

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais

Maria Laura Della Costa Silveira

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS A BASE DE Fe_3O_4
E ZnO E ESTUDO FOTOCATALÍTICO PARA DEGRADAÇÃO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS**

Bauru

2021

Maria Laura Della Costa Silveira

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS A BASE DE Fe_3O_4
E ZnO E ESTUDO FOTOCATALÍTICO PARA DEGRADAÇÃO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada a
Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho” – Curso de
Mestrado, como requisito à
obtenção do título de Mestre em
Ciências e Tecnologia de Materiais
sob a orientação do Prof. Dr. Aroldo
Geraldo Magdalena.

Bauru

2021

S587s

Silveira, Maria Laura Della Costa

Síntese e caracterização de nanocompósitos a base de Fe₃O₄ e ZnO e estudo fotocatalítico para degradação de compostos orgânicos. /

Maria Laura Della Costa Silveira. -- Bauru, 2021

89 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências, Bauru

Orientador: Aroldo Geraldo Magdalena

1. Nanopartículas magnéticas. 2. Superfície. 3. Magnetita. 4. Óxido de zinco. 5. Fotodegradação. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências, Bauru. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARIA LAURA DELLA COSTA SILVEIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 09 dias do mês de março do ano de 2021, às 09:00 horas, no(a) por videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARIA LAURA DELLA COSTA SILVEIRA, intitulada **Síntese e caracterização de nanopartículas a base de Fe₃O₄ /ZnO aplicadas na remoção de compostos orgânicos**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. AROLD GERALDO MAGDALENA (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru - UNESP, Profa. Dra. ANGELA MITIE OTTA KINOSHITA (Participação Virtual) do(a) Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação / Universidade do Oeste Paulista, Profa. Dra. MARINA PIACENTI DA SILVA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Câmpus de Bauru. Após a exposição pela mestrande 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. AROLD GERALDO MAGDALENA

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, que tornou meus sonhos em realidade e me sustentou com sua Graça durante esta caminhada.

Ao Prof. Dr. Aroldo Geraldo Magdalena a quem muito admiro e estimo, como ser humano e profissional; que me acolheu, incentivou e sempre com paciência me orientou. A minha amada amiga de laboratório Nathalia, por todos momentos compartilhados, pelo trabalho em equipe e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes pelo apoio e realização das medidas de DRX. Ao Grupo do Prof. Dr. Miguel Jafelicci Junior pelas medidas de Potencial Zeta. A Prof. Dra. Ângela Mittie Otta Kinoshita pelo incentivo, colaboração e medidas de magnetismo. Ao Dr. David Santos Souza Padovini a quem muito estimo, pelo total apoio e auxílio para que as sínteses e o desenvolvimento desse trabalho fossem realizados de maneira ímpar.

Aos meus pais, Adalberto e Sonia pelo apoio incondicional, minha irmã Mariana e ao meu cunhado Adolfo pelo amor, cuidado e paciência. Em especial a minha amiga Ana Julia, com quem compartilhei felicidades, conquistas, ansiedades e sonhos, desde o início da graduação até o encerramento desse ciclo da pós-graduação, juntas. Ao meu marido Ramon Victor por em todos os momentos acreditar em meu potencial, tornando meus dias repletos de coragem.

A Capes pelo auxílio financeiro. E ao POSMAT.

SILVEIRA, M.L.D.C. **Síntese e caracterização de nanocompósitos a base de Fe_3O_4 e ZnO e estudo fotocatalítico para degradação de compostos orgânicos.** 2021. 89f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2021.

RESUMO

A contaminação do meio ambiente por elementos tóxicos, devido à crescente ação antrópica, afeta diretamente o equilíbrio ambiental. A concentração excessiva de compostos orgânicos, especialmente os corantes e fármacos, são um dos graves problemas que afetam esse equilíbrio. O uso de Fe_3O_4 , como adsorventes vem aumentando, e esforços são necessários para a melhoria das propriedades, funcionalizações e aplicações destes adsorventes. Sendo assim, este trabalho visa estudar a síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 , ZnO , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ e $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4$. A junção de dois óxidos diferentes faz com que propriedades, anteriormente observadas individualmente, sejam alteradas, principalmente as propriedades eletrônicas e estruturais. Para a caracterização destes materiais, foram empregadas as seguintes técnicas: Microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e na região do UV/Vis, potencial zeta (PZ). Os resultados indicaram que a síntese dos materiais propostos neste trabalho fora obtida de maneira eficiente, os quais foram discutidos e comparados com os encontrados na literatura referente a síntese de Fe_3O_4 , ZnO e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$. Com a obtenção das nanopartículas, as mesmas foram submetidas ao processo de fotodegradação do corante Rodamina B para avaliação da eficiência do material frente ao processo, nos quais os materiais ZnO e nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$, sendo posteriormente comparados com resultados encontrados na literatura, revelaram-se como ótimos catalisadores, com taxas de degradação que variaram de 15 a ~100%.

