntese NPs verdes de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, tem-se: cascas de batatas, jaca, cascas de bananas, folhas de *Cordia myxa*, folhas de *Moringa oleifera* e microalga *Chlorella K01* (Darmawan et al., 2023; Ghoohestani et al., 2024; Harmansah; Kutman; Muftuler, 2022; Jain et al., 2021; Malika et al., 2023; Win et al., 2021). Para as NPs de ZnO, a síntese verde apresentou-se como eficaz utilizando diversos extratos vegetais, como exemplos: folhas de eucalipto, mucilagem do quiabo, noz-moscada, cascas de lichia, extrato de capim-limão e semente de manga (Chauhan; Kataria; Garg, 2020; Faisal et al., 2021; Mohammed et al., 2023; Prasad et al., 2019; Rajeshkumar et al., 2023; Sachin et al., 2023). Da mesma maneira que para as NPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e ZnO, a síntese verde demonstrou-se eficaz na obtenção de NPs de TiO<sub>2</sub>. Como exemplos de extratos vegetais que foram eficazes para a síntese verde de TiO<sub>2</sub>, tem-se: folhas de babosa, pimenta-preta, coentro, cravo, gengibre e raiz de alho (Bhullar; Goyal; Gupta, 2021; Muraro et al., 2023; Ul-Hamid et al., 2023). Através dos exemplos de extratos vegetais mencionados, evidencia-se a ampla diversidade de possibilidades para a síntese verde, a qual pode ser adaptada a diferentes tipos de NPs e suas respectivas aplicações. A utilização de recursos naturais, tais como cascas, folhas, sementes e raízes, não somente minimiza o impacto ambiental associado aos métodos convencionais de síntese de NPs, mas também possibilita a valorização de resíduos agrícolas e subprodutos vegetais, contribuindo para uma abordagem mais sustentável.

A eficácia demonstrada por esses extratos nas sínteses das NPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZnO viabiliza sua aplicação em diversas áreas, incluindo a remediação ambiental, medicina e nanotecnologia (Vijayaram et al., 2024). Esses avanços reforçam a relevância de pesquisas contínuas nesse campo, visando otimizar processos, ampliar a gama de extratos vegetais exploráveis e

consolidar a síntese verde como uma alternativa viável e ecologicamente responsável para a produção de nanopartículas.

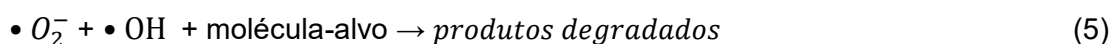
### **1.7. Fotodegradação**

Nos dias atuais, a população vem enfrentando diversas crises ambientais desde do crescimento intensivo populacional e as altas demandas de industrialização levando ao aumento substancial do consumo de água potável. Uma das alternativas a este enfrentamento é a implementação de projetos de recuperação e reutilização de águas residuais. No entanto, as preocupações ainda surgem do fato de que poluentes orgânicos persistentes (POPs) ainda podem estar presentes na água tratada (Ong, Ng e Mohammad, 2018).

Os POPs são substâncias químicas à base de carbono continuamente liberadas no meio ambiente, resistentes à degradação natural. Essas substâncias apresentam baixa biodegradabilidade e características cancerígenas, causando danos severos aos seres humanos e à fauna local. Nessa premissa, tecnologia avançadas de tratamento são cruciais, no qual diversas técnicas de tratamento de água foram empregadas, dentre esses tratamentos os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido utilizados na eliminação desses poluentes orgânicos recalcitrantes, especialmente aqueles que apresentam baixa biodegradabilidade. (Ong; Ng; Mohammad, 2018) De acordo com Ong e colaboradores, POAs é um processo que envolve a geração in situ de oxidantes químicos altamente potentes com a ajuda de ozônio ( $O_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), reagente de Fenton, luz UV ou catalisador. Os radicais hidroxilas gerados ( $\bullet OH$ ) são oxidantes fortes capazes de oxidar compostos orgânicos recalcitrantes. Os mecanismos dos POAs podem ser classificados como fotocatalise homogênea e heterogênea. No qual, a fotocatalise homogênea emprega o reagente de Fenton, uma mistura de peróxido de hidrogênio e um sal de  $Fe^{2+}$  para produção de radicais hidroxilas sob irradiação UV em comprimentos de onda acima de 300 nm. Em contrapartida, a fotocatalise heterogênea emprega óxidos semicondutores como fotocatalisador. Entre eles, o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) tem sido o composto mais utilizado nas últimas décadas, principalmente por conta de seu baixo custo e boa estabilidade química, sendo amplamente empregado na fotodegradação de compostos orgânicos, principalmente aqueles com alta carga de compostos orgânicos com

uma fonte de luz UV. Conforme relatado por Wu et al., (2011), durante a utilização do TiO<sub>2</sub> o uso de energia solar é altamente restrito por seu grande intervalo de banda (3,2 eV) e baixa eficiência quântica. Outro fotocatalisador alternativo ao TiO<sub>2</sub>, é o ZnO, um óxido semiconductor do tipo n, que possui a mesma energia de intervalo de banda, mas exibe maior eficiência de absorção em uma grande fração do espectro solar quando comparado ao TiO<sub>2</sub>. (Ong, Ng e Mohammad, 2018; Tumbelaka et al., 2022)

A degradação fotocatalítica de compostos orgânicos presentes em soluções aquosas mostra-se eficaz, principalmente com a utilização de fotocatalisadores baseados em semicondutores. A fotodegradação mediada por semicondutores é um processo avançado de oxidação amplamente explorado. Esse mecanismo baseia-se na excitação do semiconductor por luz com energia suficiente para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando pares elétron-buraco ( $e^-/ h^+$ ) (He et al. 2024), sendo a excitação do semiconductor/catalisador pela luz (1), geração de espécies reativas (2), (3) e (4) e por fim a degradação da molécula-alvo (5).



Tendo em vista a influência direta da banda de condução e valência em processos fotocatalíticos, semicondutores de óxido de zinco e dióxido de titânio apresentam capacidade de excitação dos elétrons e a geração de radicais hidroxilas favorecendo o processo catalítico, além disso, a preparação de um fotocatalisador magnético usando materiais magnéticos, como a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) podem ser facilmente separados da água utilizando uma campo magnético externo, obtendo-se ótimos resultados e praticidade na degradação de poluentes orgânicos persistentes. (Tumbelaka et al., 2022). Vários estudos relataram a utilização de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

combinadas com  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  para aplicações fotocatalíticas. Entre eles, Lee Shi et al., (2019) conseguiu sintetizar  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  usando o método hidrotérmico para degradação do corante Rh B, Tumbelaka et al., (2022) sintetizou  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  pelo método de coprecipitação usando extrato de *Moringa oleifera* (MO), obtendo -se atividade fotocatalítica superior até 99%, Długosz et al., (2021) obteve uma eficiência fotocatalítica de 95,61% utilizando  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ , com uma taxa de recuperação do nanocompósito de 83,91 % utilizando um ímã e Elshypany et al., (2021) sintetizou o nanocompósito de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$  pelo método convencional e obteve um desempenho de 88,5% de eficiência catalítica na degradação do azul de metileno.

A união de dois materiais nos processos fotocatalíticos alinhados com a praticidade na recuperação magnética do catalisador é algo extremamente relevante na taxa de degradação. Além disso, a utilização de uma rota verde de síntese das nanopartículas, permite a substituição de produtos químicos nocivos por extratos de plantas, tornando o processo ambientalmente responsável, de modo que, os agentes fitoquímicos em extratos vegetais possuem alto potencial como agentes redutores que estabilizam as NPs durante o processo de síntese (Tumbelaka et al., 2022).

### **1.8. Foto-Fenton**

O sistema Fenton foi descoberto por H. J. H Fenton em 1894, e é reconhecido como um dos métodos mais promissores na degradação química de poluentes recalcitrantes. Esse processo envolve a geração *in situ* de oxidantes químicos fortes, como radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ), que aceleram a oxidação não seletiva de contaminantes persistentes em águas residuais. (Giulietti et al., 2025) A reação Fenton é referida à reação de ferro II com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), gerando espécies altamente oxidativas (radicais hidroxilas) ou ferro tetravalente. Devido à sua poderosa capacidade de oxidação, a reação Fenton floresceu em diversos processos químicos e biológicos, sendo amplamente aplicado na degradação de diversos contaminantes. A reação de Fenton atua sob condição branda e fácil operação, no qual os produtos químicos envolvidos na reação ( $\text{Fe(II)}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) são de baixo custo e ecologicamente corretos. Ademais, os produtos finais da reação são ferro (III) e  $\text{H}_2\text{O}$ , enquanto  $\text{Fe(III)}$  pode aumentar a degradação de contaminantes por absorção e

coagulação. Tendo em vista essas premissas, o processo Fenton tornou-se um dos processos de oxidação avançada (POAs) amplamente utilizados no tratamento de águas residuais. (Garcia-Segura e Brillas, 2024; Javaid e Qazi, 2019; Lin et al., 2025, Brillas e Garcia-Segura, 2020; Heck et al. 2019; Garcia-Segura et al. 2018; Garcia-Segura et al. 2017).

A forma melhorada da reação de oxidação de Fenton convencional na presença de luz UV-visível é denominada de foto-Fenton. (Javaid e Qazi, 2019) O processo foto-Fenton combina a reação de Fenton com a radiação UV e a luz visível, utilizando peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e íons de ferro (Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>) para gerar radicais hidroxila (•OH), que aumentam a taxa de degradação de poluentes orgânicos. No entanto, a reação de Fenton convencional, o Fe<sup>3+</sup> é reduzido a Fe<sup>2+</sup> por meio da radiação UV e da luz visível, ocorrendo a geração de hidroxilas. O Fe<sup>2+</sup> produzido pode reagir com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> produzindo oxidantes ativos. Além disso, a reação convencional de Fenton tende a acumular íons Fe<sup>3+</sup> no sistema, interrompendo o processo quando todos os íons Fe<sup>2+</sup> são consumidos. Em contrapartida, no processo de foto-Fenton, a regeneração fotoquímica dos íons Fe<sup>2+</sup> ocorre por meio da fotorredução dos íons Fe<sup>3+</sup>, permitindo que o ciclo continue. Sendo assim, os íons Fe<sup>2+</sup> recém-gerados reagem novamente com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, produzindo mais radicais hidroxila e íons Fe<sup>3+</sup>, mantendo a eficiência do processo (Ameta et al., 2018; Lin et al., 2025; Jiang et al., 2022) As reações podem ser elucidadas conforme as reações 6 a 9. (He et al. 2024; Aboussabek et al. 2024; Wu et al. 2024; Yango et al. 2024; Saleh e Taufik, 2019; Brillas e Garcia-Segura, 2020)



Comparado ao processo do clássico de Fenton, o processo de foto-Fenton apresenta a melhor capacidade de oxidação e menor produção de lodo de ferro. Entretanto, o desempenho do processo foto-Fenton é limitado devido ao seu melhor desempenho em pH 3,0, condição em que o complexo hidróxido-

$\text{Fe}^{3+}$  está mais solúvel e o  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  se torna mais fotoativo. Porém, as condições ácidas são consideradas ideais para o processo, pois favorecem a conversão de espécies de carbonato e bicarbonato em ácido carbônico, que possui baixa reatividade com os radicais hidroxila, evitando a inibição do processo. Ao comparar com o tratamento Fenton convencional, o processo foto-Fenton é mais eficiente. Diversos óxidos de ferro, como a magnetita, têm sido utilizados como alternativa ao sistema com  $\text{Fe}^{2+}$  solúvel. Essa abordagem permite o uso de materiais de baixo custo, operação em pH próximo à neutralidade e reciclagem do catalisador (Ameta et al., 2018; Oliveira, Fabris e Pereira, 2013; Brillas e Garcia-Segura, 2020).

Nos últimos anos, novos estudos foram realizados sobre as aplicações do foto-Fenton na degradação de poluentes orgânicos presentes em águas residuais, principalmente envolvendo a irradiação solar em processos de foto-Fenton, substituindo a luz UV artificial e reduzindo o custo de energia. Esses mesmos estudos, relataram resultados promissores, sendo considerada uma fonte de luz mais ecológica e energeticamente eficiente. (Machado, F., Teixeira, A.C.S.C. & Ruotolo, L.A.M. 2023) No entanto, a luz solar geralmente resulta em uma taxa de degradação de poluentes menor em comparação com a luz UV. Por outro lado, o uso de luz UV apresenta desvantagens, alto consumo de energia e vida útil curta (Ameta et al., 2018; Javaid e Qazi, 2019; Lin et al., 2025).

Dessa forma, o processo foto-Fenton demonstra-se eficaz na degradação de uma variedade de poluentes, como a Rh B, evidenciando sua versatilidade. Essa característica deste processo é atribuída a sua não seletividade dos radicais hidroxilas, que possuem a capacidade de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos. (Machado, Teixeira e Ruotolo, 2023)

## 2. REFERÊNCIAS

ABID, Namra; KHAN, Aqib Muhammad; SHUJAIT, Sara; *et al.* Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 300, p. 102597, 2022. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868621002384>>.

ABOUSSABEK, Abdelali ; BOUKARMA, Latifa ; EL QDHY, Saadia; *et al.* Experimental investigation, kinetics and statistical modeling of methylene blue removal onto Clay@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Batch, fixed bed column adsorption and photo-Fenton degradation studies. **Case studies in chemical and environmental engineering**, v. 9, p. 100580–100580, 2024.

- AHMARUZZAMAN, Md ; RAHA, Sauvik. ZnO nanostructured materials and their potential applications: Progress, Challenges and Perspectives. **Nanoscale Advances**, 2022.
- ALCÁNTARA, Andrés R.; DOMÍNGUEZ DE MARÍA, Pablo; LITTLECHILD, Jennifer A.; *et al.* Biocatalysis as Key to Sustainable Industrial Chemistry. **ChemSusChem**, v. 15, n. 9, 2022.
- AMBIKA, S.; KUMAR, Manish; PISHARODY, Lakshmi; *et al.* Modified biochar as a green adsorbent for removal of hexavalent chromium from various environmental matrices: Mechanisms, methods, and prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 439, p. 135716, 2022.
- AMEEN, Fuad; HAMIDIAN, Yasamin ; MOSTAFAZADEH, Reza ; *et al.* A novel atropine electrochemical sensor based on silver nano particle-coated *Spirulina platensis* multicellular blue-green microalga. **Chemosphere**, v. 324, p. 138180–138180, 2023.
- AMETA, Rakshit; K. CHOHADIA, Anil; JAIN, Abhilasha; *et al.* Fenton and Photo-Fenton Processes. **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**, p. 49–87, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128104996000036>>.
- ATLA, Shashi B.; LIN, Wun-Rong; CHIEN, Ting-Che; *et al.* Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO magnetite core shell and its application in photocatalysis using sunlight. **Materials Chemistry and Physics**, v. 216, p. 380–386, 2018.
- BAHIRAEE, Zeinab; FATHI, Sohrab ; SAFARI, Meysam. Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TMU-12 (Co-based magnetic MOF) for extraction of diazinon and chlorpyrifos from the environmental water samples. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 42, n. 1, 2022.
- BANGAR, Sneha Punia ; SHARMA, Nitya; BHARDWAJ, Aastha; *et al.* Lactic Acid Bacteria. **Quality Assurance and Safety of Crops & Foods**, v. 14, n. 2, p. 13–31, 2022.
- BHULLAR, Shilpy; GOYAL, Navdeep ; GUPTA, Shikha. Rapid green-synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for therapeutic applications. **RSC Advances**, v. 11, n. 48, p. 30343–30352, 2021.
- BORDIN, Eduarda Roberta; YAMAMOTO, Flávia Yoshie; FILHO, Ney Pereira Mattoso; *et al.* Ecotoxicity of doped zinc oxide nanoparticles: Perspectives on environmental safety. **Chemosphere**, v. 358, p. 142185, 2024. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653524010786>>.
- BRILLAS, Enric ; GARCIA-SEGURA, Sergi. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule. **Separation and Purification Technology**, v. 237, p. 116337, 2020.
- CHANDOLIYA, Rakhi ; SHARMA, Shivika; SHARMA, Vikas; *et al.* Titanium Dioxide Nanoparticle: A Comprehensive Review on Synthesis, Applications and Toxicity. **Plants**, v. 13, n. 21, p. 2964–2964, 2024. Disponível em: <<https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC11547906/>>.
- CHAUHAN, Amit Kumar; KATARIA, Navish ; GARG, V.K. Green fabrication of ZnO nanoparticles using *Eucalyptus* spp. leaves extract and their application in wastewater remediation. **Chemosphere**, v. 247, p. 125803, 2020.
- DAIMARY, Niranjana; ELDIEHY, Khalifa S.H; BORUAH, Pankaj; *et al.* Potato Peels as a Sustainable Source for Biochar, Bio-Oil and a Green Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. **SSRN Electronic Journal**, 2021.
- DARMAWAN, Mahardika Yoga; ISTIQOMAH, Nurul Imani ; ADRIANTO, Nanang ; *et al.* Green synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag composite nanoparticles using *Moringa oleifera*: Exploring microstructure, optical, and magnetic properties for magnetic hyperthermia applications. **Results in Chemistry**, v. 6, p. 100999–100999, 2023.
- DE SOUZA, Luana Miranda; PORTO, Paulo Sérgio da Silva ; MUNIZ, Eduardo Perini. A

utilização da síntese verde na produção de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro: uma análise bibliométrica. **Research, Society and Development**, v. 8, n. 1, p. e1081518, 2019.

DEY, Suddhasattya; MOHANTY, Dibya lochan; DIVYA, Noota; *et al.* A critical review on zinc oxide nanoparticles: Synthesis, properties and biomedical applications. **Intelligent Pharmacy**, 2024. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949866X24000893>>.

DŁUGOSZ, O.; SZOSTAK, K.; KRUPIŃSKI, M.; *et al.* Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanoparticles and their application for the photodegradation of anionic and cationic dyes. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 18, n. 3, p. 561–574, 2020.

ELSHYPANY, Rania; SELIM, Hanaa; ZAKARIA, K.; *et al.* Elaboration of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposite with highly performance photocatalytic activity for degradation methylene blue under visible light irradiation. **Environmental Technology & Innovation**, v. 23, p. 101710, 2021.

FAISAL, Shah; JAN, Hasnain; SHAH, Sajjad Ali; *et al.* Green Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles Using Aqueous Fruit Extracts of Myristica fragrans: Their Characterizations and Biological and Environmental Applications. **ACS Omega**, v. 6, n. 14, p. 9709–9722, 2021.

FISHER, Taylor Mackenzie; SANTOS, A. J. ; GARCIA-SEGURA, Sergi. Recent Advances and Prospective Challenges of Iron Metal–Organic Framework (MOF) Catalysts in Electrochemical Fenton Treatment Technologies. **Current Pollution Reports**, v. 11, n. 1, 2024.

FU, Cuicui; QIN, Xiaoyun; ZHANG, Jin; *et al.* In vitro and in vivo toxicological evaluation of carbon quantum dots originating from Spinacia oleracea. **Heliyon**, v. 9, n. 2, p. e13422–e13422, 2023.

GARCIA-SEGURA, Sergi ; ANOTAL, Jin; SINGHADECH, Somporn ; *et al.* Enhancement of biodegradability of o -toluidine effluents by electro-assisted photo-Fenton treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 106, p. 60–67, 2017.

GARCIA-SEGURA, Sergi ; BRILLAS, Enric . Redesigning electrochemical-based Fenton processes: An updated review exploring advances and innovative strategies using phenol degradation as key performance indicator. **Applied Catalysis O Open**, v. 194, p. 206980–206980, 2024.

GARCIA-SEGURA, Sergi; LANZARINI-LOPES, Mariana; HRISTOVSKI, Kiril; *et al.* Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 236, p. 546–568, 2018.

GHAMARPOOR, Reza; FALLAH, Akram ; JAMSHIDI, Masoud. Investigating the use of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles on the amount of protection against UV irradiation. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 9793, 2023. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/s41598-023-37057-5>>.

GHAREEB, Ahmed; FOUDA, Amr; KISHK, Rania M; *et al.* Unlocking the potential of titanium dioxide nanoparticles: an insight into green synthesis, optimizations, characterizations, and multifunctional applications. **Microbial Cell Factories**, v. 23, n. 1, 2024.

GHOHESTANI, Elham; SAMARI, Fayeze; HOMAEL, Ahmad; *et al.* A facile strategy for preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles using Cordia myxa leaf extract and investigating its adsorption activity in dye removal. **Scientific reports**, v. 14, n. 1, 2024.

GINES-PALESTINO, Ruby; MONTALVO-ROMERO, Carlos; LUNA-SOLANO, Guadalupe; *et al.* Microstructural, Morphological, and Optical Study of Synthesis of ZnO and Pt-ZnO Nanoparticles by a Simple Method Using Different Precipitating Agents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2024.

GIULIETTI, M; ZUORRO, A. ; LAVECCHIA, R; *et al.* Synergistic effects of UV irradiation and hydrogen peroxide in the degradation of chloramphenicol: Mechanism and identification of reaction byproducts and intermediates. **Journal of Water Process Engineering**, v. 71,

p. 107290–107290, 2025.

GU, Lin; ZHANG, Jingru; YANG, Guangxin; *et al.* Green preparation of carbon quantum dots with wolfberry as on-off-on nanosensors for the detection of Fe<sup>3+</sup> and l-ascorbic acid. **Food Chemistry**, v. 376, p. 131898, 2022.

GULAB, Hussain; FATIMA, Nusrat; TARIQ, Urooj; *et al.* Advancements in zinc oxide nanomaterials: Synthesis, properties, and diverse applications. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 39, p. 101271, 2024. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352507X24001823>>.

GUPTA, Shipra Mital ; TRIPATHI, Manoj. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639–1657, 2011.

HARMANSAH, C.; KARATAY KUTMAN, M. ; BIBER MUFTULER, F.Z. Preparation of iron oxide nanoparticles by banana peels extract and its usage in NDT. **Measurement**, v. 204, p. 112081, 2022.

HE, Lin; ZHOU, Jiabin; LIU, Dan; *et al.* Preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO@MIL-101 nanocomposites and efficient degradation of oxytetracycline hydrochloride by promoting charge separation during the photo-Fenton process. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 172, p. 108050–108050, 2023.

HECK, Kimberly N.; GARCIA-SEGURA, Sergi; WESTERHOFF, Paul; *et al.* Catalytic Converters for Water Treatment. **Accounts of Chemical Research**, v. 52, n. 4, p. 906–915, 2019.

IFTIKHAR, Ramsha; KAMRAN, Muhammad; IFTIKHAR, Aleesha; *et al.* Recent advances in the green synthesis of Betti bases and their applications: a review. **Molecular Diversity**, 2022.

IQBAL, Amna; HAQ, Atta ul; CERRÓN-CALLE, Gabriel Antonio; *et al.* Green Synthesis of Flower-Shaped Copper Oxide and Nickel Oxide Nanoparticles via Capparis decidua Leaf Extract for Synergic Adsorption-Photocatalytic Degradation of Pesticides. **Catalysts**, v. 11, n. 7, p. 806, 2021.

IRSHAD, Muhammad Atif; NAWAZ, Rab; REHMAN, Muhammad Zia ur; *et al.* Synthesis, characterization and advanced sustainable applications of titanium dioxide nanoparticles: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 212, p. 111978, 2021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651321000890>>.

JAIN, Reena; MENDIRATTA, Swati; KUMAR, Lalit; *et al.* Green synthesis of iron nanoparticles using Artocarpus heterophyllus peel extract and their application as a heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of Fuchsin Basic dye. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, p. 100086, 2021.

JASSAL, Prabhjot Singh ; KAUR, Dapinder; PRASAD, Ram; *et al.* Green synthesis of titanium dioxide nanoparticles: Development and applications. **Journal of Agriculture and Food Research**, v. 10, p. 100361, 2022.

JAVAID, Rahat ; QAZI, Umair Yaqub. Catalytic Oxidation Process for the Degradation of Synthetic Dyes: An Overview. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 11, p. 2066, 2019.

JIANG, Sichang; LI, Zhi; YANG, Xiumin; *et al.* Sustainable and green synthesis of porous organic polymer for solid-phase extraction of four chlorophenols in water and honey. **Food Chemistry**, v. 404, p. 134652–134652, 2023.

JIANG, Yu; RAN, Jiabing; MAO, Kang; *et al.* Recent progress in Fenton/Fenton-like reactions for the removal of antibiotics in aqueous environments. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 236, p. 113464, 2022.

JING, Hong Hui; BARDAKCI, Fevzi; AKGÖL, Sinan; *et al.* Green Carbon Dots: Synthesis, Characterization, Properties and Biomedical Applications. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 14, n. 1, p. 27, 2023. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2079-4983/14/1/27>>.

KANAKARAJU, Devagi; YAHYA, Marvis Sakai ; WONG, Soon-Pang. Removal of chemical oxygen demand from agro effluent by ZnO photocatalysis and photo-Fenton. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 7, 2019.

KARAMI-KOLMOTI, Parisa ; ZAEIMBASHI, Reza. An electrochemical sensing platform based on a modified carbon paste electrode with graphene/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for sensitive propranolol determination. **ADMET and DMPK**, 2023.

KHASHAN, Saud; DAGHER, Sawsan; TIT, Nacir; *et al.* Novel method for synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles. **Surface and Coatings Technology**, v. 322, p. 92–98, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897217305212>>. Acesso em: 26 jun. 2019.

LADWIG, Cristine; WOUTERS, Robson Dias; CHUY, Gabriela Pereira; *et al.* Titanium dioxide nanoparticles: green synthesis, characterization, and antimicrobial/photocatalytic activity. **Biomass conversion and biorefinery**, 2023.

LAGHRIB, Souad; GHERDAOUI, Chems Eddine; BELGHERBI, Ouafia; *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue using TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized via the sol–gel method in acidic and neutral media. **Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis**, 2025.

LAL, Manmohan; SHARMA, Praveen; SINGH, Lakhvinder; *et al.* Photocatalytic degradation of hazardous Rhodamine B dye using sol-gel mediated ultrasonic hydrothermal synthesized of ZnO nanoparticles. **Results in Engineering**, v. 17, p. 100890, 2023. Disponível em: <<https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2590123023000178?token=ADB697A0C2C80179A3FDF38FD263A08D259405B540172BA5313192BD7D681AD6D392AC344F9FA5A64CF34613C198943D&originRegion=eu-west-1&originCreation=20230429132129>>.

LEE, Ho Kyung; PARK, Taehyun ; YOO, Hocheon. Device Applications Enabled by Bandgap Engineering Through Quantum Dot Tuning: A Review. **Materials**, v. 17, n. 21, p. 5335, 2024. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/17/21/5335#>>.

LI, Zelin; SUN, Yuanjun; GE, Songwei; *et al.* An Overview of Synthesis and Structural Regulation of Magnetic Nanomaterials Prepared by Chemical Coprecipitation. **Metals**, v. 13, n. 1, p. 152–152, 2023.

LIN, Yimin; QIAO, Junlian; SUN, Yuankui; *et al.* The profound review of Fenton process: What's the next step? **Journal of Environmental Sciences**, v. 147, p. 114–130, 2025. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074223004588>>.

LÓPEZ-LORENTE, Ángela I.; PENA-PEREIRA, Francisco; PEDERSEN-BJERGAARD, Stig; *et al.* The ten principles of green sample preparation. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 148, p. 116530, 2022.

MACHADO, F; TEIXEIRA, C ; RUOTOLO, M. Critical review of Fenton and photo-Fenton wastewater treatment processes over the last two decades. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 12, p. 13995–14032, 2023.

MAGDALENO, André L; BRILLAS, Enric; GARCIA-SEGURA, Sergi ; *et al.* Comparison of electrochemical advanced oxidation processes for the treatment of complex synthetic dye mixtures. **Separation and Purification Technology**, v. 345, p. 127295–127295, 2024.

MALIKA, Manjakuppam ; JHADAV, Prakash G; PARATE, Vishal R; *et al.* Synthesis of magnetite nanoparticle from potato peel extract: its nanofluid applications and life cycle analysis. **Chemical Papers**, v. 77, n. 2, p. 1081–1094, 2022.

MARCOMINI, Gilson Rogério; PATINO, Marco Tulio Ospina ; ALAM, Mohammad Jahangir. **Potato Production Strategies in Brazil: The Influence of Determinants of Technical and Economic Efficiency**. Disponível em: <10.22004/ag.econ.334709>.

MARCOS-HERNÁNDEZ, Mariana; ANTONIO CERRÓN-CALLE, Gabriel; GE, Yulu; *et al.* Effect of surface functionalization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-enabled electrodes on the electrochemical reduction of nitrate. **Separation and Purification Technology**, v. 282, p. 119771, 2022.

MAZHIR, Sabah N.; MAJEED, Neean F.; ABBAS, Ehsan M.; *et al.* Synthesis of Green ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite by Microplasma Jet and Anti-Bacterial Agent. **Iraqi Journal of Science**, p. 6215–6225, 2023.

MERONI, Daniela; CIONTI, Carolina; VAVASSORI, Giovanni; *et al.* Multistimuli Responsive ZnO-Stabilized Pickering Emulsions for the Controlled Release of Essential Oils. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 13, n. 1, p. 482–493, 2024.

MOHAMMED, Y. H. I.; ALGHAMDI, Saad; ALZAHIRANI, Hind A; *et al.* Green Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using *Cymbopogon citratus* Extract and Its Antibacterial Activity. **ACS Omega**, v. 8, n. 35, p. 32027–32042, 2023.

MOURYA, Adarsh K; SINGH, Rudra P; KUMAR, Tarun; *et al.* Tuning the morphologies of ZnO for enhanced photocatalytic activity. **Inorganic chemistry communications/Inorganic chemistry communications (Online)**, v. 154, p. 110850–110850, 2023.

NICULESCU, Adelina-Gabriela; CHIRCOV, Cristina ; GRUMEZESCU, Alexandru Mihai. Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review. **Methods**, 2021.

OLIVEIRA, Luiz C. A.; FABRIS, José D. ; PEREIRA, Márcio C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

ONG, Chin Boon; NG, Law Yong ; MOHAMMAD, Abdul Wahab. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 536–551, 2018.

ÖZGÜR, Ümit ; AVRUTIN, Vitaliy ; MORKOÇ, Hadis . Zinc Oxide Materials and Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy. p. 343–375, 2018.

PLAZA, Merichel ; MARINA, María Luisa. Pressurized hot water extraction of bioactives. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 166, p. 117201, 2023. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993623002881#sec6>>.

PRASAD, Anupama R.; GARVASIS, Julia; ORUVIL, Shamsheera Kunnekkat; *et al.* Bio-inspired green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Abelmoschus esculentus* mucilage and selective degradation of cationic dye pollutants. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 127, p. 265–274, 2019.

QADEER, Abdul; KIRSTEN, Kelly L; AJMAL, Zeeshan; *et al.* Alternative Plasticizers As Emerging Global Environmental and Health Threat: Another Regrettable Substitution? **Environmental Science & Technology**, v. 56, n. 3, p. 1482–1488, 2022.

RABIEE, Navid . Metal-Organic Frameworks (MOFs): An Introduction. **ACS symposium series**, p. 1–5, 2024.

RAJ, Anoushka; CHOWDHURY, Anupam ; ALI, S. Wazed. Green chemistry: its opportunities and challenges in colouration and chemical finishing of textiles. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 27, p. 100689, 2022.

RAJARAM, Prammitha; JEICE, Ambrose Rejo ; JAYAKUMAR, Kumarasamy. Review of green synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles for diverse applications. **Surfaces and Interfaces**, v. 39, p. 102912, 2023.

RAJESHKUMAR, Shanmugam; PARAMESWARI, Royapuram Parthasarathy ; DAYALAN, Sandhiya ; *et al.* Green Synthesis, Characterization and Bioactivity of Mangifera indica Seed-Wrapped Zinc Oxide Nanoparticles. v. 28, n. 6, p. 2818–2818, 2023.

SACHIN; JAISHREE; SINGH, Nahar; *et al.* Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using lychee peel and its application in anti-bacterial properties and CR dye removal from wastewater. v. 327, p. 138497–138497, 2023.

SAJID, Muhammad ; PŁOTKA-WASYLKA, Justyna. Green analytical chemistry metrics: A review. **Talanta**, v. 238, p. 123046, 2022.

SAJJAD, Mehreen; AHMAD, Fawad; ALI SHAH, Luqman; *et al.* Designing graphene oxide/silver nanoparticles based nanocomposites by energy efficient green chemistry approach and their physicochemical characterization. **Materials Science and Engineering: B**, v. 284, p. 115899, 2022. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510722002884>>..

SANSENYA, Theepakorn; MASRI, Nataporn; CHANKHANITTHA, Tammanoon; *et al.* Hydrothermal synthesis of ZnO photocatalyst for detoxification of anionic azo dyes and antibiotic. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 160, p. 110353, 2022. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022369721004194>>.

SANTOS, Laize Vieira ; BARRETO, Jeferson Alves ; BEZERRA, Marcos Almeida ; *et al.* Deep eutectic solvents in liquid-phase microextraction: Contribution to green chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 146, p. 116478–116478, 2022.

SELLAMI, Kheireddine; COUVERT, Annabelle; NASRALLAH, Nouredine; *et al.* Peroxidase enzymes as green catalysts for bioremediation and biotechnological applications: A review. **Science of The Total Environment**, v. 806, p. 150500, 2022.

SEROV, Dmitriy A; GRITSAEVA, Ann V; YANBAEV, Fatikh M; *et al.* Review of Antimicrobial Properties of Titanium Dioxide Nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 25, n. 19, p. 10519–10519, 2024.

SHABANI, Ali; NABIYOUNI, Gholamreza; SAFFARI, Jilla ; *et al.* Photo-catalyst Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: green synthesis and investigation of magnetic nanoparticles coated on cotton. **Journal of Materials Science Materials in Electronics**, v. 27, n. 8, p. 8661–8669, 2016.

SHARMA, Dharendra Kumar; SHUKLA, Sweta; SHARMA, Kapil Kumar; *et al.* A review on ZnO: Fundamental properties and applications. **Materials Today: Proceedings**, 2020.

SHELDON, Roger Arthur ; BRADY, Dean. Green Chemistry, Biocatalysis and the Chemical Industry of the Future. **ChemSusChem**, 2022.

SHI, Mingxing; HONG, Xianyong; LI, Chun; *et al.* Green double organic salt activation strategy for one-step synthesis of N-doped 3D hierarchical porous carbon for capacitive deionization. **Chemical Engineering Journal**, v. 453, p. 139764–139764, 2023.

SHOKROLLAHI, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, p. 74–81, 2017.

SHUKLA, Saurabh; KHAN, Ramsha ; DAVEREY, Achlesh. Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles, and their applications in wastewater treatment: A review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 101924, 2021.

SILVA-OSUNA, E. R.; VILCHIS-NESTOR, A. R.; VILLARREAL-SANCHEZ, R. C.; *et al.* Study of the optical properties of TiO<sub>2</sub> semiconductor nanoparticles synthesized using Salvia rosmarinus and its effect on photocatalytic activity. **Optical Materials**, v. 124, p. 112039, 2022. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346722000738>>.

SILVEIRA, M. L. D. C.; SILVA, I. M. B. ; MAGDALENA, A. G. Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>-chitosan nanoparticles. **Cerâmica**, v. 67, n. 383, p. 295–300, 2021.

SINGH, Hema; KUMAR, Anupam; THAKUR, Ankush; *et al.* One-Pot Synthesis of Magnetite-ZnO Nanocomposite and Its Photocatalytic Activity. **Topics in Catalysis**, v. 63, n. 11-14, p. 1097–1108, 2020.

SINGH, Karanpal; NANCY; BHATTU, Monika; *et al.* Light-absorption-driven photocatalysis and antimicrobial potential of PVP-capped zinc oxide nanoparticles. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, 2023.

SINGH, Mrityunjay Kumar ; MEHATA, Mohan Singh. Phase-dependent optical and photocatalytic performance of synthesized titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticles. **Optik**, v. 193, p. 163011, 2019.

SOLTYS, Liubov; OLKHOVYY, Ostep; TATARCHUK, Tetiana; *et al.* Green Synthesis of Metal and Metal Oxide Nanoparticles: Principles of Green Chemistry and Raw Materials. **Magnetochemistry**, v. 7, n. 11, p. 145, 2021.

THAKUR, Naveen; THAKUR, Nikesh; KUMAR, Anil; *et al.* A critical review on the recent trends of photocatalytic, antibacterial, antioxidant and nanohybrid applications of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Science of The Total Environment**, p. 169815–169815, 2024.

TUMBELAKA, Rivaldo Marsel; ISTIQOMAH, Nurul Imani; KATO, Takeshi; *et al.* High reusability of green-synthesized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalyst nanoparticles for efficient degradation of methylene blue dye. **Materials Today Communications**, v. 33, p. 104450, 2022. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492822012910>>. Acesso em: 30 dez. 2023.

UL-HAMID, Anwar; BAIG, Nadeem; HAIDER, Ali; *et al.* Using biologically synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles as potential remedy against multiple drug resistant Staphylococcus aureus of bovine mastitis. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, 2023.

VANLALVENI, Chhangte; LALLIANRAWNA, Samuel; BISWAS, Ayushi; *et al.* Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts and their antimicrobial activities: a review of recent literature. **RSC Advances**, v. 11, n. 5, p. 2804–2837, 2021.

VIJAYARAM, Seerengaraj; RAZAFINDRALAMBO, Hary; SUN, Yun-Zhang; *et al.* Applications of Green Synthesized Metal Nanoparticles — a Review. **Biological Trace Element Research**, 2023.

WANG, Bin; LI, Tao; GONG, Feng; *et al.* Ammonia as a green energy carrier: Electrochemical synthesis and direct ammonia fuel cell - a comprehensive review. **Fuel Processing Technology**, v. 235, p. 107380, 2022.

WIN, Theint Theint; KHAN, Sikandar; BO, Bo; *et al.* Green synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using Chlorella-K01 extract for potential enhancement of plant growth stimulating and antifungal activity. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, 2021.

WU, Caiwen; GUO, Tianyi; CHEN, Yuhan; *et al.* Facile Synthesis of Excellent Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Starch-Derived Carbon Photo-Fenton Catalyst for Tetracycline Degradation: Rapid Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> Circulation Under Visible Light Condition. 2023.

WU, Wei; XIAO, Xiangheng; ZHANG, Shaofeng; *et al.* Facile method to synthesize magnetic iron oxides/TiO<sub>2</sub> hybrid nanoparticles and their photodegradation application of methylene blue. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, 2011.

XIA, Rong; OVERA, Sean ; JIAO, Feng. Emerging Electrochemical Processes to Decarbonize the Chemical Industry. **JACS Au**, v. 2, n. 5, p. 1054–1070, 2022.

XU, Jun; HUANG, Yubo; ZHU, Shihui; *et al.* A review of the green synthesis of ZnO nanoparticles using plant extracts and their prospects for application in antibacterial textiles. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 16, p. 155892502110462, 2021.

YANG, Jiapeng; JIA, Kai; LU, Shaoyong; *et al.* Thermally activated natural chalcopyrite for Fenton-like degradation of Rhodamine B: Catalyst characterization, performance evaluation, and catalytic mechanism. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 12, n. 1, p. 111469–111469, 2023.

YOUNAS, Waqar; KHAN, Fahim Ullah; ZAMAN, Muhib; *et al.* Toxicity of synthesized silver nanoparticles in a widespread fish: A comparison between green and chemical. **Science of The Total Environment**, v. 845, p. 157366–157366, 2022.

YOUSIF, Nwar; AL-JAWAD, Selma; TAHA, Ali; *et al.* A review of Structure, Properties, and Chemical Synthesis of Magnetite Nanoparticles. **Journal of Applied Sciences and Nanotechnology**, v. 3, n. 2, p. 18–31, 2023.

ZHAN, Jianchao; ZHANG, Hui ; ZHU, Guoqing. Magnetic photocatalysts of cenospheres coated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles decorated with Ag nanopartilces. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 8547–8559, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214000960?via%3Dihub#s0045>>.

ZHANG, Qinqin; WANG, Chuan ; LEI, Yangming. Fenton's Oxidation Kinetics, Pathway, and Toxicity Evaluation of Diethyl Phthalate in Aqueous Solution. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 19, n. 1, 2016.

ZHANG, Zhenyi; SHAO, Changlu; GAO, Fei; *et al.* Enhanced ultraviolet emission from highly dispersed ZnO quantum dots embedded in poly(vinyl pyrrolidone) electrospun nanofibers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 347, n. 2, p. 215–220, 2010.

ZHAO, Huanhuan; ZHANG, Lei; ZHOU, Yan; *et al.* Recycling of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterial from coal fly ash as catalyst to develop green and sustainable bio-electro Fenton: Characterization, optimization, and performance. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 11, n. 5, p. 110678–110678, 2023.

## **CAPÍTULO II – DESENVOLVIMENTO DE NANOCATALISADORES FOTOATIVOS MAGNÉTICOS: ROTAS CONVENCIONAIS E VERDES.**

### **1. INTRODUÇÃO**

O avanço da química de materiais e nanotecnologia tem impulsionado o estudo e o desenvolvimento de nanocatalisadores multifuncionais com aplicação em chamadas ambientais como tratamento e recuperação de águas residuais (Fisher, Santos e Garcia-Segura, 2024; Magdaleno et al. 2024). A incorporação de um segundo material a uma matriz de óxidos base semicondutores tem se mostrado uma estratégia promissora para aprimorar as propriedades iniciais das nanopartículas, promovendo melhorias significativas em sua eficiência e estabilidade. Essa modificação estrutural, seja em nível eletrônico ou geométrico, possibilita a introdução de novos efeitos sinérgicos, que podem potencializar a atividade catalítica, melhorar a separação de cargas, bem como favorecer a estabilização coloidal. Dessa forma, a combinação de diferentes materiais não apenas aprimora o desempenho fotocatalítico, mas também viabiliza a obtenção de um novo material com características otimizadas frente a heterojunção e maior aplicabilidade em processos multifuncionais avançados. Nesse aspecto, nanocatalisadores fotoativos magnéticos combinam propriedades fotocatalíticas, essenciais para a degradação de poluentes orgânicos persistentes (POPs), com características magnéticas que facilitam sua recuperação e reuso, tornando-os competitivos e demonstram estar um passo à frente para processos sustentáveis de tratamento de águas residuais, através da remoção inteligente por aplicação de campo magnético.

A síntese de sistemas híbridos, como ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> podem ser realizadas por diferentes abordagens, onde as rotas convencionais são amplamente utilizadas devido ao controle de características estruturais e morfológicas em sistemas reacionais menos complexos e sua alta reprodutibilidade, com metodologias consolidadas como co-precipitação, devido ao seu baixo custo, metodologia simplificada e alta eficiência, método sol-gel com obtenção de partículas altamente homogêneas, com controle fino de morfologias e estrutura cristalina e hidrotérmal/solvotérmal, com vantagens de controle preciso das fases e tamanho das nanopartículas altamente cristalinas, atendendo à requisitos específicos para síntese de nanocatalisadores. No

entanto, embora sejam metodologias bem estabelecidas, em sua maioria envolvem o uso de precursores químicos não ambientalmente amigáveis e etapas que estão atreladas a geração de resíduos. Por outro lado, as rotas verdes surgem através de uma gama de possibilidades e alternativas promissoras, onde a utilização extratos naturais e de matérias-primas renováveis contribui significativamente para a redução do impacto ambiental, baixo custo, uso de solventes não tóxicos, particularmente quando comparada aos processos químicos convencionais, estando alinhado com os princípios da química verde e, intrinsecamente, demonstrando eficiência equivalente ou superior aos nanomateriais obtidos por rotas convencionais, com baixo custo e valor agregado (Malika *et al.*, 2023, Prasad *et al.* 2019). Esse enfoque visa reduzir a toxicidade associada a rotas convencionais e, simultaneamente, ampliar a aplicabilidade dos materiais desenvolvidos para tratamentos avançados de efluentes. A comparação entre rotas sintéticas permite avaliar não apenas a eficiência fotocatalítica dos materiais, mas também sua viabilidade para implementação em larga escala, demonstrando que este estudo busca avanços por processos mais eficazes e sustentáveis.

Sendo assim, espera-se fornecer uma visão abrangente sobre o estado da arte no desenvolvimento de nanocatalisadores fotoativos magnéticos, contribuindo para o avanço de tecnologias sustentáveis e de alto desempenho na área de química de materiais.

## 2. OBJETIVO

Este capítulo teve por objetivo descrever o desenvolvimento de nanocatalisadores fotoativos (ZnO e TiO<sub>2</sub>), magnético (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e fotoativo/magnético (nanocompósitos ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) sintetizados por rotas convencionais e verdes, explorando suas propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e ópticas. Foi possível avaliar a influência dos diferentes métodos de síntese na obtenção das nanopartículas, considerando aspectos como nucleação, crescimento e estabilidade das nanopartículas obtidas. Comparou-se abordagens convencionais e verdes, com a investigação do uso de diferentes ambientes reacionais para a obtenção de um mesmo material, indicando as vantagens e limitações de cada rota. A caracterização detalhada por diferentes técnicas permitiu a elucidação entre estrutura e funcionalidade, demonstrando que os materiais apresentam potencial para aplicações em processos fotocatalíticos e de remediação ambiental, destacando-se como alternativas promissoras e com vantagens significativas em termos de desempenho e sustentabilidade.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados foram acetato de zinco di-hidratado Zn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.2 H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, >99.0%); Cloreto de ferro (II) tetrahidratado FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 98%), isopropóxido de titânio IV (Sigma-Aldrich, >99.0%), etanol P.A. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (Synth), álcool isopropílico P.A (Synth), ácido nítrico P.A. HNO<sub>3</sub> (Synth), EDTA (Êxodo científica), carbonato de sódio Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Synth, 99.5%); rodamina B C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Synth), quiabo e cascas de batata.

### 3.1 Síntese convencional

#### 3.1.1 NPs ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e nanocompósitos

As metodologias de síntese para os óxidos e nanocompósitos ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram relatadas em estudos anteriores (Silveira, 2021). Todas as sínteses foram realizadas através de soluções previamente padronizadas, e os procedimentos são detalhados a seguir.

### *Titulação direta (íons $Fe^{2+}$ e $Zn^{2+}$ )*

Após o preparo da solução contendo os íons metálicos bivalentes, foram transferidos 5,00 mL da solução ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ) para um erlenmeyer. Em seguida, adicionaram-se 2,00 mL de tampão acetato para ajuste do pH adequado durante a titulação. Como indicador, foram adicionadas 5 gotas de negro de eriocromo T, resultando em uma coloração inicial púrpura. A titulação foi realizada com EDTA ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ), sob agitação constante e o ponto de viragem foi identificado pela mudança de cor de púrpura para azul, indicando a complexação completa dos íons metálicos.

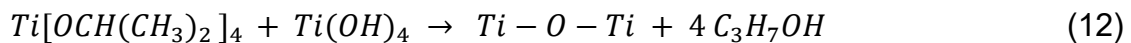
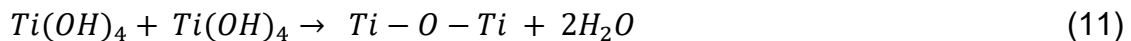
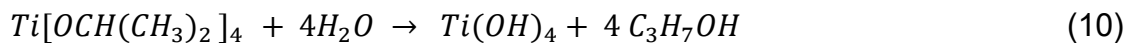
### *Titulação por retorno ( $Fe^{3+}$ )*

Para a determinação de íons  $Fe^{3+}$  por titulação de retorno, inicialmente foi preparada uma solução padronizada de EDTA ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ). Em um erlenmeyer transferiram-se 5,00 mL da solução contendo  $Fe^{3+}$  e foi adicionado um excesso conhecido de EDTA. Adicionaram-se 2,00 mL de tampão acetato para ajustar o pH adequado para a titulação do excesso de EDTA. Como indicador, foram adicionadas 5 gotas de Alaranjado de xilenol, resultando em uma coloração inicial vinho. O excesso de EDTA não complexado foi então titulado com a solução padronizada anteriormente de  $Zn^{2+}$  ( $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ). A titulação foi realizada sob agitação constante, com a adição gradual da solução de  $Zn^{2+}$  até a mudança de cor de vinho para amarelo, indicando a complexação completa do EDTA livre.

### **3.1.2 NPs $TiO_2$**

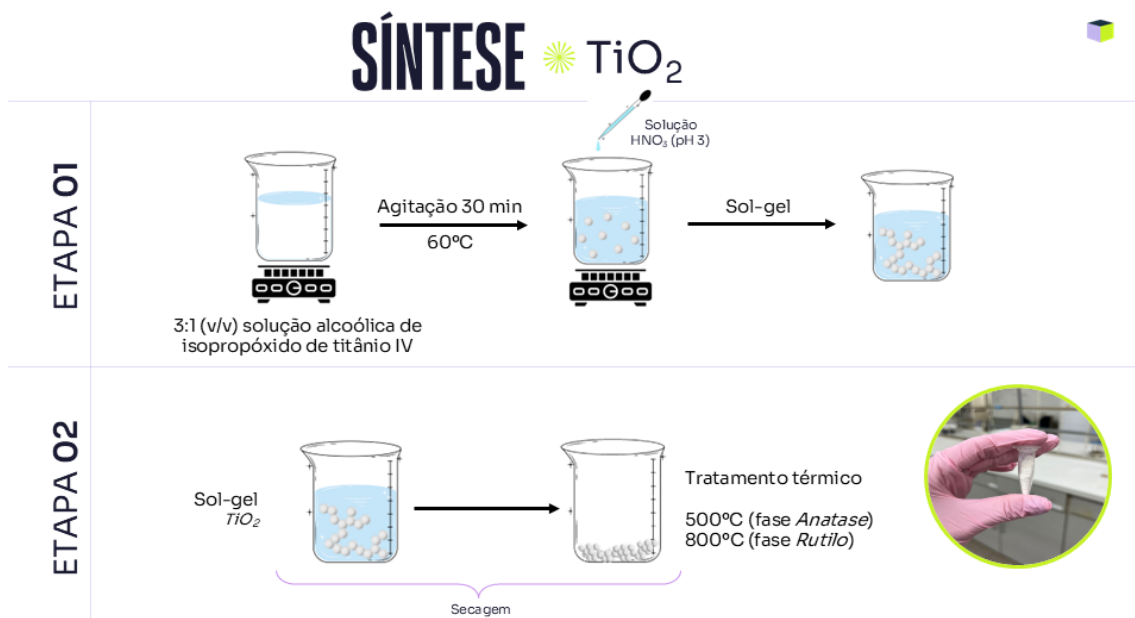
As nanopartículas de  $TiO_2$  foram sintetizadas pelo método sol-gel, segundo Mushtaq e colaboradores (2020), com modificações. (Mushtaq et al, 2020; Jaramillo, Garzón e Tirado Mejía, 2016; Ibrahim e Sreekantan, 2010). Em uma solução alcoólica 3:1 (v/v) contendo 1,482 mL de isopropóxido de titânio IV e mantido sob agitação a  $60^\circ\text{C}$ . A esse sistema foi adicionado, gota a gota, uma solução ácida  $HNO_3$  de pH 3, até a formação do gel. A reação química da síntese sol-gel envolve cinco etapas principais, sendo a etapa inicial a reação entre isopropóxido de titânio IV e moléculas de água com formação de hidróxido de titânio e liberação de álcool isopropílico como subproduto, sendo conhecida como a etapa de hidrólise (Eq. 10), reação catalisada por ácido nítrico. Em sequência, temos a condensação por desidratação e alcóolise, com formação

das ligações entre titânio e oxigênio, crescimento das partículas e formação do gel amorfo de dióxido de titânio (Eq. 11-13). O controle das condições da síntese como temperatura, pH e proporção dos precursores são determinantes para tamanho e uniformidade das partículas formadas no método sol-gel, sendo fatores que podem trazer diferentes morfologias e tamanho no material sintetizado. Por fim, para obtenção da fase cristalina do TiO<sub>2</sub>, realizou-se o tratamento térmico, no qual consiste em eliminar as moléculas de água, subprodutos e álcoois residuais da reação, com cristalização do gel amorfo (Eq. 14). Tal etapa é imprescindível para a formação do material desejado pelo polimorfismo das três fases do TiO<sub>2</sub>, anatase, broquita e rutilo. É conhecido na literatura a dependência direta da fase cristalina de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pela temperatura, onde em temperatura 500°C, temos a fase anatase. Enquanto que em 800°C e em temperaturas superiores, temos a formação da fase estável termodinamicamente, rutilo (Reyes-Coronado et al, 2008; Kim et al 2024; Yihunie, 2023).