Palavras-chave: nanopartículas magnéticas, magnetita, óxido de zinco, superfície, fotodegradação.

SILVEIRA, M.L.D.C. **Synthesis and characterization of nanocomposites based on Fe₃O₄ and ZnO in study photocatalytic for degradation organic compounds.** 2021. 89f. Master thesis (Master in Materials Science and Technology) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2021.

ABSTRACT

The contamination of the environment by toxic elements, for the crescent anthropic action, affect directly the ambiental equilibrium. The excessive concentration of organics compounds, especially drugs and dyes, is one of the serious problems that affect such an equilibrium. The use of Fe₃O₄, as adsorbents, has been increasing, and activities are being done to improve the properties, functionalizations, and applications of these adsorbents. This work aims to study the synthesis and characterization of magnetic nanoparticles Fe₃O₄, ZnO, Fe₃O₄-ZnO and ZnO-Fe₃O₄. The union of two different oxides makes the proprieties showed before are changed, mainly the proprieties electronics and structural. For the characterization of materials were performed the following techniques: Scanning electron microscope (SEM), Fourier-Transform Infrared spectroscopy (FTIR), and UV/Vis, zeta potential (PZ). The results indicated that the synthesis of the materials proposed in the work had been obtained efficiently, discussed, and compared with the literature referred to synthesis Fe₃O₄, ZnO e Fe₃O₄-ZnO. With the obtaining of the nanoparticles, as they were submitted to the process photodegradation of the dye Rhodamine B, to evaluate the efficiency material in process, ZnO e nanocomposites Fe₃O₄-ZnO, showed to be excelente catalysts with degradation rates that varied from de 15 a ~100%.

Keywords: magnetic nanoparticles, magnetite, oxide zinc, surface, photodegradation

Lista de Figuras

Figura 01 - (a) Gráfico da variação do número de artigos em função do ano de publicação e (b) Ampliação do gráfico da figura 1-a.	17
Figura 02 - Estrutura cristalina da magnetita	20
Figura 03 - Estruturas cristalográficas do ZnO	23
Figura 04 - Desenho esquemático do band gap de um semiconductor	28
Figura 05 – Difrátogramas de raios-X das nanopartículas de ZnO precipitadas com NaOH, com variação de tratamento térmico de 1 a 4h, e temperatura de (a) 100°C e (b) 200°C, com picos de difração reportados a ficha cristalográfica do ZnO na base de dados Crysnet.....	41
Figura 06 - Difrátogramas de raios-X das nanopartículas de ZnO precipitadas com NaOH e NH ₄ OH, tratamento térmico de 2 horas a 200°C, com picos de difração reportados a ficha cristalográfica 141145 na base de dados Crysnet. ...	42
Figura 07 - Imagens MEV obtidas para nanopartículas de ZnO precipitadas com NaOH (a) 80°C correspondente a amostra seca e (b) 100°C submetida a tratamento térmico por 2 horas.	45
Figura 08 - Imagens MEV obtidas para nanopartículas de ZnO precipitadas com (a) NaOH morfologia tipo wires/corn-bon e (b) NH ₄ OH morfologia tipo esférica.	46
Figura 09 - Blox-plot tipo graph obtido para os tamanhos das estruturas de nanopartículas de ZnO, mostradas na figura 2 em relação a: Usando NaOH como agente precipitante: (a) comprimento de (b) diâmetro dos nanofios. (c) Gráfico do tipo Blox obtido para os tamanhos de nanopartículas esféricas de ZnO (agente precipitante NH ₄ OH).....	49

Figura 10 - Gráfico de medidas do potencial zeta em função do pH para nanopartículas de ZnO obtidas em diferentes tempos de calcinação: (a) 1 hora, (b) 2 horas, (c) 3 horas e (d) 4 horas.....	50
Figura 11 - Espectro FTIR de nanopartículas de ZnO precipitadas com NaOH	52
Figura 12 - Espectro FTIR de nanopartículas de ZnO precipitadas com NH ₄ OH	52
Figura 13 – Difractogramas de raios-X obtidos para nanopartículas de Fe ₃ O ₄ , reportados a ficha cristalográfica na base de dados Crysnet.	53
Figura 14 - Imagens MEV obtidas para nanopartículas de Fe ₃ O ₄	54
Figura 15 – Medidas de potencial zeta obtidas em função do pH para nanopartículas de Fe ₃ O ₄	56
Figura 16 - Espectro FTIR obtido para Fe ₃ O ₄	57
Figura 17 – Difractogramas de raios-X dos nanocompósitos ZnO e Fe ₃ O ₄ em diferentes proporções (a) proporção 1:1, (b) 4 Fe ₃ O ₄ e 1 ZnO e (c) 4 ZnO e 1 Fe ₃ O ₄	58
Figura 18 – Imagens MEV nanocompósitos de Fe ₃ O ₄ e ZnO obtidos através da síntese (a) 1:4 sendo 1 de ZnO e 4 de Fe ₃ O ₄ , (b) 1:1 ZnO e Fe ₃ O ₄ e (c) 4:1 sendo 1 de ZnO e 4 de Fe ₃ O ₄	61
Figura 19 – Medidas de potencial zeta em função do pH obtidos para todos os materiais sintetizados, sendo Fe ₃ O ₄ , ZnO e nanocompósitos Fe ₃ O ₄ -ZnO.	63
Figura 20 - Espectro FTIR dos nanocompósitos de Fe ₃ O ₄ e ZnO, sendo (a) 1:1 (b) 4Fe ₃ O ₄ e 1ZnO e (c) 4ZnO e 1 Fe ₃ O ₄	65

Figura 21 – Amostras de degradação da Rh B com ZnO	67
Figura 22 - Espectros UV-Vis obtidos para nanopartículas de ZnO (a) precipitadas com NaOH e (b) NH ₄ OH frente a avaliação e (c) taxa de fotodegradação da Rodamina B, utilizando o nanomaterial como catalisador. 68	
Figura 23 - Espectros UV-Vis obtidos para ZnO precipitados com: (a) NaOH e (b) NH ₄ OH. O gráfico de E_g em função da energia de gap é destacado nas figuras em miniatura.....	72
Figura 24 – Desenho esquemático para representação do band gap do ZnO.	73
Figura 25 - Espectros UV-Vis referentes a fotodegradação da Rodamina B utilizando nanocompósitos a base de ZnO e Fe ₃ O ₄ em diferentes proporções.	76
Figura 26 - Taxa de fotodegradação da Rodamina B, utilizando nanocompósitos a base de Fe ₃ O ₄ e ZnO em diferentes proporções como catalisador.	79

Lista de Tabelas

Tabela 01 - Tamanho de cristalito obtido da equação de Scherrer para as nanopartículas de ZnO obtidas a partir de 200 ° C. O pico de difração 002 foi considerado para o cálculo do tamanho do cristalito.....	43
Tabela 02 – Taxa de degradação do corante Rodamina B utilizando ZnO como fotocatalisador	69
Tabela 03 – Taxa de degradação do corante Rodamina B utilizando nanocompósitos a base de Fe ₃ O ₄ e ZnO em diferentes proporções como fotocatalisador.....	77

Lista de Abreviaturas

DRX – Difração de Raios-X

FTIR – Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PZ – Potencial Zeta

PI – Ponto isoelétrico

Rh B – Rodamina B

UV-Vis – Espectroscopia Ultravioleta-Visível

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	19
1.2 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO	22
1.3 NANOCOMPÓSITOS DE Fe_3O_4 -ZnO.....	26
1.4 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 , ZnO e Fe_3O_4 - ZnO.....	29
1.5 FOTOCATÁLISE EM COMPOSTOS ORGÂNICOS.....	32
2. OBJETIVOS.....	34
3. METODOLOGIA.....	35
3.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4	35
3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO.....	35
3.3 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 -ZnO e ZnO- Fe_3O_4	36
3.4 FOTOCATÁLISE.....	37
4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	38
4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	38
4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	38
4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	38
4.4 POTENCIAL ZETA.....	39
4.5 UV-VIS	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ZnO	40
5.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	40
5.1.2 MEV	44
5.1.3 POTENCIAL ZETA.....	49
5.1.4 FTIR	51
5.2 CARACTERIZAÇÃO Fe_3O_4	53
5.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	53
5.2.3 MEV	54
5.2.4 POTENCIAL ZETA.....	55
5.2.5 FTIR	57
5.3 CARACTERIZAÇÃO NANOCOMPÓSITOS Fe_3O_4 e ZnO	58
5.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX).....	58
5.3.2 MEV	61
5.3.3 POTENCIAL ZETA.....	63
5.3.4 FTIR.....	64

5.4 UV-Vis e FOTOCATÁLISE	66
5.4.1 ZnO	67
5.4.2 Fe ₃ O ₄ e Fe ₃ O ₄ /ZnO	76
6 CONCLUSÃO	80
7 REFERÊNCIAS.....	81

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, nos anos de 2015 e 2019, foram vivenciados dois dos maiores desastres ambientais, ocorridos na cidade de Mariana-MG e Brumadinho-MG, onde rejeitos de mineração potencialmente tóxicos, incluindo metais, foram inadvertidamente lançados no meio ambiente, proveniente da ruptura de barragens de mineradoras, ocasionando assim assoreamento, destruição da vegetação e em potencial, a contaminação dos rios e afluentes (Segura et.al., 2016). Diante desse cenário, surge a necessidade do desenvolvimento de técnicas e produtos capazes de realizar a remoção de tais metais, corantes e inúmeros poluentes orgânicos, em meio aquoso.