Sendo assim, posteriormente, o gel foi seco a 70°C e tratado termicamente a 800°C por 4 horas para obtenção da fase rutilo e a 500°C para fase anatase do TiO<sub>2</sub>, conforme ilustrado na figura 5.

**Figura 5** - Esquema de metodologia de síntese para nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  método sol-gel.

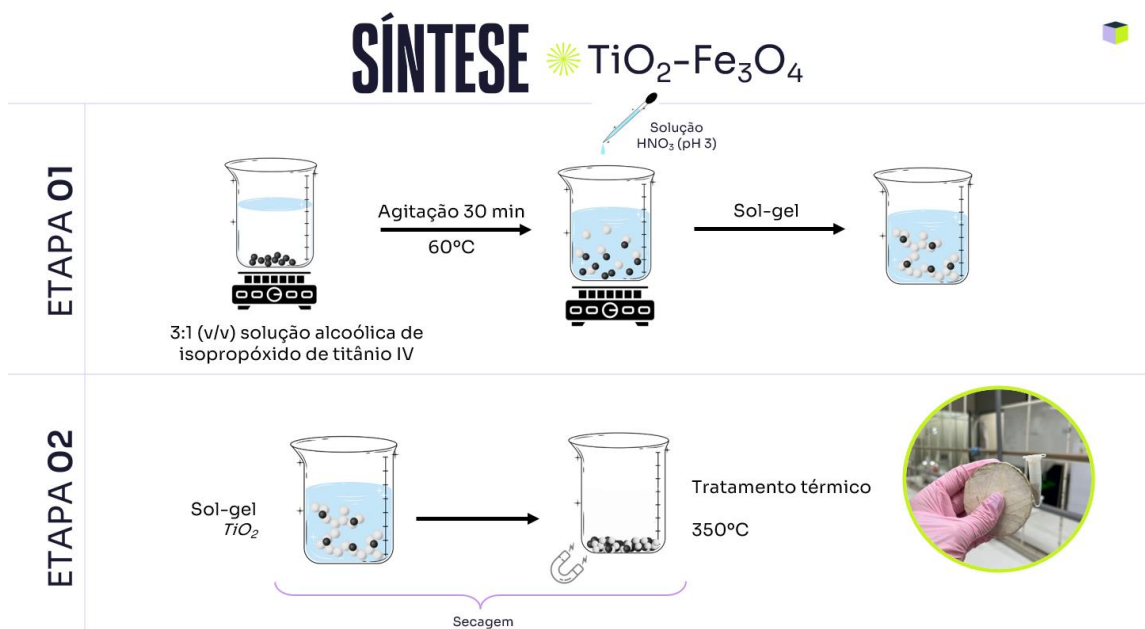


Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.1.3 Nanocompósitos $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$

Para a síntese do nanocompósito magnético fotoativo de  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , 0,1 g de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  previamente preparadas foram dispersas em uma solução alcoólica 3:1 (v/v) contendo 1,482 mL de isopropóxido de titânio para proporção (m/m) 4:1, e 0,371 mL de isopropóxido de titânio para proporção (m/m) 1:1, as mesmas foram mantidas sob agitação por 30 minutos, a 60°C. De forma similar a formação das NPs de  $\text{TiO}_2$ , a esse sistema foi adicionado, gota a gota, solução ácida  $\text{HNO}_3$ , conduzindo a formação de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  decoradas com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , conforme ilustrado na figura 6. Posteriormente, o gel foi seco a 70°C e tratado termicamente a 350°C por 4 horas para obtenção da fase anatase  $\text{TiO}_2$  no nanocompósitos de  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , uma vez que para NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a temperatura possui influência direta na transição das fases dos óxidos de ferro. A síntese das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram relatadas e caracterizadas em estudos anteriores (Silveira, 2021).

Figura 6 - Esquema de metodologia de síntese para nanocompósitos de  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  método sol-gel.



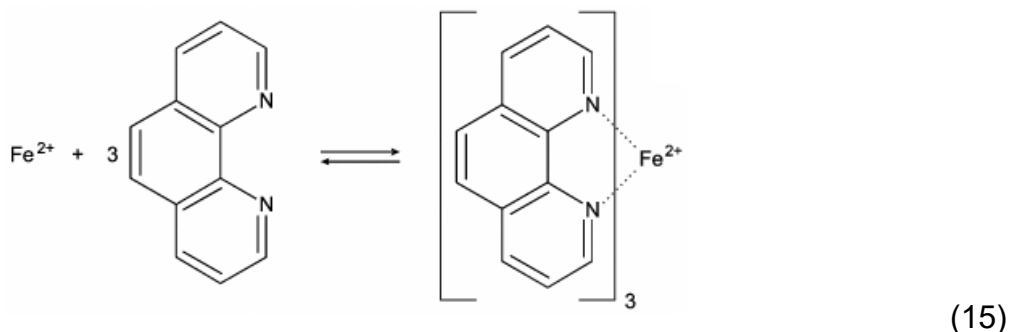
Fonte: Elaborado pela autora.

## 3.2 Síntese verde bio-inspirada

### 3.2.1 NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green

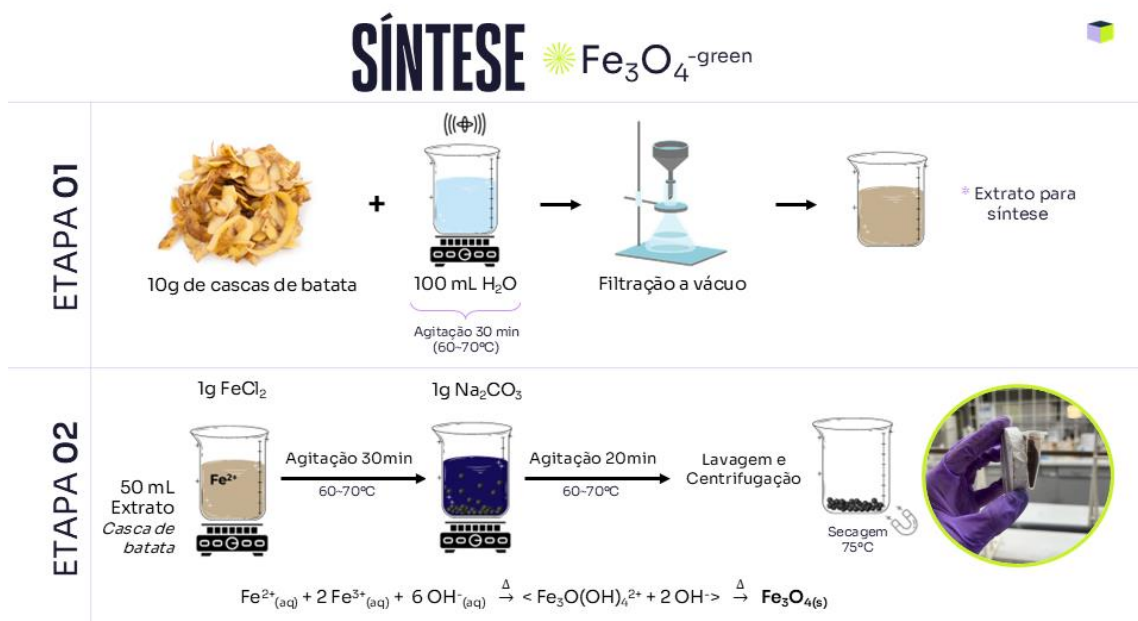
As  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green NPs foram preparadas através de uma mistura entre extrato de cascas de batata,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , como relatado por Malika e colaboradores, com modificações (Malika et al., 2023). Para o preparo do extrato, 10 g de cascas de batatas (*Solanum tuberosum* L.) foram adicionadas a 100 mL de água destilada as quais foram mantidas em ultrassom por 30 minutos e posteriormente sob agitação mecânica com temperatura variando entre 55-60 °C, por 30 minutos, sendo filtrado a vácuo ao final, obtendo-se o extrato. Em 50 mL do extrato de casca de batata foram adicionados 1 g de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , sob agitação constante e temperatura variando entre 55-60 °C por 30 minutos. Posteriormente, o pH da mistura foi elevado com adição de 1 g do agente precipitante,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , em proporção 1:1 (m/m). Esta etapa envolve a hidrólise de sal básico no meio reacional, levando à formação imediata de uma solução escura com partículas coloidais e presença de íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ), característicos da coprecipitação com sais de ferro, bem como em sua forma hidratada, na qual foi mantida em agitação por 20 minutos. O precipitado obtido

foi centrifugado e lavado com água destilada até pH 7. Para a verificação da presença do ferro bivalente que não foi incorporado na matriz das nanopartículas foi realizado o teste qualitativo na presença de orto-fenantrolina (1,10-Fenantrolina) no sobrenadante. A reação consiste na formação de um complexo na cor vermelho-laranja, conforme a equação 15 a seguir.



Por fim, o precipitado foi seco a  $75(\pm 2)$  °C durante 24 horas e macerado, obtendo-se um pó escuro característico, as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green NPs, apresentando atividade magnética, como descrito na Figura 7.

**Figura 7-** Esquema de metodologia de síntese para nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green método co-precipitação.



Fonte: Elaborado pela autora.

A síntese da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green não se assemelha com a metodologia da co-precipitação, a qual foi realizada para a síntese de NPS Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> convencionais (Silveira, Silva e Magdalena 2021), uma vez que na síntese verde, o ambiente reacional é composto apenas pelo precursor Fe<sup>+2</sup> e como agente precipitante temos um sal com caráter básico. Conforme mostram as equações (6-10), a reação inicia-se com a hidrólise e quelação do sal de Fe<sup>+2</sup>, assim os grupos funcionais orgânicos presentes no extrato de casca de batata realizam ligações de quelação com os íons Fe<sup>+2</sup> para garantir a estabilidade contra a oxidação, e também atua como *eco-friendly reducing agent*. Em geral, o uso de extratos biodegradáveis em sínteses verdes está associado à ação redox ou estabilizante, demonstrando ser favorável na matriz reacional para obtenção de nanomateriais. Compreende-se que a adição do Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> no meio reacional pode atuar como agente auxiliar no processo de oxidação parcial dos íons Fe<sup>+2</sup>, fornecendo um ambiente propício ao aumento da estequiometria entre Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup>, promovendo uma hidrólise salina básica, uma vez que são formados íons hidroxila (OH<sup>-</sup>). O aumento do pH, entre 9 a 10, do meio reacional impulsiona a precipitação dos hidróxidos de ferro de forma excelente e indica uma forte capacidade de tamponamento. Avaliou-se o pH inicial dos reagentes e das condições do meio reacional de síntese, bem como as alterações em função do tempo, elucidando assim a contribuição de cada precursor. O gráfico demonstra a variação para quatro condições diferentes no qual envolve as cascas de batata, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Fe<sup>+2</sup>, os quais são apresentados na tabela 1 e figura 8.

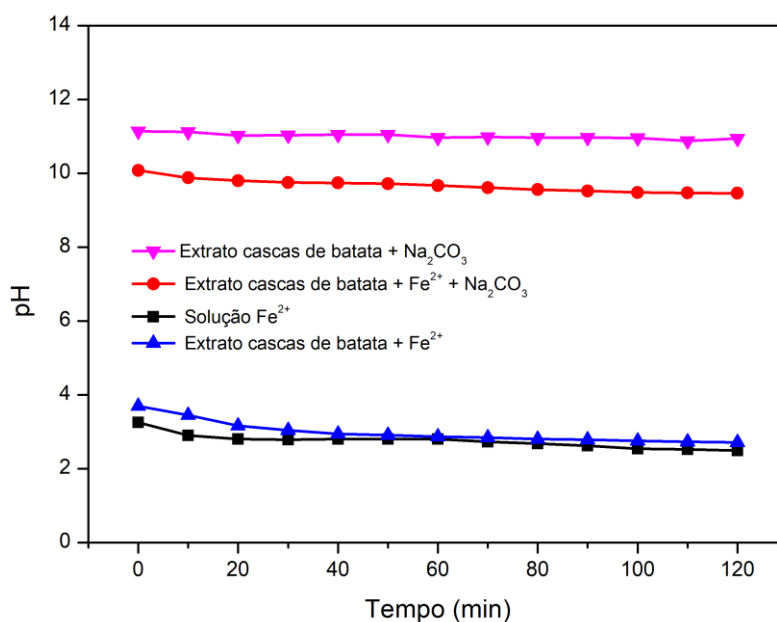
**Tabela 1** – Valor do pH inicial para todos os precursores químicos da síntese verde de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green.

<b>Precursor químico</b>	<b>pH inicial</b>
Solução Fe <sup>2+</sup>	3,25
Extrato de cascas de batata	5,61
Solução Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,33
Extrato de cascas de batata e Fe <sup>2+</sup>	3,69
Extrato de cascas de batata, Fe <sup>2+</sup> e Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,08
Extrato de cascas de batata e Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,14

Fonte: Elaborado pela autora.

A linha magenta referente a mistura de extrato de cascas de batata com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  demonstra um pH alcalino durante todo período analisado, indicando alta estabilidade ao manter a solução em uma faixa de pH favorável, sem alterações significativas. No entanto, a linha azul, correspondente à solução formada pelo extrato de cascas de batata e o sal de ferro II, demonstra um pH ácido, estabilizando-se em torno de 3,5. O ambiente ácido também pode ser observado na linha em preto, composta apenas da solução de ferro II. Nesses ambientes ácidos há o favorecimento de espécies solúveis de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), tornando-o inadequado na formação de hidróxidos, os quais são precursores essenciais à formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Embora o extrato possa atuar na redução das espécies de ferro, a ausência de íons hidroxila impede a ocorrência de reações intermediárias para formação do nanomaterial magnético. A linha em vermelho representa a condição mais promissora para a síntese do material em estudo, com uma combinação entre extrato de cascas de batata, sal de ferro II e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Nessa mistura, sugere-se o tamponamento parcial do sistema através da adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , enquanto a formação de hidróxidos intermediários, como  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , aponta para o consumo gradual de íons hidroxila. Sendo assim, este ambiente mantém o pH na faixa básica adequada para a condução da síntese verde e obtenção de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green, sendo propício à nucleação e crescimento das nanopartículas. O extrato de cascas de batata, por sua vez, desempenha uma função crucial como agente estabilizante no meio reacional. Os resultados validam e reforçam a importância da estabilização do pH ao longo do tempo, primordial nos primeiros trinta minutos após a adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , garantindo eficiência na obtenção do nanomaterial magnético. Diante do supracitado, a combinação entre extrato de cascas de batata, sal de ferro II e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  se destaca como meio racional ideal para a síntese proposta, alinhado à eficácia e à sustentabilidade.

**Figura 8** - Condições do meio reacional da síntese bio-inspirada de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green que demonstra a variação do pH em função do tempo.



Fonte: Elaborado pela autora.

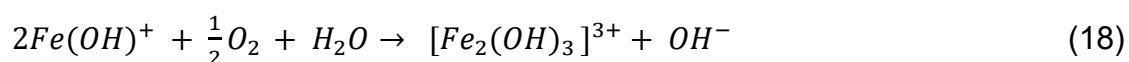
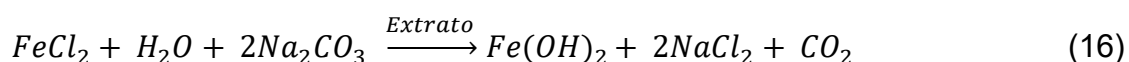
Sabe-se que para uma síntese eficiente de nanopartículas magnéticas como as fases magnéticas magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), mostra-se essencial o ajuste do meio reacional para que apresente caráter básico, criando condições adequadas para formação de espécies e hidróxidos de ferro e sua posterior conversão ao óxido misto. A partir dos dados obtidos foi possível compreender a influência direta da presença de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na estabilização para que esta condição fosse alcançada de forma eficiente.

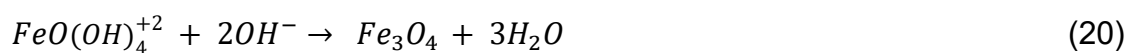
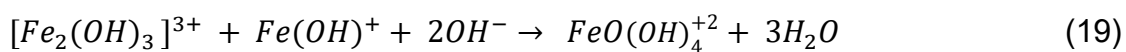
Brillas e Garcia-Segura (2020) elucidam um diagrama para espécies químicas predominantes de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em soluções aquosas em função do pH. Este levantamento está associado às reações de formação de hidróxidos e íons contendo ferro e a influência do pH no meio reacional para a geração de algumas espécies. Em análise, compreende-se que, em pH ácido abaixo de 6, temos a predominância de espécies  $\text{Fe}^{2+}$  solúveis, o que desfavorece a formação de hidróxidos de ferro (II) neste meio. Com a elevação do pH na faixa entre 6 a 8, a formação das espécies  $\text{Fe}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$  é impulsionada, com  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  como espécie principal, indicando a transição de espécies solúveis ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para espécies hidroxiladas à medida que o pH aumenta. A predominância da espécie  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  pode ser compreendida pela reação (7), bem como pela sua

dissociação, na qual se decompõe para formar  $Fe(OH)^+$  e liberar um íon hidroxila, onde átomos de ferro (II) assumem um estado de oxidação intermediário, alterado para forma catiônica.

Na faixa de pH entre 8 e 10, a qual foi observada em nosso meio reacional, é elucidada pela reação de dois íons  $Fe(OH)^+$  que reagem na presença de oxigênio e água. Há a formação de uma espécie complexa mais oxidada  $[Fe_2(OH)_3]^{+3}$ , representando a formação do íon  $Fe^{3+}$  e liberação de um íon hidroxila, conforme a reação (18). No intervalo de pH entre 18 a 20 como descrito por Brillas e Garcia-Segura (2020) a espécie  $Fe(OH)_2$  começa a se formar de maneira majoritária, podendo apresentar uma fase potencialmente insolúvel nesta faixa e acima do pH 10, as quais podem precipitar na forma de  $Fe(OH)_{2(s)}$ . Nessas condições, íons  $Fe^{2+}$  também podem sofrer oxidação na presença de oxigênio, favorecendo a formação de complexos hidroxilados associados ao estado de oxidação  $Fe^{3+}$ . Compreende-se que o pH do meio ainda favorece a presença das espécies  $Fe(OH)^+$ ,  $Fe(OH)_2$  e  $Fe(OH)^{3-}$  em equilíbrio, ainda estando disponíveis  $Fe(OH)^+$  e íons hidroxila para reações consecutivas.

Na reação (19), reações intermediárias que envolvem  $Fe(OH)^+$ ,  $[Fe_2(OH)_3]^{+3}$  e íons hidroxila, sugere-se a formação de uma nova estrutura hidroxilada mais estável e complexa,  $Fe_3O(OH)_4^{+2}$ , associada aos dois estados de oxidação do ferro. Através do complexo  $Fe_3O(OH)_4^{+2}$ , tem-se um átomo de oxigênio, quatro íons hidroxila e três átomos de ferro em sua forma catiônica bivalente, indicando a estequiometria associada a um átomo de  $Fe^{2+}$  e dois átomos  $Fe^{3+}$ , característico da formação do óxido misto, como na reação (20). A partir de  $Fe_3O(OH)_4^{+2}$  e íons  $OH^-$ , o processo libera água como subproduto, resultando na formação de magnetita. Como supracitado, mediante a conversão de espécies hidroxiladas, obteve-se a formação das nanopartículas verdes de  $Fe_3O_4$ .



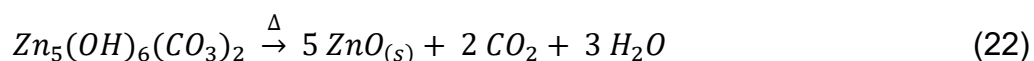


Embora a literatura faça o relato de sínteses bio-inspiradas ou verdes de  $Fe_3O_4$  com a utilização de extratos biodegradáveis, os quais atuam como agentes estabilizantes, a metodologia consiste na presença dos dois precursores de ferro e bases como agentes precipitantes (NaOH/NH<sub>4</sub>OH). As mesmas se assemelham muito à metodologia de coprecipitação convencional. (Faruruwa et al 2024; Riyanti et al 2024; Bassim et al 2022; Yusefi et al 2021; Altaf et al 2021; Ruíz-Baltazar et al 2019; Ramesh et al 2018). Como alternativa, no contexto sustentável e de aprimoramento da química de materiais, temos o emprego de sais com características específicas que fornecem condições para precipitação e o uso de um único precursor de ferro, os quais demonstram potencialidade e aspectos favoráveis (Malika et al., 2023; Prasad, C., Gangadhara, S. & Venkateswarlu, P., 2016; Venkateswarlu et al 2019; Venkateswarlu et al 2013). Sais como acetato de sodio (CH<sub>3</sub>COONa) e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> propiciam um ambiente reacional adequado para obtenção de nanopartículas magnéticas via metodologias verdes devido ao seu caráter básico, fator imprescindível para a etapa de precipitação, formação de hidróxidos de ferro e nucleação para formação das NPs. O uso de sais apresenta atributos positivos quando comparados às bases, com um controle mais brando envolvendo a cinética de precipitação e pH do meio, atenuando o uso de reagentes químicos altamente alcalinos e corrosivos, reduzindo impactos. Esta abordagem está em consonância ao princípio da economia atômica da química verde, visando a minimização de resíduos como também facilitar o desenvolvimento de metodologias bio-inspiradas. A diferença na escolha entre os sais pode estar atrelada a parâmetros como a metodologia de síntese, capacidades de ação redox dos extratos verdes sob íons Fe<sup>+2</sup> ou Fe<sup>+3</sup> em solução, pH final desejado, capacidade de tamponamento e dinâmica reacional na precipitação de hidróxidos de ferro e sua conversão em Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, no entanto, igualmente eficientes na condução e formação das nanopartículas.

### 3.2.2 NPs ZnO-green

As nanopartículas de ZnO foram realizadas através do método verde bio-inspirado conforme relatado por Prasad e colaboradores (Prasad, Garvasis e Oruvil, 2019). Aproximadamente 5g de quiabo foi cortado e adicionado 50 mL de água destilada. Realizou-se estudo do tempo de mucilagem, sendo determinado 72 horas e obteve-se uma solução viscosa e límpida, a mesma foi filtrada e diluída em quantidade igual de água destilada (1:1). Em um sistema de agitação magnética, adicionou-se vagarosamente 20 mL de uma solução 0,25 mol L<sup>-1</sup> de acetato de zinco padronizada em 20 mL do extrato de *Abelmoschus esculentus* L. e mantido sob agitação por 4 horas, tornando-se uma solução amarelada. A síntese de nanopartículas de ZnO através de extratos vegetais tem como objetivo a formação de nanopartículas sem o uso de reagentes tóxicos. Os extratos vegetais desenvolvem um papel crucial como agentes redutores e estabilizantes em sínteses verdes. O extrato de quiabo é uma estratégia de baixo custo e apresenta uma composição rica em biomoléculas ativas, flavonoides, polissacarídeos, taninos, ácidos orgânicos e proteínas. (Prasad, Garvasis e Oruvil, 2019; Gemedede, et al 2018; Liu et. al, 2005; Somasundaram e Rajan, 2017)

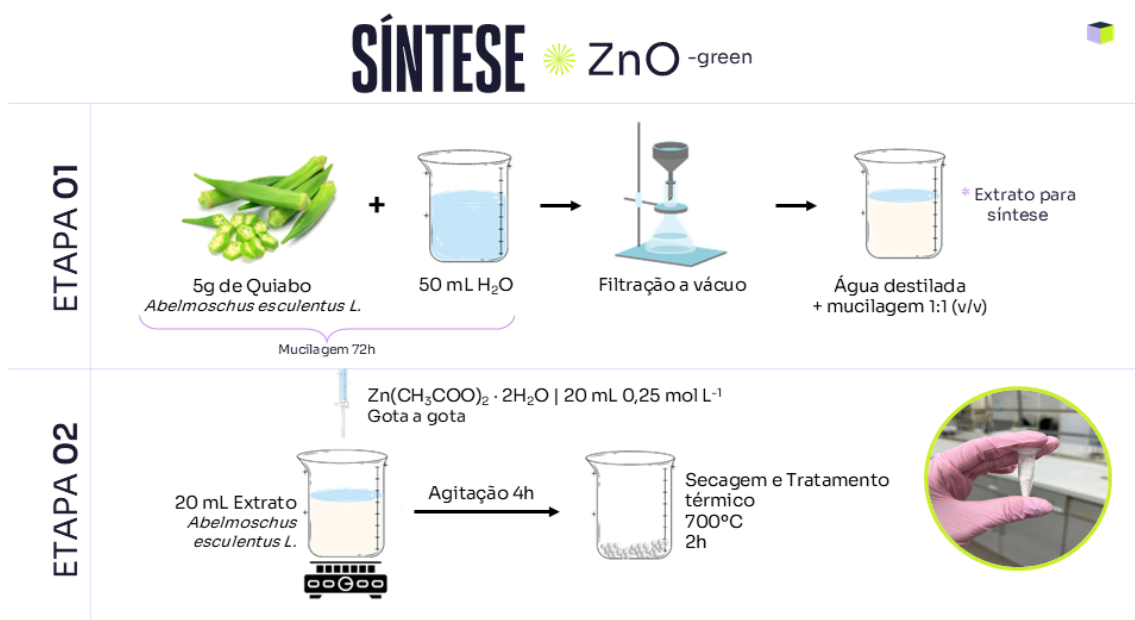
O extrato de quiabo desempenha múltiplas funções no meio reacional ao reagir com Zn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, como redução, estabilização e controle de forma e tamanho das NPs. A reação baseia-se na dissociação do sal de zinco no meio reacional, formando íons Zn<sup>2+</sup> e acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>), sendo assim, os íons Zn<sup>2+</sup> ficam disponíveis para interagir com as biomoléculas que compõe o extrato, os quais são capazes de complexar íons metálicos. A formação de carbonato de hidróxido de zinco (ZHC, (Zn(CO)<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O) e zinco hidratado (Zn(OH)<sub>2</sub>) como intermediário das reações pode ser compreendida (Bitenc, Marinsek e Orel 2008; Alhawi et al, 2015), conduzindo assim a etapa final, a formação de NPs de ZnO sólido, após tratamento térmico, conforme as reações nas equações 21 e 22.



Sendo assim, secou-se o material em estufa a 75°C por 24 horas e por fim o material obtido foi tratado termicamente a 700°C, por duas horas, conforme

a figura 9. Para estudo da formação da fase do ZnO cristalino, também foi realizado o tratamento térmico nas temperaturas de 100, 200 e 400°C. Após a calcinação, o mesmo foi pulverizado em pistilo de ágata, obtendo-se um pó branco, característico das NPs ZnO.

**Figura 9-** Esquema de metodologia de síntese para nanopartículas de ZnO-green.



Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.2.3 Nanocompósitos fotoativos magnéticos ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green

Para síntese do nanocompósito magnético fotoativo foi realizada a mistura física dos materiais precursores, obtidos anteriormente. Adicionou-se 0,4 g de ZnO-green e 0,1g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green em um pistilo de ágata e pulverizados por 40 minutos de forma mecânica para formação do material em proporção 4:1 (m/m), resultando em um pó fino com resposta à campo magnético externo aplicado. O mesmo procedimento foi realizado para obtenção do material 1:1 (m/m), com 0,25g ZnO-green e 0,25g Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green, conforme a figura 10.

**Figura 10** - Esquema de metodologia de síntese para nanocompósitos de ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green.



Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.3 Técnicas de caracterização

#### 3.3.1 Difratomia de raios-X (DRX) e refinamento Rietveld

As análises de difratometria de raios-x foram utilizadas para identificar a cristalinidade e fases presentes nos materiais sintetizados. Esta técnica, com o auxílio da equação de Scherrer, também é uma excelente forma de estimar o tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas. Onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda do raios-x,  $\beta$  é a largura da meia altura da intensidade máxima e  $d$  é o diâmetro da partícula, conforme equação 23.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (23)$$

Além disso, os difratogramas nos permitiram analisar e elucidar as fases dos materiais em estudo, uma vez que TiO<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> possuem polimorfismo e suas transições de fases estão atreladas a fatores como rota de síntese, meio reacional e temperatura de calcinação, apresentando perfis cristalográficos distintos para cada fase (Yihunie, 2023; Fumis et al 2022). Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó através de um difratômetro Rigaku, modelo

MiniFlex 600, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), em 40 kV, 20 mA e na faixa de  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  em  $10^\circ \text{ min}^{-1}$ .

Os refinamentos Rietveld foram realizados utilizando o software GSAS com interface gráfica EXPGUI. Os arquivos cristalográficos (.cif) utilizados foram obtidos no Crystallography Open Database, correspondendo às fases presentes nas amostras: hematita (1532119), maghemita (9006316), magnetita (1010369) e NaCl (4300180). O objetivo do refinamento foi determinar a composição de fases e os parâmetros estruturais das amostras. Os dados experimentais de difração de raios X foram ajustados ao modelo teórico considerando as posições de Bragg, intensidade, largura e forma dos picos. Foram refinados parâmetros como escala, deslocamento zero, largura dos picos, parâmetros de rede e ocupação atômica. A qualidade do ajuste foi avaliada através do valor de  $\chi^2$  (qui-quadrado reduzido) e da linha residual, garantindo a concordância ideal entre os dados experimentais e o modelo teórico. O uso do GSAS com EXPGUI possibilitou uma análise detalhada da composição das fases cristalinas nas amostras, fornecendo informações essenciais para a caracterização das propriedades estruturais e químicas dos materiais.

### **3.3.2 Microscopia eletrônica de varreruda (MEV)**

As micrografias foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo Helios NanoLab 600i com detector de EDS. As amostras foram metalizadas por evaporação de carbono e expostas ao feixe de elétrons, com 3000 kV e 0,17nA e resoluções de 100-5000 vezes. As nanopartículas foram dispersas em álcool isopropílico e mantidas em banho ultrassônico por 10 minutos. Uma gota da suspensão coloidal foi inserida no substrato e recoberta com uma película de carbono, e o sistema foi seco antes da análise. O histograma da frequência em função do tamanho de partícula para NPs Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green foi construído pelo software ImageJ Ops, utilizando o teste estatístico Kruskal-Wallis pelo software Stat3, considerando a contagem de 100 nanopartículas mostradas nas micrografias.

### **3.3.3 Espectroscopia de refletância difusa**

Os gráficos foram obtidos através de um espectrômetro Perkin Elmer, modelo Lambda 1050 Uv/Vis/Nir Spectrometer, acoplado a uma esfera

integradora para realização das medidas de refletância. As medidas de refletância difusa foram aplicadas a Equação Kubelka-Munk (Eq. 24), amplamente empregada no estudo de materiais sólidos em pó por espectroscopia de refletância difusa. A equação é baseada no modelo teórico que interliga propriedades de absorção e espalhamento de luz. A refletância difusa, representada por  $R_{\infty}$  foi convertida no parâmetro de absorção  $F(R_{\infty})$ , parâmetro este que é inversamente proporcional ao coeficiente de espalhamento ( $s$ ) e diretamente proporcional ao coeficiente de absorção do material ( $k$ ) (Zanatta, 2019; Myrick et al 2011; Jafari, Khademi e Farahmandjou 2018)

$$F(R_{\infty}) = \frac{k}{s} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (24)$$

Gráficos  $(F(R)hv)^2$  em função da energia de fóton ( $hv$ ) foram utilizados para determinação do *bandgap*, dos nanocatalisadores. Para tal finalidade, a equação de Kubelka-Munk foi combinada com a equação de Tauc, que estabelece uma relação entre energia do fóton e  $F(R_{\infty})$ , conforme equação 25. Onde  $A$  é uma constante e  $E_g$  é o *bandgap* óptico e  $n$  está associado a natureza de transição eletrônica, direta ou indireta.

$$(F(R)hv)^n = A(hv - E_g) \quad (25)$$

Os dados obtidos elucidam propriedades ópticas e eletrônicas dos nanocatalisadores, fornecendo informações relevantes atreladas as atividades fotocatalíticas e outros sistemas que estejam baseados em energia. Tal abordagem é amplamente relatada na literatura e aplicada à caracterização de semicondutores, embasando o entendimento em atividades fotoativas associadas às bandas de condução e valência.

### **3.3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)**

Os espectros de infravermelho foram obtidos através de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier Perkin Elmer Spectrum IR, com acessório para medidas ATR com janela de germânio e na região de  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ , com 32 scans com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Esta técnica analítica é amplamente utilizada para identificação de grupos funcionais e caracterização de ligações químicas em materiais com transições vibracionais

nos átomos que compõe as ligações químicas nas amostras em estudo, fornecendo detalhes da composição química e as alterações estruturais, funcionalizações no desenvolvimento de nanocatalisadores fotoativos magnéticos, em rotas convencionais e verdes.

### **3.3.5 Análise térmica (TGA)**

A análise térmica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica e os processos de perda de massa dos materiais em estudo. Os termogramas foram obtidos através de um aparelho termogravimétrico TA Instruments, modelo SDT 2960, em atmosfera de ar seco com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>, com cadinho de Pt e na faixa de 30-800°C, 10°C min<sup>-1</sup>. Tal técnica permitiu monitorar a variação de massa para amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> convencional e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green funcionalizado, fornecendo uma caracterização detalhada do nanocatalisador magnético. Os dados obtidos possibilitaram a correlação entre as propriedades térmicas e composição química das amostras, evidenciando as diferenças existentes em um mesmo material obtido por rotas sintéticas distintas.

### **3.3.6 Espalhamento de luz dinâmico (DLS) e potencial zeta**

#### **(PZ)**

Os gráficos de tamanho de partícula e potencial zeta foram obtidos através de um analisador de espalhamento dinâmico de luz, Zetasizer Nano, Malvern Panalytical, modelo ZEN3500 Nano ZS, em 175°, com faixa de tamanho máximo de 0,3nm a 10µm e faixa de tamanho de até 100µm, com laser vermelho de 633nm, fonte de luz de He-Ne, com 4mW. Para potencial zeta, as variações de pH foram controladas usando 0,1 mol.L<sup>-1</sup> HCl ou NaOH 0,001 mol.L<sup>-1</sup> em solução de NaCl. Potencial Zeta é uma técnica que reflete o potencial de superfície das partículas, o qual é influenciado pelas mudanças na interface com o meio dispersante, em razão da dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou da adsorção de espécies iônicas presentes no meio aquoso de dispersão, ou seja, verifica a estabilidade do dispersante coloidal.

### **3.3.7 Métrica de sustentabilidade – Software AGREE**

A análise do grau de sustentabilidade da síntese verde foi realizada através do software Analytical Greenness Calculator (AGREE), uma ferramenta reconhecida por integrar os 12 princípios de Química Verde em sua avaliação.

O AGREE baseia-se em uma métrica quantitativa que atribui uma pontuação de 0 a 1, refletindo o alinhamento do método em estudo, neste caso, as sínteses dos nanocatalisadores, com práticas sustentáveis. A aplicação do software consiste na inserção de dados relacionados ao uso dos reagentes, energia consumida no processo, solventes, geração de resíduos, e outros parâmetros que avaliam a metodologia proposta. O tratamento de dados resulta na geração de um pictograma com a pontuação geral e segmentos específicos que possibilitam a identificação de pontos fortes e oportunidades de melhorias no processo. No presente estudo, a métrica foi utilizada em um viés comparativo entre as sínteses convencional e verde propostas. A análise destacou aspectos como escolha de reagentes menos tóxicos, eficiência energética e redução de resíduos como vantagens, destacando o potencial sustentável da metodologia em estudo, alinhando-se à economia atômica e os princípios da Química Verde.

### **3.3.8 Parâmetros hiperfinos, espectroscopia Mössbauer e análises magnéticas**

As medidas magnéticas foram realizadas em um Sistema de Medida de Propriedades Físicas (PPMS) da Quantum Design, equipado com um magnetômetro de amostra vibrante. A magnetização em função da temperatura foi medida no modo de aquecimento, sob um campo magnético de 80 Oe. A magnetização na condição zero-field cooling (Mzfc) foi obtida resfriando a amostra na ausência de campo magnético, enquanto a magnetização na condição field cooling (Mfc) foi medida após o resfriamento da amostra na presença de um campo magnético de 80 Oe.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Síntese convencional**

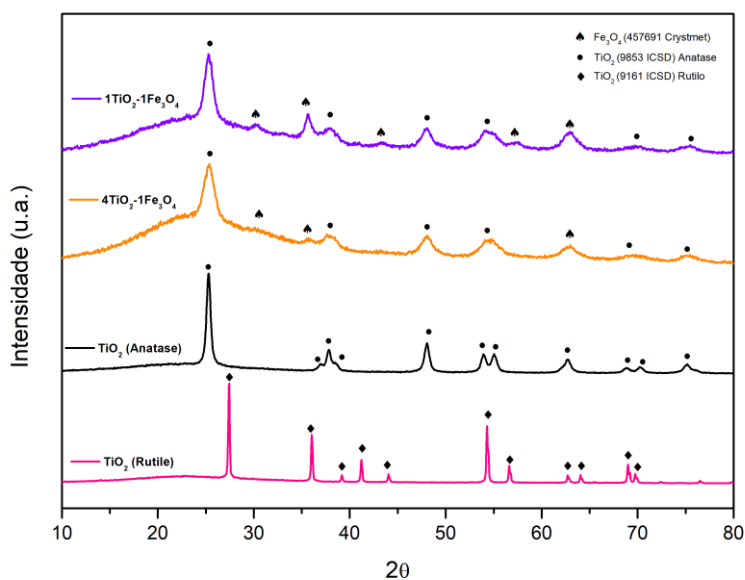
#### **4.1.1. ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e nanocompósitos ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

Os dados de caracterização, resultados e discussão referentes aos materiais ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e nanocompósitos ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtidos pelas sínteses convencionais de co-precipitação foram relatados em estudos anteriores. (Silveira, 2021)

#### 4.1.2 TiO<sub>2</sub> e nanocompósitos TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas são apresentados na figura 11.

**Figura 11-** Padrões de difratograma de raios-X para os NPs de TiO<sub>2</sub> (rutilo), TiO<sub>2</sub> (anatase), 4TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 1TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



Fonte: Elaborado pela autora.

A análise de DRX foi realizada com o intuito de identificar as fases cristalinas presentes no TiO<sub>2</sub> puro, suas diferentes fases rutilo e anatase, e nos nanocompósitos na presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Os perfis obtidos foram comparados com os padrões cristalográficos disponíveis nas bases de dados ICSD e Crystmet, sendo TiO<sub>2</sub> fase rutilo (ICSD 9161), TiO<sub>2</sub> fase anatase (9853) e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Crystmet 457691). Os resultados indicam picos de difração bem definidos e intensos para TiO<sub>2</sub> puro e confirmam a presença das fases rutilo e anatase, sendo identificados pelas reflexões TiO<sub>2</sub> na fase rutilo 2θ = 27,4°; 36,1°; 39,2°; 41,3°; 44,1°; 54,4°; 56,7°; 62,8°; 64,1°; 69,1° e 69,8° atribuídas aos planos (1-10), (011), (020), (11-1), (2-10), (211), (2-20), (002), (310), (031), (11-2) respectivamente. Já a fase TiO<sub>2</sub> anatase, foi confirmada seguindo o padrão 2θ = 25,3°; 36,9°; 37,7°; 38,5°; 48,3°; 53,8°; 62,6°; 68,6°; 70,2° e 74,9°, atribuídas aos planos (101), (103), (004), (112), (020), (015), (20-4), (116), (220) e (21-5). A

identificação das fases sugere um método de síntese eficiente e confirma a influência da temperatura de calcinação para obtenção da fase desejada, conforme elucidado por Kim e colaboradores. (Kim et al. 2024) Nos nanocompósitos, observou-se a diminuição da intensidade dos picos do  $\text{TiO}_2$ , conforme temos o aumento da concentração de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sugerindo uma possível interação entre as fases de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , onde através da metodologia proposta, temos NPs de  $\text{TiO}_2$  decoradas com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  previamente sintetizadas. Tais alterações podem estar associada à uma interação efetiva da heterojunção dos dois materiais, favorecendo a interface entre materiais semicondutores e magnéticos, sendo essencial para aplicações multifuncionais. A presença de picos para ambas as fases sugere que o método de síntese foi eficaz, embora se apresentem menos definidos, preservam a cristalinidade de ambos os materiais, uma característica imprescindível em nossos estudos. Tal fator pode estar atrelado ao tratamento térmico, o qual foi realizado em temperatura inferior às utilizadas para  $\text{TiO}_2$  puro, com o objetivo de manter as propriedades magnéticas do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e formação da fase anatase, desejada para fotocatalise. Sendo assim, os nanocompósitos apresentaram um perfil característico do  $\text{TiO}_2$ , devido sua maior proporção para 4:1 (m/m), com três picos associados ao material magnético. Para o material com uma proporção em 1:1 (m/m) uma maior quantidade de picos característicos da magnetita foi observada, corroborando com os indícios de uma maior proporção do material magnético comparado ao nanocompósito 4:1. Os picos referentes a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são reportadas através das reflexões  $2\theta = 30.16^\circ; 35.56^\circ; 43.2^\circ; 53.68^\circ; 57.2^\circ; 62.8^\circ$  e  $75.2^\circ$  e atribuídas aos planos, (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (622), respectivamente. A formação eficaz de nanocompósitos de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  combina propriedades fotocatalíticas provenientes do  $\text{TiO}_2$  com propriedades magnéticas do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sendo nanomateriais promissores para as aplicações propostas em nosso trabalho, como fotocatalise magnética assistida. Essa abordagem pode melhorar a eficiência da separação dos pares elétron-buraco além de permitir a remoção inteligente e reutilização do catalisador através de aplicação de campo magnético externo, após o processo evidenciando seu potencial para processos sustentáveis.

A partir dos dados de DRX, foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos utilizando a equação de Scherrer. Os picos de maior intensidade do  $\text{TiO}_2$  correspondentes aos planos cristalográficos (1-10) a  $27,4^\circ$  e (101) a  $25,3^\circ$  foram selecionados para o cálculo, sendo das fases rutilo e anatase, respectivamente. Os tamanhos médios calculados foram de 43,67 nm para rutilo e 15,08 nm para anatase. Yahunie (2023) relatou o impacto da temperatura de calcinação no tamanho de NPs de  $\text{TiO}_2$ , investigando temperaturas de 500, 600, 700, 800 e  $900^\circ\text{C}$ . O estudo revelou que a fase anatase foi obtida com 100% de cristalinidade à  $500^\circ\text{C}$ , enquanto que a fase rutilo foi obtida em  $800^\circ\text{C}$ . Além disso, foi observado um crescimento significativo dos cristalitos em temperaturas de calcinação mais elevadas, demonstrando valores maiores para partículas na fase rutilo, em comparação à fase anatase. Resultados semelhantes foram observados em nosso estudo, evidenciando a eficiência na metodologia empregada para obtenção das nanopartículas propostas (Yahunie 2023).

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentadas na figura 12a-d revelam características morfológicas importantes dos materiais sintetizados, abrangendo  $\text{TiO}_2$  puro e nanocompósitos  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ . As micrografias ilustram a evolução morfológica dos materiais conforme suas composições, bem como a influência direta em sistemas de heterojunções de óxidos, a qual foi proposta em nosso trabalho pela adição de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Paralelamente, análises de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) fornecem informações da composição elementar dos materiais, ambas análises corroboram com os resultados estruturais obtidos por DRX.

Para a amostra contendo  $\text{TiO}_2$  puro, as imagens demonstram uma morfologia granular e levemente esférica, comum às fases rutilo e anatase. Contudo, diferenças foram observadas entre as fases, onde a fase rutilo (Fig 12-a) apresenta aglomerados maiores e densos de morfologia granular, enquanto que na fase anatase (Fig. 12-b) temos aglomerados mais dispersos, embora com a mesma característica granular levemente esférica. Sugere-se que a diferença entre as morfologias apresentadas para o  $\text{TiO}_2$  puro esteja associada a parâmetros de cristalização, que são fortemente influenciados pelas condições de síntese, bem como o tratamento térmico na obtenção das fases.

Yuhunie (2023) elucidou em seus resultados o efeito da sinterização por temperatura no crescimento de grãos e suas morfologias em nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Em temperaturas elevadas, como 800 e 900°C, observou-se um maior grau de aglomeração, uma forma não tão uniforme de partículas, associado à adesão das nanopartículas umas às outras, com variação entre 80 a 100 nm. Já para temperaturas inferiores, como 500°C, a amostra apresentou uma morfologia de grãos não esféricos, mas com tamanhos reduzidos de 25 nm. Diferentes rotas de síntese, como método hidrotermal e sol-gel, estão atreladas diretamente a uma variedade de morfologias as quais podem ser obtidas para o  $\text{TiO}_2$ , como nanobastões, nanofolhas, *nanobelts*, agregados de forma esférica, *flowerlike*, entre outros (Rawati, Rawati e Sharm, 2024; Luo e Taleb 2021; Hamed et al, 2022; García-Contreras et al, 2022; Kim, Hussain e Abbas, 2022).

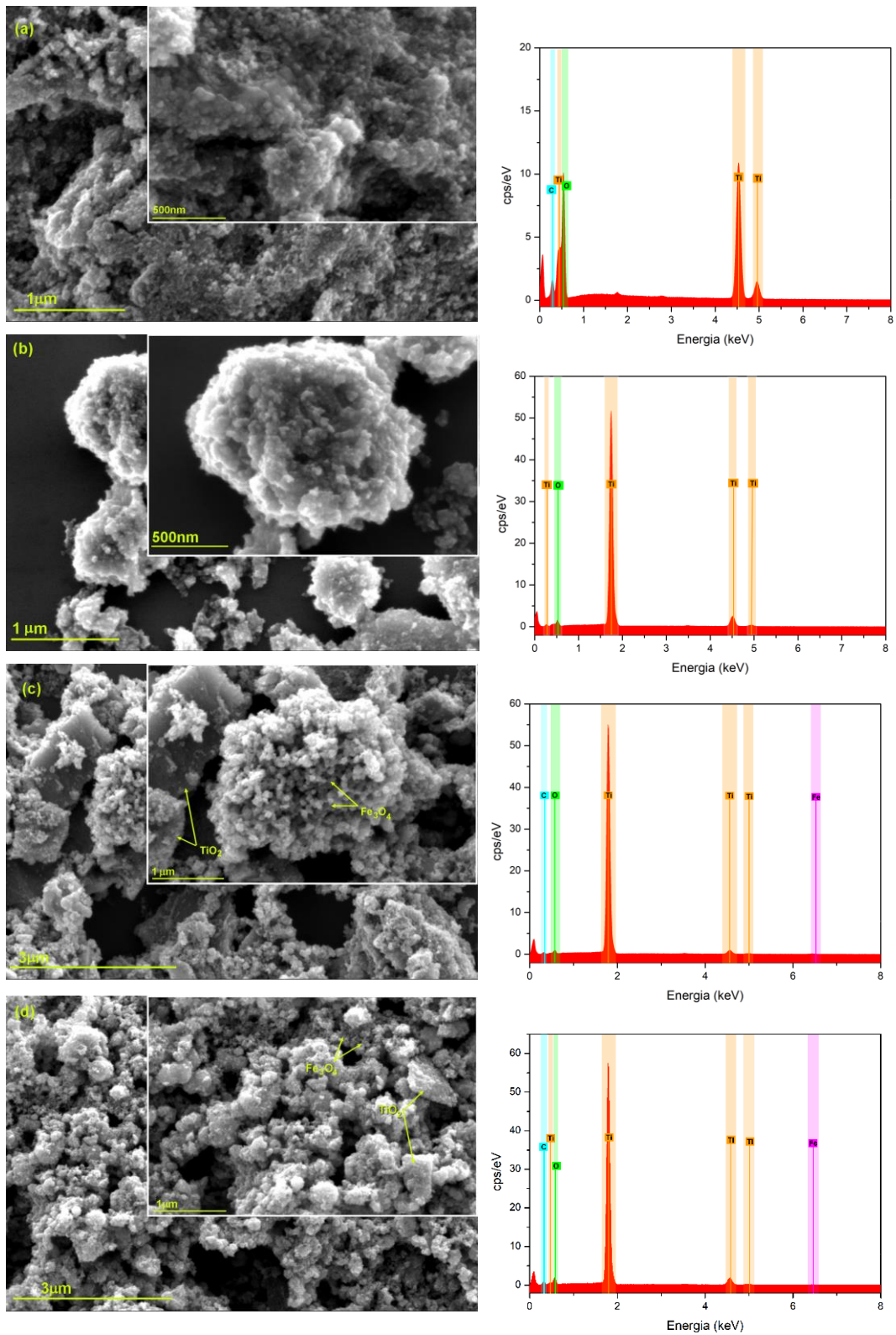
Nos nanocompósitos  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , a interação entre os dois materiais precursores introduz características morfológicas distintas. As imagens MEV da proporção 4:1 (Fig.12-c) e 1:1 (Fig. 12-d) evidenciam morfologia esférica de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bem definidas decorando estruturas de  $\text{TiO}_2$ . Sugere-se que a presença de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  no meio reacional durante a síntese possa desempenhar um papel fundamental na organização morfológica do  $\text{TiO}_2$ , influenciando diretamente na distribuição e formação do gel amorfo.

Observa-se a formação de placas mais lisas e homogêneas adornadas com nanopartículas esféricas em sua superfície, característica das NPs  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  corroborando com estudos anteriores que descreveram essa morfologia para óxidos de ferro magnéticos (Silveira, 2021). Resultados semelhantes foram relatados por Halfadji et al (2024) em síntese de bi-nanocompósitos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , o nanocompósito em estudo apresentou uma homogeneidade de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na superfície do  $\text{TiO}_2$ , neste caso, o fator pôde ser atribuído aos efeitos físicos do ultrassom durante a rota de síntese. Bao e colaboradores (2024) discutem o mesmo efeito para síntese de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  pelo método sol-gel, onde os resultados mostraram que o processo de revestimento de  $\text{TiO}_2$  ocasionou um acúmulo de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em sua superfície, exibindo um aumento no grau da estrutura cristalina  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ . Outro aspecto relevante a ser considerado é a temperatura de calcinação utilizada para as amostras dos nanocompósitos, a qual foi intencionalmente inferior ao  $\text{TiO}_2$  puro. Essa redução de temperatura no

tratamento térmico visou preservar as propriedades magnéticas do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Halfadji et al, 2024; Bao et al. 2024).