Os corantes são utilizados na indústria em diversas áreas, desde alimentícias até à têxtil (Kabir et.al., 2020; Lum et.al., 2019; Zazouli et.al., 2017). Diante disso, os efluentes destas empresas devem passar por tratamento, pois do contrário, podem ocasionar tragédias ecológicas e ambientais de proporções múltiplas, como aquela vivenciada nas Cidades de Mariana e Brumadinho. No caso dos corantes, basta uma pequena concentração, cerca de 1ppm (1 mg L^{-1}) para ser detectado ao olho nu. Então basta uma pequena quantidade de corante nos rios e este irá ocasionar, além da mudança da coloração natural das águas, afetar também toda a biota daquele ambiente. Sendo assim, métodos para remoção da coloração das águas de rejeito têm recebido enorme atenção nos últimos anos (Guaratini e Zanoni, 2000). O uso de adsorventes para a remoção de corantes é um dos meios que vem ganhando espaço e destaque pela facilidade e simplicidade do processo, sendo caracterizado como um processo de baixo custo e alta aplicabilidade.

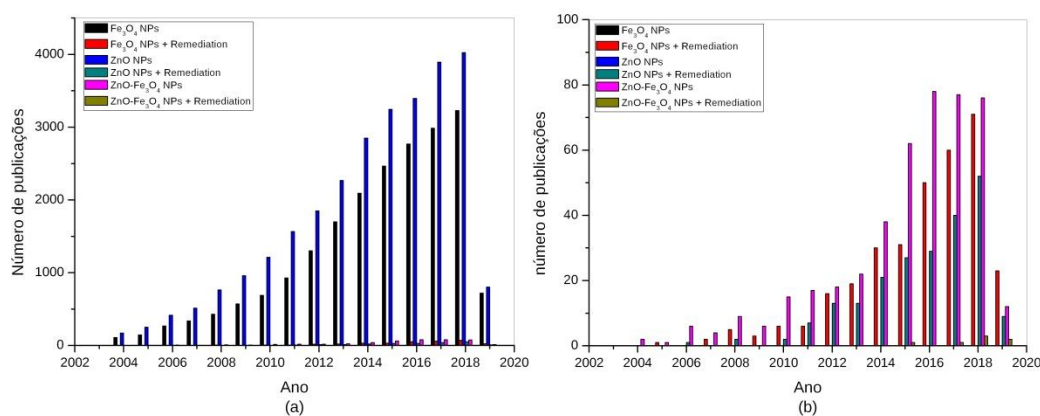
Os fármacos são utilizados por quase toda a população para prevenir, curar ou minimizar diversas patologias humanas e animais. Porém, o descarte indevido destes materiais tem ocasionado diversos problemas para a saúde. O surgimento das superbactérias é um dos exemplos da má empregabilidade do uso de antibióticos, seja ele sem prescrição adequada, ou por descarte ilegal em rede de água e esgoto (Maselli et.al., 2013). Diante desse cenário, aplica-se também processos adsorventes e catalíticos para controle e remoção de compostos orgânicos em meio aquoso.

Dentro da classe de estudo da química e ciência de materiais, temos um destaque para os nanomateriais, que são aqueles que se apresentam dentro da escala de 1 a 100 nm. Por possuir diversas propriedades interessantes e superior desempenho quando comparado aos materiais correspondentes, a nanotecnologia tem sido de extrema importância para o mundo da ciência, e a evolução do estudo dentro dessa grande área, podendo ser observada em duas grandes vertentes em destaque: nanomateriais baseados ou não em carbono. Dentro da classe dos nanomateriais baseados em carbono temos os nanotubos, nanomateriais bimetálicos suportados em carbono, grafenos e fulerenos por exemplo, e já para os nanomateriais não baseados em carbono temos um destaque para os nanocompósitos, nanomateriais com estrutura do tipo *core-shell* e funcionalizações, que possuem o intuito de contribuir significativamente ao material base (Tonelli et.al., 2015; Bortoloti et.al., 2018). Um importante fator que pode ser associado diretamente aos nanomateriais é a relação superfície e volume, melhorando de maneira significativa as interações físicas, química e biológicas com o objeto de estudo em interesse.

A ampla aplicabilidade dos nanomateriais e a nanotecnologia como um todo, revelam a importância de seu estudo e desenvolvimento. Tonelli e colaboradores demonstra a grande vantagem do uso de nanomateriais a base de grafeno e também a direta relação com a biocompatibilidade em seu estudo, onde nanopartículas são capazes de atravessar barreiras biológicas fornecendo drogas, como em *drug delivery* ou também como contraste para diagnósticos (Tonelli et.al., 2015). Em outro aspecto, como o da química ambiental, Sahoo e Prelot revelam sobre a perspectiva da nanotecnologia e nanomateriais voltados em destaque para a remediação ambiental, relacionado ao processo de adsorção para remoção de contaminantes (Sahoo e Prelot, 2020).