Comparando as proporções 1:1 (Fig. 12-d) e 4:1 (Fig. 12-c), temos um maior aglomerado das NPs esféricas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com placas homogêneas ( $\text{TiO}_2$ ), devido a maior proporção de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Desta forma, a proporção crescente do material magnético resulta em estruturas mais densas e menos uniformes, o qual aponta para uma influência direta na organização morfológica das NPs de  $\text{TiO}_2$ . Adicionalmente, a interação entre os dois materiais precursores favorece a formação de heteroestruturas, a interface  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  não somente modifica propriedades morfológicas, mas também traz consigo novas possibilidades para aplicações multifuncionais, podendo melhorar propriedades ópticas e eletrônicas, ampliando eficiência dos materiais base de forma sinérgica. Tal característica é amplamente desejável para o desenvolvimento de novos materiais. Os espectros de EDS também foram elucidados (Fig. 12a-d). Ambos os espectros do  $\text{TiO}_2$  puro confirmam a presença majoritária de Ti e O nas amostras do semicondutor. Para os nanocompósitos a presença de Fe é identificada embora com baixos sinais e proporção atômica comparado ao Ti, no entanto corroboram com os resultados obtidos através das imagens MEV e DRX.

**Figura 12-** Imagens MEV de alta ampliação e espectro EDS dos nanocatalisadores obtidos por sol-gel (a) TiO<sub>2</sub> (rutilo), (b) TiO<sub>2</sub> (anatase), (c) 4TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e (d) 1TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



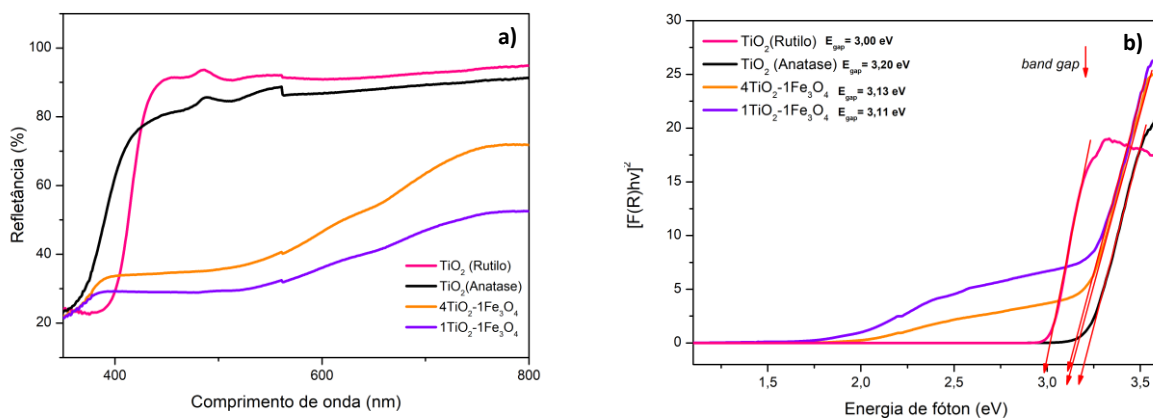
Fonte: Elaborada pela autora.

Desta forma, a análise combinada das técnicas realizadas DRX, MEV e EDS demonstram que na formação dos nanocompósitos, apesar da introdução de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a formação dos materiais mantém a cristalinidade e propriedades características do  $\text{TiO}_2$  na fase anatase, indicando uma interação efetiva entre o material semicondutor e o magnético, com potencial heterojunção, visando contribuir em aplicações fotocatalíticas aprimoradas.

Propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais foram investigadas. Informações de medidas de refletância difusa aplicadas a Equação Kubelka-Munk,  $(F(R)_{hu}/t)^2$  em função da energia foram coletadas para cálculo do *gap* óptico. É relatado na literatura que valores *band-gap* para a fase rutilo são inferiores do que para a fase anatase. Reyes-Coronado e colaboradores (2008) realizaram estudos das propriedades ópticas, refletância difusa e cálculo do band-gap, para as três fases do  $\text{TiO}_2$  (anatase, broquita e rutilo). Resultados mostram maiores valores de refletância para a fase rutilo comparado a anatase, e característica semelhante foi observada em nossos dados, onde a refletância máxima para rutilo foi de 93,58% e para anatase 85,88% (Fig. 13-a). Também elucidam valores de 3,0 eV e 3,21eV para a fase rutilo e anatase, respectivamente, valores característico de materiais semicondutores. Valores similares foram obtidos em nosso trabalho, sendo de 3.0 eV para rutilo e 3.20 eV para anatase, corroborando com as técnicas anteriores, indicando a formação eficiente das duas fases distintas de NPs de  $\text{TiO}_2$  em estudo (Fig. 13-b). Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  decoradas com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em diferentes proporções apresentaram características na diminuição da refletância, fator este atrelado ao aspecto do pó escuro da magnetita incorporada ao material com características de pó branco do  $\text{TiO}_2$ , com valores de 33,82% e 29,25% para  $4\text{TiO}_2-1\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $1\text{TiO}_2-1\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivamente (Fig. 13-a). Os valores de bandgap nos nanocompósitos foram alterados devido a presença de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  que apresentou um bandgap no valor de 2,00 eV. Desta forma é possível compreender que a adição de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fez com que obtivéssemos valores intermediários entre os óxidos base, e conforme o houve o aumento da proporção do material magnético, o valor apresentou uma tendência de diminuição, devido ao gap óptico da magnetita, sendo 3,13 eV para  $4\text{TiO}_2-1\text{Fe}_3\text{O}_4$  e 3,11eV para  $1\text{TiO}_2-1\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Tendência semelhante é reportada na literatura. Rajabathar et al. (2024)

realizou síntese de nanocompósitos magnetita/titanato ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ) em estudos de degradação do corante azul de metileno por luz solar, obtendo valores de bandgap de 3,0 eV para o compósito e 3,3 eV para  $\text{TiO}_2$  anatase. Sun et al. (2022) prepararam um fotocatalisador composto por  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  pelo método solvotermal, e estimaram o valor de bandgap para  $\text{TiO}_2$  puro e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  com valores de 2,9 eV e 2,5 eV, respectivamente. Xiao e colaboradores (2022) também verificaram a influência presença do óxido de ferro em uma construção de heterojunção, em uma síntese de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  decorada com  $\text{TiO}_2$  suportados em carbono, com valores de 3,21 eV para  $\text{TiO}_2$  puro e 2,14 para  $\text{C}/\text{TiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Sendo assim, vacâncias de oxigênio, as quais são responsáveis pelas propriedades em aplicações fotocatalíticas podem ser associadas à diminuição do band gap e possíveis melhoras no desempenho de atividades fotoativas.

**Figura 13-** (a) Espectros de reflectância difusa (b) Gráficos de  $(F(R)hu)^2$  versus energia do fóton (eV) e band-gap para as NPs  $\text{TiO}_2$  (rutilo),  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $4\text{TiO}_2-1\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $1\text{TiO}_2-1\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

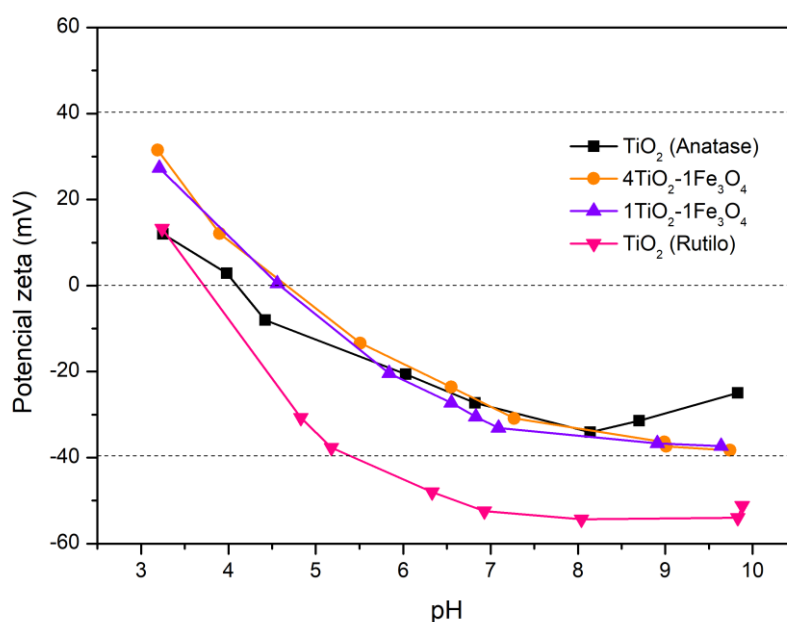


Fonte: Elaborado pela autora.

O potencial zeta é uma propriedade essencial para avaliar a estabilidade coloidal e a carga superficial das nanopartículas em função do pH. A estabilidade coloidal pode ser atribuída aos valores absolutos do potencial zeta em valores superiores a  $\pm 30\text{mV}$ , os quais de forma geral indicam sistemas coloidamente estáveis. Análises referente a carga superficial demonstram suma importância para aplicações que ocorrem na interface dos materiais. A utilização dos nanomateriais propostos à base de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em processos fotocatalíticos para degradação de compostos orgânicos, fazem com que informações sobre a superfície auxiliem na busca para melhores entendimentos dos processos, bem

como as condições ótimas para que sejam realizados. Compostos orgânicos, como os corantes, possuem características catiônicas, neutras ou aniônicas, e o meio reacional ideal para a realização dos processos precisam ser avaliados. Desta forma esta análise elucidou a variação da carga da superfície em função do pH, e as curvas de potencial zeta das NPs compostas por  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são mostradas na figura 14.

**Figura 14** - Gráfico de potencial zeta (mV) em função do pH para NPs  $\text{TiO}_2$  (rutilo),  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $4\text{TiO}_2\text{-1Fe}_3\text{O}_4$  e  $1\text{TiO}_2\text{-1Fe}_3\text{O}_4$ .



Fonte: Elaborado pela autora.

É possível compreender que o potencial zeta diminui para valores negativos com o aumento do pH para todos os materiais analisados, sendo que as curvas tendem a se estabilizar em condições básicas (pH 7,5-10). Tais resultados podem ser associados à estabilidade coloidal dos materiais, uma vez que valores superiores a  $-30\text{mV}$  nesta faixa de pH indicam boa dispersão das partículas em solução, minimizando a aglomeração. Foi verificado o ponto isoelétrico de todos os materiais em uma faixa de pH ácido, indicando o momento em que as partículas não possuem carga líquida superficial. Valores de pH 3,71 e 4,09 para  $\text{TiO}_2$  rutilo e anatase, respectivamente, sugerem superfícies que favorecem espécies  $\text{Ti-OH}$  com superfícies parcialmente protonadas em relação ao total de grupos disponíveis. Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  possuem grupos hidroxila na superfície que são formadas a partir da interação com moléculas de água ou íons hidroxila do meio em estudo. Tais grupos podem sofrer protonação ou

desprotonação, como elucidado por Bischoff e colaboradores (2022) em um estudo sobre a orientação das moléculas de água na interface de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> anatase, avaliando valores de pKa da superfície. Descrevem a protonação (Ti-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) e desprotonação (Ti-O<sup>-</sup>) dependendo do pH do meio, controlando a carga superficial do material e o equilíbrio químico pode ser descrito conforme as equações 26 e 27. Os valores de potencial zeta são positivos para 4 ≤ pH < 6, e a mudança da carga superficial também foi observada com o aumento do pH, com valores de densidade negativa para 6 < pH ≤ 9.



Desta forma, o ponto isoelétrico em pH ácido do TiO<sub>2</sub>, em ambas as fases, sugerem que a superfície terá maior quantidade de grupos protonados (Ti-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>), enquanto que em pH básico, a desprotonação (Ti-O<sup>-</sup>) é favorecida. Em um viés comparativo, a fase anatase tende a apresentar menor densidade de sítios ativos para a protonação devido a sua estrutura cristalina menos densa, uma vez que a fase rutilo apresenta-se mais compacta. Os dados obtidos para o TiO<sub>2</sub> estão alinhados com resultados discutidos na literatura, refletindo as distintas características cristalográficas e químicas das duas fases do óxido. A diferença observada está diretamente relacionada com a estrutura cristalina, energia de superfície e características associadas específicas de cada fase, que modulam as propriedades superficiais do material. Observa-se que a fase rutilo, em particular, apresentou uma variação mais acentuada do potencial zeta com o aumento o pH em comparação à fase anatase, sugerindo uma maior densidade de cargas negativas na superfície do material em pH mais alcalino, essa característica pode estar associada a uma maior disponibilidade de grupos -OH na superfície do rutilo para desprotonação (Ti-O<sup>-</sup>) em condições básicas. Tal fator é consistente em estudo realizados por Shah e Rather (2020) que discutem o efeito da calcinação de nanopartículas para obtenção das diferentes fases de TiO<sub>2</sub> no potencial zeta, sintetizadas via método mediado por poliol. Os autores reportam valores de -30,8 mV para TiO<sub>2</sub> anatase obtido a 300°C e rutilo com valor de -37,5 mV obtido a 1000°C, em pH neutro, indicando boa estabilidade

coloidal e baixa propensão a aglomeração. Em nossos resultados, tendência semelhante foi observada, com valor de -28,1 mV para TiO<sub>2</sub> anatase, e uma diminuição mais significativa para TiO<sub>2</sub> rutilo, que apresentou um valor de -52,53 mV, o qual foi obtido em temperaturas superiores, correlacionando a temperatura de tratamento e potencial zeta de NPs de TiO<sub>2</sub>. A variação do potencial zeta para cada material também nos fornece informações sobre as interações químicas que ocorrem nos nanocompósitos. A partir das curvas, é possível observar que a adição de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> altera suavemente a carga superficial, mantendo características semelhantes do TiO<sub>2</sub> puro na fase anatase. Halfadji et al. (2024) verificaram, em estudos de atividades antibactericidas e antifúngica, as interações das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> em placas incubadas padronizadas, onde os materiais foram depositados em superfícies de ágar M. Hinton e avaliada sua atividade (pH 7,3 ± 0,1). Os resultados indicam valores de carga superficial negativa para nanocompósito Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> no valor de -36,8mV, -49,1mV para TiO<sub>2</sub> e -31,4 mV para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Esses valores corroboram com nossos dados, os nanocompósitos 4TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 1TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentaram potenciais zeta de -28,1 mV e -32,33 mV (Fig.14), respectivamente, em condições similares.

Os resultados de carga superficial negativa em pH neutro indicam que tanto para TiO<sub>2</sub>, em ambas as fases, e nos nanocompósitos, possuem potencial de adsorver e interagir de forma eficaz com corante catiônicos, como o caso da Rh B, e outros poluentes orgânicos com propriedades semelhantes, através de atração eletrostática. Ademais, a estabilidade coloidal e a distribuição homogênea das cargas nas superfícies dos nanocompósitos sugerem propriedades otimizadas com a modificação na interface dos óxidos base para aplicações em processos catalíticos fotoativos ou em meios reacionais específicos. A maior estabilidade em meio neutro e alcalino é uma informação relevante para sistemas ambientais, garantindo uma melhor dispersão e uniformidade das partículas em condições de operação nos processos que podem ser propostos, como adsorção e fotocatalise.

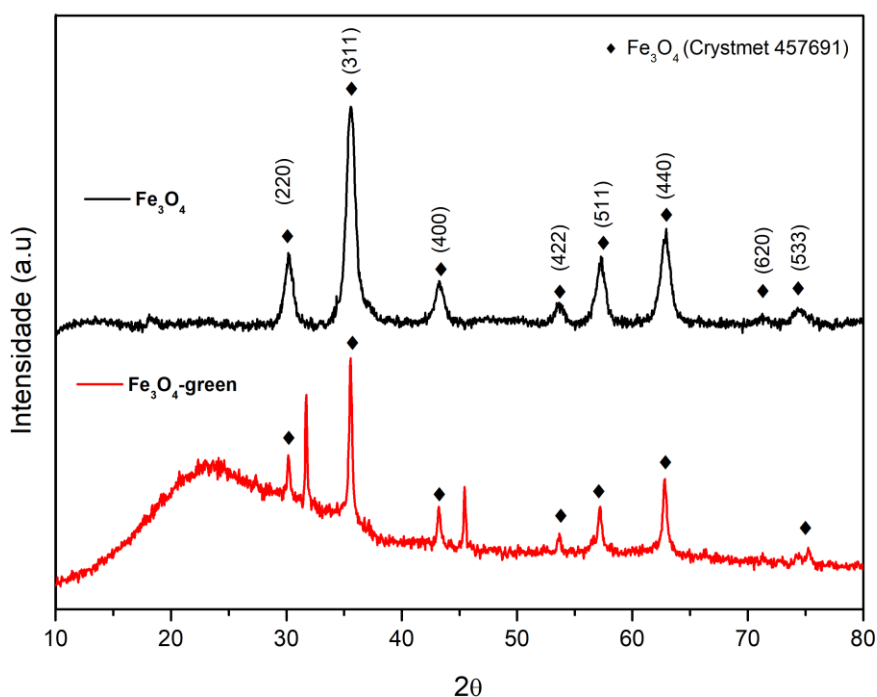
## 4.2 Síntese verde bio-inspirada

### 4.2.1 Estudo e análises comparativas entre métodos de síntese

#### 4.2.1.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ co-precipitação e $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green

As nanopartículas sintetizadas apresentaram-se cristalinas com picos de difração associados a fase espinélio cúbica da magnetita. Na figura 15 temos o difratograma referente às NPs  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green tendo como referência a base de estruturas cristalinas Crystmet ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - 45769) e indexado a intensidade dos picos de difração  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $2\theta = 30.16^\circ$ ,  $35.56^\circ$ ,  $43.2^\circ$ ,  $53.68^\circ$ ,  $57.2^\circ$ ,  $62.8^\circ$ ,  $70,9^\circ$  e  $75.2^\circ$ . O tamanho médio do cristalito foi estimado através do pico de maior intensidade, sendo 10,50 nm e 29,63 nm para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green, respectivamente.

**Figura 15** - Padrões de difratograma de raios-X para os NPs  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (co-precipitação) e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green (síntese verde)



Fonte: Elaborado pela autora.

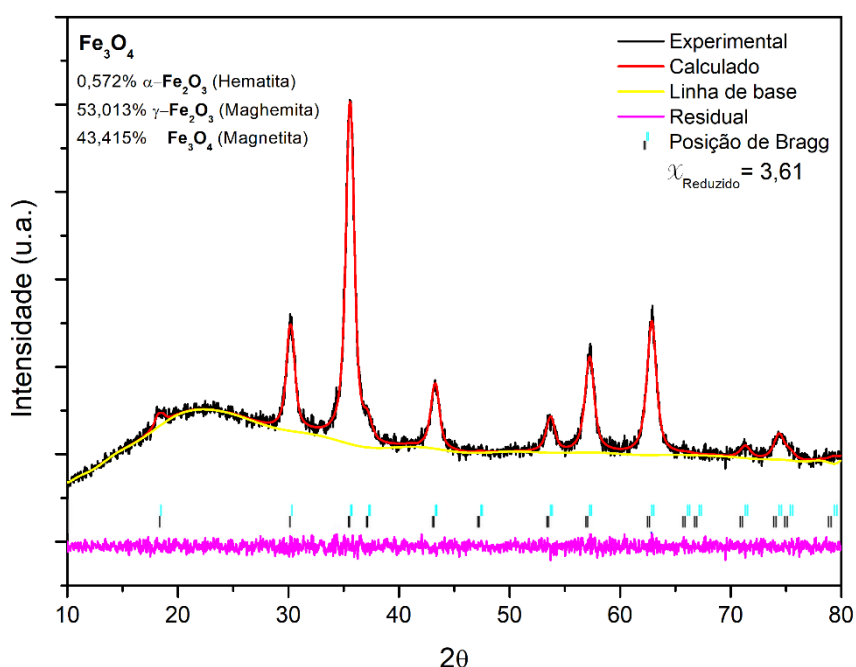
Magdalena e colaboradores (2018) discutem a síntese e funcionalização de NPs  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e ressaltam aspectos primordiais indicando que a razão molar ideal para a síntese de magnetita, interpretada pela estequiometria dos íons Ferro ( $2 \text{Fe}^{3+}:1\text{Fe}^{2+}$ ) no meio reacional, é fator crucial para a obtenção completa da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Tal controle sintético apresenta-se deveras significativo, relacionando o processo de oxidação de íons ferro com a propriedade magnética, as quais

tendem a diminuir com a oxidação, bem como a modificação de propriedades superficiais e formação de intermediários do material, como o caso das fases  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) e  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita). Em rotas convencionais para obtenção de magnetita, com o uso de precursores de sais de ferro, tal controle pode ser realizado através de atmosfera inerte, garantindo a razão molar durante a reação (Magdalena et al ; 2018). Fumis et al (2022) estudaram o comportamento térmico de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  funcionalizadas com EDTA. A sequência de reações durante o aquecimento foram:  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , e verificaram uma estabilização eficiente do material através da funcionalização (Fumis, et al. 2022). Um dos aspectos desafiadores identificados em nosso trabalho é o tempo ideal de reação para obtenção da estequiometria de  $\text{Fe}^{3+}$ :  $\text{Fe}^{2+}$ , na proporção de 2:1 durante o processo. Sendo assim, os resultados obtidos referente à síntese de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green tem nos motivado a realização de estudos cinéticos para obtenção de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de forma completa, livre da presença de outras fases.

Tendo em vista a variação de fases dos óxidos de ferro associadas à fatores como rota sintética, razão molar e temperatura, foi realizado o refinamento dos difratogramas de raios-X pelo método de Rietveld (Sakata e Cooper, 1979; McCusker et al, 1998), o qual consiste em um método de análise quantitativo das fases cristalinas para materiais policristalinos, ajustando o padrão de difração experimental a um padrão teórico, considerando as posições de Bragg, largura dos picos, intensidade e a forma cristalográfica. Os refinamentos foram realizados a fim de elucidar a composição de fases no material magnético obtido, comparando a síntese nominal proposta e a síntese química obtida, uma vez que a semelhança entre os padrões de DRX de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  é tão significativa que seus picos de difração possuem tendência de sobreposição, dificultando a distinção precisa entre as fases apenas por essa técnica (Schwaminger et al, 2017), onde o parâmetro de rede para maghemita é de 8,35Å e para magnetita 8,39Å. Desta forma a determinação da abundância relativa de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) por difração de raios X (DRX) pode apresentar desafios, o que pode comprometer a precisão na estimativa de seus componentes individuais.

Os gráficos são apresentados nas figuras 16 e 17. As imagens exibem os dados experimentais, calculados e a parte residual, além das contribuições percentuais das fases presentes nas amostras de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtidas por diferentes vias. A análise quantitativa da composição das fases para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtido por co-precipitação (Fig.16) apresentou percentuais predominantes das fases maghemita (53,013%) e magnetita (43,415%).

**Figura 16** - Refinamento pelo método de Rietveld para do DRX  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  convencional (co-precipitação).



Fonte: Elaborado pela autora.

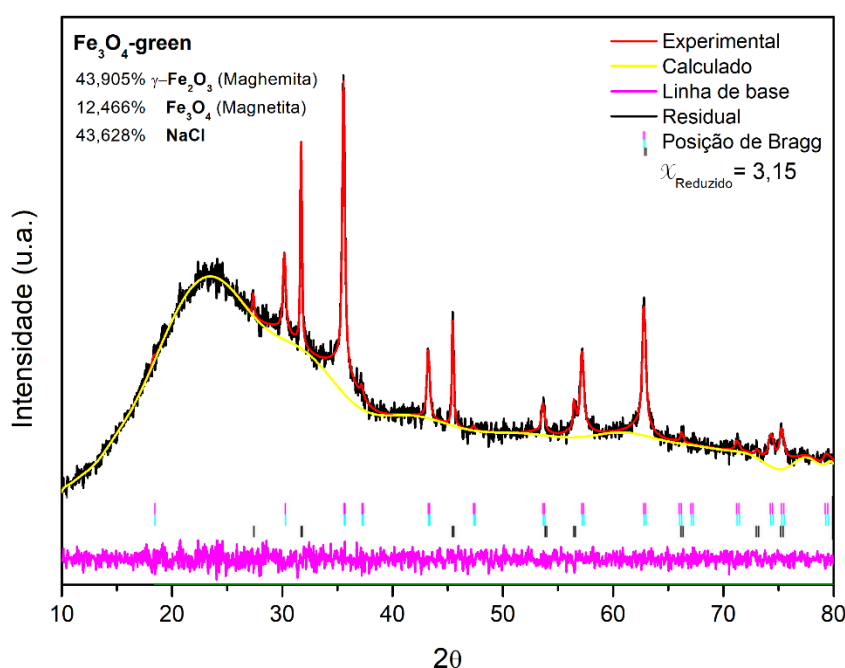
A presença de maghemita sugere que parte dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  sofreu oxidação parcial no meio reacional, considerando que esta fase está associada a uma estequiometria que envolve íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , porém com deficiência de  $\text{Fe}^{2+}$ . Tal deficiência gera vacâncias nos sítios octaédricos da estrutura cristalina. Por outro lado, a magnetita, que possui uma estrutura de espinélio com estequiometria balanceada por fórmula unitária (2:1,  $\text{Fe}^{3+}$ :  $\text{Fe}^{2+}$ ), possui íons que coexistem em ambos estados de oxidação. Tal característica contribui para estabilidade estrutural e propriedades magnéticas superiores à fase maghemita, devido à troca eletrônica entre os estados de valência e contribuição direta do  $\text{Fe}^{2+}$ . A conversão de magnetita em maghemita pode ser elucidada segundo a equação 28.



Essa conversão pode estar relacionada tanto às condições de síntese como a atmosfera inerte durante o processo, quanto a reações de oxidação posteriores à obtenção e armazenamento das nanopartículas, especialmente devido à exposição ao oxigênio atmosférico ou condições que favoreçam reações redox. O ajuste de valor de  $\chi^2$  (qui-quadrado reduzido) de 3,61 (Fig. 16) indica uma excelente concordância entre os dados experimentais e o modelo teórico, onde valores próximos de 1 são desejáveis e a linha residual apresentou desvios mínimos, indicando a qualidade do refinamento.

A análise quantitativa da composição das fases para  $Fe_3O_4$  obtido pelo método verde (Fig.17) apresentou percentuais predominantes das fases maghemita (43,905%), magnetita (12,466%) e revelaram a presença significativa de NaCl (43,628%) na matriz do material sintetizado.

**Figura 17** - Refinamento pelo método de Rietveld para do DRX  $Fe_3O_4$ -green (síntese verde).



Fonte: Elaborado pela autora.

A análise quantitativa da amostra de  $Fe_3O_4$ -green demonstra a maior proporção da fase maghemita, ao analisarmos as fases do óxido de ferro. Este resultado pode estar associado às condições do meio reacional da síntese bioinspirada, pois embora inicialmente apenas íons  $Fe^{2+}$  estejam presentes, a

reação sucede-se pela adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , o qual promove a formação de hidróxidos de ferro, precursores essenciais para a formação dos óxidos de ferro. Em paralelo, reações de oxidação parcial podem ocorrer devido à ausência de uma atmosfera completamente inerte, permitindo a presença de oxigênio atmosférico dissolvido em solução. Embora a síntese seja conduzida em um ambiente parcialmente controlado, com a presença de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e do extrato de cascas de batata como agente estabilizante e redutor, não é possível eliminar totalmente espécies que favoreçam reações redox secundárias, sendo um meio reacional com um controle menos eficiente comparado à co-precipitação. Esses processos contribuem para a conversão de  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{Fe}^{3+}$ , resultando em uma maior formação de maghemita. Desta forma compreende-se que após formada, a maghemita é termodinamicamente estável e pode organizar-se mais rapidamente em relação a magnetita devido a sua menor dependência dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  na estrutura cristalina. Essa característica reflete as condições reacionais que impulsionam a formação da fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  em detrimento da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

A presença de  $\text{NaCl}$  pode ser confirmada pela presença de dois picos de difração adicionais no perfil cristalográfico obtido para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green (Fig.17), os quais são correspondentes aos planos característicos deste composto, sendo eles  $31,72^\circ$  (200) e  $45,44^\circ$  (220), reportados a ficha do Crystmet 515521, do  $\text{NaCl}$ . Ao considerar o meio reacional utilizado para realizar a síntese verde de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , é importante destacar a presença dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Cl}^-$  provenientes do precursor. A adição de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como agente de hidrólise salina básica introduz espécies  $\text{Na}^+$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  em solução. No entanto, não é possível garantir que todos os íons  $\text{Na}^+$  reajam completamente com os íons hidroxila disponíveis para a formação de  $\text{NaOH}$  no meio. Essa limitação sugere que íons  $\text{Cl}^-$  possam ter reagido com os cátions monovalentes remanescentes, levando a formação de  $\text{NaCl}$  como subproduto da reação. Embora tenham sido realizadas as etapas de lavagem das nanopartículas obtidas, traços desse composto podem ter permanecido adsorvidos nas superfícies das nanopartículas. Tal sugestão é consistente mediante a química reacional do sistema, considerando que a formação de  $\text{NaCl}$  possa ser termodinamicamente favorecida em um meio onde temos excesso de íons cloreto e cátions  $\text{Na}^+$  disponíveis, os quais não foram

totalmente consumidos durante a etapa de hidrólise. Embora as etapas de lavagem tenham sido executadas e sejam projetadas para ajuste do pH do meio e remoção de subprodutos solúveis, o NaCl pode ter permanecido na matriz das nanopartículas magnéticas, e pode ter sido dificultada sua remoção por vários fatores, justificando assim a presença dos dois picos que são observados no difratograma de raios-X. Um aspecto importante a ser analisado é que as nanopartículas sintetizadas por rotas verdes são frequentemente funcionalizadas com os compostos orgânicos presentes nos extratos. Sugere-se que tais compostos podem criar uma camada superficial sobre as partículas, encapsulando os cristais de NaCl formados no material, reduzindo a acessibilidade das moléculas do solvente utilizados (água e etanol) durante as etapas de lavagem, dificultando a remoção completa do sal.

A presença de NaCl na síntese de nanopartículas é consistente com os resultados obtidos em sistemas semelhantes investigados em estudos anteriores (Silveira, 2021). Em sínteses para obtenção de ZnO, com a utilização do cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ) como precursor e adição de NaOH como agente precipitante, a formação de NaCl também foi observada em etapas iniciais. No entanto, com o aprimoramento e a lavagem convencional com água e etanol demonstrou-se suficiente para eliminar os subprodutos, devido à ausência de compostos orgânicos estabilizantes que pudessem encapsular o NaCl. Onde testes qualitativos com nitrato de prata ( $AgNO_3$ ) foram realizados para verificação da eliminação de cloretos do sobrenadante durante a lavagem, baseados na reação química de precipitação do cloreto de prata (Eq. 29). Esse contraste destaca o papel crucial da funcionalização superficial na retenção de subprodutos na matriz do material.



Outro elemento significativo a ser considerado são as possíveis interações entre os compostos orgânicos do extrato das cascas de batata e os subprodutos inorgânicos, como o NaCl, podendo resultar em adsorções preferenciais de íons na superfície das nanopartículas, tendo em vista um meio reacional mais complexo quando comparado a síntese convencional. Dessa forma, para futuras sínteses a otimização das condições de lavagem serão

consideradas, através da utilização de solventes ou técnicas que demonstrem uma boa qualidade na remoção do NaCl, como solventes iônicos para a troca no meio reacional e sua posterior eliminação. Alternativamente, ajustes no meio reacional serão estabelecidos, como atmosfera inerte e alteração do precursor dos íons  $\text{Fe}_{2+}$  para a substituição de reagentes clorados, a fim de minimizar ou eliminar a formação deste subproduto, sem comprometer a eficiência da síntese verde proposta. No entanto, vale ressaltar que a presença do NaCl formado na matriz não parece ter comprometido a estabilidade química e estrutural das nanopartículas. Isso reflete a qualidade do material sintetizado e a adequação do método de síntese verde para produzir nanopartículas funcionais, mesmo com a formação de subprodutos. Portanto, embora o NaCl esteja presente em proporção considerável, sua localização e interação limitada com as fases magnéticas principais indicam que ele não impacta negativamente as propriedades-chave do material.

O valor ajustado de  $\chi^2$  (qui-quadrado reduzido) de 3,15 (Fig. 17) demonstra uma excelente concordância entre os dados experimentais e o modelo teórico, considerando que valores próximos de 1 são os ideais. Além disso, a linha residual apresentou desvios mínimos, reforçando a qualidade do refinamento. Desta forma, refinamento pelo método de Rietveld em conjunto com análises de parâmetros hiperfinos, mostrou-se essencial para elucidação das fases cristalinas e composição das amostras. Tais técnicas quantitativas e altamente detalhadas complementaram as informações obtidas pelo DRX, permitindo uma melhor compreensão dos resultados das nanopartículas magnéticas obtidas.

Através das análises de parâmetros hiperfinos, o gráfico de espectroscopia Mössbauer apresentado na Figura 18, corresponde a uma técnica com o intuito de identificar as fases e os estados de oxidação do ferro nos materiais sintetizados. Desta forma, os resultados obtidos complementam as análises realizadas anteriormente como difratogramas de raios-X e refinamento de Rietveld.

Para NPs  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fig. 18), o gráfico oferece uma análise detalhada, com a dados experimentais e ajuste teórico (linha vermelha). Os picos e vales

observados no espectro da amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  refletem as interações hiperfinas associadas aos diferentes estados de oxidação do ferro no material, como  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Os múltiplos picos no espectro sugere e interações hiperfinas características de fases magnéticas bem definidas. O espectro é dominado por um sexteto magnético, típico de fases magneticamente ordenadas. O gráfico de contagem de frequência em função do campo magnético hiperfino (T) destaca um pico em 43 T ( $B_{\text{hf}}$ ), que atua como uma assinatura magnética indicativa da presença de uma fase magneticamente ordenada, como a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Esse valor está dentro da faixa esperada para essa fase, que é uma forma oxidada da magnetita.

Informações sobre os parâmetros hiperfinos são apresentados na tabela 2. O deslocamento quadrupolar ( $\delta(\text{QS})$ ) de 0,01 mm/s é bastante reduzido, sugerindo que a distorção na simetria local do campo elétrico é mínima, dado consistente com uma estrutura cristalina bem definida. A área de 100% (Tabela 2) indica que toda a amostra é representada por este sexteto, reforçando que as nanopartículas estão em um estado magnético bloqueado, ou seja, não apresentam comportamento superparamagnético. Tal característica pode ter implicações relevantes para aplicações que requerem estabilidade magnética. O excelente ajuste dos dados experimentais ao modelo teórico indica que a fase magnética foi corretamente identificada e caracterizada.

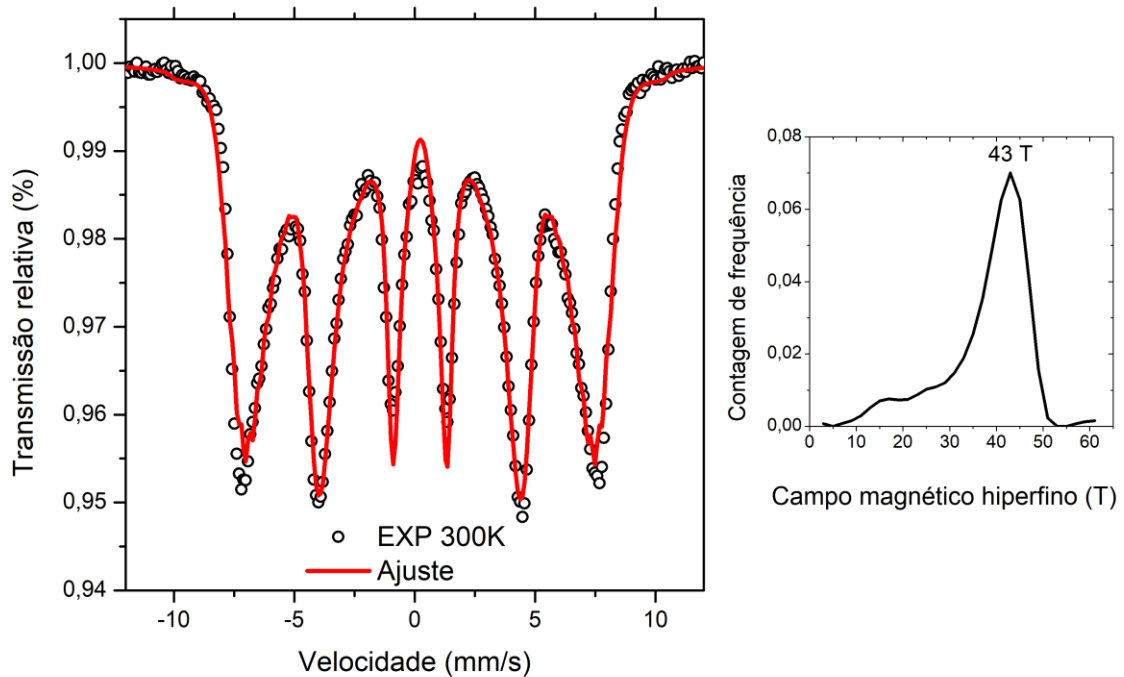
**Tabela 2** – Parâmetros hiperfinos para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  convencional.

<b>Parâmetros hiperfinos sexteto magnético</b>			
IS (mm/s)	$B_{\text{hf}}$ (T)	$\delta(\text{QS})$ (mm/s)	área
0,33	43	0,01	100

$\delta(\text{QS})$ =quadrupole shift

Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 18** – Parâmetros hiperfinos, espectroscopia Mössbauer e campo magnético hiperfino para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  convencional (co-precipitação).



Fonte: Elaborado pela autora.

Para NPs  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green (Fig. 19), a análise foi conduzida com base em quatro representações distintas: o dado experimental, o ajuste ao modelo teórico aos dados experimentais (linha vermelha), duplete superparamagnético – SPM (linha azul) e distribuição do sexteto (linha preta). Esses componentes permitem uma compreensão das propriedades magnéticas e estruturais das nanopartículas, evidenciando a presença de ferro, tanto em sítios tetraédricos e octaédricos. Além do sexteto magnético, a amostra também apresentou um duplete superparamagnético. O sexteto é resultado da interação hiperfina dos núcleos de ferro com o campo magnético interno, que divide os níveis de energia em seis subníveis.

O gráfico do parâmetro hiperfino destaca um pico em 42T (Fig. 19) o que confirma a presença de uma fase magnética ordenada, característica da maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). A tabela 3 apresenta informações sobre os parâmetros hiperfinos associados ao sexteto e ao duplete superparamagnético. O deslocamento isomérico (IS) de 0,32 mm/s e o campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ )

de 42 T são muito próximos aos valores da amostra via co-precipitação, confirmando que a fase magnética presente é a mesma. Valores de área de 71% indica que a maior parte das nanopartículas na amostra Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green está em um estado magnético bloqueado (não superparamagnético). Na análise do duplete, o deslocamento isomérico IS de 0,34 mm/s é semelhante ao IS do sexteto, indicando que ambas as assinaturas pertencem à mesma fase (maghemita). O valor de 0,74 mm/s para o desdobramento quadrupolar (DS) é característico de nanopartículas menores que apresentam comportamento superparamagnético, logo a área de 29% indica que uma fração significativa das nanopartículas está em estado superparamagnético.

Sendo assim, a presença do sexteto magnético associado à maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em estado bloqueado caracteriza-se por um campo magnético hiperfino de 42-43 T e IS de 0,32-0,34 mm/s, presente em ambas as amostras, mas sendo a fase dominante na Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> convencional. Já o Duplete SPM, também associado à maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), apresenta IS de 0,34 mm/s e desdobramento quadrupolar (QS) de 0,74 mm/s, sendo detectado exclusivamente na amostra Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green.

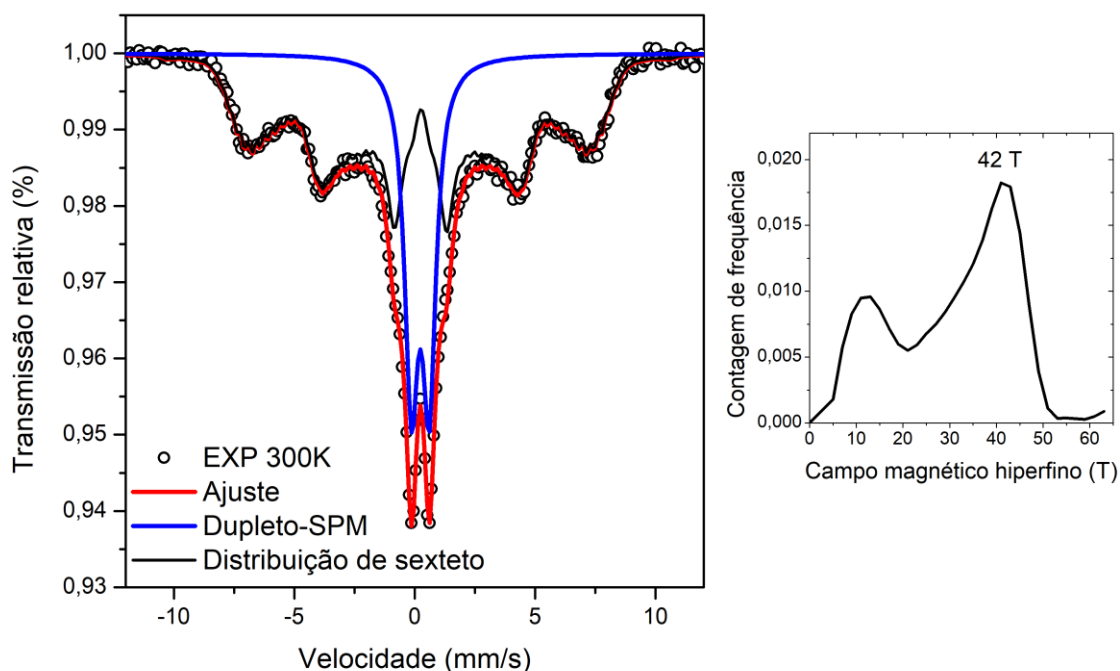
**Tabela 3** – Parâmetros hiperfinos para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green.

Parâmetros hiperfinos sexteto magnético				Parâmetros hiperfinos duplete-SPM		
IS (mm/s)	B <sub>hf</sub> (T)	$\delta$ (QS) (mm/s)	área	IS (mm/s)	QS (mm/s)	área
0,32	42	-0,05	71	0,34	0,74	29

$\delta$ (QS)=quadrupole shift ; QS=desdobramento quadrupolar

Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 19** - Parâmetros hiperfinos, espectroscopia Mössbauer e campo magnético hiperfino para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green (síntese verde).



Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores de deslocamento isomérico (IS) e campo hiperfino ( $B_{hf}$ ) dos sextetos nas duas amostras são muito próximos, sugerindo que pertencem à mesma fase cristalina. Como a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e a maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) possuem padrões Mössbauer semelhantes, a presença de valores de  $B_{hf}$  em torno de 42-43 T e IS próximos a 0,33 mm/s indicam que a fase majoritária é maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

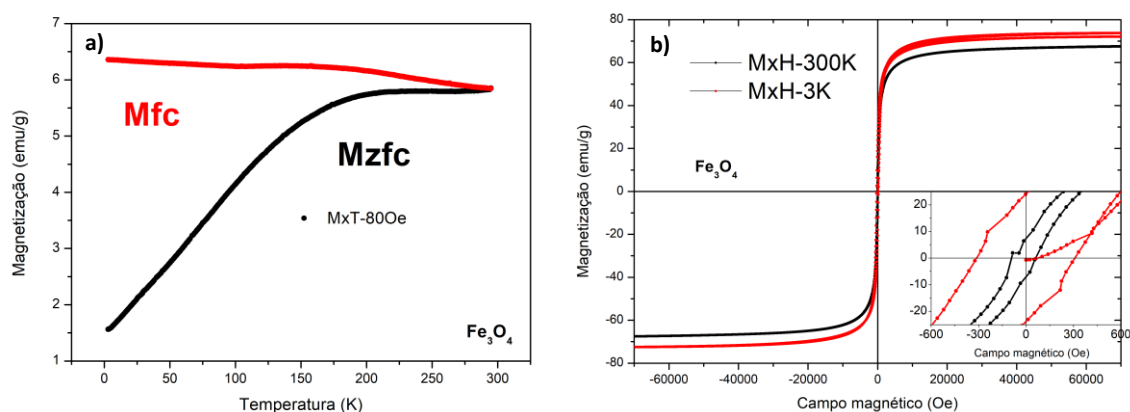
Além disso, observa-se que o método de síntese convencional da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> resultou em nanopartículas com tamanho mais uniforme e uma distribuição de tamanhos bem definida. A menor largura de distribuição do campo hiperfino da co-precipitação (Fig.18) em comparação à síntese verde (Fig.19) indica uma maior homogeneidade estrutural e magnética do material. Em contrapartida, a síntese Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green resultou na formação de partículas com uma distribuição de tamanhos mais heterogênea, tendência que também foi observada nas imagens de MEV e nos gráficos de DLS.

A presença da fase magnetita é caracterizada por estados mistos de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , o que pode levar a formação de sextetos adicionais no espectro Mössbauer. No entanto, esses sextetos podem estar parcialmente mascarados pelos sextetos da maghemita. A magnetita apresenta campos hiperfinos ( $B_{hf}$ ) ligeiramente mais elevados, em torno de 49 T para sítios tetraédricos e 46 T para sítios octaédricos, mas a sobreposição com os valores da maghemita pode dificultar a distinção entre as fases. De forma similar, valores de deslocamento isomérico da magnetita são semelhantes (0,2-0,4 mm/s), mas sua assinatura pode apresentar uma contribuição adicional de  $\text{Fe}^{2+}$ , que possui IS maior que  $\text{Fe}^{3+}$ . Embora a magnetita esteja presente em pequenas quantidades, sua contribuição torna-se menos evidente devido à sobreposição dos parâmetros hiperfinos com os da maghemita. Os dados obtidos estão em concordância com a análise de DRX e refinamento estrutural Rietveld, que indicam uma contribuição da fase magnetita de 43,415% na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtida por co-precipitação e de 12,466% na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green. Sugere-se que o ambiente reacional mais complexo da síntese verde, aliada ao desafio da estequiometria dos íons ferro e às possíveis condições de um ambiente oxidante, favorecem a conversão da magnetita em maghemita durante a reação. Por fim, a análise Mössbauer revelou que ambas as amostras apresentam predominantemente maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), dados que corroboram com o refinamento de Rietveld.

Medidas magnéticas para amostras  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green foram realizadas. A Figura 20-a apresenta as curvas Mzfc e Mfc registradas no modo de aquecimento sob um campo magnético de 80 Oe. A curva Mzfc da amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  exibe um aumento contínuo da magnetização até 250 K, seguido por uma estabilização, indicando que essa temperatura pode ser atribuída à temperatura de bloqueio térmico ( $T_\beta$ ) das nanopartículas superparamagnéticas (SPM). Para temperaturas  $T > T_\beta$ , a amostra se comporta como partículas paramagnéticas, ou seja, na ausência de um campo magnético externo, seus momentos magnéticos permanecem desordenados, mas sob um campo aplicado, essas partículas se orientam e são magnetizadas. A magnetização isotérmica a 3 K e 300 K é mostrada na Figura 20-b. A magnetização de saturação ( $M_s$ ) da amostra a 3 K é de 65 emu/g, em temperatura ambiente (300 K), os valores de  $M_s$  diminui para 60 emu/g. Os valores de campo coercitivo ( $H_c$ ) são 318 Oe a 3 K e 64 Oe

a 300 K. O pequeno valor de coercividade obtido a 300 K ocorre porque as partículas maiores permanecem bloqueadas magneticamente, enquanto as menores exibem comportamento superparamagnético. Sabe-se que a  $M_s$  para amostras de magnetita bulk é aproximadamente 90 emu/g (Cornell & Schwertmann, 2006) No caso da amostra  $Fe_3O_4$ , o valor inferior de  $M_s$  pode ser atribuído à contribuição da fase maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), além da influência de efeitos de superfície e interações entre as nanopartículas, como indicado nos resultados de DRX e refinamento de Rietveld.

**Figura 20-** (a) Curva de magnetização em função da temperatura (K) ; (b) Curva de magnetização de NPs  $Fe_3O_4$  convencional (co-precipitação) em função do campo magnético



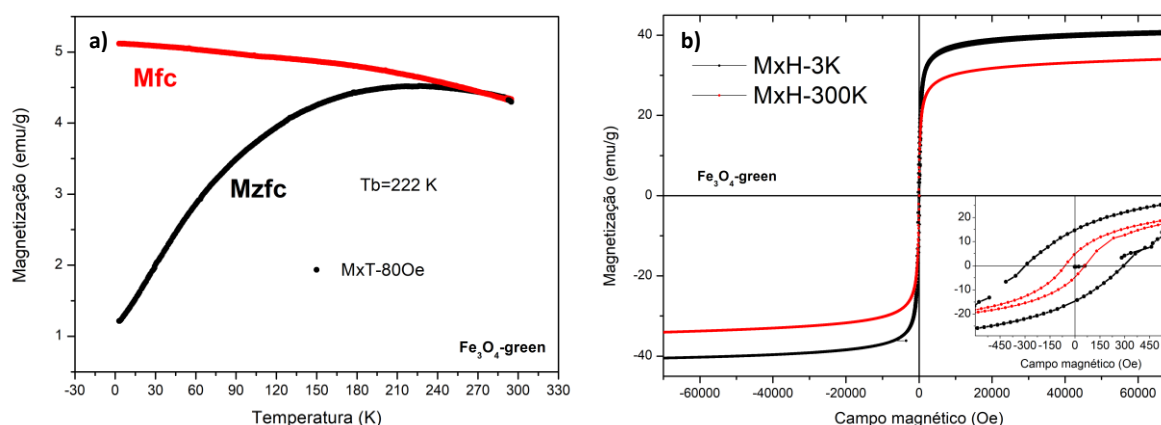
Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 21-a apresenta as curvas Mzfc e Mfc para a amostra  $Fe_3O_4$ -green. A curva Mzfc exibe um pico em 222 K, associado à temperatura de bloqueio ( $T_\beta$ ). Sabe-se que, para nanopartículas magnéticas de domínio único e sem interações significativas, a temperatura de bloqueio é dada por  $T_\beta = K_{eff}V/(25KB)$ , onde  $K_{eff}$  é a anisotropia magnetocristalina efetiva,  $V$  é o volume das nanopartículas e  $KB$  é a constante de Boltzmann. Com base nessa equação, o volume médio das nanopartículas nesta amostra deve ser semelhante ao da  $Fe_3O_4$  convencional, indicando diâmetros próximos. A Figura 21-b apresenta as curvas de magnetização isotérmica registradas a 3 K e 300 K. O valor de magnetização de saturação ( $M_s$ ) para a amostra  $Fe_3O_4$ -green é 38 emu/g a 3 K e 28,5 emu/g a 300 K, valores menores do que os obtidos para a  $Fe_3O_4$  convencional. Essa redução pode estar associada a diferenças na estequiometria do ferro, à presença de fases não magnéticas ou a efeitos

superficiais nas nanopartículas. Os valores de campo coercitivo ( $H_c$ ) são 297 Oe a 3 K e 63 Oe a 300 K. coerção maior em 3 K indica um aumento da anisotropia magnética devido ao congelamento térmico dos momentos magnéticos das partículas, enquanto a queda em 300 K sugere que a maior parte do material está no regime superparamagnético. Comparando com a  $Fe_3O_4$  convencional, observa-se que a  $Fe_3O_4$ -green possui menor magnetização de saturação, indicando possíveis efeitos da síntese verde na formação de partículas, atribuída à presença da fração orgânica, que resulta em uma superfície mais complexa, com maior dispersão de tamanho ou presença de fases parcialmente oxidadas, como a maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ). Esses resultados estão de acordo com os dados estruturais obtidos por MEV e DLS, que mostram uma distribuição de tamanhos mais ampla para a  $Fe_3O_4$ -green.