Dentre os materiais adsorventes, as nanopartículas de óxido de ferro modificadas possuem uma enorme potencialidade de inovação para a aplicação *in situ*, sendo uma ferramenta versátil para a remediação de metais e compostos orgânicos nas águas subterrâneas, do solo e ar (Akbarzadeh et.al., 2012). Diante da prerrogativa ambiental, vem aumentando o número de trabalhos com síntese e aplicação de nanopartículas para a remediação ambiental, como mostrado no gráfico da figura 1 (Web of Science, 2019).

Figura 1. (a) Gráfico da variação do número de artigos em função do ano de publicação e (b) Ampliação do gráfico da figura 1-a.



Fonte: Web of Science, 2019.

A figura 1 mostra que o número de trabalhos usando as nanopartículas de Fe₃O₄, como adsorventes (Samuel e Irene, 2013; Wang et.al., 2010; Friák et.al., 2007; Magdalena et.al., 2019) vem aumentando, e esforços são necessários para a melhoria das propriedades, funcionalizações e aplicações destes adsorventes. Um aspecto importante a ser ressaltado é que tais nanopartículas ferromagnéticas, possuem a capacidade de serem funcionalizadas por compostos (quitosana, APTMS, sílica, ácido húmico, biomoléculas, TiO₂, SiO₂, ZnO, EDTA, dentre outras) capazes de adsorver compostos orgânicos, garantindo assim a remoção do meio aquoso. Outras propriedades importantes de nanopartículas magnéticas estão relacionadas à elevada área superficial, devido ao tamanho reduzido das partículas (Reddy et.al., 2012; Magdalena et.al., 2018), e à ação de campo magnético externo, aumentando a facilidade e eficiência na separação de diferentes íons metálicos e a vantagem de fácil remoção em meio aquoso através da propriedade magnética (Oliveira et.al., 2013).

Além das nanopartículas de Fe₃O₄, as nanopartículas de ZnO estão sendo reportadas em diversos trabalhos (Sun et.al., 2018; Bisht et.al., 2016; Zhang et.al., 2016; Zhao et.al., 2018) como um excelente agente fotodegradador de compostos orgânicos. Este trabalho visou, o estudo, a síntese e caracterização de nanopartículas de Fe₃O₄, de ZnO e de nanocompósitos entre os dois óxidos

$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$. Estes novos nanocompósitos podem melhorar as propriedades ópticas, elétricas e adsorptivas, tanto da magnetita quanto do ZnO puros, além é claro, de introduzir novas propriedades devido a alteração em suas estruturas, tanto eletrônica como geométrica, pela incorporação do segundo composto. Essa contribuição é capaz de conferir novas propriedades aos materiais, fazendo com que suas funções sejam melhoradas através de estabilização, efeito elétrico, magnético e catalisador, uma vez que a magnetita pura não possui boas atividade fotocatalíticas, já em contrapartida as nanopartículas de ZnO se destacam para esse processo. Outro fator é a propriedade magnética que é exclusiva das nanopartículas ferromagnéticas, que podem ser incorporadas nos nanocompósitos ZnO, fazendo com que a junção desses dois materiais tenha uma contribuição relevante para o estudo.

Um estudo envolvendo cristais de TiO_2 em processos de fotólise eletroquímica foi relatado por Fujishima e Honda em 1972, onde sugeriram o processo de decomposição da água pela luz visível em hidrogênio e oxigênio, com excitação do TiO_2 pela luz. Este processo é reconhecido atualmente como a real influência do *band gap*, ou simplesmente a quantidade de energia necessária para a transição de elétron, em processos fotocatalíticos (Fujishima e Honda, 1972). Em dias atuais muitos estudos são desenvolvidos com nanopartículas de TiO_2 , uma vez que tal material apresenta ampla aplicabilidade como em fotodegradação de poluentes em meio aquoso, células solares, biosensores e células biocombustíveis (Xiuquan e Zhu, 2020), possuindo duas estruturas de fase conhecidas como anatase e rutila, demonstrando diferentes interações entre os átomos de titânio e oxigênio e consequentemente respostas diferentes em estudos. Xiuquan e Zhu revela que nanopartículas de ZnO se apresentam como candidato promissor, em uma alternativa para o TiO_2 em processos fotocatalíticos, uma vez que suas propriedades eletrônicas são semelhantes como valores de *band gap*, potenciais, coeficientes de absorção e mobilidade de transferência de cargas. Também discute que comparada com a anatase, nanopartículas wurtzita de ZnO apresentam coeficiente de absorção mais elevado, devido ao *band gap* conferindo ao óxido de zinco melhores desempenhos, aumentando significativamente a mobilidade de transferência de carga, demonstrando uma maior eficiência na fotodegradação de corantes