A supertroca efetiva, mediada pelos átomos de oxigênio ligados aos dois átomos de ferro, desempenha um papel fundamental na resposta magnética do material. No entanto, quando essa interação não ocorre na superfície das nanopartículas, há uma desorientação dos momentos magnéticos. Esse efeito é intensificado à medida que o tamanho das partículas diminui, pois, um maior valor de área superficial leva a uma perda na resposta magnética, traduzidos na menor saturação magnética. A temperatura de bloqueio é proporcional ao volume da nanopartícula, indica que uma distribuição de tamanhos pode resultar na coexistência de partículas bloqueadas e em estado superparamagnético, influenciando a organização e a interação predominante entre os domínios magnéticos. Em temperaturas estão acima de 400 e 500K, em temperatura ambiente, o material está ordenado magneticamente, ambos possuem relevância para aplicação proposta.

**Figura 21-** (a) Curva de magnetização em função da temperatura (K) ; (b) Curva de magnetização de NPs Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green (síntese verde) em função do campo magnético



Fonte: Elaborado pela autora.

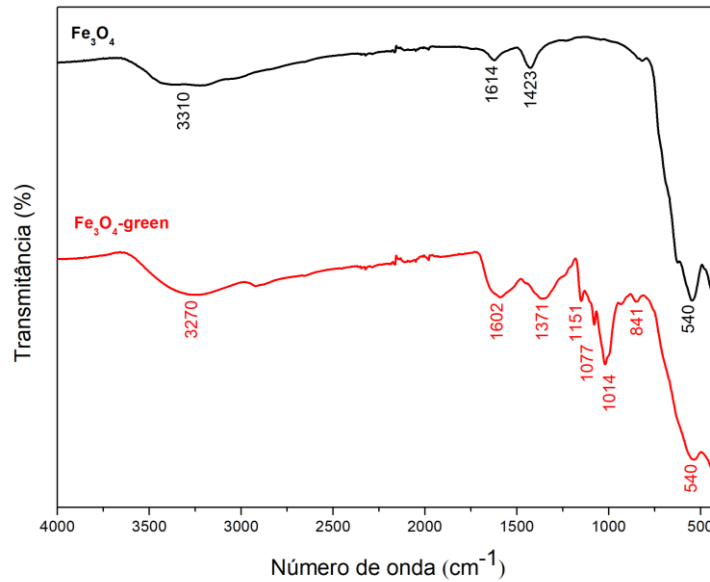
Outro aspecto importante é que o NaCl presente na amostra Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green não alterou de forma significativa a magnetização do material, podendo estar presente como uma fase dispersa, sem formar aglomerados ou interfaces que impactem a homogeneidade das nanopartículas. A análise de magnetização sugere que as contribuições das fases magnéticas predominantes (magnetita e maghemita) foram suficientemente altas para mascarar qualquer possível interferência do NaCl na resposta magnética global do material.

Os espectros de infravermelho das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green (Fig. 22) apresentam variações significativas decorrentes das diferenças nas ligações químicas dessas nanopartículas, evidenciando as distintas características superficiais associadas aos métodos de síntese. No caso das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green NPs, observa-se a incorporação de grupos funcionais orgânicos característicos, provenientes do extrato de casca de batata utilizado no processo de síntese verde, sugerindo a presença de compostos orgânicos aderidos à superfície das nanopartículas. Para as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs, identificam-se bandas em 3310 cm<sup>-1</sup>, atribuídas ao estiramento da ligação O-H; em 1614 cm<sup>-1</sup>, relacionadas à deformação angular da ligação H-O-H; e em 1423 cm<sup>-1</sup>, ligada à deformação angular de grupos O-H. Segundo Leandro-Silva *et al.* (2024), essas bandas são indicativas de moléculas de água adsorvidas na superfície das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs, possivelmente remanescentes do processo de secagem incompleto. Ademais, a banda em 540 cm<sup>-1</sup> é característica da ligação Fe-O, atribuída às vibrações de

flexão metálica no sítio tetraédrico ( $\text{Fe}_{\text{tetra}}\text{-O}$ ) da estrutura cristalina das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs. (Malika *et al.* (2023).

No espectro das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green NPs, observam-se bandas em  $3270\text{ cm}^{-1}$ ,  $1602\text{ cm}^{-1}$  e  $1371\text{ cm}^{-1}$ , também relacionadas à presença de moléculas de água adsorvidas na superfície, porém com maior intensidade em relação às  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs. Tal intensidade pode ser elucidada pela interação entre os grupos funcionais orgânicos na superfície das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green NPs e as moléculas de água, o que aumenta a retenção hídrica, conforme relatado por Karami *et al.* (2024). Nos estudos de Girigoswami *et al.* (2024) e Karami *et al.* (2024), as bandas em  $1151\text{ cm}^{-1}$ ,  $1077\text{ cm}^{-1}$  e  $1014\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de estiramento C-O, enquanto a banda de baixa intensidade em  $841\text{ cm}^{-1}$  é associada a vibrações de ligações C-H. Essas bandas são características de compostos orgânicos, sugerindo que esses sinais sejam derivados do extrato de casca de batata. Esses compostos orgânicos podem estar aderidos à superfície das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green NPs, e possivelmente resultam na funcionalização das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green NPs, contribuindo para maior estabilidade e propriedades específicas. A banda em  $540\text{ cm}^{-1}$ , associada à ligação Fe-O, confirma a formação de nanopartículas de magnetita na síntese verde (Girigoswami *et al.*, 2024; Karami *et al.*, 2024; Leandro-Silva *et al.*, 2024; Malika *et al.*, 2023). Desta forma, os resultados ressaltam o papel do extrato das cascas de batata como um agente estabilizante e funcionalizante, evidenciando como as sínteses bio-inspiradas podem modificar as propriedades físico-químicas das nanopartículas, tornando-as mais adaptáveis e versáteis para diferentes aplicações.

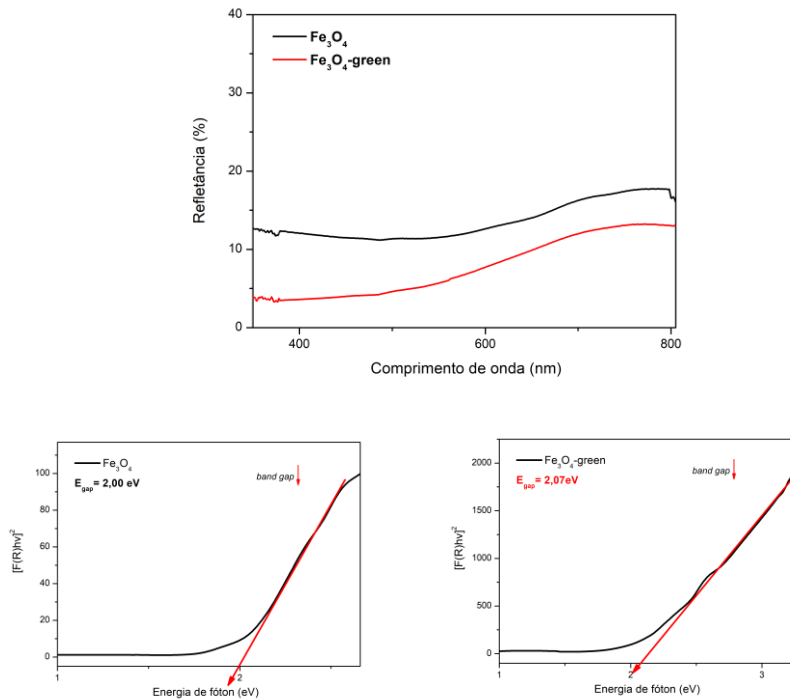
**Figura 22** - Espectro infravermelho para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green



Fonte: Elaborado pela autora.

Informações de medidas de refletância difusa aplicadas a Equação Kubelka-Munk,  $(F(R)hu)^2$  em função da energia e *gap* óptico das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram determinadas e são apresentadas na Fig. 23. Análises revelam um valor de 2,00 e 2,07 eV para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green, respectivamente.

**Figura 23-** Espectros de refletância difusa e gráficos de  $(F(R)hu)^2$  versus energia do fóton (eV) e band-gap para as NPs Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green



Fonte: Elaborado pela autora.

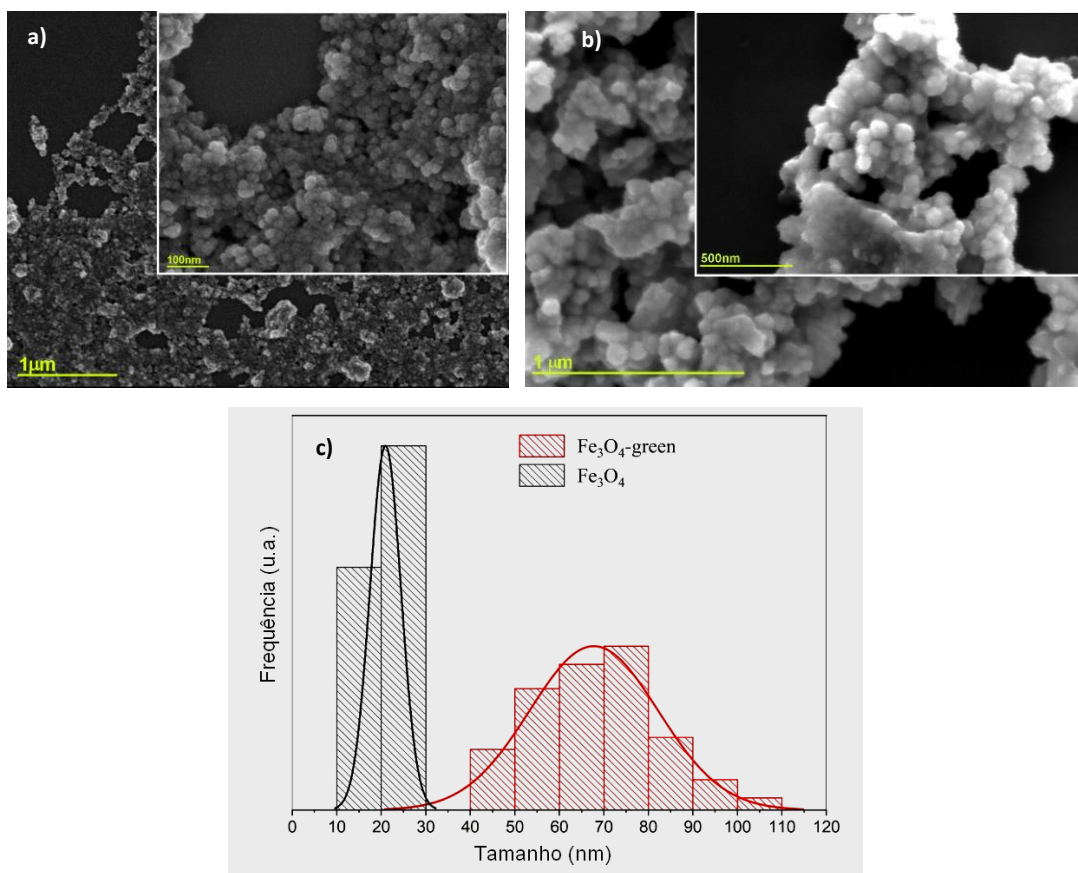
Os resultados obtidos apontam para amostras de magnetitas classificadas como um semicondutor, onde o gap de energia de um semicondutor está entre a faixa 0 - 3 eV. (H. El Ghandoor et al 2012; W.H. Strehlow, E.L. Cook 1973). Manikandan et al (2014), reportam valores de 2.12 e 2.05 eV no estudo de propriedades estruturais e ópticas de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparadas pelo método de microondas (Manikandan et al 2014). Delice e colaboradores investigaram o ajuste de bandgap de NPs Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em função da temperatura para aplicações optoeletrônicas, com valores que variam de 2.08 e V a 300K e a 2.14 eV a 10 K, revelando a influência de um aumento do gap óptico do material magnético em função da diminuição da temperatura. (S. Delice, M. Isk, N.M. Gasanly 2024). Os resultados obtidos em nossos estudos, realizados a temperatura ambiente, são similares aos reportados na literatura e estão em concordância de uma caracterização óptica efetiva das NPs. Espectros de reflectância validam o material magnético e analisam seu comportamento referente a absorção e emissão de luz, uma vez que NPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> possuem capacidade de emissão reduzida devido a sua natureza e característica de pó escuro, o que limita a reflexão e transmissão de luz (Fig. 23).

As micrografias obtidas para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green (Figura 24-a,b) evidenciam superfícies com morfologias homogêneas e predominantemente esféricas. Esse perfil morfológico está em concordância com estudos realizados e descritos por Leandro-Silva *et al.* (2024), Magdalena *et al.* (2018), Malika *et al.* (2023), e Silveira *et al.* (2021). A morfologia esférica também foi descrita por Karami et al. (2024) na obtenção de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> via rota sintética verde, utilizando extrato de biomassa *Prosopis farcta*, com tamanho médio de partículas entre 40 e 50 nm, as quais foram aplicadas em processos de adsorção (Karami et al 2024). A análise do histograma (Figura 24-c), revela diferenças estatisticamente significativas no tamanho médio das nanopartículas ( $P \leq 0,001$ ). As NPs Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentaram tamanho médio de aproximadamente  $\pm 20$  nm, enquanto as NPs Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green exibiram valores maiores, sendo de  $\pm 70$  nm. Embora ambas as sínteses resultem em partículas nanométricas, os resultados sugerem que a metodologia utilizada possuem impacto significativo, podendo afetar características dimensionais e a homogeneidade das partículas. A

diferença no tamanho médio obtido pode ser atribuído a fatores intrínsecos ao meio reacional e ao mecanismo de nucleação e crescimento das nanopartículas.

Para as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs, obtidas pela rota convencional, o controle preciso da razão molar entre íons Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup>, do ajuste em pH alcalino, e a alta velocidade de reação favorecem a formação de partículas menores e mais homogêneas. Por outro lado, na metodologia da síntese verde proposta, compreende-se que a substituição de agentes precipitantes convencionais (NH<sub>4</sub>OH) por carbonato de sódio e a presença de compostos orgânicos do extrato das cascas de batata podem influenciar diretamente o mecanismo de nucleação, resultando em partículas maiores. (Leandro-Silva *et al.*, 2024; Magdalena *et al.*, 2018, Malika *et al.*, 2023 e Silveira *et al.*, 2021). A literatura também sugere que os compostos orgânicos presentes em extratos vegetais utilizados em sínteses bio-inspiradas podem atuar como agentes estabilizantes, redutores, funcionalizantes e direcionadores de crescimento, contribuindo para o aumento ou diminuição do tamanho médio das NPs. (Lu *et al.*, 2010; Mahdavi *et al.*, 2013; Weng *et al.* 2018; Koli *et al.*, 2018; Bassim *et al.*, 2022; Yaghoobi *et al.* 2023) A complexidade do meio reacional na síntese verde, associada às interações entre espécies orgânicas e inorgânicas, pode alterar a cinética da reação e formação dos materiais, resultando assim em morfologias ou tamanhos distintos daqueles observados em sínteses convencionais. Desta forma, o impacto das diferenças entre aspectos dimensionais e estruturais no resultado final deve ser considerado. Quando comparada às Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtidas pela rota convencional, as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green podem apresentar características distintas em aplicações específicas como em processos de catálise, biomedicina e adsorção, devido ao seu maior tamanho médio e à funcionalização com grupos orgânicos do extrato das cascas de batata.

**Figura 24** - Imagens MEV de alta ampliação para (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green e (c) Análise de histograma para tamanho médio das NPs.

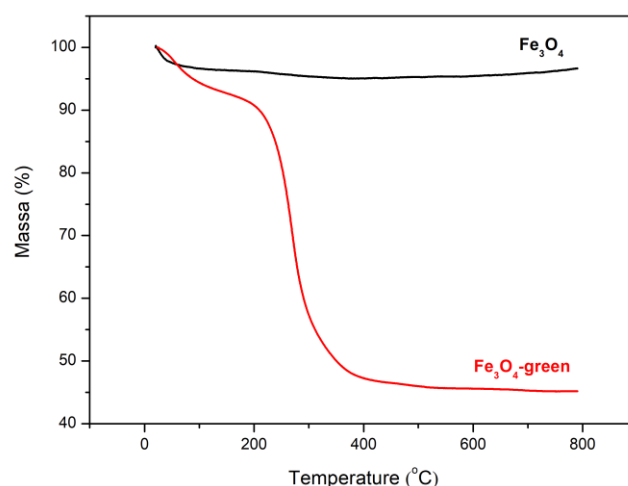


Fonte: Elaborado pela autora.

Os termogramas das  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green NPs (Figura 25) apresentam diferenças significativas, refletindo características únicas de cada amostra relacionadas à sua composição e ao processo de síntese. Para NPs  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o comportamento térmico evidencia uma perda de massa relativamente linear com o aumento da temperatura, indicando que a massa do material diminui a uma taxa constante em relação ao aumento da temperatura, não sendo observada perdas de massa bruscas. Uma leve perda de massa inicial em aproximadamente  $100\text{ }^\circ\text{C}$  é observada, e está associada à perda de água residual da amostra, devido à secagem incompleta da amostra, um comportamento comum em nanopartículas. Em temperaturas mais elevadas como em aproximadamente  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , observou-se um leve aumento de massa, o que pode ser explicado pela oxidação das NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , levando à formação do composto intermediário  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita), dado pela incorporação de gás oxigênio, conforme relatado por Fumis et al. (2022)

Já a curva das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green NPs apresenta dois eventos significativos de perda de massa, evidenciando a presença de compostos orgânicos incorporados durante a síntese. Em aproximadamente 100 °C, temos o primeiro evento, que indica a eliminação de água da amostra, novamente devido a sacanagem incompleta. Já o segundo evento, mais acentuado, ocorre em aproximadamente 400 °C e está relacionado à degradação térmica de compostos orgânicos na superfície das nanopartículas. Estudos de Fumis et al. (2022) e Nosrati et al. (2018) atribuem essa perda de massa à decomposição de biomoléculas, no caso das Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green NPs atribuídas à utilização de extrato de casca de batata durante a síntese verde. Esses compostos são responsáveis pela funcionalização das nanopartículas, conferindo novas propriedades e estabilização coloidal. A partir de 600 °C as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green alcançaram estabilidade térmica na perda de massa, indicando ausência de reações adicionais de decomposição ou oxidação. No entanto, a maior perda de massa observada para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green NPs em relação as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> demonstram que as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green NPs possui uma menor proporção de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em relação à quantidade de matéria orgânica presente. Isso destaca o papel do extrato de casca de batata como estabilizante durante o processo de síntese, resultando em nanopartículas funcionalizadas com compostos orgânicos. (Fumis et al., 2022; Nosrati et al., 2018).

**Figura 25** – Análise térmica, termogramas para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green.



Fonte: Elaborado pela autora.

As análises de potencial zeta e tamanho hidrodinâmico (DLS) evidenciam as diferenças estruturais e coloidais entre as duas amostras obtidas, as quais

são associadas diretamente às rotas de síntese a à composição de cada nanopartícula. Em diversas reações químicas, a carga de superfície demonstra ser um fator decisivo para a eficiência de processos como adsorção e fotocatalise, desta forma compreender as interações que podem ocorrer na interface das nanopartículas é um aspecto crucial. A curva de potencial zeta das NPS de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mostrada na Figura 26-a, apresenta valores positivos em pH baixo e uma redução gradual à medida que o pH aumenta, e atinge o ponto isoelétrico em 7,5. Em valores de pH inferiores a 4,5 observa-se valores de potencial zeta superior a + 30mV, indicando uma boa estabilidade nessa faixa de pH a qual pode ser atribuída à repulsão eletrostática, que reduz a tendência de aglomeração das partículas. Liang e colaboradores (2023) realizaram um estudo sobre síntese e caracterização de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  preparadas pelo método hidrotermal e discutem a influência da adição de cloreto férrico, atribuída à diferentes concentrações molares nas NPs. Avaliaram que o valor absoluto do potencial zeta das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtidas variaram de de 0,5 a 2,5 mV, demonstrando um comportamento característico pela presença de cargas superficiais determinadas pelo equilíbrio entre grupos hidroxila protonados e desprotonados na superfície. Em valores de pH acima de 7,5 há uma mudança para valores negativos, indicando a influência do pH do meio reacional sobre a carga de superfícies das NPs.

Já em relação a curva de potencial zeta obtidas via rota sintética verde ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green NPs), o material apresenta valores negativos em todo intervalo de pH mensurado. A estabilidade coloidal é mais pronunciada em pH acima de 7, onde observa-se que o valor de potencial zeta é menor que -30 mV. Jafari, Mohammadpourfard e Hamishehkar (2024) realizaram estudos abrangentes sobre o uso de nanopartículas magnéticas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  revestidas por ácido aspártico carregadas de doxorrubicina, e avaliaram em pH 7 uma carga de superfície de -6,3 mV para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sem funcionalização. Após o revestimento das MNPs foi observada uma alteração na carga da superfície para -31,1 mV e -14,1 mV para interação ácido aspártico/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e doxorrubicina/ácido aspártico/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivamente. Nossos resultados demonstram comportamento similar, indicando que diferentes funcionalizações alteraram as características superficiais das NPs magnéticas para valores negativos.

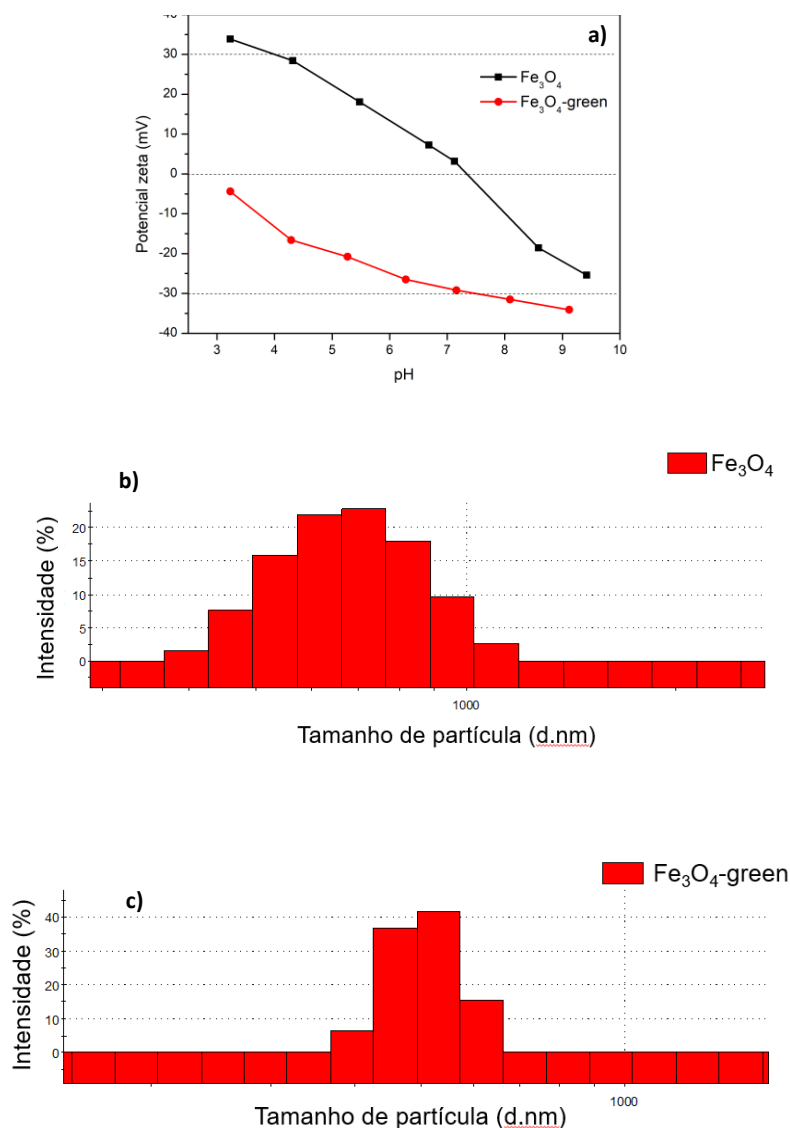
Essa alteração significativa do comportamento coloidal entre  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green reflete a modificação superficial que ocorreu nas nanopartículas magnéticas obtidas pela metodologia verde, as quais foram verificadas através de outras técnicas complementares como FTIR e análises térmica. Sugere-se que esta modificação é resultado da funcionalização com compostos orgânicos presentes no extrato das cascas de batata como açúcares, polifenóis, entre outros, os quais podem atuar como agentes estabilizantes, criando uma camada de passivação que impede a aglomeração das partículas. Tal funcionalização além de alterar as propriedades de carga de superfície pode contribuir para biocompatibilidade e um aumento do potencial em aplicações ambientais e biomédicas.

Análises DLS complementam a avaliação coloidal ao fornecer informações sobre o tamanho hidrodinâmico das nanopartículas sintetizadas. A Figura 26-b e 26-c apresenta um gráfico do raio hidrodinâmico de partícula, sendo que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  possuem um tamanho médio de 712,4 nm, enquanto as  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green NPs possuem um tamanho médio menor, de 531,2 nm. A diferença observada nos resultados pode ser atribuída à influência do extrato de cascas de batata que além de funcionalizar e estabilizar as NPs, também controlam parcialmente o crescimento e aglomeração durante o processo de nucleação e precipitação, durante a síntese.

Magdalena et al. (2018) elucidam que, no processo de nucleação homogênea, os íons precursores  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ , em estado supersaturado, devem possuir energia suficiente para a formação do raio crítico, os quais crescem até atingir tamanho ideal para a formação do precipitado estável (MAGDALENA *et al.*, 2018). As  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green funcionalizadas (Fig.26-b) exibem menor energia superficial, resultando em tamanhos inferiores, quando comparadas a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fig.26-c), uma vez que a camada de compostos orgânicos adsorvidos na superfície contribui para estabilização coloidal, prevenindo possíveis interações atrativas de curto alcance que poderiam levar à formação de aglomerados maiores. No entanto, ambos os precipitados  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green NPs apresentam alta energia de superfície, devido ao tamanho reduzido e elevada carga de superfície, características que as tornam propensas à formação de aglomerados em solução. Esse comportamento reflete a natureza dinâmica das interações partícula-partícula em meio líquido e é consistente com observações

feitas por Magdalena et al. (2018). Dessa forma, as diferenças observadas nos perfis de PZ e DLS para os dois materiais refletem não somente as diferenças composicionais e estruturais, mas também o impacto direto da rota sintética, verificando-se que através da funcionalização via síntese bio-inspirada uma maior estabilidade coloidal e tamanho hidrodinâmico reduzido para o material foi constatada.

**Figura 26** – (a) Gráficos de potencial zeta, (b) e (c) Raio hidrodinâmico de partícula determinadas por espalhamento dinâmico de luz (DLS) para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green

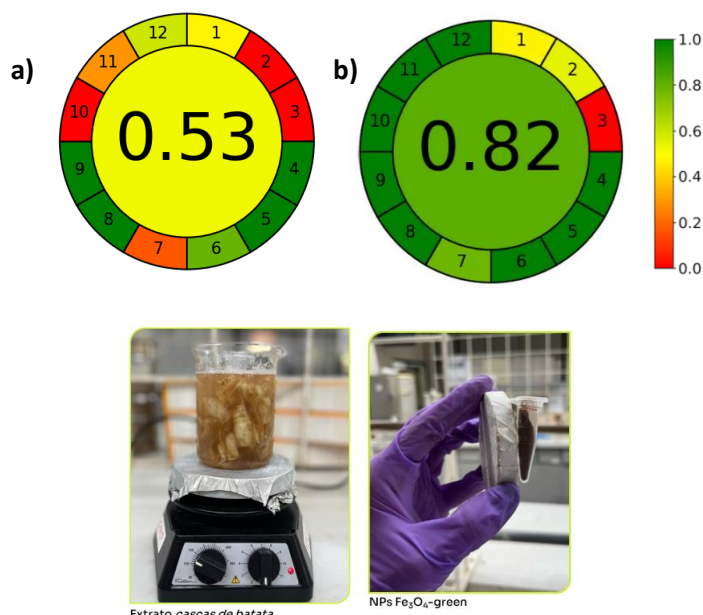


Fonte: Elaborado pela autora.

Para avaliação dos pilares e vertentes da química verde empregados nas sínteses  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , as condições reacionais foram aplicadas ao software AGREE, uma ferramenta métrica de 12 aspectos (Pena-Pereira, Wojnowski, Tobiszewski,

2020). O pictograma é constituído por uma circunferência segmentada em doze partes que estão associados aos doze princípios da química verde, sendo eles (1) Tratamento da amostra, (2) Quantidade/tamanho de amostras, onde o número mínimo de amostras são metas, (3) Medições, (4) Economia de energia e redução do uso de reagentes, (5) Automatização e miniaturização dos métodos, (6) Derivatização, (7) Geração de resíduos analíticos, (8) Parâmetros de métodos multianalitos ou multiparâmetros, (9) Uso de energia, (10) Avaliação de reagentes obtidos de fontes renováveis, (11) Toxicidade dos reagentes e (12) Segurança do operador e riscos ambientais. No centro do pictograma é indicado um número correspondente à pontuação ao grau de sustentabilidade do procedimento em análise, em uma escala de 0-1, o qual é obtido dado uma média aritmética da pontuação de cada princípio, quanto mais próximo de um, maior o grau de sustentabilidade. A metodologia abordada neste trabalho demonstra potencialidade no contexto da química verde e a Figura 27 mostra o pictograma do grau de sustentabilidade referente às NPs, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green.

**Figura 27** – Resultados AGREE para a avaliação do método verde proposto, comparativo com (a) síntese Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> convencional e (b) síntese Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green (cascas de batata)



Fonte: Elaborado pela autora.

Para a síntese convencional por co-precipitação (Fig. 27-a) foram considerados todos os parâmetros de síntese, os quais confirmam rotas distintas quando comparado a metodologia verde (Fig. 27-b). O primeiro parâmetro a apresentar diferença pode ser observado em (2) *quantidade de amostras*, sendo

considerado o volume total dos reagentes utilizados. Logo após temos o parâmetro (7) *geração de resíduos analíticos*, provenientes da lavagem para ajuste de pH, pela utilização do reagente com características altamente alcalinas. E em principal, (10) *Avaliação de reagentes obtidos de fontes renováveis*, o qual é ausente na co-precipitação e (11) *Toxicidade dos reagentes*, pelo CAS number for ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH) é 1336-21-6, apresentando uma pontuação final de 0.53 em uma escala de 0 a 1.0.

Magdy e colaboradores realizaram a avaliação do método verde aplicado na obtenção de Ag-NPs micro-assistida com precursor verde de extrato de pimenta-longa (*P. longum*), com enfoque quantitativo e qualitativo do método desenvolvido através da pontuação obtida através do software AGREE com valor de 0.81, sendo utilizado água destilada e tampão como solventes verdes durante o processo de estudo (Magdy et al. 2024). Uma tendência semelhante é observada em nosso trabalho, onde as variáveis de pontuação das etapas 1, 2, 3 e 7, com colorações diferentes podem ser interpretadas, conforme informações da estratégia de síntese, sendo (1) tratamento *da amostra*, o qual se enquadra em análises off-line, não sendo aplicados métodos on-line, in-line ou completamente automatizados. (2) *quantidade de amostra*, preenchidos com um parâmetro da quantidade de reagentes empregados na síntese, uma vez que o outro precursor e de origem biodegradável, a casca da batata. (3) *medições in-situ*, onde não foi realizado nenhuma análise de medições *in situ*, sendo um método off-line com pontuação mínima, com coloração vermelha. Análises *in-line* e *in-situ*, apontam máxima pontuação diante de métodos analíticos verdes. No entanto, o sistema reacional utilizado pode ser adaptado para medidas analíticas *in-situ*, com variações *in-line*, *on-line* e *at-line* em estudos que necessitem de tal procedimento e técnica. O parâmetro (7) *geração de resíduos analíticos*, foi considerado neste caso o volume de água de lavagem, livre de resíduos tóxicos. A metodologia aplicada demonstra pontuação notável de 0.82, a maioria dos princípios de química verde foram bem compreendidos pela metodologia, apresentaram grau de sustentabilidade igual a 1,0, tendo como exceção o primeiro, segundo, terceiro e sétimo princípio, alinhados ao desenvolvimento de práticas e processos que impulsionam soluções sustentáveis, uso de solventes verdes e *bio-based*, conforme elucidado na Figura 27-b.

A análise quantitativa das pontuações obtidas pelo software AGREE destaca a viabilidade do método verde, utilizando cascas de batata como suporte reacional na obtenção de nanopartículas magnéticas, em comparação com o método convencional. A pontuação de 0.53 atribuída ao método de co-precipitação reflete uma eficiência ambiental reduzida e por vezes limitada, com uso de reagentes e práticas não ambientalmente amigáveis. Em contraste, a pontuação de 0.82 para a síntese bio-inspirada reforça a adequação de rotas para obtenção de nanomateriais, alinhados aos princípios da química verde, destacando um impacto positivo ao incorporar precursores de fontes renováveis e reagentes menos nocivos, e com eficiência similar. A diferença nas pontuações reflete o potencial da síntese verde como alternativa viável, de baixo custo e alto impacto sustentável.

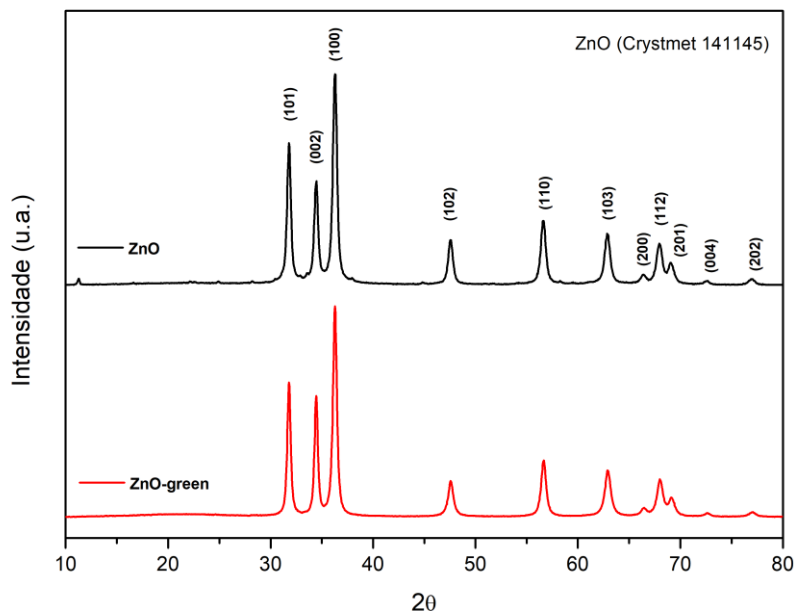
#### **4.2.1.2 ZnO e ZnO-green**

A busca pela compreensão das influências da rota sintética via co-precipitação e sínteses verdes surge como uma abordagem essencial para avaliar os impactos das metodologias e a eficiência na síntese de nanopartículas de ZnO, bem como os aspectos composicionais, estruturais, morfológicos e coloidais das nanopartículas propostas. Sabe-se que as sínteses convencionais oferecem um controle rigoroso de parâmetros como pH e temperatura, já as rotas verdes possuem um ambiente reacional mais complexo ao incorporar agentes naturais que podem influenciar de maneira direta nas características do material obtido. Tal análise comparativa nos permitiu compreender as diferenças dos métodos de síntese e também destacar as vantagens e limitações de cada ambiente reacional, com foco na sustentabilidade e aplicabilidade eficaz das nanopartículas produzidas.

Um estudo completo sobre a síntese de ZnO via co-precipitação foi publicado anteriormente (Silveira et al., 2022). Silveira e colaboradores investigaram a influência de diferentes agentes precipitantes, como a base forte NaOH e a base fraca NH<sub>4</sub>OH, na obtenção do óxido, tratados termicamente à 200°C por 2 horas. O trabalho discutiu o impacto do tempo e da temperatura de calcinação, as variações nas morfologias das partículas, alterações no potencial zeta, diferentes valores de band gap e a atividade fotocatalítica das

nanopartículas obtidas, com foco na degradação de compostos orgânicos como o corante Rodamina B. Desta forma, em um viés comparativo, a figura 28 apresenta os perfis cristalográficos obtidos para o óxido das rotas de síntese por co-precipitação e metodologia verde, e compreende-se que os materiais obtidos formaram o ZnO em sua fase cristalina hexagonal wurtzita com grupo espacial  $P6_3mc$  (186), dimensões da célula com o parâmetro de rede  $a = b \neq c$  onde:  $a = 3,2426$  (5) e  $c = 5,1946$  (5) e volume da célula unitária igual a  $47,30 \text{ \AA}^3$ , característico do ZnO. Os picos mais intensos correspondem aos planos cristalográficos (100), (002) e (101), alinhados aos dados teóricos. A estrutura hexagonal com quatro átomos por célula unitária, é termodinamicamente estável e amplamente reconhecida como a forma predominante de ZnO em sínteses convencionais e verdes, indicando que as metodologias empregadas foram eficientes na obtenção de ZnO puro. O tamanho médio do cristalito foi estimado, apresentando valores de  $17,60$  e  $20,23 \text{ nm}$  para ZnO e ZnO-green, respectivamente.

**Figura 28** – Padrões de difratograma de raios-X para os NPs ZnO convencional e ZnO-green.



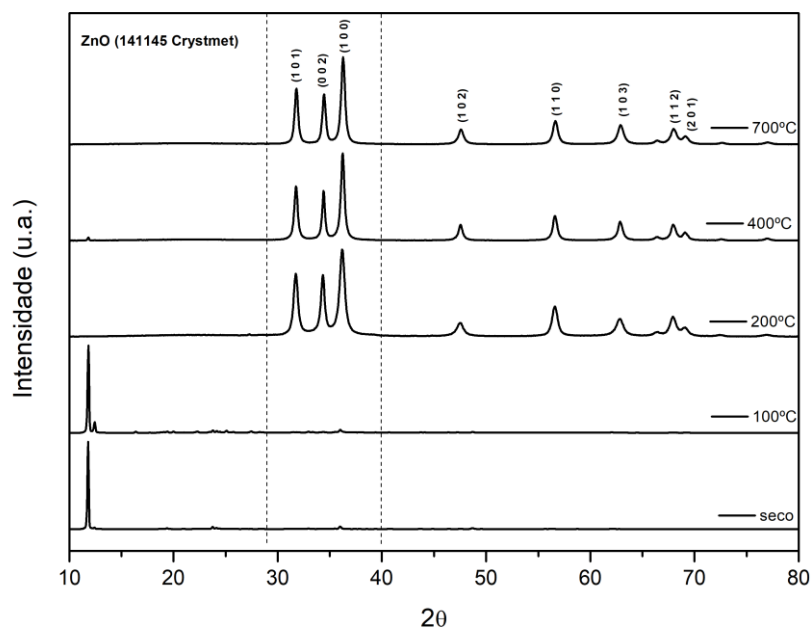
Fonte: Elaborado pela autora.

Prasad e colaboradores (2019) elucidam uma investigação detalhada sobre o precursor e as possíveis reações químicas envolvidas na síntese do ZnO utilizando extrato da mucilagem do quiabo e acetato de zinco. Em seu estudo, o material sólido obtido após a secagem, sem tratamento térmico, foi caracterizado

por medidas de DRX, FTIR, MEV, MET e análise térmica. Os dados termogravimétricos indicaram uma perda de massa significativa na faixa de 0 a 300°C, atribuída à eliminação de resíduos orgânicos provenientes do extrato vegetal, moléculas de água fisicamente adsorvidas e liberação de íons hidroxila e dióxido de carbono, associados à decomposição do intermediário da reação carbonato de zinco (ZHC). Com base nessa análise, na metodologia proposta por Prasad o tratamento térmico utilizado foi de 700°C por 4 horas, para obtenção das NPs cristalinas de ZnO.

Em nosso estudo, foi realizada uma abordagem complementar com o objetivo de compreender a evolução da fase cristalina do ZnO obtido pela rota verde, analisando amostras tratadas termicamente à temperatura de secagem (75°C) e 100, 200, 400 e 700°C, por 4 horas. Os padrões de difração das amostras de ZnO-green em diferentes temperaturas é apresentado na figura 29. Para a amostra seca e tratada à 100°C compreende-se um material amorfo, sem reflexões características da fase cristalina desejada. Entretanto, com o aumento da temperatura, a partir de 200°C é possível observar a formação da fase cristalina, bem como uma maior intensidade e definição dos picos, sugerindo uma maior organização estrutural e cristalinidade do material. Tal característica é consistente com a discussão realizada por Prasad e colaboradores, onde a decomposição dos intermediários ocorre, com a remoção de resíduos orgânicos remanescentes e formação da fase cristalina das nanopartículas de ZnO. Desta forma foi possível compreender que a faixa de temperatura entre 200 e 300°C mostrou-se suficiente para a obtenção da estrutura proposta, tornando o processo sustentável e energeticamente eficiente. Desta forma reforça-se que a metodologia da síntese bio-inspirada para ZnO, utilizando precursores naturais pode ser otimizada, reduzindo a necessidade de tratamentos térmicos com elevadas temperaturas e ao mesmo tempo garantindo a formação da fase cristalina do óxido.

**Figura 29** – Padrões de difratograma de raios-X em diferentes temperaturas para estudo de formação de fase NPs verdes ZnO-green.



Fonte: Elaborado pela autora.

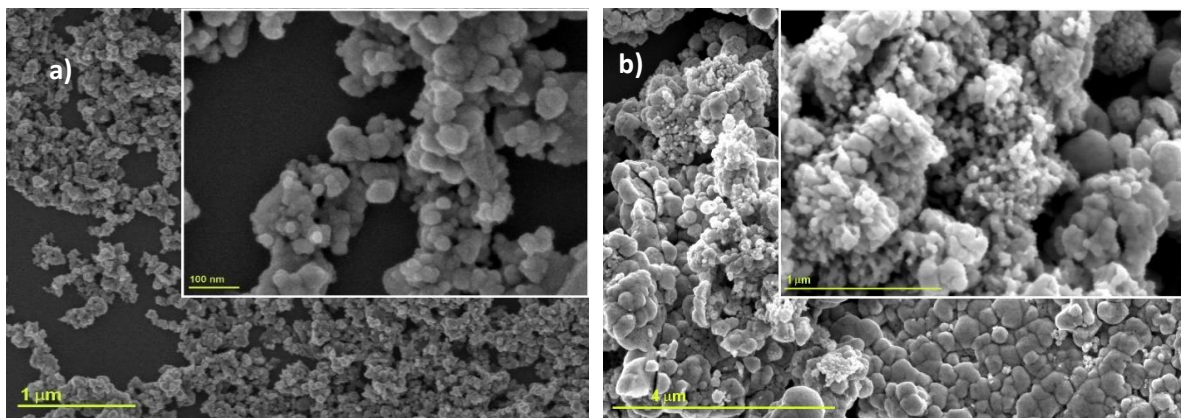
Sharma et. al (Sharma et al, 2025) realizaram estudos sobre o efeito da temperatura de sinterização nas propriedades estruturais e fotocatalíticas de NPs de óxido de zinco, com uma variação de 500°C, 600°C, 700°C e 800°C. Um comportamento característico associado ao aumento da temperatura foi observado, onde o comprimento de ligação das NPs de ZnO aumentaram com a elevação da temperatura, no entanto os parâmetros de rede não foram alterados, sugerindo que a estrutura das nanopartículas permanece intacta após o aquecimento. O tamanho do cristalito usando gráfico Williamson-Hall WH (nm) foi elucidado e verificou-se um leve aumento do tamanho das NPs com alteração para altas temperatura de recozimento. Resultado semelhante foi observado em nossos dados, onde para temperatura de 200°C, 400°C e 700°C estimou-se valores de 14,55 nm, 15,36 nm e 20,23 nm, respectivamente.

As morfologias obtidas para as amostras ZnO convencional e ZnO-green são apresentadas na figura 30-a e 30-b. A literatura reporta uma ampla variedade de morfologias para nanopartículas de ZnO, fortemente influenciadas por fatores como metodologia, rotas de síntese, agentes precursores e precipitantes, razões molares, pH, tratamento térmico e, no caso de sínteses verdes, pela natureza do

extrato verde utilizado (Sharm et al, 2025; Perhaçja et al 2024; Hussain, Hossain e Shariffuddin, 2024; Ahmed et al, 2017; Shoeb et al, 2024). Para ZnO convencional (Fig. 30-a) observa-se uma morfologia predominantemente esférica, com característica homogêneas e uniformes, indicando um controle eficaz dos parâmetros de síntese como pH durante a precipitação por  $\text{NH}_4\text{OH}$  e posterior tratamento térmico. A amostra ZnO-green (Fig. 30-b) apresenta morfologia esférica associada a auto-montagem de partículas em tamanhos menores, que se organizam de forma regular para a formação de esferas maiores. Essa estrutura hierárquica pode ser atribuída à presença de compostos do extrato da mucilagem do quiabo, que atuam como agentes estabilizantes, promovendo interações específicas durante a nucleação e crescimento das nanopartículas do ZnO. Embora ambas as morfologias obtidas apresentem características esféricas, as características observadas para ZnO-green sugere um maior grau de complexidade estrutural, refletindo a influência direta do extrato vegetal na dinâmica de formação e aglomeração das partículas, podendo assim influenciar diretamente em propriedades físico-químicas, área superficial, desempenho em atividades fotoativas e antibactericidas, fugicidas e microbianas. Sendo assim, as amostras em análise estão alinhadas com características já reportadas, reforçando a influência dos parâmetros de síntese.

A literatura corrobora a versatilidade morfológica na obtenção de ZnO através de síntese verde, sendo elas esféricas (El-Khawaga, 2023), nanoflores (Smirnov et al, 2023), folha de aloe vera (Muthukathija et al 2023), nanobarras (Saini et al, 20220, poligonais (Prerna, Agarwal e Goyal 2022), plaquetas escamosas (Bopape, 2022), couve-flor (Rajendrachari et al, 2021), demonstrando um controle de estruturas morfológicas possíveis para o semicondutor ZnO mediante alterações dos reagentes empregados e rotas sintéticas.

**Figura 30** – Imagens MEV de alta ampliação dos nanocatalisadores obtidos por síntese verde (a) ZnO convencional e (b) ZnO-green.

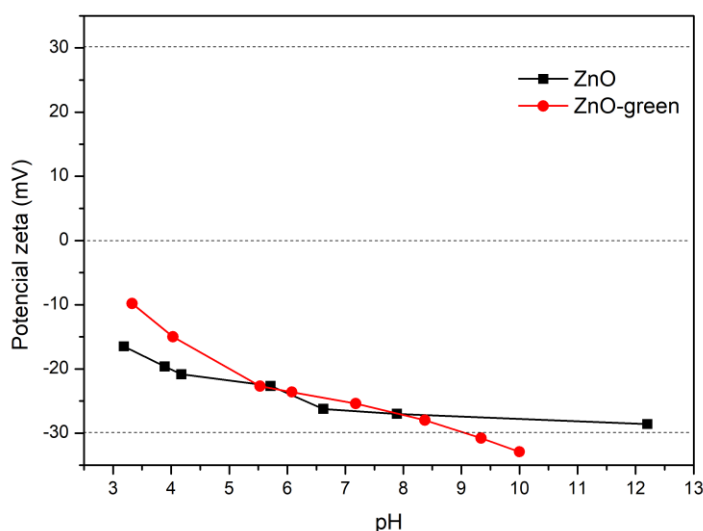


Fonte: Elaborado pela autora.

Avaliou-se o potencial zeta das amostras de ZnO obtidas pelas duas rotas de síntese, conforme apresentado no gráfico (Fig. 31). Observa-se que ambas as amostras exibem carga de superfície negativa em todo o intervalo de pH estudado (3-12), no entanto nota-se uma tendência de redução progressiva do potencial zeta com o aumento do pH. Esta característica pode ser compreendida através das reações de superfície de protonação e desprotonação que podem ocorrer no ZnO. Esse comportamento indica que mesmo em pHs ácidos ou neutro, as superfícies das nanopartículas não apresentam valores de potencial zeta positivo, indicando que o ponto isoelétrico (PIE) encontra-se fora da faixa analisada. Na faixa de pH ácido entre 3-6, o ZnO convencional possui potencial zeta ligeiramente mais negativo em comparação ao ZnO-green, o que pode ser atribuído à presença de traços de compostos orgânicos residuais provenientes do extrato natural utilizado na síntese, os quais podem atuar como agentes estabilizantes naturais, alterando as propriedades de superfície das partículas. Na faixa de pH básico entre 8-12, ambos os materiais apresentam potencial zeta negativo e semelhantes, indicando que apesar das diferenças da obtenção, o comportamento coloidal das NPs é dominado pelas propriedades intrínsecas do ZnO e indicam excelente estabilidade coloidal, resultado de forças de repulsão eletrostática suficientemente altas para prevenir a agregação das partículas. Abdullah, Guerrero e Romero (2024) realizaram um estudo detalhado sobre o uso de diferentes sais de zinco como cloreto, sulfato, acetato e nitrato, para síntese e avaliação abrangente de propriedades físico-químicas e funcionais de nanopartículas de ZnO. Uma característica intrínseca observada foi o potencial

zeta com valores negativos para todas as nanopartículas em pH 12, independente do sal precursor com valores de -46,7 mV (ZnCl<sub>2</sub>), -41,5 mV (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), -32,5 mV (Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O e -28,6 mV (ZnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O). Sugere que a diferença entre os valores está associada ao tipo do sal precursor, que podem influenciar diretamente na carga de superfície e estabilidade coloidal. Contudo, a característica comum de uma superfície negativamente carregada para NPs de ZnO foi claramente evidenciada.

**Figura 31** – Gráficos de potencial zeta para NPs ZnO convencional e ZnO-green.

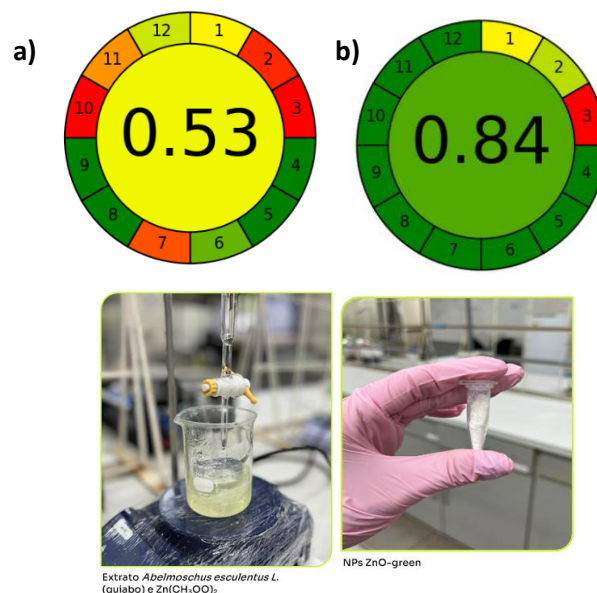


Fonte: Elaborado pela autora.

De forma similar à discussão dos resultados para síntese da magnetita (Item 4.2.1.1), os parâmetros de síntese via co-precipitação e bio-inspirada para obtenção de ZnO foram avaliadas e inseridas no software AGREE. Na síntese convencional por co-precipitação (Fig. 32-a), observam-se diferenças claras em relação à metodologia verde (Fig. 32-b). Entre os parâmetros estão: (2) volume total de reagentes utilizados, com maior quantidade de amostras geradas; (3) *medições in-situ*, onde não foi realizado nenhuma análise de medições *in situ*, sendo um método off-line com pontuação mínima, com coloração vermelha (7) geração de resíduos analíticos, decorrente da lavagem para ajuste de pH com o reagente alcalinos para precipitação, o NH<sub>4</sub>OH; (10) ausência de reagentes provenientes de fontes renováveis e (11) toxicidade dos reagentes, como o

hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH, CAS 1336-21-6), que apresenta pontuação de 0.53 em uma escala de 0 a 1, indicando maior impacto ambiental.

**Figura 32** – Resultados AGREE para a avaliação do método verde proposto, comparativo com (a) síntese ZnO convencional e (b) síntese ZnO-green (quiabo).



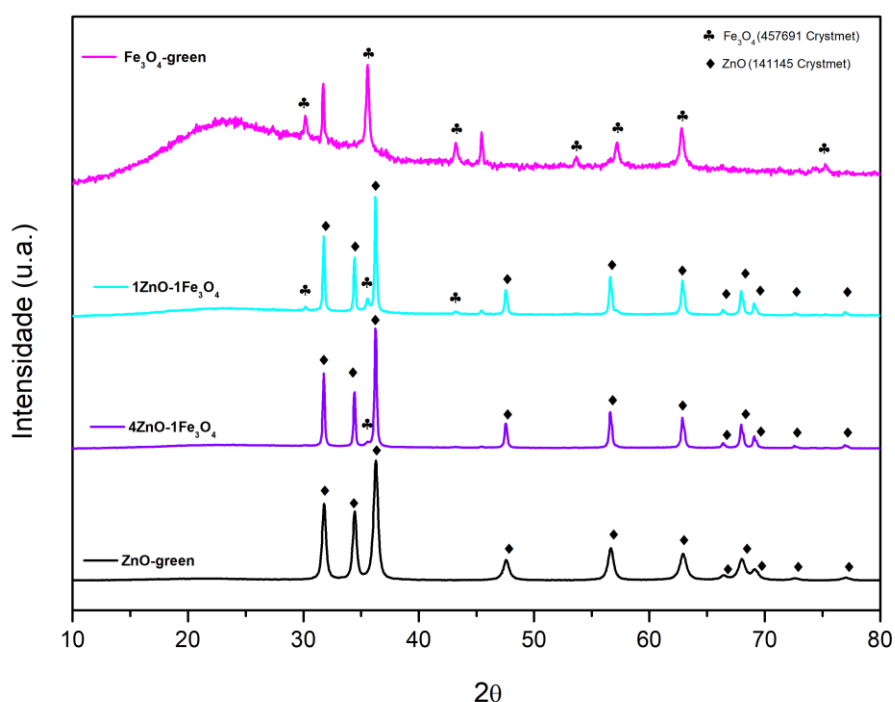
Fonte: Elaborado pela autora.

A metodologia verde obteve uma pontuação excelente de 0,82, evidenciando a incorporação da maioria dos princípios da química verde, com grau de sustentabilidade de 1,0 para a maioria deles, exceto o primeiro, segundo e terceiro, conforme mostrado na Figura 32-b. A análise quantitativa das pontuações geradas pelo software AGREE reforça a viabilidade da síntese utilizando mucilagem do quiabo como suporte reacional para obtenção de nanopartículas de óxido de zinco. Em comparação, o método convencional por co-precipitação, a metodologia bio-inspirada demonstra uma diferença considerável nas pontuações. As demais técnicas apresentadas como DRX, MEV e PZ corroboram para a eficiência da obtenção das NPs de ZnO pela metodologia verde, com desempenho similar a convencional, estando um passo à frente, alinhada com os princípios da sustentabilidade e sínteses bio-inspiradas. Essa diferença nas pontuações ressalta o potencial do método como uma alternativa viável, econômica e de alto impacto sustentável para a obtenção de nanomateriais.

#### 4.2.2 Nanocompósitos ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> green

Os difratogramas de raios-X (Figura 33) dos nanocatalisadores verdes foram comparados com os padrões cristalográficos obtidos para as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e ZnO, de acordo com a base de dados Crystmet 457691 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e 141145 (ZnO).

**Figura 33** – Padrões de difratograma de raios-X para os NPs verdes ZnO-green, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green puros, nanocompósitos 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



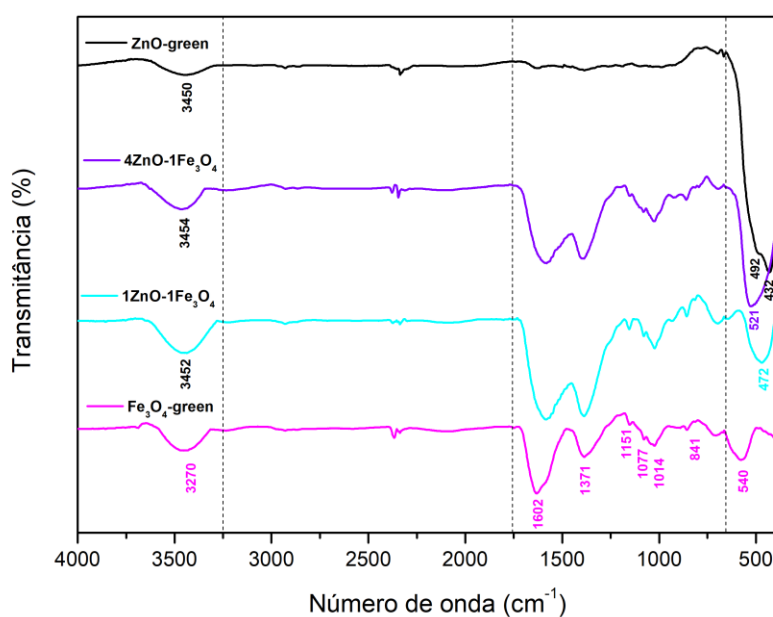
Fonte: Elaborado pela autora.

Os picos de difração dos materiais individuais e dos nanocompósitos, estão em conformidade com a base de dados, e de acordo com estudos anteriores os quais foram realizadas obtenção de ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por vias convencionais de co-precipitação (Silveira et al, 2021; Silveira et al, 2022), sendo ZnO 2θ = 36.28° (100); 31.8° (101); 34.4° (002); 47.56° (102); 56.68° (110); 62.88° (103); 66.4° (200); 68° (112); 69.16° (201); 72.68° (004); 77° (202), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2θ = 30.16° (220); 35.56° (311); 43.2° (400); 53.68° (422); 57.2° (511); 62.8° (440); 75.2° (622), reportados às fichas cristalográficas. Os nanocompósitos apresentaram um perfil cristalográfico característico do ZnO, picos de menor intensidade com ângulos 35.56° (311), 30.16° (220) e 43.2° (400) estão

associados a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A partir dos dados de DRX, foi possível estimar os valores dos cristalitos através da equação de Scherrer (Magdalena et al, 2018; Muniz et al, 2016). Os picos de maior intensidade correspondentes ao ZnO e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram  $36.28^\circ$  (100) e  $35.56^\circ$  (311), respectivamente, indicando um tamanho médio de 20,23 para o ZnO e 17,65 nm para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Análises espectroscópicas por FTIR foram realizadas para identificar os grupos funcionais presentes nas amostras dos óxidos base e nanocompósitos, obtidos pela síntese verde. Os espectros são apresentados na figura 34 e destacam bandas características atribuídas às vibrações.

**Figura 34** – Espectro FTIR para NPs obtidas por síntese verde, ZnO-green,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green puros, nanocompósitos  $4\text{ZnO}-1\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $1\text{ZnO}-1\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



Fonte: Elaborado pela autora.

As bandas em torno de 3270 à 3454  $\text{cm}^{-1}$ , presentes em todas as amostras estão atribuídas às vibrações de estiramento O-H, sugerindo a presença de água adsorvida ou grupos hidroxila e em torno de 1600  $\text{cm}^{-1}$  atribuído às vibrações de flexão do grupo hidroxila (-OH). Os picos de frequência mais baixas em 472, 492, 432, 521 e 540  $\text{cm}^{-1}$  confirmam a presença de ligações metal-oxigênio das vibrações Zn-O e Fe-O, uma vez que a banda de vibração de estiramento associada a M-O (metal e oxigênio) é frequentemente vista em

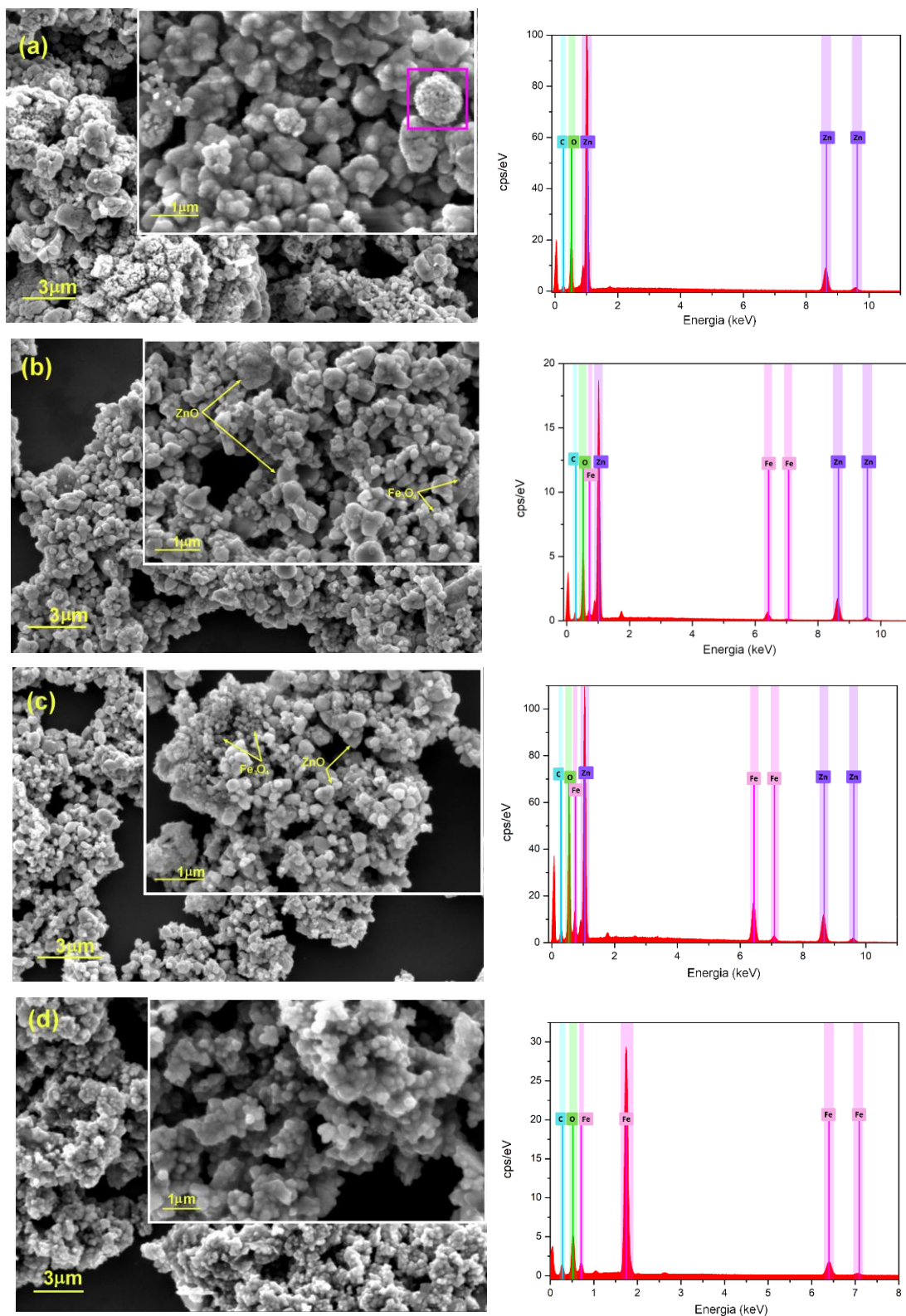
frequências abaixo de  $1001\text{cm}^{-1}$ , sendo indícios de produção eficaz de óxidos metálicos.

Quy et al (2024), realizaram a síntese de nanocompósito ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> funcionalizadas com quitosana, e interligam análises de FTIR com espectro Raman para confirmação dos modos vibracionais para estrutura de ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e discutem picos em  $102$  e  $442\text{cm}^{-1}$ , correlacionando-se da estrutura wurtzita hexagonal do ZnO e em cerca de  $664$  e  $332\text{cm}^{-1}$  indexados aos picos característicos do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. De maneira similar, Shanmugapriya e colaboradores (2024) investigaram a engenharia de interface da heterojunção Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZnO, com pico correspondente ao Fe-O detectado em um número de onda de  $432\text{cm}^{-1}$ ,  $543\text{cm}^{-1}$  e  $608\text{cm}^{-1}$ . Já para o nanocompósito, com a presença de ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi identificado pela presença de picos em  $428$ ,  $625$  e  $527\text{cm}^{-1}$ . Para os espectros referente aos nanocompósitos, a integração das fases ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é evidenciada pela coexistência das bandas características de ambos os materiais, indicando a formação de uma interface química entre as duas fases e uma eficiente heterojunção. (Quy et al, 2024; Shanmugapriya et al 2024) Safajou et al (2024) investigaram a síntese verde e performance fotocatalítica através de nanocompósito rGO/ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, indicando a presença de bandas em  $550\text{cm}^{-1}$  e  $570\text{cm}^{-1}$ , atribuídas à ligação Zn-O e Fe-O, respectivamente (Safajou et al 2024). As bandas localizadas em  $521$  e  $472\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações Zn-O, enquanto as bandas em  $540\text{cm}^{-1}$ , características do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, também estão presentes, confirmando a integração das duas fases.

As formas e morfologia de ZnO-green, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green foram investigadas por imagens de MEV, sendo identificadas morfologias do tipo esférica para ambos materiais base, as quais são reportadas na Figura 35-a (ZnO-green) e 35-d (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green). Referente ao ZnO-green (Fig. 2a), observa-se uma automontagem das partículas esféricas menores numa estrutura esférica maior, em destaque através da cor magenta, na figura 35-a. Karami et al. (2024) indicam em seus estudos morfologia esférica para nanopartículas magnéticas através de rotas sintéticas verdes utilizando extrato de biomassa Prosopis farcta, com tamanho médio e partículas entre  $40$  e  $50\text{nm}$ , aplicadas em contexto de adsorção (Karami et al, 2024). A heterojunção dos óxidos base indicam NPs de ZnO-green decoradas com Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green (Fig. 35-b

e 35-c). Foram associadas análises EDS como parte da investigação elementar e composicional química dos materiais. Os espectros analisados apresentam linhas de pico correspondentes de zinco e oxigênio para ZnO-green (Fig. 35-a), ferro e oxigênio para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green (Fig. 35-d). Para 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fig. 35-b e 35-c) indicam a clara presença de linhas de pico de ferro, zinco e oxigênio, corroborando aos resultados avaliados nas imagens MEV e DRX, com a confirmação da presença de ZnO-green e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green para os nanocompósitos verdes fotoativos propostos nesta colaboração. Dazmiri e colaboradores relatam sobre síntese química na formação de core-shell à base de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e ZnO através de métodos verdes utilizando extrato de rizoma *Petasites hybridus*. Compreende-se que o uso de rota sintética química atrelada a fatores térmicos, hidrotérmicos e reacionais trazem diferentes possibilidades para formação de um material quando comparado à mistura física, onde não há alteração eletrônica ou morfológica do novo material proveniente da heterojunção. No entanto, livre de reagentes e em busca da estratégia verde proposta neste trabalho, é possível identificar similaridades nas caracterizações físicas em difratogramas de raios-X, EDS e imagens de microscopia para avaliação da formação de nanopartículas de ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e nanocompósitos (Dazmiri et al 2020). Estes são aspectos relevantes que apontam para a efetividade do método desenvolvido neste trabalho, somada a potencialidade de sistemas ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mediante diferentes rotas, seja ela química ou mecânica.

**Figura 35** – Imagens MEV de alta ampliação e espectro EDS dos nanocatalisadores obtidos por síntese verde (a) ZnO-geen, (b) 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (c) 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e (d) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green.

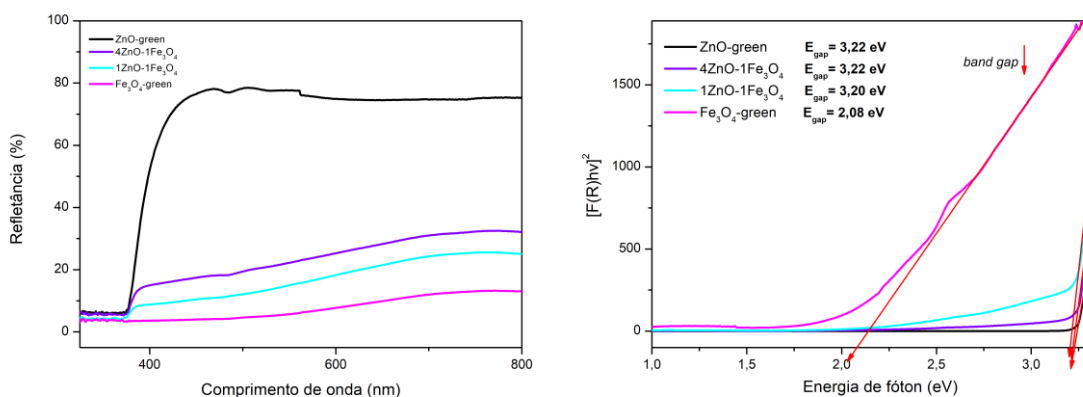


Fonte: Elaborado pela autora.

NPs ZnO-green apresentaram um valor igual a 3,22 eV, o valor de  $E_g$  está em concordância com os reportados na literatura (Huong et al, 2023). A magnitude do *band gap* influencia diretamente na dinâmica de pares elétrons-buraco, sendo um fator crucial em aplicações fotocatalíticas avançadas. Conforme a adição de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green, que apresentou valor de 2,08 eV, houve mínima diminuição de energia, permanecendo características ópticas do ZnO-green puro. Quy e colaboradores (2024) elucidam valores de band gap para nanocompósitos formados por ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sendo inferior ao ZnO puro, com valor de 2,58 eV, podendo ser explicado pela interação entre ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. É relatado que a combinação de ZnO com Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> resulta na formação de heterojunções na interface entre os dois materiais, promovendo alterações nas propriedades eletrônicas de ambos. No ZnO, a interação com Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pode gerar uma curvatura nas bandas de energia na interface, o que reduz o bandgap do material. Transferências eletrônicas podem ocorrer da banda de condução de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em um nível energético inferior, podendo permitir transferências eletrônicas do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para ZnO. Tal transferência ajusta a estrutura eletrônica do ZnO, diminuindo seu bandgap e ampliando sua versatilidade e eficiência em processos de fotodegradação sob luz solar (Quy et al, 2024). De forma similar, Safajou et al na síntese verde do nanocompósito rGO/ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, verificou um valor de 3,15 eV. Desta forma os resultados obtidos para os materiais propostos estão alinhados com aqueles reportados na literatura.

Espectros de reflectância validam a presença do material magnético no nanocompósito e seu comportamento referente a absorção e emissão de luz, uma vez que NPs de ZnO possuem maior capacidade de emissão comparados a magnetita, bem como o comportamento em diferentes proporções, no caso de 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, os quais podem ser observados na Figura 36-a e 36-b.

**Figura 36** – Espectros de reflectância difusa e gráficos de  $(F(R)hu)^2$  versus energia do fóton (eV) e band-gap para as NPs ZnO-green, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green.

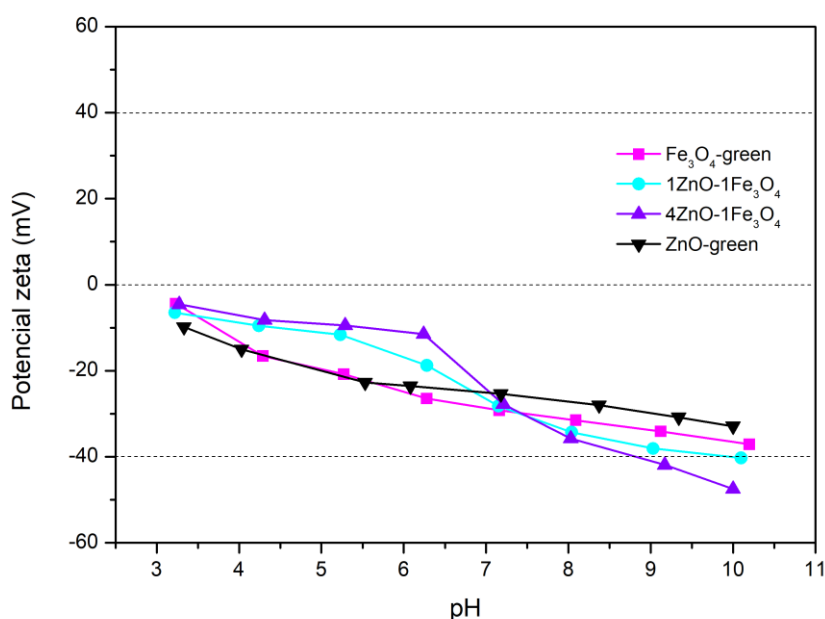


Fonte: Elaborado pela autora.

Valores de potencial zeta foram avaliados para os nanocompósitos verdes em função do pH, conforme a figura 37. Discussões para ZnO-green e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green puros foram descritas nos itens anteriores (item 4.2.1.1 e 4.2.1.2). Verificou-se que todas as amostras apresentaram valores de potencial zeta negativo em todo o intervalo de pH analisado (3-11), indicando que as superfícies das nanopartículas são carregadas negativamente, mesmo em condições de pH ácido. Esse comportamento reflete a presença de grupos funcionais, como hidroxilas (OH<sup>-</sup>), que influenciam a carga superficial. A carga negativa das nanopartículas é vantajosa em sistemas de degradação, pois favorece a interação eletrostática com espécies catiônicas, como corantes e poluentes orgânicos carregados positivamente, aumentando a eficiência da remoção. Além disso, a presença de grupos hidroxila pode contribuir para a geração de espécies reativas, como radicais hidroxila (•OH), fundamentais na degradação de contaminantes. A estabilidade da carga negativa em ampla faixa de pH reforça a aplicabilidade dos nanocompósitos verdes em processos ambientais. Compreende-se que o comportamento dos nanocompósitos é reflexo de alterações dos óxidos base, ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Na faixa de pH ácido entre 4-6 verificou-se um comportamento distinto dos materiais base como mostrado na figura 37, onde 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (linha violeta) e 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (linha aqua) apresentam carga superficial ligeiramente mais positiva, sugerindo uma

interação entre as fases que altera a distribuição de cargas na superfície e reflete valores diferentes das amostras individuais. Sabe-se que a estabilidade coloidal das nanopartículas é diretamente influenciada pelo potencial zeta, sendo assim, os valores próximos a -40 mV para todas as amostras no intervalo de 8-11 indica uma excelente estabilidade, sendo fator crucial para aplicação em sistemas aquosos. Manojkumar et al (2023) realizaram a síntese verde de partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$  utilizando extrato de folha de *Andrographis paniculata*, para aplicações em sistemas de adsorção e remoção de metais pesados, e em análises de potencial zeta as partículas obtidas apresentaram superfícies carregadas negativamente com valor de -32,6 mV.

**Figura 37** – Gráficos de potencial zeta para NPs ZnO-green, 4ZnO-1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 1ZnO-1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -green.



Fonte: Elaborado pela autora.

## 5. CONCLUSÃO PARCIAL

O desenvolvimento de nanocatalisadores fotoativos magnéticos por meio de rotas convencionais e verdes demonstrou alta eficiência na síntese e caracterização dos materiais, garantindo a obtenção de estruturas satisfatórias e funcionais. A abordagem convencional permitiu um controle preciso das propriedades estruturais e fotoativas, enquanto as rotas verdes se destacaram

pela sustentabilidade, reduzindo o uso de reagentes tóxicos sem comprometer a eficiência dos materiais sintetizados. A incorporação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a óxidos semicondutores incorporou as propriedades magnéticas desejadas sem comprometer as características principais dos óxidos ZnO e TiO<sub>2</sub>, tornando os nanocatalisadores promissores para aplicações ambientais. Assim, os resultados obtidos neste capítulo fornecem uma base sólida para a investigação da performance fotocatalítica e Foto-Fenton, utilizando os materiais como nanocatalisadores em aplicações ambientais, as quais serão apresentadas no capítulo seguinte.

## 6. REFERÊNCIAS

ABDULLAH, Johar Amin Ahmed; GUERRERO, Antonio ; ROMERO, Alberto. Efficient and Sustainable Synthesis of Zinc Salt-Dependent Polycrystal Zinc Oxide Nanoparticles: Comprehensive Assessment of Physicochemical and Functional Properties. **Applied Sciences**, v. 14, n. 5, p. 1815, 2024. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2076-3417/14/5/1815>>. Acesso em: 6 mar. 2024.

AHMED, Shakeel; ANNU; CHAUDHRY, Saif Ali; *et al.* A review on biogenic synthesis of ZnO nanoparticles using plant extracts and microbes: A prospect towards green chemistry. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 166, p. 272–284, 2017.

ALHAWI, Tamer; REHAN, Mohammad; YORK, David; *et al.* Synthesis of Zinc Carbonate Hydroxide Nanoparticles Using Microemulsion Process. **Procedia Engineering**, v. 102, p. 346–355, 2015.

BAO, Lijian; CHEN, Xiaodong; CHEN, Mingyue; *et al.* Magnetically Recyclable Nano-sized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> Heterogeneous Photocatalyst for 2-Substituted Benzimidazoles Synthesis under Visible Light. **Journal of molecular structure**, p. 138801–138801, 2024.

BASSIM, Shahnaz; MAGEED, Alyaa K.; ABDULRAZAK, Adnan A.; *et al.* Green Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and Its Applications in Wastewater Treatment. **Inorganics**, v. 10, n. 12, p. 260, 2022.

BISCHOFF, Marie; KIM, Na Yeon; JOO, Ji Bong; *et al.* Water Orientation at the Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Interface: A Probe of Surface pK<sub>a</sub> Values. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 13, n. 37, p. 8677–8683, 2022.

BITENC, Marko; MARINŠEK, Marjan ; OREL, Zorica Crnjak. Preparation and characterization of zinc hydroxide carbonate and porous zinc oxide particles. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 15, p. 2915–2921, 2008.

BOPAPE, Dineo A; MOTAUNG, David E ; HINTSHO-MBITA, Nomso C. Green synthesis of ZnO: Effect of plant concentration on the morphology, optical properties and photodegradation of dyes and antibiotics in wastewater. v. 251, p. 168459–168459, 2022.

BRILLAS, Enric ; GARCIA-SEGURA, Sergi. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule. **Separation and Purification Technology**, v. 237, p. 116337, 2020.

DAZMIRI, Mahboubeh Ghasemian ; ALINEZHAD, Heshmatollah ; HOSSAINI, Zinatossadat ; *et al.* Green synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO magnetic core-shell nanoparticles by *Petasites hybridus* rhizome water extract and their application for the synthesis of pyran derivatives: Investigation of

antioxidant and antimicrobial activity. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 34, n. 9, 2020.

DELICE, S; ISIK, M ; GASANLY, N.M. Temperature-dependent tuning of band gap of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for optoelectronic applications. **Chemical Physics Letters**, v. 840, p. 141139–141139, 2024.

EL GHANDOUR, H.; ZIDAN, H.M; KHALIL, Mostafa M.H. ; *et al.* Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 6, p. 5734–5745, 2012.

EL-KHAWAGA, Ahmed M; EL-SAYED, Mohamed A; GOBARA, Mohamed; *et al.* Green synthesized ZnO nanoparticles by *Saccharomyces cerevisiae* and their antibacterial activity and photocatalytic degradation. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2023.

FUMIS, Daniel B.; SILVEIRA, Maria L.D.C; GAGLIERI, Caroline; *et al.* The Effect of EDTA Functionalization on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Thermal Behavior. **Materials Research**, v. 25, 2022. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/mr/a/qMjYdpdrBc4TdKvgrfNShRx/?format=pdf&lang=en>>.

GARCÍA-CONTRERAS, Luis Antonio; JOSÉ OCOTLÁN FLORES-FLORES; JESÚS ÁNGEL ARENAS-ALATORRE; *et al.* Synthesis, characterization and study of the structural change of nanobelts of TiO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) to nanobelts with anatase, brookite and rutile phases. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 923, p. 166236–166236, 2022.

GEMEDE, Habtamu Fekadu; HAKI, Gulelat Desse; BEYENE, Fekadu; *et al.* Indigenous Ethiopian okra (*Abelmoschus esculentus*) mucilage: A novel ingredient with functional and antioxidant properties. **Food Science & Nutrition**, v. 6, n. 3, p. 563–571, 2018.

GIRIGOSWAMI, Agnishwar; DEEPIKA, Balasubramanian; PANDURANGAN, Ashok Kumar ; *et al.* Preparation of titanium dioxide nanoparticles from *Solanum Tuberosum* peel extract and its applications. **Artificial Cells Nanomedicine and Biotechnology**, v. 52, n. 1, p. 59–68, 2024.

HALFADJI, Ahmed; BENNABI, Lamia; GIANNAKIS, Stefanos; *et al.* Sono-synthesis and characterization of next-generation antimicrobial ZnO/TiO<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> bi-nanocomposites, for antibacterial and antifungal applications. **Ceramics International**, v. 50, n. 20, p. 39097–39108, 2024.

HAMED, A; AHMAD, M K; N. H. H. HAIROM; *et al.* Photocatalytic degradation of methylene blue by flowerlike rutile-phase TiO<sub>2</sub> film grown via hydrothermal method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 102, n. 3, p. 637–648, 2022.

HUONG, Pham Thi Lan ; QUANG, Nguyen Van ; HUYEN, Nguyen Thi ; *et al.* Efficiency enhancement of photocatalytic activity under UV and visible light irradiation using ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> heteronanostructures. **Solar Energy**, v. 249, p. 712–724, 2023.

HUSSAIN, Rabia Tasaduq; HOSSAIN, Md Sanower ; SHARIFFUDDIN, Jun Haslinda . Green synthesis and photocatalytic insights: A review of zinc oxide nanoparticles in wastewater treatment. **Materials today sustainability**, v. 26, p. 100764–100764, 2024.

IBRAHIM, Siti Aida ; SREEKANTAN, Srimala. Effect of pH on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles via Sol-Gel Method. **Advanced Materials Research**, v. 173, p. 184–189, 2010.

JAFARI, Azam; KHADEMI, Siamak ; FARAHMANDJOU, Majid. Nano-crystalline Ce-doped TiO<sub>2</sub> powders: sol-gel synthesis and optoelectronic properties. **Materials Research Express**, v. 5, n. 9, p. 095008, 2018.

JAFARI, Nahideh; MOHAMMADPOURFARD, Mousa ; HAMISHEHKAR, Hamed . A comprehensive study on doxorubicin-loaded aspartic acid-coated magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Synthesis, characterization and in vitro anticancer investigations. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 100, p. 106133–106133, 2024.

JARAMILLO, J; GARZÓN, B A ; L TIRADO MEJÍA. Influence of the pH of the synthesis using sol-gel method on the structural and optical properties of TiO<sub>2</sub>. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 687, p. 012099–012099, 2016.

KARAMI, Najmeh; MOHAMMADPOUR, Amin; SAMAEI, Mohammad Reza; *et al.* Green synthesis of sustainable magnetic nanoparticles Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan derived from *Prosopis farcta* biomass extract and their performance in the sorption of lead(II). **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 254, p. 127663, 2024.

KIM, Joohoon; KIM, Wonjoong; CHOI, Minseok; *et al.* Amorphous to Crystalline Transition in Nanoimprinted Sol–Gel Titanium Oxide Metasurfaces. **Advanced Materials**, v. 36, n. 49, 2024.

KIM, Seul Ah; HUSSAIN, Sk. Khaja; ABBAS, Muhammad A.; *et al.* High-temperature solid-state rutile-to-anatase phase transformation in TiO<sub>2</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 315, p. 123510, 2022. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022459622006351>>. Acesso em: 19 jan. 2024.

KOLI, Rohit R; PHADATARE, Manisha R; SINHA, Bhavesh B; *et al.* Gram bean extract-mediated synthesis of FeO nanoparticles for tuning the magneto-structural properties that influence the hyperthermia performance. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 95, p. 357–368, 2019.

LEANDRO-SILVA, Emerson; SILVEIRA, Maria Laura ; PIPI, Angelo ; *et al.* Remoção de Metais Usando Nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Quitosana para Aplicações Ambientais. **Revista Virtual de Química**, v. 16, n. 1, p. 98–105, 2023.

LIANG, Yutong; JIANG, Li Jun; XU, Shuting; *et al.* Synthesis and Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Prepared by Solvothermal Method. **Journal of Materials Engineering and Performance**, 2023.

LIU, I-Min; LIOU, Shorong-Shii; LAN, Ting-Wei; *et al.* Myricetin as the Active Principle of *Abelmoschus moschatusto* Lower Plasma Glucose in Streptozotocin-Induced Diabetic Rats. **Planta Medica**, v. 71, n. 7, p. 617–621, 2005.

LU, Wensheng; SHEN, Yuhua; XIE, Anjian; *et al.* Green synthesis and characterization of superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 13, p. 1828–1833, 2010.

LUO, Wenpo ; TALEB, Abdelhafed. Large-Scale Synthesis Route of TiO<sub>2</sub> Nanomaterials with Controlled Morphologies Using Hydrothermal Method and TiO<sub>2</sub> Aggregates as Precursor. **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, p. 365, 2021.

MAGDALENA, A.G.; SILVA, I.M.B.; MARQUES, R.F.C.; *et al.* EDTA-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 113, p. 5–10, 2018.

MAGDY, Galal; ABOELKASSIM, Eman; EL-DOMANY, Ramadan A.; *et al.* Ultrafast one-pot microwave-assisted green synthesis of silver nanoparticles from Piper longum fruit extract as a sensitive fluorescent nanoprobe for carbamazepine and risperidone in dosage forms and human plasma. **Microchemical Journal**, v. 197, p. 109755, 2024. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X23013747>>.

MAHDAVI, Mahnaz; NAMVAR, Farideh; AHMAD, Mansor; *et al.* Green Biosynthesis and Characterization of Magnetic Iron Oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles Using Seaweed (*Sargassum muticum*) Aqueous Extract. **Molecules**, v. 18, n. 5, p. 5954–5964, 2013.

MALIKA, Manjakuppam ; JHADAV, Prakash G; PARATE, Vishal R; *et al.* Synthesis of magnetite nanoparticle from potato peel extract: its nanofluid applications and life cycle analysis. **Chemical Papers**, v. 77, n. 2, p. 1081–1094, 2022.

MANIKANDAN, A.; VIJAYA, J. Judith; MARY, J. Arul; *et al.* Structural, optical and magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by a facile microwave combustion method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2077–2085, 2014.

MANOJKUMAR, M S; MOHAN, S; THANGAMANI, C.; *et al.* Removal of heavy metals by using magnetically reusable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO nanocomposites from *Andrographis paniculata* leaf extract: a greener way to remove industrial effluents. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 20, n. 11, p. 2767–2779, 2023.

MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; *et al.* Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999.

MUNIZ, Francisco Tiago Leitão; MIRANDA, Marcus Aurélio Ribeiro; MORILLA DOS SANTOS, Cássio; *et al.* The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. **Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances**, v. 72, n. 3, p. 385–390, 2016.

MUSHTAQ, Kanza; SAEED, Muhammad; GUL, Warda; *et al.* Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> via sol-gel method for efficient photocatalytic degradation of antibiotic ofloxacin. **Inorganic and Nano-Metal Chemistry**, v. 50, n. 7, p. 580–586, 2020.

MUTHUKATHIJA, M.; SHEIK, M ; RAMA, V. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Pisonia Alba* leaf extract and its antibacterial activity. v. 15, p. 100400–100400, 2023.

MYRICK, Michael L.; SIMCOCK, Michael N.; BARANOWSKI, Megan; *et al.* The Kubelka-Munk Diffuse Reflectance Formula Revisited. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 46, n. 2, p. 140–165, 2011.

NOSRATI, Hamed; SEFIDI, Naser; SHARAFI, Ali; *et al.* Bovine Serum Albumin (BSA) coated iron oxide magnetic nanoparticles as biocompatible carriers for curcumin-anticancer drug. **Bioorganic Chemistry**, v. 76, p. 501–509, 2018.

PENA-PEREIRA, Francisco; WOJNOWSKI, Wojciech ; TOBISZEWSKI, Marek. AGREE—Analytical GREENness Metric Approach and Software. **Analytical Chemistry**, v. 92, n. 14, p. 10076–10082, 2020.

PERHAȚIA, I.; MUREȘAN, L.E.; BELCOVICI, A. ; *et al.* Influence of different additives on the morphology, defect state and luminescence of ZnO nanoparticles. **Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 684, p. 133102–133102, 2023.

PRASAD, Anupama R.; GARVASIS, Julia; ORUVIL, Shamsheera Kunnekkat; *et al.* Bio-inspired green synthesis of zinc oxide nanoparticles using *Abelmoschus esculentus* mucilage and selective degradation of cationic dye pollutants. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 127, p. 265–274, 2019.

PRERNA; AGARWAL, Harshit ; GOYAL, Dinesh. Photocatalytic degradation of textile dyes using phycosynthesised ZnO nanoparticles. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 142, p. 109676, 2022.

QUY, B M; NGUYEN, V D; HOA, N T H; *et al.* Synergistic photocatalytic removal of moxifloxacin from aqueous solutions using ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan composites. **Materials Research Express**, v. 11, n. 5, p. 055509–055509, 2024.

RAJABATHAR, Jothi Ramalingam; THANKAPPAN, Radhika ; SUTHA, A. ; *et al.* Enhanced photocatalytic activity of magnetite/titanate (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>) nanocomposite for methylene blue dye degradation under direct sunlight. **Optical Materials**, v. 148, p. 114820–114820, 2024.

RAJENDRACHARI, Shashanka; TASLIMI, Parham; KARAOGLANLI, Abdullah Cahit; *et al.* Photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) dye in waste water and enzymatic inhibition study using cauliflower shaped ZnO nanoparticles synthesized by a novel One-pot green synthesis method. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 6, p. 103180, 2021.

RAWAT, Jyoti; RAWAT, Aditi; SHARMA, Himani; *et al.* Effect of Calcination Temperature on Phase, Morphology, and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Boron Nitride Decorated TiO<sub>2</sub> Nanotubes. **ACS Applied Energy Materials**, v. 7, n. 15, p. 6071–6083, 2024.

REYES-CORONADO, D; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G; ESPINOSA-PESQUEIRA, M E; *et al.* Phase-pure TiO<sub>2</sub>nanoparticles: anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, n. 14, p. 145605, 2008.

SAINI, Mona; YADAV, Sapna; RANI, Nutan; *et al.* Biosynthesized zinc oxide nanoparticles using seed and bark extract of *Azadirachta indica* for antibacterial, photocatalytic and supercapacitor applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 282, p. 115789, 2022. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921510722001830?via%3Dihub>>. Acesso em: 18 out. 2022.

SAKATA, M ; COOPER, M J. An analysis of the Rietveld refinement method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 12, n. 6, p. 554–563, 1979.

SCHWAMINGER, Sebastian P; FRAGA-GARCÍA, Paula; SELBACH, Felix; *et al.* Bio-nano interactions: cellulase on iron oxide nanoparticle surfaces. **Adsorption**, v. 23, n. 2-3, p. 281–292, 2016.

SHAH, Aarif Hussain ; RATHER, Mushtaq Ahmad. Effect of calcination temperature on the crystallite size, particle size and zeta potential of TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized via polyol-mediated method. **Materials Today: Proceedings**, 2020.

SHANMUGAPRIYA, S. A. T. ; KUMAR, Anand; MONDAL, Aniruddha; *et al.* Heterojunction interface engineering for stable and effective porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZnO nanocomposites: a highly efficient synergistic catalyst for oxygen evolution reaction. **Chemical Papers**, v. 78, n. 8, p. 4699–4708, 2024.

SHARMA, Sunaina; CHAUHAN, M.S; CHAUHAN, S; *et al.* Effect of sintering temperature on structural and photocatalytic properties of zinc oxide nanoparticles. **Next Materials**, v. 7, p. 100367–100367, 2024.

SHOEB, Mohd; AHMAD, Sharique; MASHKOOR, Fouzia; *et al.* Investigating the size-dependent structural, optical, dielectric, and photocatalytic properties of benign-synthesized ZnO nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 184, p. 111707–111707, 2023.

SILVEIRA, M. L. D. C.; SILVA, I. M. B. ; MAGDALENA, A. G. Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>-chitosan nanoparticles. **Cerâmica**, v. 67, n. 383, p. 295–300, 2021.

SILVEIRA, Maria Laura Della Costa. *Síntese e caracterização de nanocompósitos à base de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e ZnO e estudo fotocatalítico para degradação de compostos orgânicos*. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Bauru, 2021.

SMIRNOV, Oleksandr; DZHAGAN, Volodymyr; KOVALENKO, Mariia; *et al.* ZnO and Ag NP-decorated ZnO nanoflowers: green synthesis using *Ganoderma lucidum* aqueous extract and characterization. **RSC Advances**, v. 13, n. 1, p. 756–763, 2023.

SOMASUNDARAM, Gopi ; RAJAN, Jayaprakash. Effectual Role of *Abelmoschus esculentus* (Okra) Extract on Morphology, Microbial and Photocatalytic Activities of CdO Tetrahedral Clogs. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 28, n. 1, p. 152–167, 2017.

STREHLOW, W. H. ; COOK, E. L. Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 2, n. 1, p. 163–200, 1973.

SUN, Li; ZHOU, Quan; MAO, Jiaheng; *et al.* Study on Photocatalytic Degradation of Acid Red 73 by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> Exposed (001) Facets. **Applied Sciences**, v. 12, n. 7, p. 3574, 2022

WENG, Xiulan; MA, Li; GUO, Mengyu; *et al.* Removal of doxorubicin hydrochloride using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by euphorbia cochinchinensis extract. **Chemical Engineering Journal**, v. 353, p. 482–489, 2018.

XIAO, Ming; LI, Ruixue; HU, Xinyu; *et al.* Construction of in-situ carbon-doped TiO<sub>2</sub> decorated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> heterojunction and their enhanced photocatalytic oxidation of As(III) under visible light. **Separation and Purification Technology**, v. 300, p. 121836, 2022.

YAGHOOBI, Maliheh; ASJADI, Fatemeh ; SANIKHANI, Mohsen . A facile one-step green hydrothermal synthesis of paramagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with highly efficient dye removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 144, p. 104774–104774, 2023.

YIHUNIE, Moges Tsega . Effect of Temperature Sintering on Grain Growth and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2023, p. 1–10, 2023.

ZANATTA, A. R. Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination. **Scientific Reports**, v. 9, n.

## **CAPÍTULO III – EFEITOS DA PERFORMANCE DE FOTODEGRADAÇÃO E FOTO-FENTON IMPULSIONADAS POR LUZ UV E SOLAR: UM VIÉS COMPARATIVO.**

### **1. INTRODUÇÃO**

Em meio às graves crises ambientais, o estresse hídrico é agravado pelos impactos negativos da poluição na qualidade da água. Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) surgem como um dos principais desafios devido ao caráter recalcitrante e à atividade metabólica desses produtos químicos, mesmo quando presentes em níveis de traços. O Brasil se destaca no cenário de commodities têxteis em constante avanço, como quinto maior produtor mundial de têxteis, embora atrelado a nuances complexas de uma larga escala de produção de efluentes coloridos (Urbina-Suarez et al. 2024; Jahan et al. 2022; ABIT, 2024). A ampla gama de corantes como rodamina B, azul reativo 4, azul de metileno, alaranjado de metila, vermelho congo, entre outros, são utilizados para tingimento de tecidos de algodão, lã, seda e sintéticos, os quais têm sido relatados como tóxicos e potencialmente carcinogênicos (Souza et al. 2023; Sulthan e Prakash, 2024; Lanjwani et al. 2024, Mahmoodi et al. 2018). O corante rodamina B demonstra simulação executável de fotodegradação, uma vez que tratamentos de águas e efluentes convencionais não são suficientes para remoção deste tipo de componente químico não biodegradável, sendo um contaminante orgânico com alto potencial de toxicidade, associado a fatores mutagênicos e desreguladores endócrinos (Snare, 1982; Oladoye et al. 2023; Moore e Maya, 2023). Desenvolver estratégias de baixo custo para mitigar a poluição ambiental e tratamento de águas surge como um desafio urgente para a nossa sociedade (Bansal et al. 2023; Wutich et al, 2023; Alrehaili et al. 2023).

A tecnologia fotocatalítica se destaca no contexto da remediação ambiental e água limpa em virtude de sua capacidade em explorar o aproveitamento de recursos renováveis como a energia solar, atrelados a soluções viáveis em um contexto ambientalmente amigável em contrapartida à ação antrópica (Lanjwani et al. 2024, Balarabe e Maity 2024; Rani et al. 2023). Neste contexto, a comparação entre a performance dos processos Foto-Fenton e fotodegradação sob diferentes fontes de luz se torna fundamental para otimizar

sua aplicação em escala real. Resultados obtidos em reações fotocatalíticas permitem elucidar as vantagens e limitações de cada abordagem, fornecendo informações importantes para a aplicação desses métodos em tratamentos sustentáveis de efluentes. Compreender como esses sistemas respondem a diferentes condições de iluminação e quais mecanismos de reação ocorrem para degradação de moléculas-alvo poluente é essencial para o desenvolvimento de nanomateriais mais eficazes e para a ampliação do uso de tecnologias verdes na descontaminação ambiental. A combinação da química de Fenton pela presença de íons ferro e peróxido de hidrogênio e a geração de espécies reativas como  $\bullet\text{OH}$ , atrelado a fotocatalise torna-se um ponto de interseção entre dois processos de oxidação avançados (POAs). O uso inteligente das propriedades magnéticas do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  permite recuperação e reutilização rápida de nanocatalisadores após o tratamento, impulsionando a competitividade e sustentabilidade da catálise heterogênea um passo à frente.

Os desafios impostos pela nossa sociedade globalizada destacam a necessidade de recursos capazes de interconectar ciência, tecnologia, água limpa, saneamento e desenvolvimento sustentável, que podem ser avançados e explorados por meio de processos químicos (Bansal et al. 2023; Heck et al. 2019; Garcia-Segura, et al. 2018). A formação de compósitos magnéticos pode aumentar sinergicamente o desempenho de catalisadores monocomponentes. Exemplos incluem sistemas heterojunções de óxidos como  $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  e funcionalizações, por metodologias convencionais e verdes (Huong et al 2023, Fernández et al. 2019; Abharya e Gholizadeh, 2021; Wang, Feng e Wei, 2023; Sudarmono et al. 2024; Jiang et al. 2017) com a formação de nanomateriais voltados a uma fotocatalise aprimorada e tecnologias foto-Fenton (Tavares et al. 2022; Nakamura et al. 2019; Nguyen et al. 2017). Este estudo visou verificar a eficiência de nanocatalisadores convencionais e sustentáveis e investigar a sinergia entre o processo fotocatalítico/foto-Fenton, essa abordagem tem potencial para remediação ambiental e busca descobrir aplicações úteis frente à sociedade, ao mesmo tempo em que contribui para o campo da ciência e tecnologia de materiais.

## 2. OBJETIVO

Este capítulo teve por objetivo investigar e comparar a performance dos processos de fotodegradação e foto-Fenton impulsionadas por luz UV e solar, utilizando nanocatalisadores desenvolvidos por rotas convencionais e verdes. Os ensaios fotocatalíticos com luz UV foram realizados com os nanomateriais obtidos por rotas convencionais, enquanto que as reações com luz solar utilizaram aqueles sintetizados por metodologia verde, com uma abordagem sustentável. O uso de luz solar foi escolhido como uma alternativa energeticamente viável, reforçando a importância dos pilares de práticas ambientalmente amigáveis. Buscou-se avaliar a influência das condições experimentais, como fonte de irradiação e adição de peróxido de hidrogênio na reação foto-Fenton, na cinética de degradação de poluentes orgânicos persistentes (POPs), correlacionado o desempenho catalítico com as propriedades estruturais e ópticas dos nanomateriais. A partir de uma abordagem comparativa, foi possível verificar as condições de eficiência que contribuem para o avanço de processos fotocatalíticos e foto-Fenton, combinando propriedades fotoativas e remoção inteligente, com aplicação de campo magnético, nos nanocatalisadores. Desta forma, apresentam-se como alternativas promissoras para remediação ambiental.

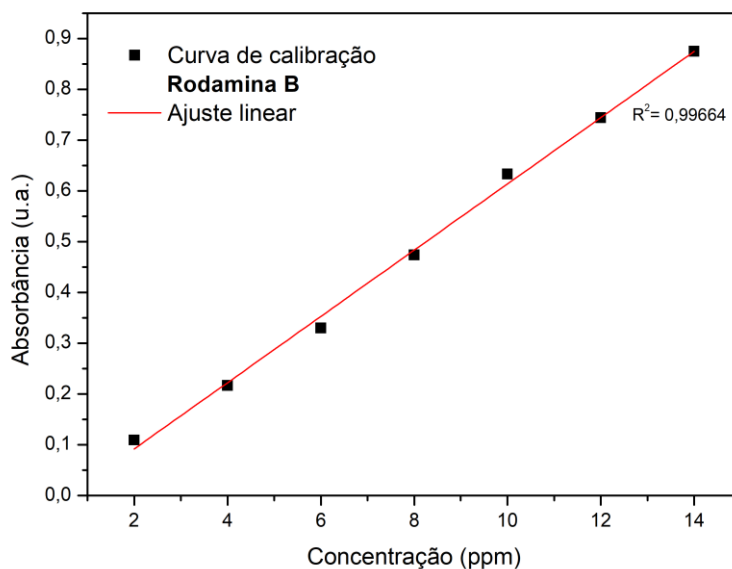
## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Reações de fotocatalise impulsionadas por luz UV-A e solar

Foram adicionados 50 mg do nanomaterial fotoativo em 10 mL do corante Rodamina B  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$  (Synth) nas concentrações  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Os nanocatalisadores foram previamente dispersos em banho ultrassônico por dez minutos e expostos a luz incidente (UV-A e solar) e constante agitação por 180 minutos, onde alíquotas foram coletadas em intervalos regulares de 30 minutos. Para sistemas realizados no reator de caixa escura, a agitação foi realizada através de agitação mecânica, em béquer encamisado resfriado e com temperatura controlada  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  (Banho ultratermostático digital com circulação, Quimis), enquanto que sistema à luz solar utilizou-se agitação magnética. Para o processo foto-Fenton, foram adicionados 1 mL de  $H_2O_2$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  nos intervalos de 30 minutos. As amostras coletadas foram posteriormente

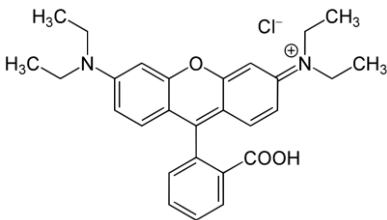
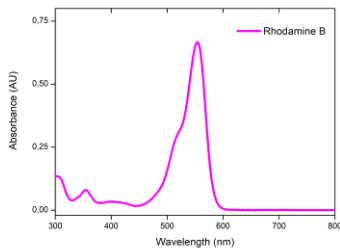
mensuradas através de espectroscopia UV-Vis, para cálculo através da descoloração na solução final, baseado na variação de concentração de Rh B com pico correspondente a absorvância ( $\lambda_{\text{máx}} = 554 \text{ nm}$ ), com a realização de uma curva de calibração do corante (Figura 38) para cálculos posteriores.