orgânicos através do ZnO, comparado ao TiO₂ (Xiuquan e Zhu, 2020). Kouhail e seus colaboradores (Kouhail et. al., 2020) realizou estudos envolvendo um comparativo direto entre nanopartículas de ZnO sintetizadas pelo método de precipitação direta e TiO₂ pelo método sol-gel, ambas apresentando uma morfologia bem distribuída e esférica, as quais foram submetidas e avaliadas frente ao processo de fotodegradação de três corantes têxteis comerciais, pela luz solar. Através de técnicas como UV-Vis foi possível verificar a maior absorção do ZnO comparado ao TiO₂, indicando uma maior eficiência para geração de pares elétron-buraco, dando a possibilidade da criação de maiores sítios de vacância aniônica na superfície do catalisador, sendo assim, para o processo fotocatalítico as nanopartículas de ZnO apresentaram maior eficiência na degradação dos corantes em questão, sugerindo que o óxido de zinco absorve uma maior fração do espectro solar.

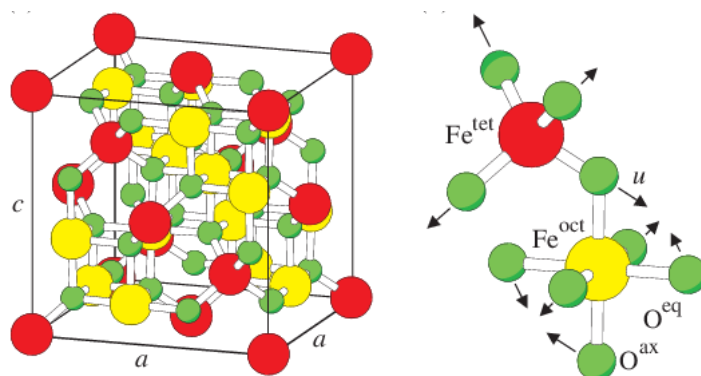
Diante das prerrogativas ambientais e síntese de novos materiais, neste trabalho foi realizada a síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO, Fe₃O₄ e ZnO-Fe₃O₄ com o intuito de estudar e avaliar a eficiência fotocatalítica dos materiais como catalisadores frente a degradação do corante Rodamina-B. Thuan Le e seus colaboradores estudaram o uso de compósitos a base de ZnO-Fe₃O₄ incorporado a carbono rico em carboxilato, os quais foram aplicados na degradação fotocatalítica de cristal violeta através da luz solar, revelando a incorporação da propriedade magnética oriunda da magnetita no compósito, excelente atividade fotocatalítica e uma boa estabilidade após cinco ciclos de reutilização do catalisador (Thuan Le et. al., 2020).

1.1 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Dentre os diversos tipos de sistemas nanoparticulados, um dos mais utilizados atualmente são as nanopartículas de óxido de ferro, que possuem características magnéticas, ou seja, que podem ser manipuladas pela aplicação de campos magnéticos. As nanopartículas magnéticas podem ser compostas de diferentes átomos ou íons com diferentes momentos magnéticos e são comumente obtidas a partir de óxidos de ferro (Grupta e Grupta, 2005).

A utilização de nanopartículas de óxido de ferro em estudos *in vitro* ocorre há décadas, com um grande aumento dos estudos na última década. As nanopartículas mais pronunciadas são as nanopartículas a base de ferro, chamadas de: nanopartículas de óxido de ferro com valência zero (nZVI), nanopartículas de magnetita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4), devido as suas biocompatibilidades já comprovadas (Grupta e Grupta, 2005; Yang et. al., 2006). São amplamente empregadas como catalisadores na remediação ambiental e em biomedicina como veículo de transporte de medicamentos (Samuel e Irene, 2013).

Figura 2. Estrutura cristalina da magnetita.



Fonte: Friák, 2007.

A magnetita (Fe_3O_4) é um mineral ferrimagnético que contém ferro em dois estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+} . É uma fonte importante de minério de ferro, que é um óxido de ferro misto com FeO e Fe_2O_3 , apresentando estrutura semelhante à montmorilonita, de espinélio invertida, com os íons O^{2-} coordenados tanto a íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , nos interstícios octaédricos, quanto a íons Fe^{3+} em interstícios tetraédricos, como mostrado na figura 2. Como os íons Fe^{3+} são divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas, não existe momento magnético resultante de presença destes íons. Entretanto, todos os íons Fe^{2+} residem nos interstícios octaédricos, sendo estes íons responsáveis pela magnetização de saturação ou, ainda, pelo comportamento magnético do material (Samuel e Irene, 2013; Magalena et. al., 2018; Santana et. al., 2008). A magnetita apresenta importantes características para uso em reações do tipo Fenton, pois o espinélio contém íons Fe^{2+} , que tem importante papel como

doador de elétrons para iniciar a reação Fenton. Além disso, os sítios octaédricos na estrutura da magnetita podem acomodar os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e, por isso, o Fe^{2+} pode ser facilmente oxidado de forma reversiva (Magdalena et. al., 2018).

O aumento do interesse das nanopartículas é particularmente devido a simplicidade de preparação e seu armazenamento estável na forma coloidal, como por exemplo suspensões coloidais das nanopartículas magnéticas estabilizadas, as quais são chamadas de ferrofluidos e podem interagir com o campo magnético (Bini et. al., 2012). As nanopartículas magnéticas são de grande interesse, pois aborda uma vasta área do conhecimento incluindo fluídos magnéticos, catálise, biotecnologia/biomedicina, imagens de ressonância magnética, armazenamento de dados e remediação ambiental (Liu et. al., 2007).

Entretanto, um problema inevitável associado com partículas neste intervalo de tamanho é a sua instabilidade ao longo do tempo. As partículas tendem a formar aglomerados para reduzir a energia associada com a área de superfície elevada para uma razão de volume das partículas nanométricas. Além disso, as nanopartículas descobertas são quimicamente muito ativas, e são facilmente oxidadas no ar, resultando geralmente em baixo magnetismo e dispersabilidade. Para muitas aplicações é crucial o desenvolvimento de estratégias de proteção para estabilizar quimicamente as nanopartículas magnéticas contra a degradação durante ou depois da síntese. Estas estratégias incluem o enxerto de revestimento ou com espécies orgânicas, incluindo surfactantes ou polímeros, ou revestimento com uma camada (filme) inorgânica, como a sílica ou carbono. É notável que em muitos casos de proteção a casca (Shell) não apenas estabiliza as nanopartículas, mas pode também ser usada para futuras funcionalizações, por exemplo, com outras nanopartículas ou vários ligantes, dependendo da aplicação desejada (Liu et. al., 2007).

A superfície da magnetita tem átomos de ferro que não estão ligados aos átomos de oxigênio e podem agir como ácidos de Lewis coordenando as moléculas que podem doar par de elétrons (bases de Lewis). Em sistemas aquosos, os átomos de ferro coordenam-se com moléculas de água, que se dissociam deixando a superfície do óxido de ferro funcionalizada com grupos hidroxila, que podem reagir com ácidos ou bases devido seu caráter anfótero. A superfície da magnetita pode ser positiva ou negativa em dispersões aquosas dependendo do pH da solução. O pH no qual a superfície tem o mesmo número

de cargas positivas e negativas é o chamado ponto isoelétrico, que é 6.8, para a magnetita. A magnetita nanoparticulada pode ser estabilizada por estabilização estérica ou por modificação do ponto isoelétrico com revestimentos diversos como, por exemplo, a sílica. A estabilização é necessária para a obtenção de ferrofluidos estáveis contra agregação na presença de campo magnético (Liu et. al., 2007).

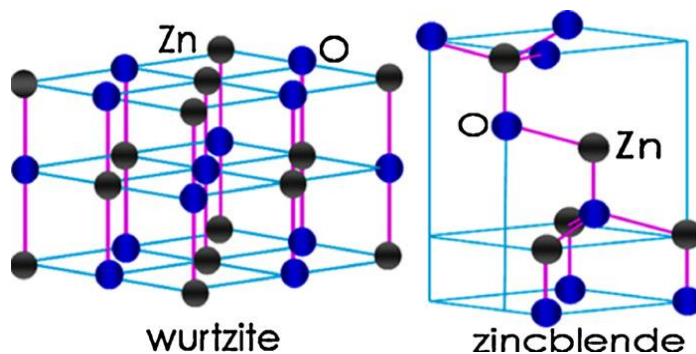
1.2 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco é um semicondutor e tem sido estudado há mais de 70 anos (Gomez e Tigle, 2013). Neste período, foram estudados aspectos sobre a síntese, processo de nucleação e crescimento, dopagens e diversas propriedades que o óxido de zinco possui. Além disso, a superfície deste óxido apresenta caráter polar e é bastante estável em solução aquosa (Arya et. al., 2012). Nanoestruturas de ZnO possuem alta aplicabilidade como em células solares, sensores de gás, capacitores varistores, nanodispositivos eletroquímicos, cosméticos (cremes e protetores solares), entre outros. Além disso, nanocristais de ZnO apresentam elevada eficiência em propriedades ópticas do que os cristais correspondentes, devido a existência do *quantum dot* (ponto quântico - QD) (Kumar e Rani, 2013) em semicondutores, que consiste no confinamento quântico de seus elétrons, onde uma das características mais importantes é a correlação existente entre o band-gap e o tamanho das nanopartículas, sendo possível seu ajuste de acordo com a necessidade de estudo. Os pontos quânticos também apresentam uma elevada razão superfície/volume devido ao tamanho reduzido, quando nos referimos a nanopartículas, tornando-o materiais de alta reatividade química e que possuem sua energia quantizada em valores discretos (Sabaeian e Khaledi-Nasab, 2021). Safari e colaboradores discutiram sobre a maioria dos pontos quânticos no mercado comercial possuírem cádmio, um metal que é um potencialmente tóxico em sistemas biológicos e ambientais. Desenvolveu estudo com modificação da superfície de ZnS para obtenção de pontos quânticos, como uma nova estratégia. Utilizou esses nanocompósitos como material sensor de sondas fluorescentes para marcação de proteínas e um estudo para detecção de