**Figura 38** – Curva de calibração do corante Rodamina B.



Fonte: Elaborado pela autora.

**Tabela 4 – Estrutura química e características do corante rodamina B.**

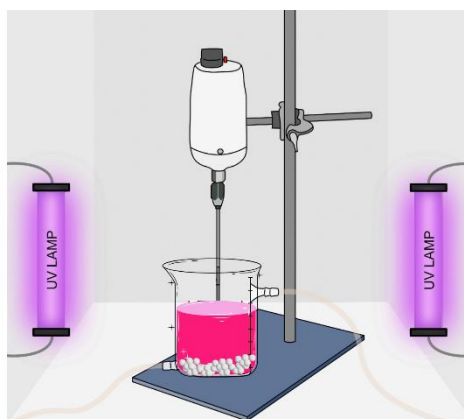
<b>Nome IUPAC</b>	cloreto de 9-(2-carboxifenil-6-dietilamino-3-xantenilideno-dietilamônio)
<b>Nome usual</b>	Rodamina 610, C.I. Pigmento Violeta 1
<b>Número CAS</b>	81-88-9
<b>Fórmula</b>	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
<b>Massa molar (g mol<sup>-1</sup>)</b>	479,02
<b>Estrutura</b>	
<b>Abs max (nm)</b>	554
<b>Espectro UV-Vis</b>	

Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.1.1 Luz UV-A

Os ensaios de investigação da eficiência dos nanocatalisadores convencionais e avaliação da fotodegradação e foto-Fenton, foram realizados em um reator fotoquímico de caixa escura com irradiação da luz UV-A (Taschibra 26 W lamp, luz negra UV-A 320-400 nm), agitação mecânica constante e em béquer encamisado resfriado e com temperatura controlada  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , conforme a figura 39.

**Figura 39** – Esquema de representação da caixa escura para ensaios de fotodegradação e foto-Fenton com luz UV-A.



Fonte: Elaborado pela autora.

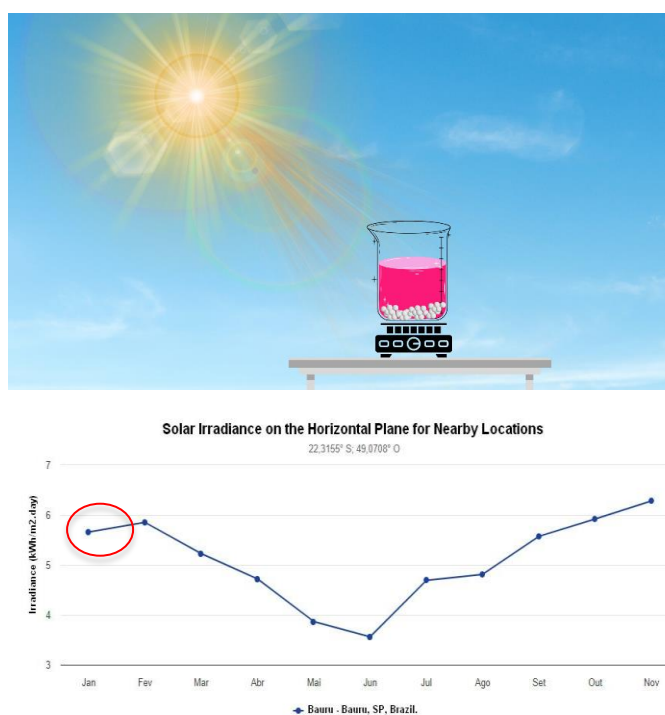
### 3.1.2 Luz solar

Os ensaios de investigação da eficiência dos nanocatalisadores verdes frente as reações de fotodegradação e foto-Fenton, com exposição à irradiação de luz solar natural, em dias de máxima de  $31 \pm 2^\circ\text{C}$ , conforme figura 40. Através da Base de Dados de radiação solar incidente pelo CRESESB (Centro de Referência para Energia Solar e Eólica) os experimentos foram realizados no início do mês de Janeiro com valor de irradiação solar médio mensal de  $5,68 \text{ kWh/m}^2\text{.dia}$ , em Bauru-SP-Brasil (Potencial Solar - SunData v 3.0, CRESESB, Cepel, 2023).

**Tabela 5** – Parâmetros de localização da realização do experimento para informações sobre irradiação solar.

Item	Detalhe
Estação	Bauru
Município	Bauru, SP - BRASIL
Latitude	22,301° S
Longitude	49,049° O
Distância do ponto de referência (22,3155° S; 49,0708° O)	2,8 km

**Figura 40** – Esquema de representação da caixa escura para ensaios de fotodegradação e foto-Fenton impulsionador por luz solar e irradiação solar por localização em função dos meses.



Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.2 Espectroscopia UV-Vis

No presente trabalho a técnica de espectroscopia UV-Vis foi utilizada como referencial para os estudos e avaliação da eficiência das atividades fotocatalíticas nos processos de fotodegradação (FTD) e foto-Fenton (FFTN), com avaliação da concentração do corante através da variação da absorbância e a taxa de descoloração. As amostras foram analisadas em cubetas de 1cm no

equipamento Cary 8454 - Perkin-Elmer spectroscopy, com varredura no intervalo de 200 a 1000 nm e aplicadas das equações X e Y para análises dos resultados.

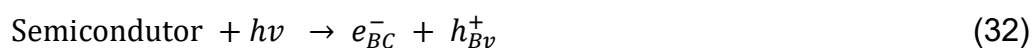
$$C_0 = \frac{Abs\ máx}{\varepsilon \cdot b} \quad (30)$$

$$Degradação \% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (31)$$

Onde  $C_0$  indica a concentração no equilíbrio entre a reação e a capacidade de degradação/descoloração de Rh B, com a variação da absorbância máxima do corante em função do tempo (Eq. 30);  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações iniciais e finais do processo, respectivamente;  $\varepsilon$  corresponde ao coeficiente angular da reta de calibração, e  $b$  referente ao tamanho da cubeta e a taxa de remoção de cor se dá pela diferença entre concentração final e inicial. (Eq. 31).

### **3.3 Teste de inibição de espécies reativas de oxigênio (Scavenger test ROS) para proposição de mecanismo cinético**

Em processos fotocatalíticos a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) desempenha um papel crucial na degradação de poluentes orgânicos. A utilização de materiais semicondutores como nanocatalisadores está baseada na dinâmica de pares elétron-buraco gerados. Quando o material é irradiado com uma fonte de luz cuja energia ( $h\nu$ ) é igual ou superior ao band gap ( $E_g$ ) estabelecido, ocorre a excitação dos elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), com uma excitação e recombinação, deixando uma lacuna positiva na BV, podendo ser representado pela equação 32.



Nesta dinâmica reações redox podem acontecer. Reações de oxidação de moléculas de água ou íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) adsorvidos na superfície do catalisador, ocorrem nos buracos ( $h^+$ ) com a geração de radicais hidroxila (Equação 33 e 34), os quais são altamente reativos na degradação de poluentes orgânicos.



Já o elétron da banda de condução ( $e^-$ ) pode reduzir espécies presentes na solução (Equação 35), com a formação de ânions superóxido ( $O_2^{\bullet -}$ ).



Reações intermediárias e consecutivas também podem ocorrer, com a formação de espécies reativas adicionais como  $H_2O_2$ , o qual pode se decompor em  $\bullet OH$ , contribuindo significativamente para o processo de degradação (Equação 39). (Zelić et al. 2022, Puga, Navío e Hildalgo, 2024).

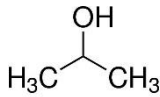
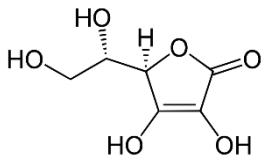
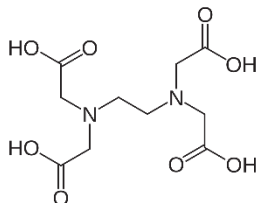
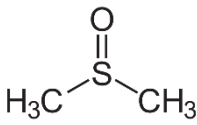


Desta forma há um conjunto de espécies reativas ( $\bullet OH$ ,  $\bullet O_2^-$ ,  $h^+$ ,  $e^-$ ,  $H_2O_2$ ) que caracterizam um processo fotocatalítico efetivo, no qual essas espécies desempenham um papel fundamental na degradação da molécula-alvo, promovendo a mineralização total ou parcial do composto.

Um aspecto importante na investigação de processos fotocatalíticos heterogêneos é a utilização de agentes sequestrantes das espécies reativas por meio de um teste paralelo, conhecido como *scavenger test ROS*. O mecanismo de degradação do RhB ainda é explicado por uma via plausível, apoiada pela literatura, e confirmada através de um estudo de inibição. Este método consiste no uso de um reagente capaz de interagir com as espécies reativas de oxigênio (ROS), inibindo ou reduzindo sua atividade no meio reacional, necrófago captura espécies reativas específicas, o que ajuda a determinar o seu papel na reação fotocatalítica. Sendo assim a escolha de um agente sequestrante adequado é um fator que deve ser considerado para garantir a identificação precisa do papel desempenhado por cada espécie reativa no mecanismo de degradação. Dessa forma, a tabela 6 apresenta o inibidor/sequestrante e sua respectiva espécie de

interação, sendo elas  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{h}^+$  e  $\text{e}^-$ . Puga, Navío e Hildalgo (2024) realizaram um estudo associado a uma visão crítica sobre o uso de agentes sequestrantes para espécies reativas em reações de catálise heterogênea, e em sua discussão aponta que nenhum dos sequestrantes utilizados reage seletivamente com apenas uma espécie reativa, de forma que tal fator deve ser levado em consideração para compreensão dos resultados para que sejam interpretados de forma eficiente.

**Tabela 6** – Tipos de inibidores (scavenger) para espécies reativas de oxigênio.

Inibidor	Abreviação	Fórmula	Espécie alvo
Álcool isopropílico	IPA		$\bullet\text{OH}$
Ácido ascórbico	AA		$\bullet\text{O}_2^-$
Ácido etilenodiamino tetra-acético	EDTA		$\text{h}^+$
Dimetil sulfóxido	DMSO		$\text{e}^-$

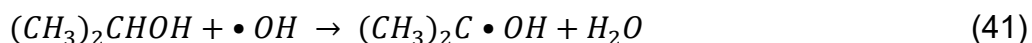
Fonte: Puga, Navío e Hildalgo, 2024

Em nosso trabalho, realizou-se o teste de inibição/captura de espécies  $\bullet\text{OH}$ , com a utilização de álcool isopropílico (IPA). A avaliação das contribuições dos radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) é de extrema importância para a elucidação de mecanismos de cinética de fotodegradação. De modo geral, a reação entre

álcoois e  $\bullet\text{OH}$  atuando como sequestradores pode ser elucidada pela equação 40 (Puga, Navío e Hildalgo, 2024).



Em nossos ensaios, a adição de álcool isopropílico (IPA) no início do processo atuou como sequestrador  $\bullet\text{OH}$ , e pode ser compreendida conforme a reação na equação 41. (Zelić et al. 2022) Na reação temos a formação de um radical secundário estável que reduz a disponibilidade de radicais hidroxila, inibindo a fotocatalise. De acordo com Puga, Navío e Hildalgo (2024), espécies  $\bullet\text{OH}$  reagem com álcoois por abstração de hidrogênio de qualquer átomo de carbono, com uma alta constante de velocidade. Possíveis reações secundárias podem ocorrer, como a conversão do IPA em propanona, a partir da oxidação com oxigênio molecular com radicais intermediários como  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\bullet\text{OH}$ , formação de radicais peroxila  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OO}\bullet)\text{OH}$  e sua posterior desprotonação.



As reações foram conduzidas mantendo as mesmas condições experimentais empregadas nos ensaios fotocatalíticos sem inibidor, com a adição de 100  $\mu\text{L}$  de IPA antes da irradiação, assegurando a dispersão uniforme no meio reacional. Alíquotas foram recolhidas em intervalos regulares de 30 min e analisadas por espectroscopia UV-Vis conforme descrito no item anterior, com o intuito de realizar a comparação entre os resultados com e sem inibidor, e elucidar a influência e contribuição dos radicais hidroxila gerados no processo e a descoloração do corante. Puga, Navío e Hildalgo (2024), discutem que não há critérios específicos para a concentração do inibidor, no entanto, a avaliação da quantidade está associada à compreensão da alteração ou não da eficiência do processo fotocatalítico no meio reacional.

### 3.4 Modelo cinético de degradação

Estudos cinéticos são ferramentas importantes que nos permitem compreender mecanismos reacionais de degradação de compostos orgânicos em atividades fotocatalíticas e avaliar sua eficiência em sistemas heterogêneos,

onde a superfície do catalisador atua como sítio ativo para a geração de espécies reativas. Esta abordagem correlaciona fatores como a velocidade de reação, taxa de degradação, concentração do poluente, tipo e intensidade de radiação (fonte de luz), pH do meio, temperatura, presença de espécies oxidantes, catalisador e sítios ativos. Desta forma compreender o melhor ajuste do modelo cinético da degradação está atrelado a viabilidade e eficiência dos processos, sendo imprescindível para otimização dos sistemas em estudo, bem como a velocidade da qual a reação ocorre, onde deseja-se o menor tempo e a maior degradação da molécula alvo, interligando as condições ótimas do meio reacional. Pois embora diversos modelos cinéticos possam ser aplicáveis, diferem em suas premissas, complexidade e condições de aplicação.

#### **3.4.1 Pseudo primeira ordem (linear) e Langmuir-Hinshelwood (L-H) (não linear)**

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem descreve um processo em que a taxa de degradação da molécula alvo é diretamente proporcional à sua concentração no meio reacional. Expressa peça relação matemática da equação diferencial (Eq. 42).

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (42)$$

Onde  $C$  é a concentração da molécula alvo no tempo  $t$  e  $k$  é a constante de velocidade de primeira ordem. Em processos fotocatalíticos avalia-se a diminuição da concentração em função do tempo, onde temos uma variação exponencial da concentração, seguindo a forma da equação 43.

$$C = C_0 \exp^{-kt} \quad (43)$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial, e  $C$  é a concentração no tempo  $t$ , associado a uma constante de velocidade. De forma linearizada, temos a relação da equação 44, para determinação da constante cinética  $k$ .

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (44)$$

Este modelo é amplamente utilizado na descrição da degradação de compostos orgânicos em sistemas FFTN e FTD (Qi et al 2024; Liu et al 2024; Liu et al 2023). Aplicável em degradações que ocorrem de forma diretamente

proporcional e frequentemente empregado para ajuste de dados experimentais onde a concentração do poluente é baixa e a adsorção não demonstra ser um fator limitante, onde a degradação ocorre predominantemente na fase líquida, sem influência significativa da adsorção, podendo ser suficiente para descrever o sistema em estudo. Dados experimentais ajustados à regressão linear em gráficos  $\ln(C_0/C)$  pelo tempo, aponta para um comportamento cinético de pseudo primeira ordem.

Outro modelo cinético bem estabelecido é Langmuir-Hinshelwood, relatado em degradação catalítica de águas residuais, e que descreve a cinética da reação fotocatalítica heterogênea. Segundo Tran e colaboradores o processo consiste em quatro etapas fundamentais, sendo inicialmente (1) a adsorção das moléculas dos reagentes à superfície do catalisador (2) logo após, tais espécies adsorvidas se separam em componentes menores (3) tais componentes dissociados reagem entre si ou com outras espécies presentes para formar os produtos desejados (4) e por fim, os produtos formados são desorvidos da superfície catalítica, caracterizando uma química de interface fotoativa (Tran et al 2023). Os modelos cinéticos podem ser expressos conforme equação (45) primeira ordem e (46) Langmuir-Hinshelwood (Amad e Mondal, 2012; Iqbal et al 2020; Nguyen e Nguyen, 2020; Sedefoglu 2023; Anjali et al 2024)

$$r = - \frac{dC}{dt} = k_{photo,1} C \quad (45)$$

$$r = - \frac{dC}{dt} = \frac{k_{L-H} K C}{1 + K C} \quad (46)$$

Onde,  $r$  é taxa de degradação do corante,  $K_{L-H}$  é constante de taxa de reação,  $K$  constante de equilíbrio e  $C$  a concentração do poluente. Para valores muito pequenos de  $C$ , o valor de  $K C$  também será, sendo assim, a taxa de degradação representa uma reação de primeira ordem. Em relação aos limites  $C = C_0$  no tempo  $t = 0$  e  $C = C$  em qualquer instante  $t$ , linearizando a equação de Langmuir-Hinshelwood pode ser representada pela equação (47) (Bash et al 2012; Vasanthkumar Porkodi e Selvaganapathi 2007)

$$\ln \frac{C_0}{C} + K (C_0 - C) = k_{L-H} K t$$

$$\ln \frac{C_0}{C} + KC_0 - KC = k_{L-H}Kt$$

$\ln \frac{C_0}{C} = k_{L-H}Kt - KC_0 + KC$ , para  $KC \ll 1$ , nós temos:

$$-\ln \frac{C}{C_0} = k_1t \quad (47)$$

Onde,  $k_1 = k_{(L-H)}K$ . A constante de taxa de velocidade ( $k$ ) pode ser indicada a representar a velocidade no qual uma reação ocorre e a taxa de conversão de reagentes em produtos. Já o fator  $K$  está relacionado a adsorção e química de interface, associada a diversos fatores que influenciam direta e especificamente a taxa na reação de fotodegradação em estudo, representando a eficácia do catalisador, concentração dos reagentes (molécula alvo) e tipo de luz, os quais são fatores diretos na cinética de degradação. A forma não linearizada, com decaimento exponencial da expressão de pseudo primeira ordem e Langmuir-Hinshelwood foi estabelecida através das equações (48) e (49). (Tab et al. 2020; Bash et al 2012; Alvarez-Ramirez et al. 2015; Mills e Le Hunt, 1997)

$$C = C_0 \exp^{-k_{photo}t} \quad (48)$$

$$C = C_0 \exp^{-K[k_{L-H}t + (C_0 - C)]} \quad (49)$$

Desta forma compreende-se que, caso a adsorção na superfície do catalisador exerça influência direta na degradação, o modelo de L-H demonstrasse mais apropriado, uma vez que levará em consideração a saturação da superfície catalítica e proporciona uma descrição mais completa da química de interface para interpretação dos dados experimentais em sistemas heterogêneos de fotocatalise.

**Tabela 7** – Comparativo entre os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem linear e Langmuir-Hinshelwood (L-H) não linear.

	<b>Modelo de Pseudo Primeira Ordem</b>	<b>Modelo Langmuir-Hinshelwood (L-H)</b>
Equação cinética	$-\frac{dC}{dt} = kC$	$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_{L-H}KC}{1 + KC}$
Aplicabilidade	A taxa de degradação depende apenas da concentração do poluente, não considerando efeitos de adsorção na superfície do catalisador.	Considera a adsorção do poluente na superfície do catalisador como um passo crucial para a degradação.
Dependência da concentração	Direta ( $r \propto C$ )	Saturável ( $r \propto C/(1 + KC)$ )
Ajuste	Linear	Não linear

Fonte: Elaborado pela autora.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi investigado o estudo fotocatalítico do corante RhB utilizando os nanocompósitos sintetizados, que atuaram como fotocatalisadores em dois processos distintos: fotodegradação e foto-Fenton. Para os materiais obtidos por rota sintética convencional, a irradiação escolhida foi luz UV-A, enquanto para os materiais verdes, utilizou-se luz solar.

A RhB apresenta características fluorescentes e alta sensibilidade a luz UV-Visível, sendo frequentemente utilizado como modelo padrão de contaminante devido suas características potencialmente tóxicas, aproximando de situações ambientais reais e resolutivas aplicáveis, além de possuir facilidade de detecção e quantificação através das técnicas de espectroscopia UV-Vis (Marking, 1969; Saigl, 2021). Com características catiônicas, este corante facilita interações com as cargas negativas de superfícies o que favorece sua compatibilidade química com os materiais sintetizados, associado aos resultados de potencial zeta e informações sobre cargas superficiais dos mesmos. Esse fator é altamente relevante para a dinâmica e eficácia dos mecanismos de fotodegradação e remoção de cor, pois influencia diretamente a interação entre o contaminante e a superfície do nanocatalisador, resultando em um melhor desempenho na geração e ação das espécies reativas no meio. A seguir, são

apresentados os resultados dos ensaios fotocatalíticos e a aplicação dos nanocompósitos na degradação do RhB sob diferentes condições de irradiação.

O estudo do impacto da razão massa/massa de ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi realizado a fim de identificar as melhores condições para a síntese do nanocompósito fotoativo magnético. As amostras com proporção em massa 1:1, 4:1 e 1:4 foram denominadas 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e ZnO-4Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, tanto para convencional como a *green*, e para materiais a base de TiO<sub>2</sub> 1:1 e 4:1, denominadas 1TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 4TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Como apresentado e discutido no capítulo II, as NPs aqui intituladas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são uma mistura das fases magnetita e maghemita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ambas com propriedades magnéticas, sendo a característica de interesse.

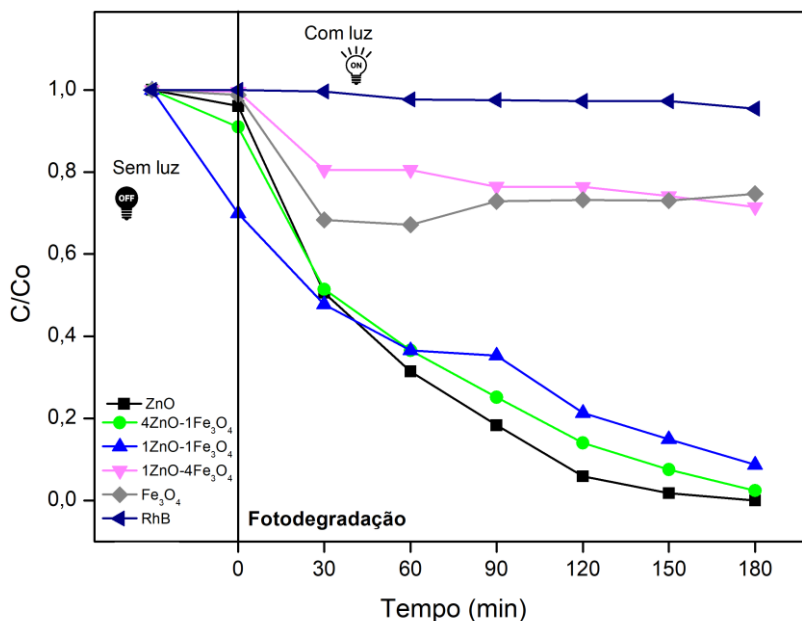
#### **4.1 Síntese convencional – Luz UV-A**

##### **4.1.1 Fotodegradação e foto-Fenton ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

###### **4.1.1.1 Efeitos da performance Fotodegradação luz UV-A**

O comportamento da degradação, associada à remoção de cor, foi monitorada por espectroscopia UV-Vis e a eficiência dos catalisadores foi expressa pela razão C/Co em função do tempo. A figura 41 ilustra a variação da concentração do corante ao longo do tempo em uma comparação do desempenho dos diferentes fotocatalisadores à base de ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. A figura 41 demonstra os primeiros trinta minutos iniciais da reação que foram mantidos sem irradiação da luz UV, com o intuito de verificar a contribuição ou efeito adsorptivo no processo, e também apresenta a variação da concentração em função do tempo de 180 minutos da reação fotocatalítica.

**Figura 41** - Eficiência dos nanocatalisadores ZnO, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-4Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> expressa pela razão C/Co em função do tempo para fotodegradação.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na ausência dos nanocatalisadores verificou-se que cerca de 4,57% de RhB foi degradado, servindo como um referencial para avaliar a eficiência dos materiais na reação. O acionamento da luz no processo evidencia que tanto para o ZnO como para os nanocompósitos ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> os mesmos exibem uma atividade significativamente superior, resultado da dinâmica eficiente de excitação e recombinação dos elétrons entre a banda de condução e valência dos semicondutores. Para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> puro e ZnO-4Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, verificou-se um comportamento de adsorção e dessorção na superfície do material ao longo da reação, fazendo com que seu desempenho fosse inferior aos demais. Um aspecto adicional foi verificado para 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sendo que nos trinta minutos iniciais cerca de 30,09% da remoção do corante ocorreu exclusivamente por adsorção, sem a presença de luz. No entanto, a partir da irradiação, o processo foi impulsionado, resultando em uma eficiência máxima de 91,30%.

Chen e colaboradores (2021) investigaram nanopartículas de ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e nanocompósitos baseados em ZnO nanorods/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>GO-ZIF para aplicações ambientais reutilizáveis na remoção de corantes e poluentes farmacêuticos sob luz solar. Os estudos abrangeram tanto adsorção quanto fotodegradação, evidenciando a baixa atividade fotocatalítica do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> quando comparado aos

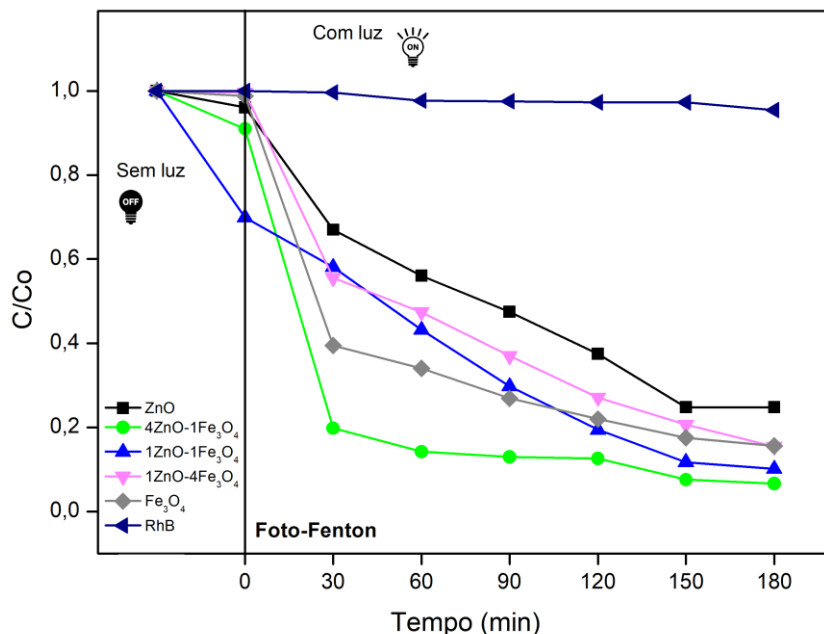
nanocompósitos (Chen et al, 2021). De forma semelhante, Labrag e colaboradores (2023) relataram que a magnetita pura apresenta eficiência reduzida na adsorção de metais pesados, como Cr e Pb, quando comparada ao compósito magnético Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-hidroxiapatita (Labrag et al. 2022). No presente estudo, observou-se um comportamento similar, com as nanopartículas puras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> exibindo uma taxa de degradação de 25,3%, bem como o material ZnO-4Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, com uma maior proporção em massa no material magnético, com 28,51%. No entanto, a presença desse óxido nos nanocompósitos desempenha um papel crucial, não apenas por sua propriedade magnética exclusiva, que facilita a recuperação e reuso do material, mas também por sua contribuição estrutural na formação de heteroestruturas eficientes. Quando combinado com semicondutores fotocatalíticos, NPs Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> podem atuar como uma ponte para transferência de elétrons, reduzindo a recombinação dos pares elétron-buraco e melhorando a estabilidade. Dessa forma, sua incorporação agrega positivamente ao nanocompósito, permitindo eficiência fotocatalítica e separação magnética, característica fundamental para aplicações sustentáveis e de fácil recuperação. O contraste referente ao processo de fotocatalise é observado para o semicondutor ZnO, no qual obteve-se máxima eficiência na degradação de Rh B, o qual demonstra excelente atividade e capacidade de degradação para corantes, poluentes farmacêuticos e atividade antibacteriana (Guaraldo et al., 2023; Bogatu et al., 2023; Oluwasogo et al. 2023). Tais fatores apontam para diferentes resultados quando há a presença dos dois óxidos base na formação dos nanocompósitos elucidados em nosso trabalho, com degradação de 91,30% e 97,56% para 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente. Desta forma compreende-se que nanocompósitos que possuem uma maior proporção de ZnO, material responsável pelas características fotoativas, apresentaram melhores desempenhos comparados à Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> puro. No entanto, a incorporação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> conferiu propriedades magnéticas ao material, ampliando seu potencial para aplicações multifuncionais quando comparados aos óxidos base puros, mantendo excelente desempenho frente a reação. Essa combinação permite a integração de características fotossensíveis e magnéticas em um único sistema, favorecendo sua aplicabilidade em processos avançados de degradação e separação.

Estudos envolvendo compósitos ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, demonstram a multifuncionalidade do sistema aplicado à processos de adsorção de metais pesados, fotocatalise para compostos orgânicos e estudos antibacterianos, com um material de alta área superficial. Wang e colaboradores (2021) realizaram a síntese de ZnO e nanocompósito magnético com grande área superficial e excelente propriedade superparamagnética, aplicadas em reações fotocatalíticas. Para ZnO puro indica uma taxa de degradação do corante RhB de 71,13%, e para nanocompósitos magnéticos com diferentes razões molares, uma variação entre 53,74%, 67,84% e 76,46%. Em um viés comparativo, em nosso trabalho, obteve-se uma melhora expressiva da atividade de degradação do corante sob as mesmas condições reacionais. Esses resultados evidenciam o impacto da modificação estrutural na eficiência fotocatalítica, indicando que a incorporação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pode desempenhar um papel crucial na dinâmica de degradação do corante, especialmente quando associada a processos avançados de oxidação. Nesse contexto, a introdução H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional ativa o mecanismo Foto-Fenton, potencializando a geração de radicais oxidativos e ampliando a eficiência na remoção do contaminante. A seguir, são discutidos os efeitos da performance do Foto-Fenton e sua influência na degradação do RhB.

#### **4.1.1.2 Efeitos da performance Foto-Fenton luz UV**

Com o intuito de compreender a influência e contribuição da adição de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> além das suas propriedades magnéticas, este estudo investigou a atividade dos nanocompósitos em reações do tipo Foto-Fenton. A adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional faz com reações secundárias que envolvem Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aconteçam, atreladas a geração de radicais hidroxila ( $\bullet$ OH) a partir da interação entre Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e é amplamente reconhecida pela sua alta eficiência na degradação de contaminantes orgânicos (Nakamura et al., 2019). A incorporação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no sistema busca potencializar esse mecanismo, não apenas aproveitando suas propriedades magnéticas para facilitar a remoção, mas também melhorando a formação de radicais oxidantes, promovendo maior eficiência na degradação do corante RhB. De maneira similar aos ensaios de fotodegradação, a figura 42 ilustra a eficiência dos catalisadores, a qual foi expressa pela razão C/Co em função do tempo.

**Figura 42** – Eficiência dos nanocatalisadores ZnO, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-4Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pela razão C/Co em função do tempo para foto-Fenton.



Fonte: Elaborado pela autora.

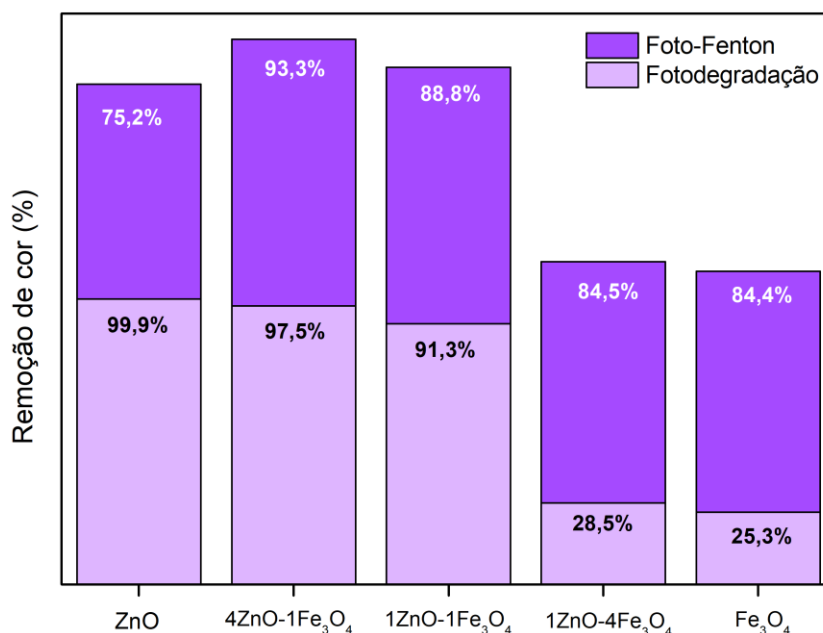
O acionamento da luz e adição de 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em intervalos regulares no sistema reacional demonstra que a reação foi impulsionada. Na ausência dos nanocatalisadores verificou-se que cerca de 31,07% de RhB foi degradado. Ziembowicz e Kida (2022) elaboraram uma revisão crítica com limitações e direções futuras para aplicações de processos do tipo Fenton na degradação de poluentes e tratamento de água e efluentes. Discutem que a reação Fenton é o processo mais eficaz na remoção de micropoluentes, havendo muitas modificações no processo em questão. No entanto apresentam-se como vias econômicas e que podem ser combinados com outros processos oxidativos avançados (POAs). apontam a adição gradual de peróxido de hidrogênio como um método que melhora a eficácia do processo pois o método de dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> influencia de maneira significativa na eficiência da oxidação, comparado a dosagem em porção única ou doses excessivas, evitando aumento no custo, possíveis reações de ligação dos radicais (OH•) com formação de espécies que inibem superfície reacional e a rápida decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Estudos demonstram que o método mais eficiente consiste na adição gradual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, o qual foi utilizado em nossos ensaios.

Os resultados apresentados na figura 42 indicam uma taxa de degradação de 75,23%, 93,36% e 89,85% para ZnO, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente. O destaque está direcionado para NPs Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com taxa de 84,40% e 1ZnO-4Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de 84,54%, comprovando que a reação de foto-Fenton ocorreu sob iluminação, onde tais valores estão associados diretamente a presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, indicando sua participação ativa no processo. Esse comportamento reforça a literatura, que aponta a magnetita como um catalisador eficiente para o ciclo Foto-Fenton, promovendo a regeneração contínua de Fe<sup>2+</sup> e garantindo uma conversão eficiente do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em radicais oxidantes. Pouco se relata na literatura a utilização de nanomateriais a base de ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aplicados ao processo foto-Fenton na remoção do corante RhB, no entanto há estudos similares com a utilização de outros poluentes como azul de metileno e p-nitrofenol, nos quais os nanocompósitos magnéticos a base de ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentaram notável desempenho de remoção com desempenho catalítico aprimorado, associado a presença de pares Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> abundantes para a reação de Fenton, oriundo do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio, aumentando a formação de espécies oxidantes no meio reacional. (Abharya & Gholizadeh 2021; Liu et al. 2020; Saleh e Taufik, 2019; López et al. 2021).

#### **4.1.1.3 Efeitos comparativos Fotodegradação (FTD) e Foto-Fenton (FFTN) e Cinética de degradação**

A comparação entre os processos de FTD e FFTN permite avaliar o impacto da ativação fotocatalítica e da geração de espécies reativas na degradação do corante RhB. Enquanto a FTD ocorre predominantemente pela excitação do semicondutor e transferência de carga, o FFTN se beneficia da presença de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, potencializando a formação de radicais hidroxila (•OH) altamente reativos. Esses fatores influenciam diretamente a eficiência dos nanocompósitos utilizados, tornando essencial a investigação da dinâmica envolvida em cada processo para otimização das condições reacionais e melhoria da remoção do contaminante. A figura 43 demonstra em termos percentuais a taxa de remoção de cor para cada nanocatalisador frente aos dois processos fotocatalíticos em estudo.

**Figura 43** – Gráfico de percentual de remoção de cor em comparativo para os processos fotocatalíticos de fotodegradação e foto-Fenton para os nanocatalisadores ZnO, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-4Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

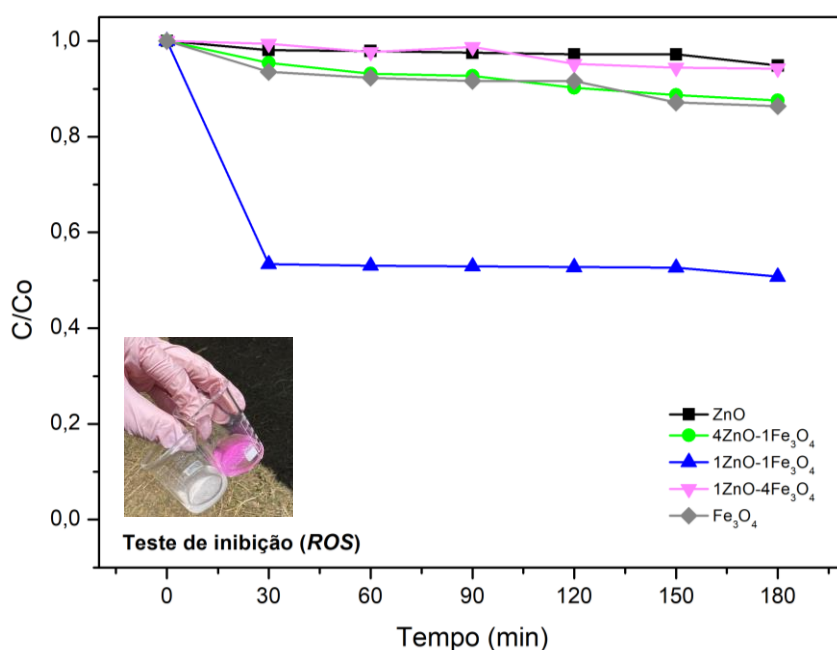


Fonte: Elaborado pela autora

A redução da atividade fotocatalítica de ZnO e nanocompósitos com maior proporção do semicondutor fotoativo na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode estar associada a um possível efeito inibidor na banda de condução, atuando como um eliminador de elétrons para minimizar a recombinação dos pares elétron-buraco. No entanto, essa supressão eletrônica não resulta em uma melhora na eficiência da fotodegradação, sugerindo que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também pode atuar como um sequestrador de •OH, favorecendo a formação de radicais hidroperoxila (HO<sub>2</sub>•), que possuem menor reatividade no processo oxidativo. Esse comportamento, relatado por Zelic (2022), reforça a complexidade da interação entre o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e os semicondutores fotocatalíticos, indicando que sua presença pode, em determinadas condições, comprometer a eficiência do processo ao invés de potencializá-lo (Saleh e Taufik 2019, Li et. al. 2024). Destaca-se a melhora altamente expressiva para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que apresentou uma taxa de degradação de apenas 25,3% na FTD, enquanto na FFTN esse valor aumentou, atingindo 84,4%, representando uma eficiência mais de três vezes superior. De maneira similar para o nanocompósito 1ZnO-4Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

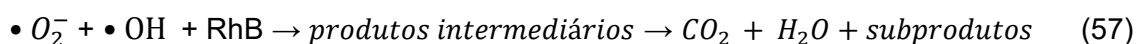
Um fator crucial para o processo em estudo é a geração eficiente de Espécies Reativas de Oxigênio (ROS), como os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), cuja formação está diretamente associada às características físicas, ópticas, geométricas e eletrônicas dos fotocatalisadores. Essas características podem ser elucidadas por meio de mudanças nas morfologias, ajustes no bandgap e variações nos valores de carga superficial, as quais foram previamente estudadas em nosso trabalho. Para alcançar a máxima eficiência fotocatalítica, é essencial minimizar a recombinação dos pares elétron-buraco e promover uma separação eficiente desses portadores de carga, além de otimizar a área superficial e a dinâmica na interface entre o catalisador e a molécula alvo. Com o intuito de investigar a contribuição específica dos  $\bullet\text{OH}$  no meio reacional, foi realizado um teste de inibição com a adição de álcool isopropílico no início da reação. As absorvâncias foram medidas em intervalos regulares, e a variação da concentração de Rh B foi verificada ao longo do tempo. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 44, demonstrando o impacto da inibição dos radicais  $\bullet\text{OH}$  na eficiência do processo fotocatalítico em um gráfico da razão C/Co em função do tempo. Em *input*, temos uma imagem comparativa da atividade fotocatalítica do ZnO com e sem inibidor, ao final do processo.

**Figura 44** – Teste de inibição da atividade de espécies reativas de oxigênio (ROS) pela adição de álcool isopropílico para os nanocatalisadores ZnO, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-4Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



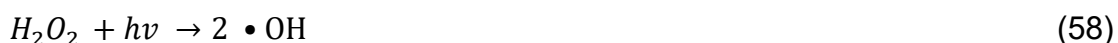
Fonte: Elaborado pela autora.

As taxas de remoção foram notavelmente inibidas pela adição do sequestrador IPA, fornecendo evidências diretas que  $\bullet\text{OH}$  gerados nas reações desempenham um papel fundamental na degradação do Rh B, sendo um dos principais responsáveis. Verificou-se uma taxa de diminuição de 100% para 5,16% para ZnO. Efeito similar ocorreu com os nanocompósitos 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 1ZnO-4Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, com redução para 12,43% e 5,74%, respectivamente. Para 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> comprovou-se o efeito adsortivo no nanomaterial, onde mesmo com a presença do inibidor IPA o material apresentou uma taxa de descoloração de 49,21%. Através dos resultados obtidos sugere-se o mecanismo cinético das reações envolvendo os nanocatalisadores a base de ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, os quais são elucidados nas equações 50 a 57. Onde temos a excitação do nanocompósito (50), seguida da geração de radicais hidroxila (51-52), redução do oxigênio molecular e formação do superóxido (53) e a degradação do corante Rh B. (Saleh e Taufik, 2019).



Além do mecanismo cinético fotocatalítico apresentado anteriormente, para processos FFTN reações adicionais ocorrem pela presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o material magnético e desempenham um papel crucial na degradação do contaminante. O mecanismo pode ser dividido em três etapas principais, sendo a geração de radicais livres, reações de oxidação e redução envolvendo íons ferro e a degradação da molécula do contaminante. Os quais são elucidados através das reações 58 a 63 e figura 45. O ferro presente no nanocompósito, proveniente

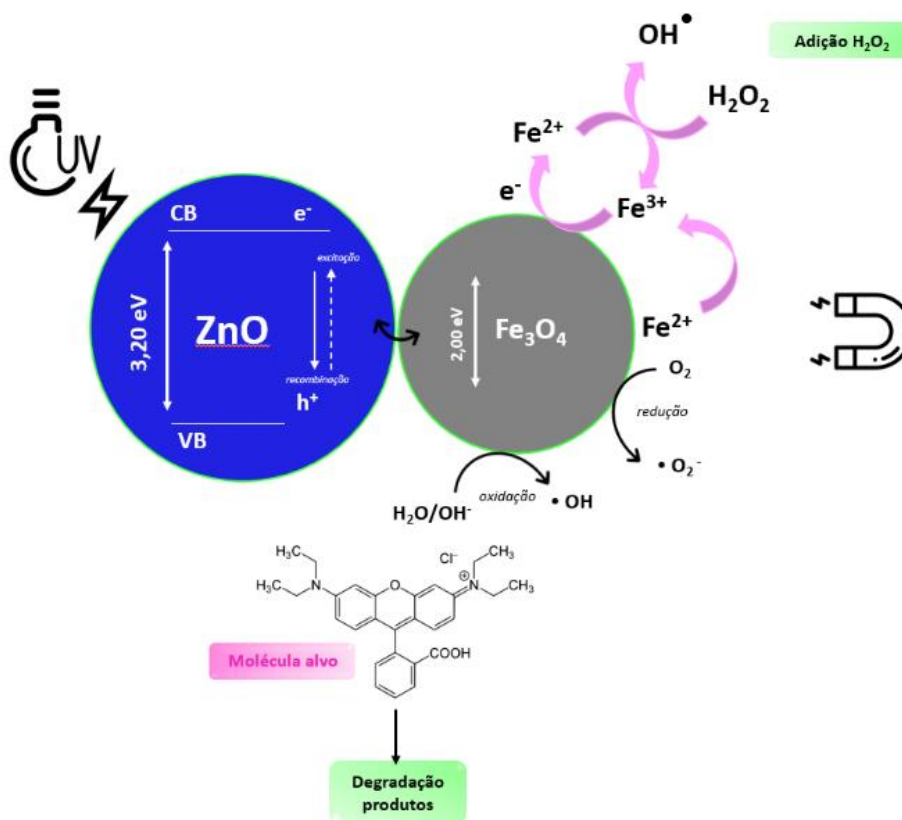
do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> atua como catalisador na reação de Fenton e FFTN, promovendo uma geração contínua de •OH, em um ciclo entre Fe<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup> que sofrem reações redox. Inicialmente temos a fotólise do peróxido de hidrogênio seguida da possível recombinação dos radicais hidroxila gerados no meio e novamente a formação do peróxido (59), as reações no sistema FFTN podem ser compreendidas onde o íon Fe<sup>3+</sup> pode sofrer redução por elétrons fotogerados na banda de condução e formar íons Fe<sup>2+</sup> (60), este íon por sua vez reagirá com peróxido de hidrogênio formando radicais hidroxila adicionais no meio, os quais são altamente oxidantes e o mesmo pode ocorrer com íons Fe<sup>3+</sup> com formação de hidroperoxila (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) (63), assim dando origem novamente à íons Fe<sup>2+</sup> de forma cíclica.



Desta forma, a figura 45 ilustra o esquema do processo fotocatalítico, onde o sistema recebe a irradiação da luz UV a qual resulta na excitação de elétrons na banda de valência, promovendo-os à banda de condução e gerando buracos na banda de valência. Os elétrons na banda de condução reagem com o oxigênio dissolvido para formação de radicais superóxido (•O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Na dinâmica efetiva de pares elétron/buraco, paralelamente, buracos fotogerados (h<sup>+</sup>) são capazes de reagir com moléculas de H<sub>2</sub>O ou OH<sup>-</sup>, gerando a espécie radical •OH, resultando então na geração de espécies reativas de oxigênio no meio reacional. Como consequência a molécula do corante orgânico pode interagir com as espécies geradas, caracterizadas como fortes oxidantes promovendo sua descoloração e degradação em produtos menos complexos (Nakamura et. al. 2019; Nguyen, Zhang e Yang, 2017). Por tanto, as reações sugeridas não só elucidam a eficiência do ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na degradação do corante RhB, mas

também demonstra a importância das espécies reativas de oxigênio na fotodegradação de compostos orgânicos sob luz UV simulada ou solar.

**Figura 45** – Representação do mecanismo para degradação de poluentes utilizando nanocatalisadores fotoativos magnéticos ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e dinâmica foto-Fenton na geração de espécies radiculares.



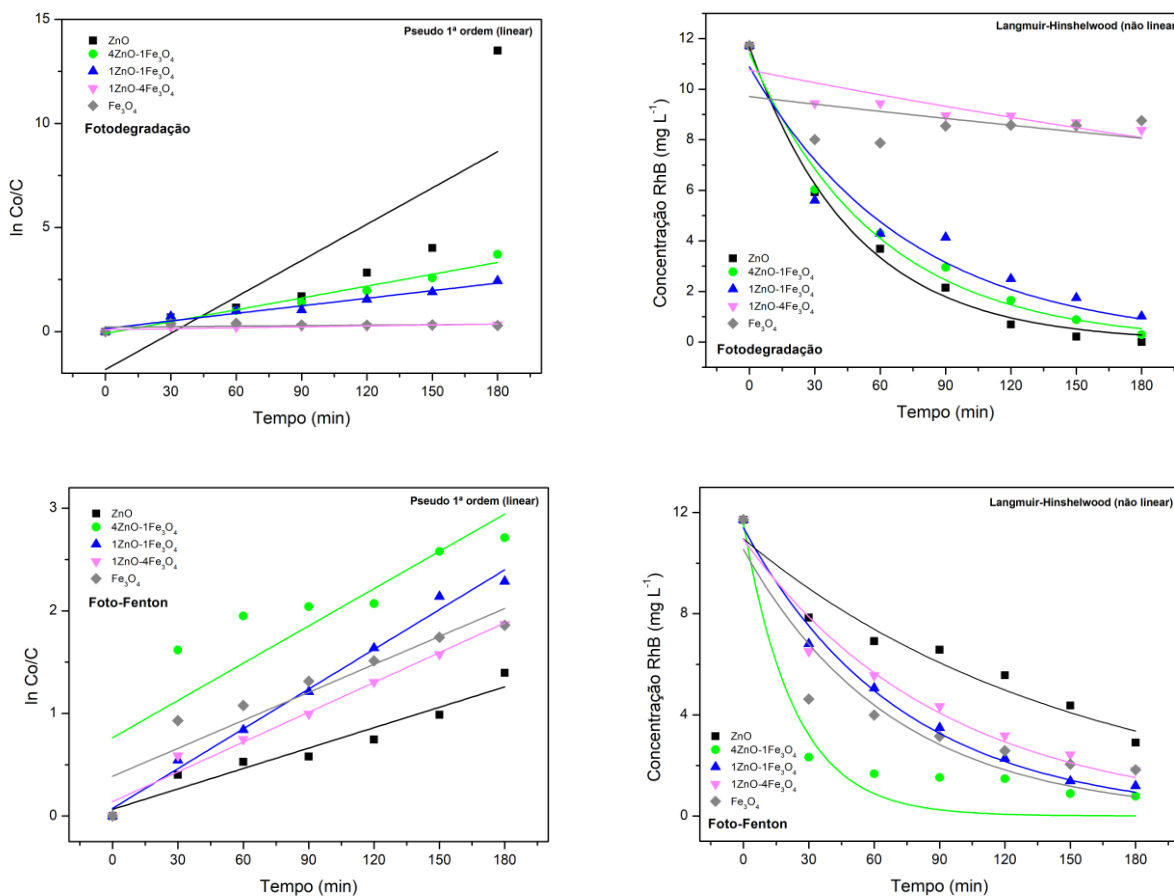
Fonte: Elaborado pela autora.

Em suma, os dados experimentais obtidos via FTD, FFTN e teste de inibição de ROS validam o mecanismo cinético dos nanocompósitos à base de ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sugerindo que por meio dos processos fotocatalíticos propostos, ambos sejam mediados por espécies reativas de oxigênio, sendo a dinâmica de espécies reativas (OH<sup>•</sup>) como o oxidante reativo primário no sistema, e assim ocorrendo a degradação/remoção de cor da RhB. Sugere-se que a degradação do corante RhB em meio aquoso possa estar associada a mecanismos em duas rotas principais, (1) com formação de produtos intermediários através de clivagem do cromóforo e *N-desetilização* e (2) total mineralização do corante (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O), quando atrelados à descoloração completa (Fernández et al. 2019; Abharya e Gholizadeh, 2021; Wang, Feng e Wei, 2023). Estudos relacionados ao estágio final da descoloração da RhB encontrados na literatura supracitam o

que é observado em nossos resultados experimentais através da diminuição da absorvância e a eficiência do nanomaterial na atividade fotocatalítica.

Em termos cinéticos, os dados foram ajustados aos modelos linear e não linear, conforme apresentado na figura 46. Propõe-se que a degradação da rodamina B utilizando ZnO e nanocompósitos sigam o modelo cinético de primeira ordem linear e não linear de Langmuir-Hinshelwood, com os melhores ajustes. Os parâmetros de eficiência na cinética de fotodegradação foram mensurados, de forma a interpretar valor de  $k$  na equação de pseudo-primeira ordem e Langmuir-Hinshelwood (Basha et al. 2011). A regressão não linear foi utilizada para estimar os parâmetros envolvidos nas expressões cinéticas de primeira ordem, como a taxa cinética ( $k$ ) e  $R^2$  e são apresentados na tabela 8.

**Figura 46** – Ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e Langmuir-Hinshelwood (L-H) para as reações de fotodegradação e foto-Fenton.



Fonte: Elaborado pela autora.

Anjali et al. (2024) discutem a cinética de degradação do azul de metileno sob irradiação de luz solar através de core-shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ , onde a taxa de degradação foi estimada com a equação de Langmuir-Hinshelwood, com ajustes satisfatórios e um comportamento similar foi observado em nossos nanocompósitos. Dados da reação de FTD indicaram ajustes satisfatórios ao modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para  $\text{ZnO}$  e  $4\text{ZnO}-1\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com altos valores de  $R^2$ . No caso do nanocompósito  $1\text{ZnO}-1\text{Fe}_3\text{O}_4$ , o melhor ajuste foi ao modelo linear de pseudo-primeira ordem. Para o material com maior proporção de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puro, observou-se um comportamento característico atribuído a magnetita, cuja baixa capacidade fotoativa influenciou negativamente o ajuste aos modelos cinéticos convencionais. Os efeitos de adsorção e dessorção foram dominantes, o que não favoreceu o ajuste aos modelos cinéticos de degradação de pseudo-primeira ordem nem tampouco L-H. Foi possível verificar que capacidade adsorviva/fotoativa máxima para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ocorreu em 60 min, com uma taxa de 32,82% de remoção de cor, e posteriormente a queda da eficiência atrelada com o aumento da absorbância referente à concentração do corante no meio reacional foi constatada. Conforme esperado, os maiores valores da constante cinética ( $k$ ) foram verificados para os materiais com melhores desempenhos frente à reação fotocatalítica, reforçando a influência da composição e da estrutura dos nanomateriais frente à eficiência do processo. Para a reação FFTN, os dados revelaram ajustes satisfatórios ao modelo de pseudo-primeira ordem linear para os nanocatalisadores  $\text{ZnO}$ ,  $1\text{ZnO}-1\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $1\text{ZnO}-4\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com valores de  $R^2$  favoráveis. Para  $4\text{ZnO}-1\text{Fe}_3\text{O}_4$ , o melhor ajuste foi para o modelo L-H, evidenciando uma taxa cinética aprimorada e desempenho superior em comparação aos demais, com  $k$  no valor de 0,04283 e 93,3% de remoção, sendo mais bem sucedida em melhorar a transferência e separação de cargas. Além disso, observou-se que a constante cinética do  $\text{ZnO}$  na reação do tipo FFTN foi relativamente baixa, fator que corrobora à tendência da redução da atividade fotocatalítica que ocorreu após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional.

Em termos comparativos entre os processos FTD e FFTN, considerando remoção de cor, as taxas cinéticas ( $k$ ) e  $R^2$ , os mesmos indicam diferenças importantes no desempenho dos nanocatalisadores. Para o  $\text{ZnO}$  puro, este

demonstrou alta eficiência na FTD, atingindo 99,9%, mas teve uma redução significativa no FFTN para 75,2%, indicando que a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não favoreceu a atividade fotocatalítica, possivelmente devido ao efeito *scavenger* de radicais hidroxila (Zélic et al., 2022; Saleh e Taufik 2019, Li et. al 2024). Esse comportamento é refletido nos valores de  $k$  para ZnO, que foram de  $0,05816 \text{ min}^{-1}$  (pseudo-primeira ordem) e  $0,02083 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (L-H) na FTD, e reduziram para  $0,00664 \text{ min}^{-1}$  e  $0,00657 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  na FFTN. Para os compósitos ZnO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o comportamento variou conforme a proporção entre os óxidos. O 4ZnO-1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  destacou-se como o mais eficiente no FFTN, com uma taxa de remoção de 93,3%, mantendo um alto desempenho na FTD 97,5%. Seu modelo cinético também reflete essa eficiência, para a FTD apresentou  $k$  de  $0,0171 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (L-H), enquanto na FFTN o valor de  $k$  aumentou para  $0,04283 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (L-H). Para os sistemas com maior proporção em massa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , como 1ZnO-4 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puro, a diferença entre os processos foi mais expressiva, para FTD as remoções foram de apenas 28,5% e 25,3%, respectivamente, e no processo FFTN elevou-se para 84,5% e 84,4%. Tal comportamento reforça o papel do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional, tornando a degradação via Foto-Fenton mais eficaz para materiais com maior conteúdo de ferro. Os valores de  $k$  para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puro foram extremamente baixos na FTD de  $0,00078 \text{ min}^{-1}$  e  $0,00103 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (pseudo-primeira ordem), mas aumentaram na FFTN em  $0,00909 \text{ min}^{-1}$  e  $0,01462 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (L-H).

Desta forma, compreende-se que a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no meio reacional associado ao processo FFTN foi particularmente favorável para materiais com uma maior proporção de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , enquanto que, para os demais nanocompósitos, não houve aprimoramento significativo em relação à taxa de remoção percentual da FTD, mas houve contribuições em taxas cinéticas.

**Tabela 8** – Parâmetros cinéticos para os processos de fotodegradação e foto-Fenton com ajuste  $R^2$  e constante de velocidade (k) para nanocatalisadores ZnO, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-4Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

	ZnO	4ZnO- 1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1ZnO- 1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1ZnO- 4Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
<b>FOTODEGRADAÇÃO</b>					
<b>Modelo cinético linear pseudo Primeira-ordem</b>					
$k$ (min <sup>-1</sup> )	0,05816	0,01898	0,01214	0,00146	7,8055E <sup>-4</sup>
Adj. R-Square (R <sup>2</sup> )	0,58874	0,95792	0,95363	0,6924	-0,02564
<b>Modelo cinético não linear Langmuir-Hinshelwood (L-H)</b>					
$k$ (mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,02083	0,0171	0,01379	0,00159	0,00103
Adj. R-Square (R <sup>2</sup> )	0,99335	0,98579	0,92584	0,67704	0,02921
<b>FOTO-FENTON</b>					
<b>Modelo cinético linear pseudo Primeira-ordem</b>					
$k$ (min <sup>-1</sup> )	0,00664	0,01212	0,01292	0,00969	0,00909
Adj. R-Square (R <sup>2</sup> )	0,92721	0,71634	0,98823	0,97724	0,85509
<b>Modelo cinético não linear Langmuir-Hinshelwood (L-H)</b>					
$k$ (mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,00657	0,04283	0,01388	0,01098	0,01462
Adj. R-Square (R <sup>2</sup> )	0,92418	0,91698	0,98941	0,9512	0,84964

Fonte: Elaborado pela autora.

Para melhor compreensão da eficácia dos materiais sintetizados frente aos processos fotocatalíticos, comparou-se com os dados reportados na

literatura. A tabela 9 apresenta uma abordagem de catalisadores em sistemas distintos à base de ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, destacando resultados obtidos frente a taxa de degradação do poluente por fotodegradação e Foto-Fenton, tipo de luz, tempo, poluente molécula-alvo e teste *scavenger ROS* para •OH. Pouco se relata sobre processos FFTN com a utilização em específico do corante RhB para sistemas ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sendo assim, apresentou-se outros poluentes que demonstram a eficiência da heterojunção, atrelada ao material magnético frente as reações tipo Fenton. A comparação com corantes como azul de metileno, vermelho de congo e laranja de metila permite avaliar a versatilidade e o desempenho do nanocatalisador em diferentes condições. Esses corantes compartilham características estruturais semelhantes com a RhB, como grupos cromóforos e estruturas aromáticas, que são suscetíveis à oxidação por ROS, reforçando a potencial aplicabilidade do nanocatalisador ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos complexos. A tabela X compara os dados obtidos por meio dos processos de Fotodegradação, Foto-Fenton e Inibição, entre o trabalho realizado por Silveira et. al. (2022) e este trabalho, Qi et al. (2024), Qi et al. (2024), Wang et al. (2021), Saleh e Taufik (2019), Abharya e Gholizadeh (2021).

**Tabela 9** – Comparação entre fotocatalisadores compostos por ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> relatados para a degradação de RhB e AM.

Nanocatalisador	Fonte de luz	Tempo	Composto químico	FTD*	FFTN**	Inibição Scavenger test ROS ( $\cdot OH$ )	Ref.	
ZnO				100%	75,23%	5,16%		
4ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>				97,56%	93,36%	12,43%	Silveira et. al. (2022) e este trabalho	
1ZnO-1 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Luz UV	180 min	Rh B	91,30%	89,85%	49,21%		
1ZnO-4 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>				28,51%	84,54%	5,74%		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>				25,3%	84,40%	13,60%		
ZnO	Luz UV	50 min	Rh B	60,28%	-		Qi et al. (2024)	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZnO				95,98%				
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZnO-2				93,28%		3,16%		
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZnO-3				83,23%				
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZnO-4				66,89%				
ZnO	18W Hg	180 min	Rh B	71,13%	-	N/I	Wang et al. (2021)	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZnO				53,74%				
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZnO-2				76,46%				
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZnO-3				67,84%				
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZnO/ grafeno	Luz UV	120 min	AM	50%	100%	N/I	Saleh e Taufik (2019)	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -rGO-ZnO	Luz visível	120 min	AM	-	97%	N/I	Abharya e Gholizadeh (2021)	

\*Fotodegradação; \*\*Foto-Fenton; N/I = não indicado

Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados obtidos pelo presente trabalho, foram, respectivamente, para o processo de Fotodegradação, 100%, 97,56%, 91,30%, 28,51% e 25,3% para ZnO, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente. Tais resultados foram superiores quando comparados aos resultados obtidos por

Qi et al. (2024) embora o tempo de processo tenha sido de 50 minutos e em nossos ensaios o intervalo de tempo foi de 180 min. Ao comparar os resultados do presente trabalho aos resultados obtidos por Wang et al. (2021), notamos que em ambos o composto Rh B foi exposto à fonte de luz 18W Hg, enquanto o presente trabalho expôs o composto químico a Luz UV e apresentou melhor eficiência frente ao material.

Para o processo de Foto-Fenton, utilizou-se os mesmos nanocatalisadores, ZnO, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-4 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, cujos resultados foram, respectivamente, 75,23%, 93,36%, 89,85%, 84,54%, 84,40%. Quando comparado ao trabalho de Saleh e Taufik (2019), notamos que o autor utiliza Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/ grafeno como nanocatalisador e o composto degradado foi o Azul de metileno, exposto à fonte de luz UV, bem como no presente trabalho, por 120 minutos e o resultado obtido foi de 100%, ressaltando a eficiência da dinâmica Fenton para materiais magnéticos. Já para o trabalho de Abharya e Gholizadeh (2021), notamos que foi utilizado como nanocatalisador o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-rGO-ZnO e o composto degradado, assim como na pesquisa de Saleh e Taufik (2019) foi o Azul de metileno, exposto à luz visível por 120 minutos obtendo um resultado de 97%.

Por fim, sob ativação por luz UV, os materiais sintetizados por rota convencional ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> demonstraram eficiência significativa como nanocatalisadores fotoativos, conforme comprovado por análises de UV-Vis, estudos cinéticos e avaliações da taxa de degradação da Rh B em meio aquoso. Os resultados variaram entre 25,3% e 100% na degradação do corante, em processos de FTD ou FFTN, evidenciando a versatilidade e a eficácia do sistema. Embora ensaios de reutilização não tenham sido executados neste cronograma, a atividade magnética para os nanocompósitos foi verificada, indicando que a remoção inteligente através de campo magnético pode ser executada. Portanto, o sistema apresenta-se como uma alternativa viável, baixo custo e ótimo desempenho para a remoção de poluentes orgânicos, combinando eficiência catalítica com uma abordagem acessível e replicável.

#### **4.1.2 Fotodegradação e Foto-Fenton TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

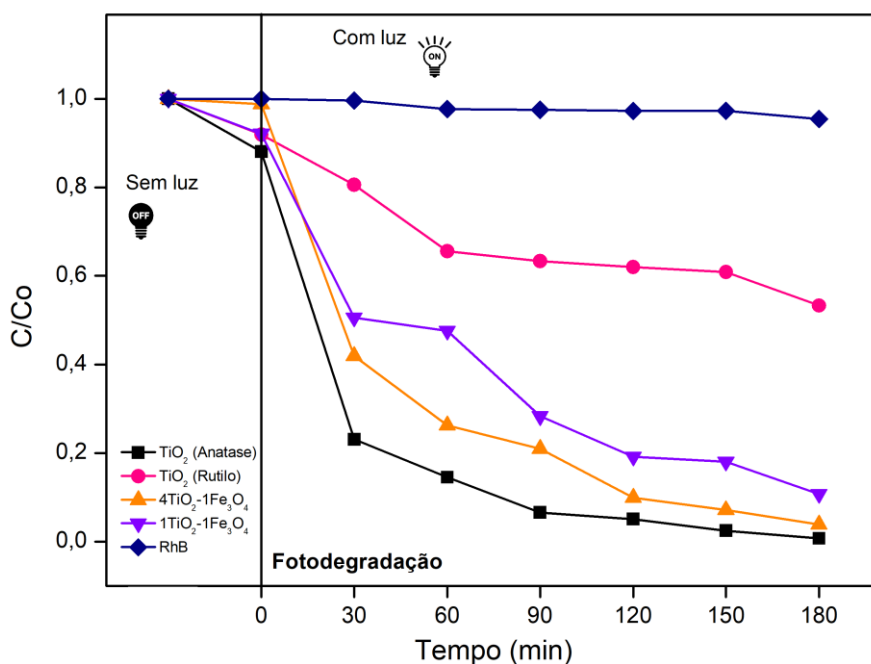
Os dados referentes ao óxido puro Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram apresentados no item anterior (item 4.1.1). Os resultados obtidos para os materiais TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

permitiram comparar a taxa de degradação do poluente em cada sistema, evidenciando o impacto da composição dos nanocatalisadores. O desempenho dos materiais será discutido com base na cinética reacional e nos mecanismos envolvidos no processo fotocatalítico, destacando a influência da heterojunção  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  na eficiência global, bem como a dinâmica das reações a partir da adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nas reações FFTN.

#### 4.1.2.1 Efeitos da performance Fotodegradação luz UV

Para avaliar a eficiência fotocatalítica dos materiais  $\text{TiO}_2$  e sistemas  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  sob irradiação UV, a Figura 47 apresenta a razão  $C/C_0$  em função do tempo de reação na reação de FTD.

**Figura 47** – Eficiência dos nanocatalisadores  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $\text{TiO}_2$  (rutilo),  $4\text{TiO}_2\text{-1Fe}_3\text{O}_4$ ,  $1\text{TiO}_2\text{-1Fe}_3\text{O}_4$  expressa pela razão  $C/C_0$  em função do tempo para fotodegradação.



Fonte: Elaborado pela autora.

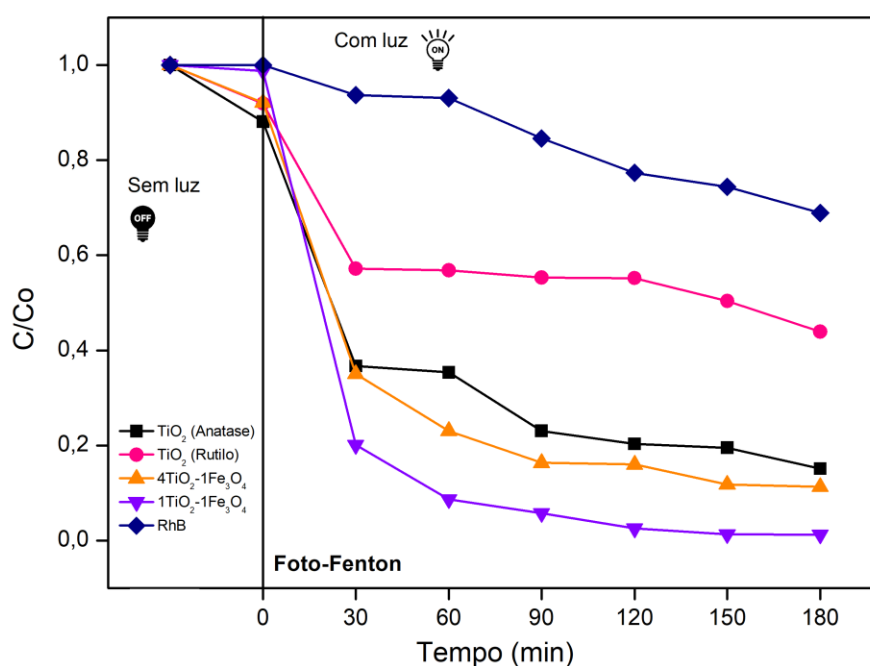
A partir dos dados apresentados, observa-se a evolução do desempenho de cada sistema ao longo do processo. Nos primeiros 30 minutos da reação, o experimento foi conduzido na ausência de luz para avaliar a influência do processo de adsorção frente aos materiais, indicando que a ativação ocorre efetivamente após a exposição à luz UV-A. Na ausência dos nanocatalisadores a RhB apresentou uma taxa de degradação de 4,57%, evidenciando a necessidade de um nanocatalisador para promover o processo com eficiência.

Como esperado, a fase anatase demonstrou desempenho superior comparado à fase rutilo com uma taxa de 99,26% e 46,66%, respectivamente. Esse comportamento está diretamente associado as diferenças na estrutura cristalina e polimorfismo do  $\text{TiO}_2$ , devido a sua alta estabilidade química o  $\text{TiO}_2$  é um dos fotocatalisadores mais reportados devido a sua alta estabilidade, não toxicidade e excelente desempenho frente a reações fotoinduzidas. As diferenças estruturais entre as fases cristalinas anatase e rutilo impactam diretamente sua eficiência frente a esses processos, onde anatase apresenta um maior potencial redox e capacidade na separação de pares elétron/buraco, aumentando assim a produção de espécies reativas no meio reacional (Brillas e Garcia-Segura, 2023). Para os sistemas heteroestruturados de  $4\text{TiO}_2\text{-1Fe}_3\text{O}_4$  e  $1\text{TiO}_2\text{-1Fe}_3\text{O}_4$  as taxas de remoção de cor associadas a degradação apresentaram valores de 96,06% e 89,23%. Esses resultados destacam a vantagem da formação do nanocompósito na proporção 4:1, pois permite a incorporação de propriedades magnéticas sem comprometer significativamente o desempenho fotocatalítico do  $\text{TiO}_2$  puro e estudos recentes corroboram essa tendência. Li e colaboradores (2024) investigaram a degradação da RhB sob luz visível utilizando  $\text{TiO}_2$  (anatase) e um sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , obtendo eficiências de 51,01% e 65,91%, respectivamente, em um intervalo de 120 minutos. Comparativamente, os resultados apresentados neste trabalho demonstram uma melhora altamente expressiva para o mesmo sistema, reforçando a eficiência da síntese e do sistema desenvolvido para a problemática proposta. Da mesma forma, Madima et al. (2022) relataram a síntese e o estudo de fotocatalisadores reutilizáveis à base de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para remoção de corantes e cromo em água. Nesse estudo, a degradação da RhB utilizando  $\text{TiO}_2$  (anatase) resultou em uma taxa de remoção de 59%, enquanto o sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  atingiu 91,1%. Assim, de maneira similar às comparações anteriores, o  $\text{TiO}_2$  (anatase) investigado neste trabalho demonstrou-se mais eficiente, tanto isoladamente quanto na forma de heterojunção com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , evidenciando sua elevada capacidade fotocatalítica e potencial para aplicações ambientais.

#### **4.1.2.2 Efeitos da performance Foto-Fenton luz UV**

A fim de compreender o impacto do processo FFTN sob luz UV-A, a figura 48 apresenta a variação da razão C/Co para os materiais em estudo. Diferente da FTD convencional, a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao meio reacional influenciou diretamente na atividade fotocatalítica, permitindo avaliar não apenas a eficiência dos catalisadores, mas também o efeito sinérgico entre os semicondutores e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, apresentando uma perspectiva mais ampla sobre a viabilidade da incorporação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ao TiO<sub>2</sub>, em processos oxidativos avançados (POAs).

**Figura 48** – Eficiência dos nanocatalisadores TiO<sub>2</sub> (anatase), TiO<sub>2</sub> (rutilo), 4TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> expressa pela razão C/Co em função do tempo para foto-Fenton.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na ausência dos nanocatalisadores, a Rh B apresentou uma taxa de degradação de 31,07%, valor esperado pela presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como reportado anteriormente para o sistema FFTN de ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Os resultados obtidos ainda demonstram um melhor desempenho da fase anatase em relação à fase rutilo na eficiência para o processo FFTN, com taxas de degradação de 84,87% e 56,05%, respectivamente. A incorporação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nos nanocompósitos resultou em um aumento significativo da eficiência, especialmente para o sistema 4TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, que atingiu 98,70% de remoção, associado a efetiva dinâmica cíclica dos íons ferro na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promovendo a geração

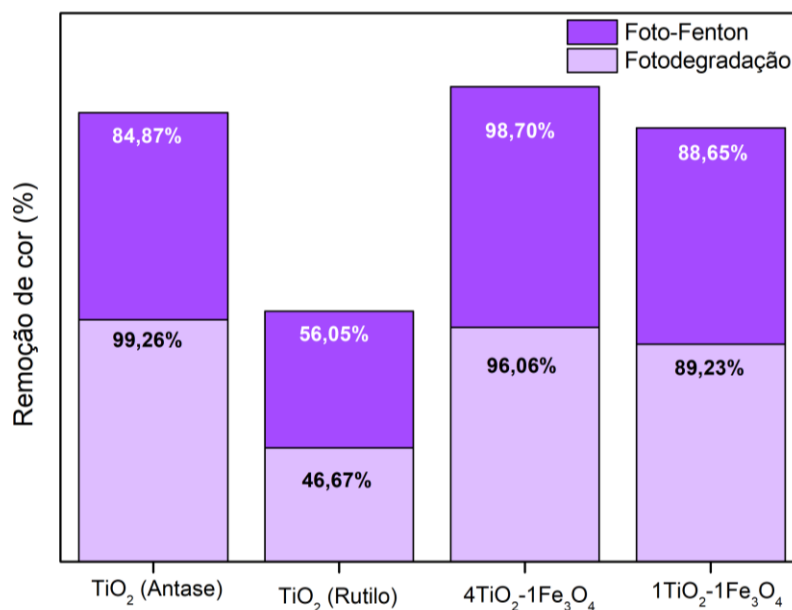
contínua de radicais  $\bullet\text{OH}$  no meio e impulsionando a degradação do corante. A sinergia combinada entre as propriedades fotoativas do  $\text{TiO}_2$  e a suscetibilidade do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ao processo Fenton reforça a eficácia desse nanocatalisador.

O sistema  $1\text{TiO}_2\text{-}1\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresentou uma eficiência intermediária (88,65%), o que sugere que uma menor quantidade de  $\text{TiO}_2$  impacta a atividade fotocatalítica, ainda que a presença de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  continue a favorecer a ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sendo assim, esses resultados indicam que a proporção ideal de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  promove uma maior sinergia entre os mecanismos fotocatalítico e Foto-Fenton, e que esta modulação da composição desempenha um papel crucial na otimização dos processos. Corroborando esses resultados, Li et al. (2024) investigaram o aumento sinérgico da atividade fotocatalítica em nanofolhas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2$  para degradação de Rh B, com uma eficiência de 98,12% para a heterojunção. O desempenho semelhante obtido pelo nanocatalisador sintetizado neste estudo reforça seu grande potencial para aplicações em processos avançados de oxidação.

#### **4.1.2.3 Efeitos comparativos Fotodegradação (FTD) e Foto-Fenton (FFTN) e Cinética de degradação**

A figura 49 ilustra o percentual de remoção comparativo entre as reações em estudo para os nanocatalisadores fotoativos.

**Figura 49** – Gráfico de percentual de remoção de cor em comparativo para os processos fotocatalíticos de fotodegradação e foto-Fenton para os nanocatalisadores TiO<sub>2</sub> (anatase), TiO<sub>2</sub> (rutilo), 4TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>



Fonte: Elaborado pela autora.

O TiO<sub>2</sub> na fase anatase apresentou a maior eficiência isolada na fotodegradação (99,26%), enquanto a fase rutilo obteve apenas 46,67%. No entanto, de forma semelhante ao comportamento observado e discutido para o ZnO (item 4.1.1.3) a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inibiu a atividade do TiO<sub>2</sub> (anatase), o qual apresentou uma redução para 84,87% no FFTN, sugerindo que a formação de radicais extra da espécie •OH possa ter sofrido reações secundárias e desempenhado um papel inibidor, deixando de apresentar máxima eficiência na remoção. Sugerindo que um excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> capturou •OH para produzir radicais hidropoxila (HO<sub>2</sub>•), que são consideravelmente menos reativos que •OH. Enquanto isso, a combinação de •OOH com •OH produz H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub>, inibindo assim todo o processo de degradação devido ao consumo de •OH, conformes equações 64 e 65. (Zélic, et al. 2022; Li et al. 2024)

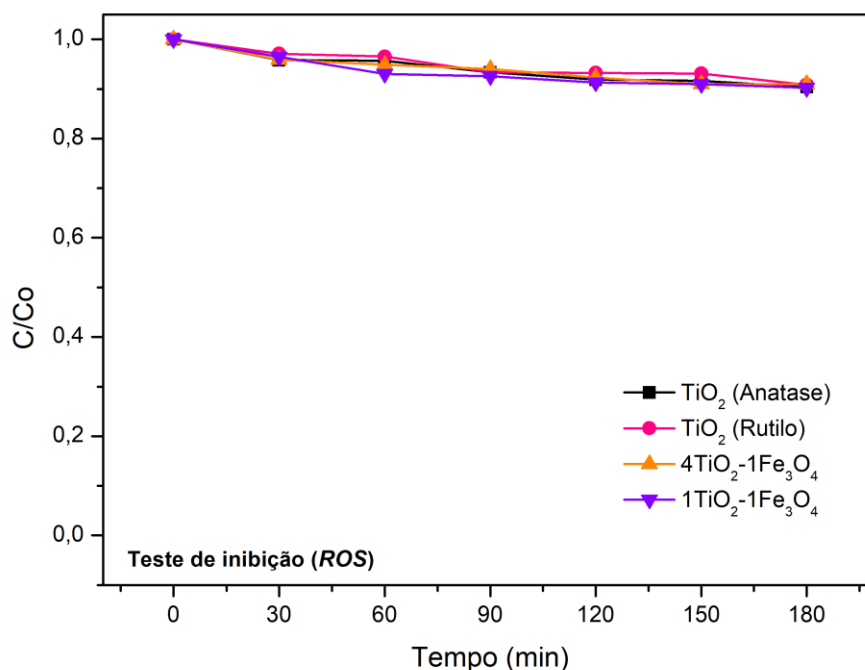


A fase rutilo teve um leve ganho de desempenho, atingindo 56,05% de remoção, fator este que pode estar associado diretamente as espécies •OH

adicionais, sem comprometer a dinâmica de pares elétron/buraco. Nota-se que, para o material  $4\text{TiO}_2\text{-}1\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi o sistema favorecido pela adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em um aumento na remoção de cor, reforçando a ação sinérgica entre o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e o  $\text{TiO}_2$  na geração de radicais  $\cdot\text{OH}$ , de 96,06% (FTD) para 98,70% (FFTN). O sistema  $1\text{TiO}_2\text{-}1\text{Fe}_3\text{O}_4$  também apresentou bons resultados, com 89,23% (FTD) e 88,65% (FFTN), com eficiências similares para ambas as reações. Desta forma compreende-se que a composição dos nanocatalisadores possuem influência direta para otimização de POAs, onde o melhor material frente a reação FFTN foi o sistema  $4\text{TiO}_2\text{-}1\text{Fe}_3\text{O}_4$ , combinando dinâmicas eficientes associadas a  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{luz}$ .

A fim de compreender e propor o mecanismo cinético envolvendo as ROS ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $h^+$ ,  $e^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) frente a FTD e FFTN para nanocatalisadores a base de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , o teste de inibição de espécies  $\cdot\text{OH}$  na presença de IPA foi executado. Os resultados são apresentados na figura 50, através de uma relação entre a razão  $C/\text{Co}$  em função do tempo.

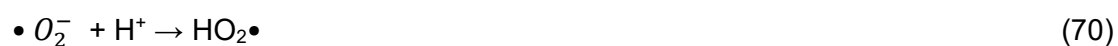
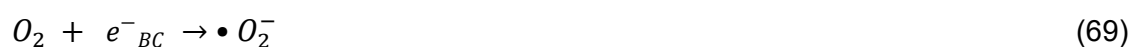
**Figura 50** – Teste de inibição da atividade de espécies reativas de oxigênio (ROS) pela adição de álcool isopropílico para os nanocatalisadores  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $\text{TiO}_2$  (rutilo),  $4\text{TiO}_2\text{-}1\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $1\text{TiO}_2\text{-}1\text{Fe}_3\text{O}_4$



Fonte: Elaborado pela autora.

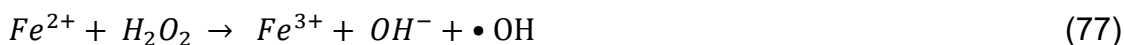
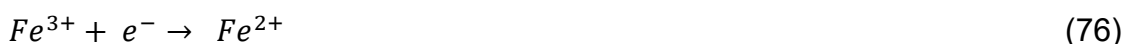
A diminuição expressiva da atividade fotocatalítica de todos os materiais na presença de IPA, sugere que o mecanismo principal para a degradação da

RhB esteja ligado fortemente às espécies  $\bullet\text{OH}$ . Observou-se uma redução de 11,27%, 11, 33%, 11,35% e 11,26% para  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $\text{TiO}_2$  (rutilo),  $4\text{TiO}_2\text{-1Fe}_3\text{O}_4$  e  $1\text{TiO}_2\text{-1Fe}_3\text{O}_4$ , respectivamente. Madima e colaboradores (2022) elucidaram o mecanismo fotocatalítico para o sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  frente a fotodegradação do corante RhB na ausência de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Li et al. também realizaram o teste para nanocompósitos  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , os quais apresentaram uma taxa de redução de 98,12% para 19,26% após a adição do inibidor de espécies  $\bullet\text{OH}$ . Resultados similares ao reportado em nosso trabalho foi verificado, onde os dados apresentados mostraram que a eficiência de degradação do RhB também foi altamente inibida quando ácido ascórbico e IPA foram adicionados à reação, o que indica que os radicais  $\bullet\text{O}_2^-$  e  $\bullet\text{OH}$  são espécies reativas primárias responsáveis pela degradação do RhB. Tais informações corroboram e sustentam a proposta de mecanismo frente a degradação utilizando os nanocatalisadores  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ . Com embasamento teórico e dados experimentais sugere-se o mecanismo, os quais são apresentados nas reações de 66 a 73 e figura 51. Desta forma, a eficácia dos nanocompósitos na degradação da RhB foi atribuída à fotoexcitação de elétrons ( $e^-$ ) da banda de valência transferidos para a banda de condução, atrelada a formação de buracos ( $h^+$ ) na banda de valência. Estes buracos altamente reativos ( $h^+$ ) também podem oxidar a água para produção de espécies radicais  $\bullet\text{OH}$ . O oxigênio em solução é capaz de reagir com os elétrons excitados ( $e^-$ ) para formação de superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) e radical hidroperoxila ( $\text{HO}_2\bullet$ ). Espécies ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) se recombinam com os prótons e produzem espécies ( $\text{HO}_2\bullet$ ) e reações subsequentes produzem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o qual pode dar origem a novas espécies  $\bullet\text{OH}$ .

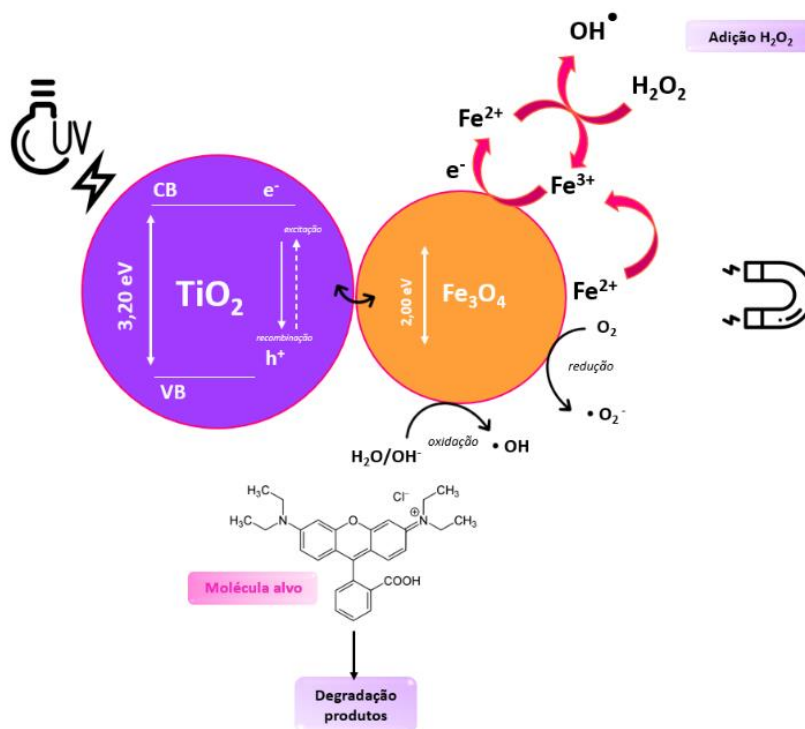




Reações do tipo Fenton, devido a presença de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nos nanocompósitos, são apresentadas através das reações 74 a 79, as quais também foram investigadas no item anterior (item 4.1.1.3). Com base nos resultados obtidos,  $\bullet\text{OH}$  é o oxidante principal responsável pela degradação da RhB.



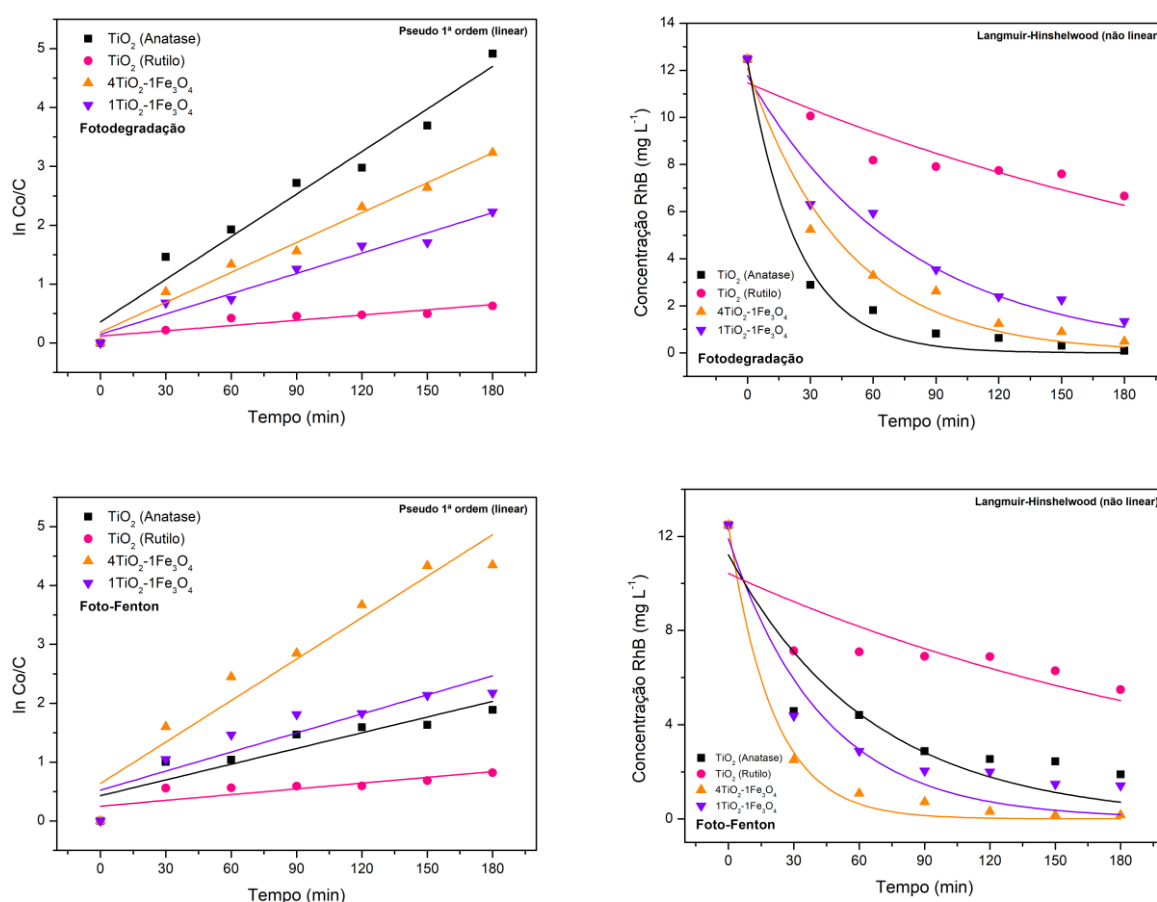
**Figura 51** – Representação do mecanismo para degradação de poluentes utilizando nanocatalisadores fotoativos magnéticos  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  e dinâmica foto-Fenton na geração de espécies radiculares.



Fonte: Elaborado pela autora.

Para discussão da cinética da reação, os dados foram ajustados ao modelo cinético linear de pseudo-primeira ordem e não linear de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Como esperado, a adição de  $H_2O_2$  acelerou todas as reações, principalmente no caso da existência de ferro, comprovando que a reação de foto-Fenton ocorreu sob iluminação (Figura 52), exceto para  $TiO_2$  (rutílo), o qual apresentou o menor desempenho em ambos os processos, FTD e FFTN (tabela 10).

**Figura 52** – Ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e Langmuir-Hinshelwood (L-H) para as reações de fotodegradação e foto-Fenton.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados obtidos demonstram que o  $TiO_2$  (Anatase) apresentou a maior constante de velocidade de reação ( $k$ ) na FTD, com valores de  $k = 0,02412 \text{ min}^{-1}$  (pseudo-primeira ordem) e  $k = 0,04174 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (L-H), corroborando com seu excelente e máximo desempenho frente a remoção do poluente, com  $R^2$  aprimorado e um ajuste satisfatório para o modelo não linear L-H (0,98193), conforme apresentado na figura 52. Para o processo FFTN, temos uma redução da taxa cinética de  $TiO_2$  (Anatase), fator este que também associado a

diminuição da sua atividade fotocatalítica na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para o  $\text{TiO}_2$  (Rutilo) este apresentou os menores valores de  $k$ , o que comprova sua menor atividade fotocatalítica, com melhor ajuste de dados ao modelo linear de pseudo-primeira ordem para FFTN, e L-H para FTD.

Com a incorporação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  os nanocompósitos apresentaram um desempenho aprimorado, especialmente no processo FFTN. O sistema  $4\text{TiO}_2-1\text{Fe}_3\text{O}_4$  atingiu a maior constante cinética no FFTN no valor de  $k = 0,04951 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  e excelente ajuste dos dados para o modelo cinético não linear L-H, com  $R^2$  de 0,9925, superando os demais materiais. Esse resultado pode ser atribuído à sinergia entre  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , onde o  $\text{TiO}_2$  promove a fotogeração de elétrons e buracos, enquanto o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  atua na regeneração cíclica de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , favorecendo a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, conseqüentemente, a geração de radicais  $\cdot\text{OH}$ , essenciais para a degradação do corante. O sistema  $1\text{TiO}_2-1\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresentou melhor desempenho para FTD, com melhor ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem, comparado a FFTN que se ajustou melhor ao modelo não linear L-H. Ambos os processos apresentaram taxas cinéticas e de remoção similares, sugerindo que um excesso de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pode reduzir a absorção de luz e aumentar a recombinação de cargas, limitando a performance global do nanocompósito, mesmo na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sendo assim, os resultados evidenciam que a fase anatase do  $\text{TiO}_2$  é a mais eficiente frente a FTD, enquanto a formação de nanocompósitos com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  melhora significativamente a eficiência do processo Foto-Fenton, especialmente para a proporção  $4\text{TiO}_2-1\text{Fe}_3\text{O}_4$  que apresentou a melhor performance global.

**Tabela 10** – Parâmetros cinéticos para os processos de fotodegradação e foto-Fenton com ajuste R2 e constante de velocidade (k) para nanocatalisadores nanocatalisadores TiO<sub>2</sub> (anatase), TiO<sub>2</sub> (rutilo), 4TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

<b>Modelo</b>	<b>TiO<sub>2</sub> (Rutilo)</b>	<b>TiO<sub>2</sub> (Anatase)</b>	<b>4TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>1TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>
<b>FOTODEGRADAÇÃO</b>				
<b>Modelo cinético linear pseudo Primeira-ordem</b>				
<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	0,00298	0,02412	0,01693	0,01149
Adj. R-Square (R <sup>2</sup> )	0,81744	0,95835	0,98022	0,95995
<b>Modelo cinético não linear Langmuir-Hinshelwood (L-H)</b>				
<i>k</i> (mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,00336	0,04174	0,02153	0,01321
Adj. R-Square (R <sup>2</sup> )	0,82103	0,98193	0,97171	0,94661
<b>FOTO-FENTON</b>				
<b>Modelo cinético linear pseudo Primeira-ordem</b>				
<i>k</i> (min <sup>-1</sup> )	0,00327	0,0089	0,02349	0,01079
Adj. R-Square (R <sup>2</sup> )	0,61182	0,80528	0,92039	0,80024
<b>Modelo cinético não linear Langmuir-Hinshelwood (L-H)</b>				
<i>k</i> (mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,00406	0,01533	0,04951	0,02325
Adj. R-Square (R <sup>2</sup> )	0,59002	0,82945	0,9925	0,90481

Fonte: Elaborado pela autora.

A tabela 11 a seguir compara os dados obtidos por meio dos processos de Fotodegradação, Foto-Fenton e Inibição, entre o presente trabalho, comparando com os trabalhos de Madima et al 2022, Li et al. 2024, Shi et al. 2018, Halfadji et al 2023.

**Tabela 11** – Comparação entre fotocatalisadores compostos por TiO<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> relatados para a degradação de RhB e AM.

Nanocatalisador	Fonte de luz	Tempo	Composto químico	FTD*	FFTN**	Inibição Scavenger test ROS ( $\bullet$ OH)	Ref.
TiO <sub>2</sub> (rutilo)				46,66%	56,95%	11,33%	<i>Este trabalho</i>
TiO <sub>2</sub> (anatase)				99,26%	84,87%	9,63%	
4TiO <sub>2</sub> -1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Luz UV	180 min	Rh B	96,06%	98,70%	9,02%	
1TiO <sub>2</sub> -1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>				89,23%	88,65%	9,79%	
TiO <sub>2</sub>	Luz xenom	120 min	Rh B	59%	-	N/I	Madima et al 2022
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>				91,1%			
TiO <sub>2</sub> (anatase)	Luz visível	120 min	Rh B	51,01%	-	-	Li et al. 2024
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>				65,91%	98,12%	19,26%	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>				-	76,36%	-	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @TiO <sub>2</sub>	Luz solar simulada	60 min	Rh B	85%	-	N/I	Shi et al. 2018
TiO <sub>2</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Luz visível	140 min	AM	36,1%	82,3%	12%	Halfadji et al 2023

\*Fotodegradação; \*\*Foto-Fenton; N/I = não indicado

Fonte: Elaborado pela autora.

No presente trabalho utilizou-se como nanocatalisadores os compostos TiO<sub>2</sub> (rutilo), TiO<sub>2</sub> (anatase), 4TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1TiO<sub>2</sub>-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, obteve como resultado para a FTD, respectivamente 46,66%, 99,26%, 96,06% e 89,23%. Quando comparado com o trabalho de Madima et al 2022, notamos que os nanocatalisadores utilizados foram TiO<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, e embora o composto químico degradado seja o mesmo, Rh B, difere-se do presente trabalho pelo fato do composto ser exposto à Luz xenom por 120 minutos, obtendo como resultado, respectivamente, 59% e 91,1%, os materiais sintetizados e caracterizados em

nosso trabalho demonstraram taxas superiores e o mesmo pode ser observado para os resultados relatados por Li et al. 2024, onde os nanocatalisadores utilizados foram  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , o composto químico Rh B foi exposto à luz visível por 120 minutos e os resultados obtidos foram, respectivamente 51,01% e 65,91%. Ao compararmos o presente trabalho com o trabalho de Shi et al. 2018, notamos que o nanocatalisador utilizado foi o  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$ , o composto químico utilizado foi o mesmo do presente trabalho, Rh B, porém foi exposto à luz solar simulada, pelo período de 60 minutos, obtendo o resultado de 85%.

Para o processo de FFTN, obteve-se como resultado, 56,95%, 84,87%, 98,70%, 88,65% para  $\text{TiO}_2$  (rutilo),  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $4\text{TiO}_2-1\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $1\text{TiO}_2-1\text{Fe}_3\text{O}_4$ , respectivamente. Ao compararmos com o trabalho de Li et al. 2024, notamos que o autor utilizou como nanocatalisadores os compostos  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , obtendo como resultados 98,12%, 76,36%, com a ressalva de que o nanocatalisador  $\text{TiO}_2$  (anatase) não foi avaliado frente ao processo FFTN.

Em suma, os materiais sintetizados por rota convencional  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  demonstraram ótima eficiência como nanocatalisadores fotoativos sob ativação por luz UV-A. As taxas de degradação da Rh B em meio aquoso variaram entre 46,67% e 100%, abrangendo tanto os processos de FTD quanto de FFTN. Esses resultados foram comprovados por espectroscopia UV-Vis, estudos cinéticos e análises da eficiência catalítica, destacando a versatilidade e o potencial desses sistemas.

#### **4.2 Síntese verde bio-inspirada – Luz solar**

As sínteses verdes e bio-inspiradas têm sido amplamente exploradas como alternativas promissoras para obtenção de nanomateriais, bem como suas aplicações em vertentes ambientais para processos fotocatalíticos por luz UV ou solar. A eficácia da metodologia verde proposta foi investigada pelo software AGREE (item 4.2.1.1 e 4.2.1.2, Cap. II) e o tratamento de efluente contendo corante rodamina B foi validado a partir da taxa de remoção de cor. Nanopartículas de ZnO por *Abelmoschus esculentus L.*,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por cascas de batata e nanocompósitos ZnO- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  verdes, foram obtidas de forma eficiente

e aplicados para tratamento de efluente. Um estudo comparativo entre reações de fotodegradação e foto-Fenton foram realizadas e avaliou-se a influência no desempenho reacional mediante a adição de  $H_2O_2$  no processo foto-Fenton para ZnO-green e materiais magnéticos verdes. A produção adicional de espécies radiculares em sistemas  $Fe^{2+}/Fe^{3+}/H_2O_2/luz$  favorecem a reação de degradação do corante, onde a presença de peróxido de hidrogênio demonstra alta performance. Tais aspectos validam efetiva dinâmica íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  na reação Fenton impulsionados por luz e exclusiva propriedade magnética de NPs  $Fe_3O_4$ -green para remoção inteligente, bem como a e excelente capacidade fotoativa de ZnO-green, caracterizando um sistema nanocatalisador-verde/ $H_2O_2$  fotoativado por luz solar de forma sustentável e promissora.

#### **4.2.1 Fotodegradação e foto-Fenton ZnO-green, $Fe_3O_4$ -green e ZnO- $Fe_3O_4$ -green**

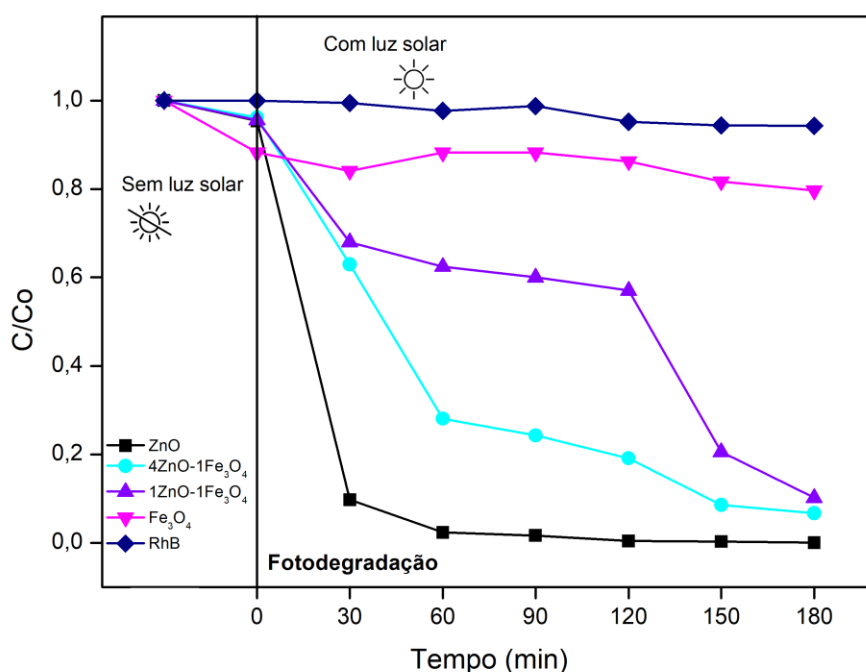
A literatura relata o nanocompósito ZnO- $Fe_3O_4$  como nanomaterial multifuncional, abrangendo estudos de adsorção, fotocatalise e ação antibactericida. (Goyal, Chakraborty e Misra 2018;Chen et al. 2021). Mediante esforços ambientalmente amigáveis, a obtenção de tal material por vias verdes impulsiona e valoriza sua aplicação em diferentes contextos. São mencionados levantamentos otimistas através de NPs ZnO,  $Fe_3O_4$ , funcionalizações e sistemas ZnO- $Fe_3O_4$ , os quais demonstram alta versatilidade e eficiência mediante a heterojunção. O uso de nanopartículas superparamagnéticas e magnéticas obtidas por rotas biossintéticas são mencionadas, explorando informações sobre o extrato vegetal presente em sínteses verdes, caracterizado como excelente agente redutor quanto estabilizador no processo de síntese de  $Fe_3O_4$  (Yew et al, 2020). No entanto, pouco se relata sobre o uso de NPs  $Fe_3O_4$  provenientes de metodologia verde como objeto de estudo e avaliação de reação foto-Fenton para tratamento de águas residuais, os quais demonstram ser dois fatores potencializadores significativos no contexto sustentável. Sistemas ZnO- $Fe_3O_4$  exibem ênfase em práticas ecológicas, como tratamento de águas residuais por adsorção, remoção dos POPs (rodamina B, azul de metileno e vermelho congo) e medicamentos (amoxicilina, ciprofloxacino e sulfametoxazol) em processos fotocatalíticos por luz UV e/ou solar e reações foto-Fenton, bem como em um cenário promissor de aplicações biomédicas, drug delivery,

atividades anticâncer, bactericida e fungicida (Ghaffari et al. 2023, Fakhar-e-Alam et al. 2024).

#### 4.2.2.1 Efeitos da performance Fotodegradação luz solar

A figura 53 apresenta a razão C/Co em função do tempo para avaliação da performance dos materiais frente a reação fotocatalítica em estudo, impulsionada por luz solar.

**Figura 53** – Eficiência dos nanocatalisadores ZnO-green, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green expressa pela razão C/Co em função do tempo para fotodegradação.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na ausência dos nanocatalisadores verdes, cerca de 5,74% da RhB foi degradada no intervalo de 180 min, servindo como um parâmetro de referência para verificar a atividade das NPs na reação fotocatalítica. Os ensaios demonstraram a baixa capacidade fotocatalítica de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green como óxido puro na fotodegradação do poluente, com taxa de 20,32%. Por outro lado, o contraste referente a reação é observado para ZnO-green, com excelente cinética de degradação e taxa de remoção de 90,22% nos 30 minutos iniciais e 99,95%, com eficiência máxima, em 180 minutos. Mirza et al. produziram ZnO-NPs por síntese verde com extratos de *Lupinus albus* e *Lupinus pilosus* obtiveram diferentes morfologias, para cada extrato. Os resultados da atividade

fotocatalítica na remoção do corante azul de metileno através de luz UV variaram entre 47,55% e 61,36% (Mirza et al. 2023). Embora a molécula do poluente não seja em específico a RhB, a comparação entre os corantes torna-se justificável em um contexto onde ambos são amplamente utilizados como poluentes-modelo em processos fotocatalíticos servindo de suporte com dados reportados na literatura. Além de possuírem estruturas aromáticas conjugadas, ambos apresentam elevada estabilidade química e interações similares com espécies reativas de oxigênio (ROS), tornando-se alvos representativos para avaliar a eficiência de nanocatalisadores. Ademais, a dinâmica de degradação de ambos envolve mecanismos fotocatalíticos comuns, como ataque de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e clivagem do cromóforo e etapas subsequentes. Ao compararmos resultados obtidos para RhB e AM, é possível identificar tendências sobre a atividade catalítica dos materiais em estudo, permitindo uma análise de sua aplicabilidade na degradação de corantes orgânicos. Desta forma, uma melhora altamente expressiva da eficiência de NPs ZnO verdes na remoção de corantes foi verificada em nosso trabalho, integrando detalhes de variáveis de estratégias de síntese, escolha do extrato verde, aspectos estruturais e ópticos estão diretamente associados à eficiência de processos fotoativos. O valor de 99,95% para ZnO-green denota a excelente atividade do material obtido, bem como um potencial para a degradação de outros corantes, poluentes farmacêuticos e ótima atividade antibacteriana, já conhecidos do semicondutor (Guaraldo et al., 2023, Bogatu et al. 2022).

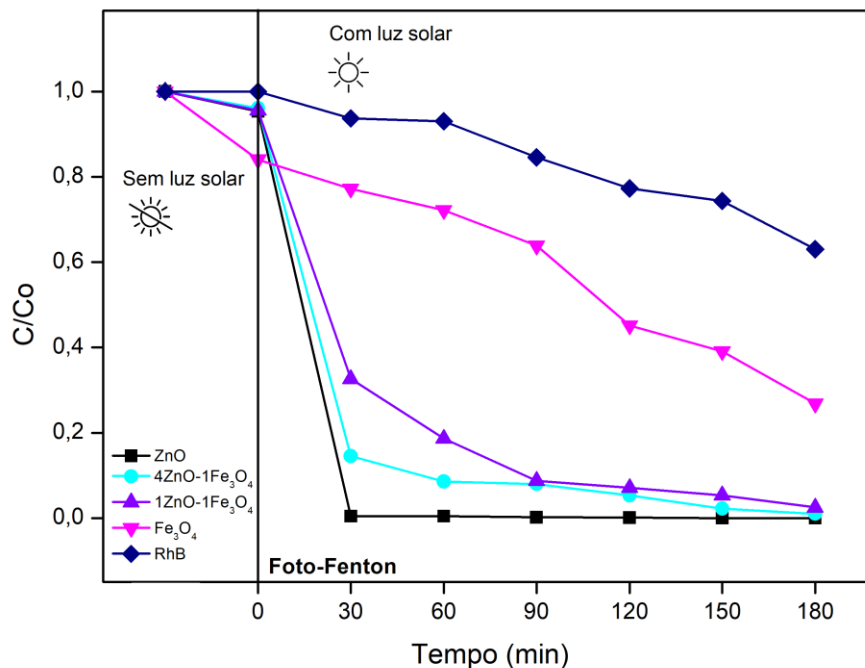
Na presença dos nanocompósitos verdes, o processo de fotodegradação indicou taxas de 93,29% e 89,83% para 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, respectivamente. Resultados de alta performance de fotodegradação em sistemas ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> também estão associados a funcionalizações e modificações de superfície, como polimerização, fase core-shell, quitosana, grafeno e entre outros, os quais possuem a finalidade de conceder estabilização e melhoria de desempenho comparados à heterojunção simplificada. Nossos dados validam a atividade dos óxidos base ZnO-green e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green relatadas anteriormente, onde o material com maior proporção em massa de ZnO-green (4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) apresentou melhor desempenho, comparado ao material 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (m/m). Um comportamento interessante foi observado para 1ZnO-

1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, onde verificou-se uma estabilização frente a remoção no intervalo de 60 a 120 minutos, o qual também ocorre em menor predominância para 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Com isso, sugere-se que este fator esteja associado a dinâmica de adsorção pela presença de uma maior quantidade de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> no material. Para os trinta minutos posterior, entre 120 e 150 min, observou-se novamente o impulsionamento da atividade fotoativa, o qual seguiu para taxa de remoção máxima de 89,83%, indicando contribuições interessantes que ocorrem na superfície do material durante a reação. Portanto, a dinâmica na interface do material apresenta características distintas a depender da proporção em massa entre os dois óxidos base, mesmo que através de uma heterojunção física, e o fator agitação demonstrou-se um bom aliado para a investigação do processo fotocatalítico.

#### **4.2.2.2 Efeitos da performance Foto-Fenton luz solar**

A figura 54 apresenta os resultados obtidos para a performance dos nanocatalisadores verdes frente ao processo FFTN por irradiação de luz solar. Pouco se relata sobre o uso de nanopartículas magnéticas verdes aplicadas à reação FFTN em contexto de recuperação de águas residuais. A adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional demonstrou expressiva influência em termos cinéticos e porcentagem de remoção ao final do tratamento utilizando nanocatalisadores verdes ZnO-green, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

**Figura 54** – Eficiência dos nanocatalisadores ZnO-green, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green expressa pela razão C/Co em função do tempo para foto-Fenton.



Fonte: Elaborado pela autora.

Cerca de 36,9% da RhB sofreu degradação na ausência dos catalisadores verdes. Tal resultado era esperado tendo em vista a ação dos radicais hidroxila gerados no meio reacional pela adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, conforme elucidado em reações anteriores, no entanto compreende-se que as espécies reativas geradas só podem oxidar o corante RhB em intermediários, mas não podem degradá-lo completamente. Este dado serve como subsídio para a compreensão da influência da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de nanocompósitos fotoativos e magnéticos, como também para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green na dinâmica fenton e FFTN e elucidação da eficiência das NPs. Os dados obtidos (Figura 54) confirmaram a eficácia de materiais magnéticos como espécies hábeis para reações tipo foto-Fenton, e indicam que a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acelerou significativamente o processo e aprimorou as taxas de descoloração para os nanocompósitos verdes 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green, com valores de 98,96%, 97,50% e 73,19%, respectivamente. Desempenhos similares foram relatados em processos fotocatalíticos através de sistemas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZnO, funcionalizados e não obtidos por vias verdes, como Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-rGO-ZnO (97%, foto-

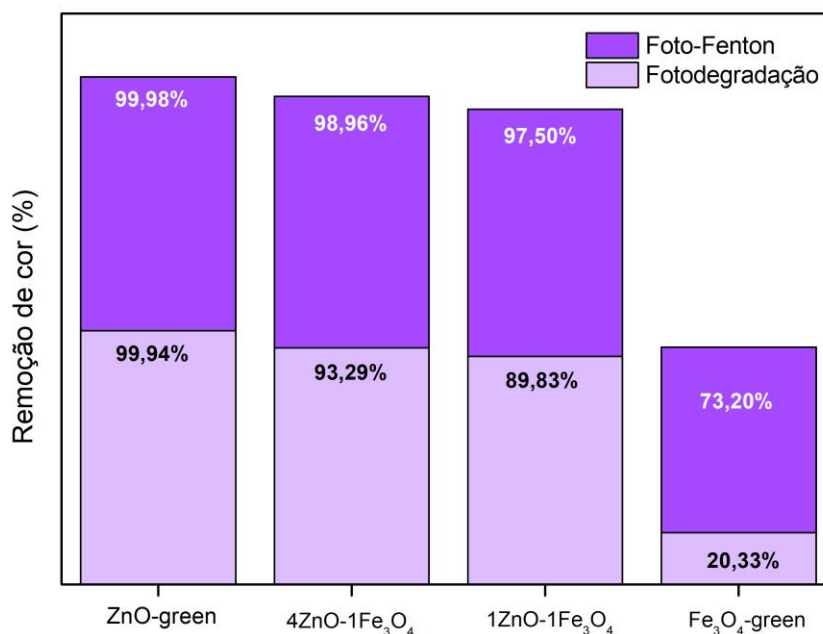
fenton solar), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/graphene (100%, foto-fenton UV), o que demonstra que a capacidade fotocatalítica dos materiais obtidos ambientalmente amigáveis é equivalente ou superior aos obtidos por vias convencionais frente ao processo FFTN. (Saleh e Taufik, 2019; Abharya e Gholizadeh, 2021).

A descoloração atingiu 99,57% nos primeiros 30 minutos com ZnO-green, resultando em remoção completa do corante após 120 minutos de tratamento, de notável eficiência. O mecanismo das reações para a completa degradação do corante RhB são semelhantes aos apresentados no item 4.1.1.3, no entanto, compreende-se que a geração extra de espécies radicalares na reação tipo Fenton não inibiram ou reduziram a excelente atividade do ZnO-green, fator este que não foi observado para o ZnO convencional, que teve sua atividade diminuída na presença do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por reações intermediárias. Já para os nanocompósitos, pela presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green, as reações foram simultaneamente potencializadas pela presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e luz solar. Os resultados demonstram um sistema nanocatalisador-verde/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foto-ativado de forma sustentável e promissora. Para garantia da presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio reacional integrados à dinâmica consumo/reação, a adição em intervalos de 30 minutos exibiu efetividade, uma vez que aspectos de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> desempenham um papel fundamental na reação foto-Fenton na degradação de RhB, podendo indicar diferença de valores significativos para a constante cinética (k) em função da concentração (Yang et al. 2024; Saleh e Taufik, 2019).

#### **4.2.2.3 Efeitos comparativos Fotodegradação (FTD) e Foto-Fenton (FFTN) e Cinética de degradação**

A Figura 55 apresenta, em valores percentuais, a eficiência de remoção de cor através dos nanocatalisadores bio-inspirados frente aos dois processos fotocatalíticos avaliados.

**Figura 55** – Gráfico de percentual de remoção de cor em comparativo para os processos fotocatalíticos de fotodegradação e foto-Fenton para os nanocatalisadores ZnO-green, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green



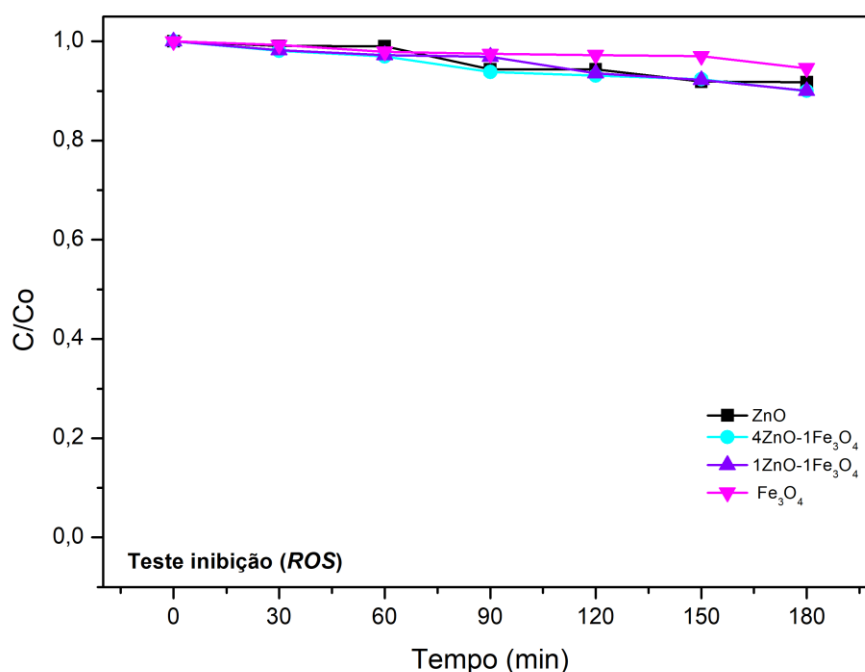
Fonte: Elaborado pela autora

Em aspectos comparativos dos processos fotocatalíticos, todos os materiais tiveram sua atividade aprimorada frente ao processo FFTN. NPs ZnO-green consolidaram sua excelente capacidade fotoativa, com 99,94% de eficiência (FTD). A combinação do resultado de reações adicionais através de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/luz na dinâmica FFTN, levaram a 99,57% de descoloração para ZnO-green em 30 minutos, com uma cinética aprimorada para resultados de máxima eficiência. Sendo assim, compreende-se que para ambas as reações, o material demonstra alta viabilidade para remoção do poluente em meio aquoso.

Associado à uma melhora altamente expressiva em reações envolvendo Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/luz, o comparativo de FTD e FFTN para NPs Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green exibiram um aumento de taxa de remoção de 20,32 para 73,19%. Demonstrando ser cerca de três vezes mais eficiente em termos de remoção de cor, sugerindo reações otimizadas para materiais magnéticos pela dinâmica Fenton, às quais não acontecem na FTD. De igual modo, foi verificado para os nanocompósitos magnéticos verdes, onde a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi classificada como uma estratégia potencializadora em sistema de NPs 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, os quais exibiram evolução de 93,29% para 98,96%, e de 89,83 para 97,50% para

FTD e FTTN, respectivamente. Sugere-se que tais aprimoramentos estejam atrelados a formação das ROS no meio reacional, e  $\bullet\text{OH}$  como espécie principal, uma vez que temos a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  além do mecanismo cinético a partir de elétrons fotogerados, associado aos nanocatalisadores. A fim de verificar a influência dessa espécie, realizou-se o teste de *scavenger* com a utilização de IPA, e através da Figura 56 temos a eficiência de degradação do corante na presença dos nanocatalisadores verdes e do inibidor.

**Figura 56** – Teste de inibição da atividade de espécies reativas de oxigênio (ROS) pela adição de álcool isopropílico para os nanocatalisadores ZnO-green, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green.



Fonte: Elaborado pela autora.

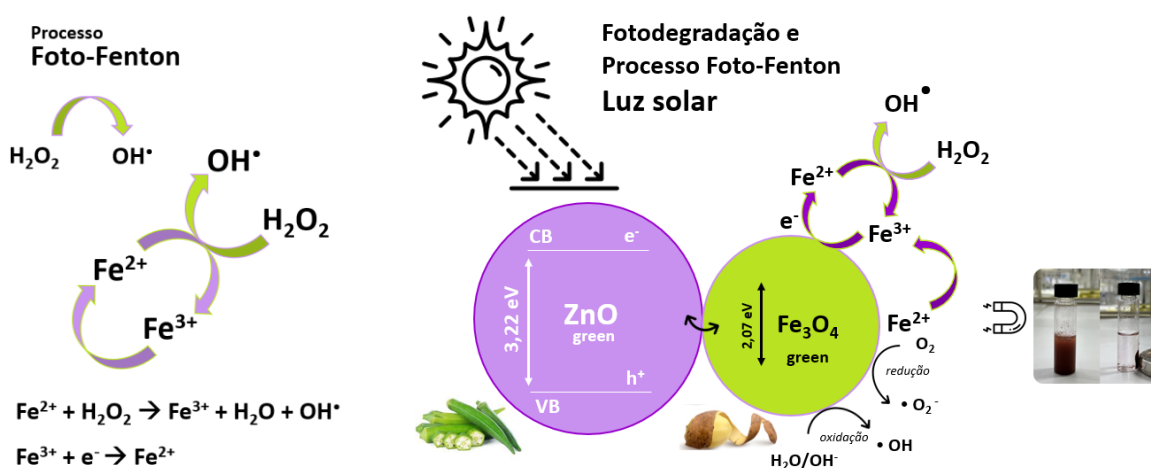
Compreende-se que, de forma similar ao que foi verificado para os sistemas ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> das rotas convencionais e relatados nos itens anteriores (4.1.1.3 e 4.1.2.3), a espécie dominante para as reações em estudo, seja FTD ou FTTN, estão diretamente ligadas a presença de  $\bullet\text{OH}$ . A atividade dos nanomateriais verdes foi inibida de maneira significativa, onde o ZnO-green, na ausência de IPA apresentou taxa de degradação de 99,95% e com a adição do *scavenger* teve sua taxa reduzida cerca de 9 vezes, com valor de 8,24%. O mesmo foi observado para 4ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, com valores de 10,02 e 9,92% de remoção e para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green tal comportamento foi ainda mais expressivo, com valor de 5,40%. Tais resultados indicam que a eficiência nas

reações não está associada a fenômenos adsorptivos e que espécies  $\bullet\text{OH}$  possuem influência primordial e direta na dinâmica interface-poluinte e a capacidade de degradação.

A figura 57 ilustra uma representação esquemática do processo fotocatalítico realizado por nanocompósitos  $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4\text{-green}$ , mostrando absorção de luz solar, separação de cargas e degradação de poluentes via espécies reativas e dinâmica das reações FFTN. A incorporação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-green}$  em novos materiais demonstra uma combinação do uso inteligente de remoção através de campo magnético e uma melhora altamente expressiva no desempenho fotoativo, com alta performance no processo foto-Fenton. A união dos materiais base mostrou-se viável, contribuindo de maneira significativa frente aos processos propostos. O mecanismo cinético proposto para o nanomaterial é similar ao relatado para  $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4$  obtido por vias convencionais e apresentados nas reação 80 e no item 4.1.1.3.



**Figura 57** – Representação do mecanismo para degradação de poluentes utilizando nanocatalisadores fotoativos magnéticos  $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4$  green e dinâmica foto-Fenton na geração de espécies radiculares.

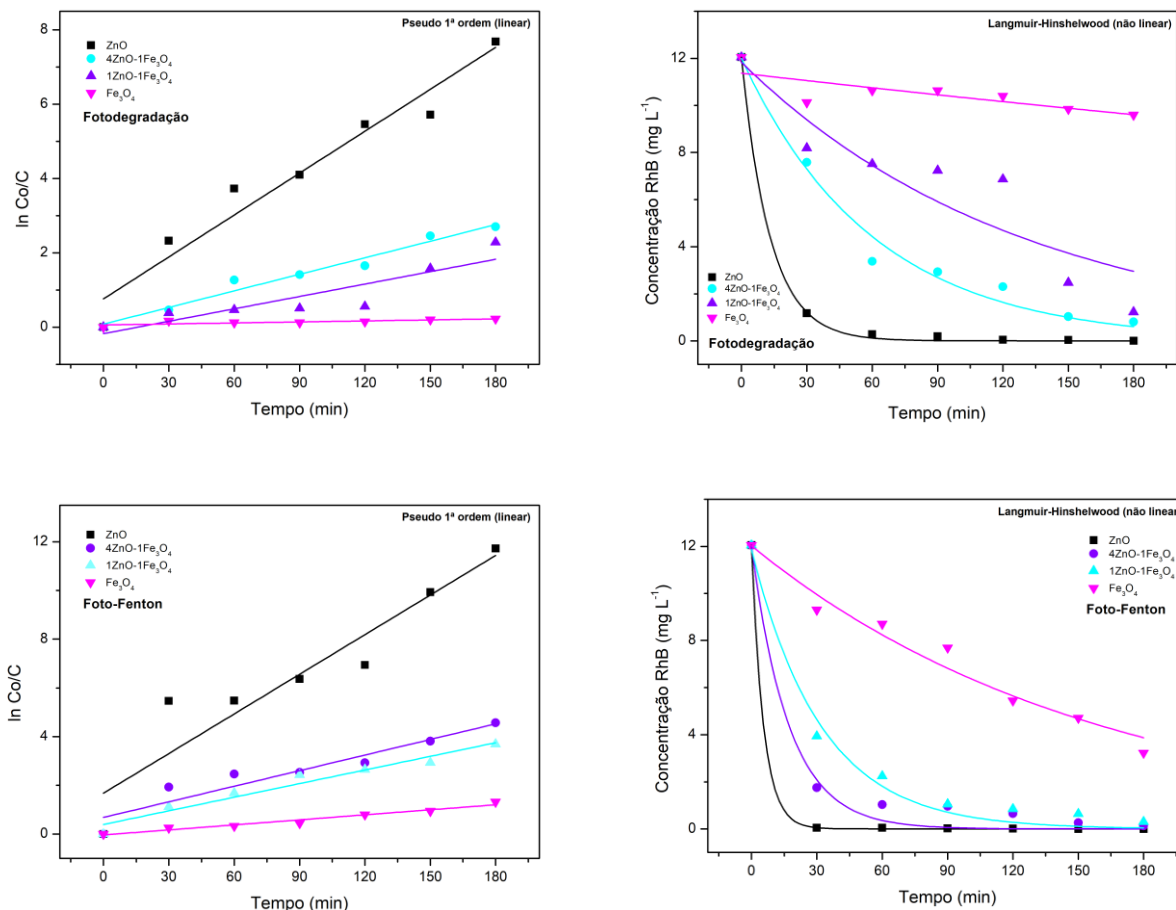


Fonte: Elaborado pela autora.

Em aspectos cinéticos, os dados experimentais ajustaram-se de maneira satisfatória ao modelo cinético de primeira ordem não-linear de Langmuir-

Hinshelwood para FTD e FFTN (Figura 58) e exibem diferenças significativas em termos de constante cinética (k) (Tabela 12).

**Figura 58** – Ajuste aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e Langmuir-Hinshelwood (L-H) para as reações de fotodegradação e foto-Fenton.



Fonte: Elaborado pela autora

Considerando o ajuste cinético pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para todas as amostras e ambos os processos estudados, a regressão não linear foi utilizada para estimar os parâmetros envolvidos nas expressões cinéticas de primeira ordem, como a taxa cinética (k) e R<sup>2</sup>. O ZnO-green demonstrou o melhor desempenho global. Esse comportamento é evidenciado pelas maiores constantes de velocidade e pelos elevados coeficientes de ajuste, com valores de R<sup>2</sup> de 0,99932 para FTD e 0,99997 para o processo FFTN, reforçando a confiabilidade do modelo cinético. As taxas cinéticas de 0,07643 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (FTD) e 0,18188 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> (FFTN) confirmam a aceleração significativa do processo com a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, resultando em máxima eficiência fotocatalítica. Os nanocompósitos 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentaram

desempenho intermediário, com valores de  $k$  menores em comparação ao ZnO-green. A diferença entre os compósitos sugere que uma maior proporção de ZnO favorece a atividade fotocatalítica, o que é refletido na superioridade cinética do 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em relação ao 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green, este material exibiu os menores valores de  $k$ , corroborando sua limitada eficiência isolada na FTD. No entanto, sua atuação na reação Foto-Fenton mostrou uma melhora significativa, com a taxa cinética evoluindo de  $9,3536E^{-4} \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (FTD) para  $0,0063 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  (FFTN). Tal aumento sugere que, embora o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green apresente baixa atividade fotocatalítica como óxido puro, sua interação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> impulsiona a geração de espécies reativas, contribuindo para um efeito sinérgico na degradação do poluente na reação Fenton.

**Tabela 12** – Parâmetros cinéticos para os processos de fotodegradação e foto-Fenton com ajuste  $R^2$  e constante de velocidade (k) para nanocatalisadores ZnO-green, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green.

Modelo	ZnO-green	4ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green
<b>FOTODEGRADAÇÃO</b>				
<b>Modelo cinético linear pseudo Primeira-ordem</b>				
<i>FTD</i> k (min <sup>-1</sup> )	0,03758	0,01486	0,01112	9,0583E <sup>-4</sup>
<i>FTD</i> Adj. R-Square (R <sup>2</sup> )	0,9414	0,96484	0,76502	0,56008
<b>Modelo cinético não linear Langmuir-Hinshelwood (L-H)</b>				
<i>FTD</i> k (mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,07643	0,0166	0,0077	9,3536E <sup>-4</sup>
<i>FTD</i> - Adj. R-Square (R <sup>2</sup> )	0,99932	0,97928	0,81055	0,55227
<b>FOTO-FENTON</b>				
<b>Modelo cinético linear pseudo Primeira-ordem</b>				
<i>FFTN</i> k (min <sup>-1</sup> )	0,05424	0,02135	0,01865	0,00688
<i>FFTN</i> Adj. R-Square (R <sup>2</sup> )	0,86419	0,88724	0,94565	0,95541
<b>Modelo cinético não linear Langmuir-Hinshelwood (L-H)</b>				
<i>FFTN</i> k (mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,18188	0,05847	0,03132	0,0063
<i>FFTN</i> - Adj. R-Square (R <sup>2</sup> )	0,99997	0,97996	0,98257	0,95993

Fonte: Elaborado pela autora.

A tabela 13 a seguir compara os dados obtidos por meio dos processos de FTD, FFTN, entre o presente trabalho, comparando com os trabalhos de Rini et al. (2024), Safajou et al. (2024), Jiang et al. (2017), Mirza et al. (2023), Roy et

al 2022. Além disso, apresenta como os fotocatalisadores foram obtidos através da síntese verde. A literatura pouco relata sobre o uso de nanomateriais a base de ZnO e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> green na degradação do corante Rh B, sendo assim, a fim de elucidar a eficiência do nanomaterial proposto, comparou-se com outros tipos de corantes como AM e AV7.

**Tabela 13** – Dados de síntese verde em sistemas ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e ensaios de fotodegradação e foto-Fenton para remoção de compostos orgânicos relatados em outros estudos.

Fotocatalisador	Síntese verde	Composto químico	Tipo de luz	Tempo	FTD*	FFTN**	%Remoção (Scavenger test ROS)	Ref.
ZnO-green	<i>Abelmosch</i>				100%	100%	8,24%	
4ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>us</i>	Rh B	Luz solar	180 min	93,29%	98,96%	10,02%	<i>Este trabalho</i>
1ZnO-1Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>esculentus</i>				89,83%	97,50%	9,92%	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -green	e cascas de batata				20,32%	73,19%	5,40%	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO/ZnO 1:1	Moringa	Rh B	Luz UV	180 min	76,7%	N/I	-	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO/ZnO 1:4	oleífera e				85,4%		-	
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /rGO/ZnO 1:5	Amaranthu s viridi				89,9%		86,4%	
rGO/ZnO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Extrato de Cardo-Mariano	Rh B	Luz UV	60 min	83%	N/I	~70%	Safajou et al. (2024)
RGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<i>Sargassum thunbergii</i>	AM	Luz 300 W xenon	120 min	N/I	96%	N/I	Jiang et al. (2017)
ZnO (S3)	<i>Lupinus albus</i> e <i>pilosus</i>	AM	Luz UV	190 min	61,36%	N/I	N/I	Mirza et al. (2023)
ZnO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CS/Alg	<i>Camellia sinensis</i>	AV7	Luz UV	180 min	94,21%	-	N/I	Roy et al 2022

\*Fotodegradação; \*\*Foto-Fenton; N/I = não indicado

Fonte: Elaborado pela autora.

No presente trabalho os fotocatalisadores foram obtidos através da síntese verde *Abelmoschus esculentus* e cascas de batata, são eles: ZnO-green, 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-green. No processo de FTD, temos taxas de 100%, 93,29%, 89,83% e 20,32%, respectivamente. Em comparação com o trabalho de Rini et al. (2024), notamos que os fotocatalisadores foram obtidos através da síntese verde de Moringa oleífera e Amaranthus viridi, são eles: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO/ZnO 1:1, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO/ZnO 1:4, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO/ZnO 1:5, tendo como resultado 76,7%, 85,4%, 89,9%, respectivamente, no processo de FTD, onde nossos resultados demonstram ser superiores aos relatados, comparados aos nanocompósitos 4ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e 1ZnO-1Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Comparando o presente trabalho com o trabalho de Mirza et al. (2023), notamos que o fotocatalisador ZnO (S3), foi obtido através da síntese verde de *Lupinus albus* e *pilosus*, e o composto químico Azul de metileno, foi exposto à Luz UV por 190 minutos, e o resultado foi de 61,36%. Resultados superiores foram obtidos através do ZnO-green, com máxima eficiência de remoção frente as condições semelhantes.

Os materiais sintetizados, ativados por luz solar, uma fonte de energia renovável e ambientalmente sustentável, demonstraram alta eficiência como nanocatalisadores na remoção de RhB em meio aquoso, com taxas que variam de 20,33 a 100%. As nanopartículas apresentaram excelente magnetização, compatível com os valores esperados para materiais à base de magnetita e maghemita, e tiveram desempenho satisfatório no processo Fenton. Além disso, a eficiência no processo Fenton sugere que os sítios cataliticamente ativos das nanopartículas magnéticas não foram significativamente bloqueados ou comprometidos pela presença de NaCl. Sua presença não impediu que o material desempenhasse suas funções de forma eficiente, sugerindo que o mecanismo de ação das nanopartículas, tanto em termos magnéticos quanto catalíticos, permaneceu intacto. Isso pode ser explicado pelo fato de que a funcionalização com compostos orgânicos derivados do extrato de casca de batata pode ter isolado o NaCl em regiões menos acessíveis, preservando as interfaces críticas entre as fases magnéticas e o meio reacional no qual o processo Fenton foi conduzido. A performance obtida nos processos destaca o potencial dos materiais em estratégias verdes e de baixo custo, alinhando-se às demandas por tecnologias sustentáveis e de alto desempenho. Portanto, o sistema surge como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes

contendo poluentes orgânicos, combinando eficiência, viabilidade econômica e benefícios ambientais.

## 5. CONCLUSÃO PARCIAL

Este capítulo abordou a aplicação dos nanocatalisadores fotoativos magnéticos (ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e seus nanocompósitos) os quais demonstraram alta eficácia na degradação do corante Rodamina B, através dos processos de fotodegradação e foto-Fenton, sendo possível elucidar e comprovar a diferença entre atividades adsorptivas e fotocatalíticas para os materiais. A aplicação impulsionada por luz UV-A ou sob luz solar, revelou que os nanocatalisadores verdes, sintetizados a partir de extratos naturais (quiabo e cascas de batata), apresentaram desempenho superior ou equivalente aos materiais obtidos por rotas convencionais. Os testes de inibição de espécies reativas de oxigênio (ROS) confirmaram que os radicais hidroxila ( $\bullet$ OH) desempenham um papel central nos mecanismos de degradação, tanto na fotodegradação quanto no processo foto-Fenton.

## 6. REFERÊNCIAS

ABHARYA, Amir ; GHOLIZADEH, Ahmad. Synthesis of a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-rGO-ZnO-catalyzed photo-Fenton system with enhanced photocatalytic performance. **Ceramics International**, v. 47, n. 9, p. 12010–12019, 2021.

AHMAD, Rais ; MONDAL, Pijush Kanti. Adsorption and Photodegradation of Methylene Blue by Using PANi/TiO<sub>2</sub>Nanocomposite. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 33, n. 3, p. 380–386, 2012.

ALREHAILI, Omar; FAJARDO, Ana S; GARCIA-SEGURA, Sergi ; *et al.* Microfluidic Flow-By reactors minimize energy requirements of electrochemical water treatment without adding supporting electrolytes. **Separation and Purification Technology**, v. 310, p. 123123–123123, 2023.

ALVAREZ-RAMIREZ, J.; FEMAT, R.; MERAZ, M.; *et al.* Some remarks on the Langmuir–Hinshelwood kinetics. **Journal of Mathematical Chemistry**, v. 54, n. 2, p. 375–392, 2015.

ANJALI; GUPTA, Aarti; TRIPATHI, Babita; *et al.* Enhancing photocatalytic performance of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO nanocomposites. **Ionics**, v. 30, n. 12, p. 8267–8279, 2024.

BALARABE, Bachir Yaou ; MAITY, Prasenjit. A polymer-Au/TiO<sub>2</sub> nano-composite based floating catalyst for photocatalytic dye degradation under natural sunlight. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 449, p. 115405, 2024.

BANSAL, Rishabh; HALD, Nessa; MARTINEZ, Roberto; *et al.* Self-supported polypyrrole flexible electrodes for electrochemical reduction of nitrite. **Chemosphere**, v. 338, p. 139582, 2023.

BASHA, Shaik; BARR, Colin; KEANE, David; *et al.* On the adsorption/photodegradation of amoxicillin in aqueous solutions by an integrated photocatalytic adsorbent (IPCA): experimental studies and kinetics analysis. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 10, n. 6, p. 1014–

1022, 2011.

BOGATU, Cristina; COVEI, Maria; POLO-LÓPEZ, María Inmaculada; *et al.* Novel ZnO photocatalysts for pollutants' abatement under solar radiation at pilot plant scale. **Catalysis Today**, 2022.

BRILLAS, Enric ; GARCIA-SEGURA, Sergi. Recent progress of applied TiO<sub>2</sub> photoelectrocatalysis for the degradation of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 109635, 2023.

CHEN, Li; PENG, Jun; WANG, Fangqi; *et al.* ZnO nanorods/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene oxide/metal-organic framework nanocomposite: recyclable and robust photocatalyst for degradation of pharmaceutical pollutants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 17, p. 21799–21811, 2021.

FAKHAR-E-ALAM, M. ; AMJAD, Irsa; SAADULLAH, Malik; *et al.* Antitumor activity of Zinc oxide nanoparticles fused with Green Extract of Nigella Sativa. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 28, n. 2, p. 101814–101814, 2024.

FERNÁNDEZ, L. ; GAMALLO, M. ; GONZÁLEZ-GÓMEZ, M.A. ; *et al.* Insight into antibiotics removal: Exploring the photocatalytic performance of a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposite in a novel magnetic sequential batch reactor. **Journal of environmental management**, v. 237, p. 595–608, 2019.

GARCIA-SEGURA, Sergi; LANZARINI-LOPES, Mariana; HRISTOVSKI, Kiril; *et al.* Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 236, p. 546–568, 2018.

GHAFFARI, Seyed-Behnam; SARRAFZADEH, Mohammad-Hossein; SALAMI, Maryam; *et al.* A comparative study of the action mechanisms and development strategies of different ZnO-based nanostructures in antibacterial and anticancer applications. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 91, p. 105221–105221, 2023.

GOYAL, Prateek; CHAKRABORTY, Swaroop ; MISRA, Superb K. Multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZnO nanocomposites for environmental remediation applications. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 28–35, 2018.

GUARALDO, Thais T.; VAKILI, Reza; WENK, Jannis; *et al.* Highly efficient ZnO photocatalytic foam reactors for micropollutant degradation. **Chemical Engineering Journal**, p. 140784, 2022.

HALFADJI, Ahmed; NAOUS, Mohamed; KHARROUBI, Khaldia nadia; *et al.* An ultrasonic-assisted Synthesis, Characterization, and application of Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> as nano-catalyst for the removal of organic dye by Like-Photo-Fenton reactions. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 158, p. 111686–111686, 2023.

HECK, Kimberly N.; GARCIA-SEGURA, Sergi; WESTERHOFF, Paul; *et al.* Catalytic Converters for Water Treatment. **Accounts of Chemical Research**, v. 52, n. 4, p. 906–915, 2019.

HUONG, Pham Thi Lan; QUANG, Nguyen Van ; HUYEN, Nguyen Thi ; *et al.* Efficiency enhancement of photocatalytic activity under UV and visible light irradiation using ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> heteronanostructures. **Solar Energy**, v. 249, p. 712–724, 2023.

IQBAL, Anwar; IBRAHIM, N H; RAHMAN, Abdul; *et al.* ZnO Surface Doping to Enhance the Photocatalytic Activity of Lithium Titanate/TiO<sub>2</sub> for Methylene Blue Photodegradation under Visible Light Irradiation. **Surfaces**, v. 3, n. 3, p. 301–318, 2020.

JAHAN, Nusrat; TAHMID, Mohammed; SHORONIKA, Afrina Zaman; *et al.* A Comprehensive Review on the Sustainable Treatment of Textile Wastewater: Zero Liquid Discharge and Resource Recovery Perspectives. **Sustainability**, v. 14, n. 22, p. 15398, 2022.

JIANG, Xiaoying; LI, Lingling; CUI, Yanrui; *et al.* New branch on old tree: Green-synthesized RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite as a photo-Fenton catalyst for rapid decomposition of methylene blue. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 14361–14368, 2017.

LABRAG, Jihane; ABBADI, Meryem; OULGUIDOUM, Abdeladim; *et al.* Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Hydroxyapatite materials as adsorbents for the removal of metals from water. **Nanotechnology for Environmental Engineering**, v. 8, n. 1, p. 167–175, 2022.

LANJWANI, Muhammad Farooque; TUZEN, Mustafa; KHUHAWAR, Muhammad Yar; *et al.* Trends in photocatalytic degradation of organic dye pollutants using nanoparticles: A review. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 159, p. 111613, 2024. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138770032301225X#s0010>>.

LI, Qilong; KONG, Hui; LI, Peng; *et al.* Photo-Fenton degradation of amoxicillin via magnetic TiO<sub>2</sub>-graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite with a submerged magnetic separation membrane photocatalytic reactor (SMSMPR). v. 373, p. 437–446, 2019.

LI, Xingxing; CUI, Mingcan; LEE, Yonghyeon; *et al.* Application of pea-like yolk-shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> nanosheets for photocatalytic and photo-Fenton oxidation of bisphenol-A. **RSC Advances**, v. 9, n. 38, p. 22153–22160, 2019.

LI, Yuanyuan; ZHANG, Fengfan; XU, Kunyu; *et al.* The Synergistic Enhancement of Photocatalytic Activity by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> Nanosheets for Rhodamine B Degradation. **Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 700, p. 134803–134803, 2024.

LI, Zehui; LI, Li; ZHANG, Shenggui; *et al.* Ultrasound assisted TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites photocatalytic degradation of organic pollutants in potato starch processing wastewater. **Separation and purification technology**, v. 332, p. 125799–125799, 2024.

LIU, Jun; WANG, Hui; CHANG, Meng-Jie; *et al.* Facile preparation of core/shell Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe) with Ag plasmon-enhanced photo-Fenton activity towards RhB degradation. **Journal of Materials Science**, v. 58, n. 31, p. 12596–12610, 2023.

LIU, Qiaoran; ZHOU, Li; LIU, Lihong; *et al.* Magnetic ZnO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for self-generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> toward photo-Fenton-like oxidation of nitrophenol. **Composites Part B Engineering**, v. 200, p. 108345–108345, 2020.

LIU, Rui; ZHANG, Xin; HAN, Xue; *et al.* Photocatalytic degradation of tetracycline with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> catalyst under visible light. **Carbon Letters**, v. 34, n. 1, p. 75–83, 2024.

LÓPEZ, Yeisy C; ACEVEDO-PEÑA, Próspero ; ORTEGA, Greter A; *et al.* Unraveling the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs role in self-assembled magnetic zinc oxide nanorods for methylene blue photodegradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry**, v. 421, p. 113514–113514, 2021.

MADIMA, Ntakadzeni; KEFENI, Kebede K.; KUVAREGA, Alex T.; *et al.* Visible-light-driven Z-scheme ternary Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite as reusable photocatalyst for efficient removal of dyes and chromium in water. **Materials Chemistry and Physics**, v. 296, p. 127233, 2023. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058422015395#sec2>>.

MAHMOODI, Niyaz Mohammad; ABDI, Jafar; OVEISI, Mina; *et al.* Metal-organic framework (MIL-100 (Fe)): Synthesis, detailed photocatalytic dye degradation ability in colored textile wastewater and recycling. **Materials Research Bulletin**, v. 100, p. 357–366, 2018.

MILLS, Andrew ; LE HUNTE, Stephen. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, n. 1, p. 1–35, 1997.

MIRZA, Sudenaz; HUSSAINI, Ali Akbar; ÖZTÜRK, Gülşah; *et al.* Photocatalytic and antibacterial activities of ZnO nanoparticles synthesized from *Lupinus albus* and *Lupinus pilosus* plant extracts via green synthesis approach. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 155, p. 111124–

111124, 2023.

MOORE, Edward W. P. ; MAYA, Fernando. ZIF-8@Rhodamine B as a Self-Reporting Material for Pollutant Extraction Applications. **Nanomaterials**, v. 13, n. 5, p. 842, 2023.

NAKAMURA, Karen Christine ; GUIMARÃES, Luciana Silva; MAGDALENA, Aroldo Geraldo; *et al.* Electrochemically-driven mineralization of Reactive Blue 4 cotton dye: On the role of in situ generated oxidants. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 840, p. 415–422, 2019.

NGUYEN, Ngoc Thinh ; NGUYEN, Van Anh. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of ZnO Nanomaterials Prepared by a Green, Nonchemical Route. **Journal of Nanomaterials**, v. 2020, p. 1–8, 2020.

NGUYEN, Xuan Sang; ZHANG, Gaoke ; YANG, Xianfeng. Mesocrystalline Zn-Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Hollow Submicrospheres: Formation Mechanism and Enhanced Photo-Fenton Catalytic Performance. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 10, p. 8900–8909, 2017.

OLUWASOGO, Dada A; VARANGANE, Sagar ; PRABHU, Yendrapati Taraka; *et al.* Biosynthetic modulation of carbon-doped ZnO for rapid photocatalytic endocrine disruptive remediation and hydrogen evolution. **Journal of cleaner production**, v. 394, p. 136393–136393, 2023.

PETER OLUSAKIN OLADOYE; KADHOM; KHAN; *et al.* Advancements in adsorption and photodegradation technologies for rhodamine B dye wastewater treatment: Fundamentals, applications, and future directions. **Green Chemical Engineering**, 2023.

PUGA, F; NAVÍO, J.A. ; HIDALGO, M.C. A critical view about use of scavengers for reactive species in heterogeneous photocatalysis. **Applied Catalysis A General**, v. 685, p. 119879–119879, 2024.

QI, Li; WANG, Siyu; LIU, Yun; *et al.* Facile Preparation of Magnetically Separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO Nanocomposite with Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of Rhodamine B. **Nanomaterials**, v. 14, n. 11, p. 926–926, 2024.

RANI, Manviri; KESHU, None; PANDEY, Shreyashi; *et al.* Sunlight assisted highly efficient photocatalytic remediation of organic pollutants by green biosynthesized ZnO@WO<sub>3</sub> nanocomposite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry**, v. 446, p. 115160–115160, 2023.

RINI, Nugraheni Puspita; ZURNANSYAH; LARASATI, Dyah Ayu; *et al.* Photocatalytic degradation of Rhodamine B using a reusable and magnetically separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO/ZnO nanocomposite synthesized through green approach utilizing plant leaf extracts. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 9, n. 4, p. 100812, 2024.

ROY, Namrata; ALEX, Sruthi Ann; CHANDRASEKARAN, N.; *et al.* Studies on the removal of acid violet 7 dye from aqueous solutions by green ZnO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> chitosan–alginate nanocomposite synthesized using Camellia sinensis extract. **Journal of Environmental Management**, v. 303, p. 114128, 2022.

SAFAJOU, Hamed ; MIZWARI, Zirar M; ROSTAMINIA, Akram; *et al.* Green Synthesis and Enhanced Photocatalytic Performance of rGO/ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites: A Sustainable Approach to Environmental Remediation. **Journal of Fluorescence**, 2024.

SALEH, Rosari ; TAUFIK, Ardiansyah. Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron(II,III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/graphene) composites. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 563–573, 2019.

SEDEFOGLU, Nazmi. Characterization and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles by green synthesis method. **Optik**, v. 288, p. 171217, 2023.

SHI, Lei; HE, Yurong; WANG, Xinzhi; *et al.* Recyclable photo-thermal conversion and purification systems via Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Energy Conversion and Management**, v. 171, p. 272–278, 2018.

SNARE, M.J.; TRELOAR, F.E.; GHIGGINO, K.P.; *et al.* The photophysics of rhodamine B. **Journal of Photochemistry**, v. 18, n. 4, p. 335–346, 1982.

SOUZA, Marília Cristina Oliveira; GONZÁLEZ, Neus; HERRERO, Marta; *et al.* Screening of regulated aromatic amines in clothing marketed in Brazil and Spain: Assessment of human health risks. **Environmental research**, v. 221, p. 115264–115264, 2023.

SUDARMONO; ISTIQOMAH, Nurul Imani; BUDIANTI, Siska Irma; *et al.* Magnetically separable and reusable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan nanocomposites green synthesized utilizing Moringa oleifera extract for rapid photocatalytic degradation of methylene blue. **Results in Chemistry**, v. 7, p. 101245, 2024. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211715623004848>>. Acesso em: 9 jul. 2024.

SULTHAN, Mohamed; PRAKASH, Sankar Hari ; ROOPAN, Selvaraj Mohana. MoO<sub>3</sub> based nanocomposites for the photocatalytic degradation of colourants – A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 166, p. 105354–105354, 2024.

TAB, A.; BELLAL, B.; BELABED, C.; *et al.* Visible light assisted photocatalytic degradation and mineralization of Rhodamine B in aqueous solution by Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. **Optik**, v. 214, p. 164858, 2020.

TAVARES, Marcela G.; DUARTE, José Leandro da S.; OLIVEIRA, Leonardo M.T.M.; *et al.* Reusable iron magnetic catalyst for organic pollutant removal by Adsorption, Fenton and Photo Fenton process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 432, p. 114089, 2022.

TRAN, Hai D.; NGUYEN, Dinh Quan; DO, Phuong T.; *et al.* Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach. **RSC Advances**, v. 13, n. 25, p. 16915–16925, 2023. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2023/ra/d3ra01970e#>>.

URBINA-SUAREZ, Néstor A; ANGEL-OSPINA, Astrid C; LOPEZ-BARRERA, German L; *et al.* S-curve and landscape maps for the analysis of trends on industrial textile wastewater treatment. **Environmental advances**, v. 15, p. 100491–100491, 2024.

VASANTHKUMAR, K; PORKODI, K ; SELVAGANAPATHI, A. Constrain in solving Langmuir–Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst. **Dyes and Pigments**, v. 75, n. 1, p. 246–249, 2007.

WANG, Jingjing; FENG, Jinyang ; WEI, Chuanfu. Molecularly imprinted polyaniline immobilized on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO composite for selective degradation of amoxicillin under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 609, p. 155324–155324, 2022.

WANG, Yanfen; GAO, Juan; LIU, Yin; *et al.* Facile fabrication of ZnO nanorods modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with enhanced magnetic, photoelectrochemical and photocatalytic properties. **Optical Materials**, v. 111, p. 110608, 2021.

WUTICH, Amber; THOMSON, Patrick; JEPSON, Wendy; *et al.* MAD water: Integrating modular, adaptive, and decentralized approaches for water security in the climate change era. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Water**, 2023.

YANG, Jiapeng; JIA, Kai; LU, Shaoyong; *et al.* Thermally activated natural chalcopyrite for Fenton-like degradation of Rhodamine B: Catalyst characterization, performance evaluation, and catalytic mechanism. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 12, n. 1, p. 111469–111469, 2023.

YEW, Yen Pin; SHAMELI, Kamyar; MIYAKE, Mikio; *et al.* Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 2287–2308, 2020.

ZELIĆ, I.E.; POVIJAČ, K. ; GILJA, V. ; *et al.* Photocatalytic degradation of acetamiprid in a rotating photoreactor - Determination of reactive species. **Catalysis Communications**, v. 169, p. 106474–106474, 2022.

ZIEMBOWICZ, Sabina ; KIDA, Małgorzata. Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: A critical review. **Chemosphere**, v. 296, p. 134041, 2022.

## 7. CONCLUSÃO GERAL

Este estudo consolidou a síntese e caracterização de nanocatalisadores fotoativos magnéticos obtidos por rotas convencionais e verdes, visando a degradação eficiente de compostos orgânicos em meio aquoso de forma eficiente: da proposta do material até sua aplicação. A combinação estratégica de óxidos semicondutores (ZnO e TiO<sub>2</sub>) com Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> resultou em materiais com propriedades sinérgicas, aliando alta atividade fotocatalítica à facilidade de separação magnética. A introdução de métodos sintéticos sustentáveis, como o uso de extratos naturais (quiabo e cascas de batata), demonstrou ser uma alternativa promissora para reduzir impactos ambientais sem comprometer o desempenho dos nanocatalisadores, sendo uma abordagem inovadora com potencialidade para resolução de problemáticas ambientais reais.

Os ensaios fotocatalíticos (FTD e FFTN) revelaram que os nanomateriais apresentaram taxas de remoção de cor variando entre 20,33% e 100%, sendo os materiais verdes altamente competitivos em relação aos obtidos por rotas convencionais. O ZnO-green destacou-se como o nanocatalisador mais eficiente, atingindo máxima degradação tanto no processo de fotodegradação quanto no Foto-Fenton. Essa excelente característica pode ser atribuída à sua síntese verde otimizada, que resultou em características estruturais e ópticas altamente favoráveis para processos fotoativos e reforçam seu potencial não apenas para a degradação de corantes, mas também para aplicações ambientais mais amplas, como remoção de contaminantes emergentes e atividade antimicrobiana. Além disso, os sistemas heterogêneos ZnO- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentaram desempenho superior quando combinados em proporções otimizadas, ampliando a eficiência catalítica e confirmando a influência positiva da interface entre os materiais. Os estudos cinéticos permitiram uma compreensão aprofundada dos mecanismos de degradação envolvidos, demonstrando que a adição de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> favorece a ativação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no Foto-Fenton, intensificando a geração de espécies oxidantes e impulsionando a eficiência do processo. Através dos testes de inibição de espécies reativas de oxigênio, conclui-se que a espécie primária no sistema reacional em estudo são os radicais hidroxila.

Dessa forma, esta pesquisa demonstra a importância do desenvolvimento de nanomateriais convencionais ou sustentáveis para aplicações ambientais. Os resultados obtidos demonstram potencial na remediação de poluentes orgânicos, contribuindo significativamente para a evolução dos processos oxidativos avançados (POAs) e para o desenvolvimento de tecnologias viáveis para o tratamento de efluentes e a recuperação de águas contaminadas.