vitamina A através do processo de transferência de energia por ressonância (FRET), que consiste em uma interação de longa distância com uma interação dipolo, com transferência de energia, com um receptor e um doador. Com o nanomaterial de ZnS modificado houve contribuição eletrônica e geométrica em sua superfície, tornando-o detentor de pontos quânticos promovendo alteração na energia do band gap, uma vez que os pontos quânticos estão diretamente ligados ao confinamento eletrônico em três dimensões e valores discretos, tal estudo revelou uma contribuição de maneira significativa em ensaios fluorescentes sendo um bom doador, enquanto que a vitamina A um bom receptor, evidenciando uma interação doador e receptor no processo FRET, eficiente (Safari et. al., 2020).

Avaliando estudos envolvendo método de síntese, controle de tamanho das nanopartículas, variação de band gap e pontos quânticos, Lin e seus colaboradores demonstraram sucesso na obtenção de nanopartículas de ZnO pelo método sol-gel, revelando que o tamanho dos pontos quânticos podem ser controlados sob a concentração do precursor de zinco, os quais foram evidenciados em espectros de absorção evidenciando o confinamento quântico, bem como o alargamento do band gap, obtendo um valor calculado de 3,35 eV, prevendo que efeitos de alargamento da banda são predominantes em pontos quânticos menores, explicando que há uma ligação direta de dependência na diferença de energia com o tamanho das nanopartículas (Lin et. al., 2005).

Figura 3. Estruturas cristalográficas do ZnO.



Fonte: Arya, 2012

O ZnO apresenta estrutura cristalina do tipo wurtzite e blenda de zinco, como mostrado na figura 3. Entretanto, em condições de temperatura e pressão ambiente, normalmente a estrutura cristalina é do tipo wurtzite com estrutura hexagonal, que tem duas sub-redes de interligação de Zn^{2+} e O^{2-} com os íons zinco rodeado por íons oxigênio tetraédricos. O contrário é verdadeiro. Esta coordenação tetraédrica fornece um aumento da polaridade ao longo do eixo de simetria do eixo hexagonal, que é responsável pelo número de propriedades físicas e químicas do ZnO, incluindo as piezoelétricas e polarização espontânea (Arya et. al., 2012).

As nanoestruturas de ZnO podem existir em diferentes morfologias, como por exemplo, nanoflores, nanotubos, nanofios, nanoaneis, nanobastões, dentre outras possíveis. As nanopartículas de óxido de zinco apresentam um band gap da ordem de 3,4 eV (Arya et. al., 2012 ; Gomez e Tigli, 2013) e tem sido reconhecido como um material com propriedade fotocatalítica bastante significativa. Além disso, as nanopartículas de óxido de zinco apresentam características não tóxicas, baixo custo e alta disponibilidade (Aleebrahim et. al., 2018; Cao et. al., 2017). Davis e colaboradores realizaram estudos envolvendo morfologia controlada de nanopartículas de ZnO, evidenciando a influência direta do solvente no processo de crescimento, o qual é impulsionado pela polaridade do solvente utilizado, obtendo um material altamente cristalino e orientando o seu crescimento para síntese de nanopartículas de ZnO altamente ordenadas em estruturas cristalinas do tipo wurtzita. A energia de band gap nesse estudo de morfologia, apresentam valores entre 3,37 e 3,10 eV, sugerindo a correlação direta da forma, tamanho, orientação do crescimento, cristalinidade, que podem ser ajustadas através do processo de síntese (Davis et. al., 2019).

A morfologia das nanoestruturas de ZnO influenciam diretamente na capacidade fotocatalítica, sendo assim, torna-se necessário o controle e estudo da síntese deste material. As diferenças no comportamento de várias nanopartículas de ZnO está relacionado, em partes, aos contornos de grão (Aleebrahim et. al., 2018)³⁸.

Ainda em processos fotocatalíticos utilizando óxido de zinco como catalisador, Giraldi e colaboradores desenvolveram estudos com ZnO sintetizado pelo método dos precursores poliméricos para avaliação da degradação do corante azul de metileno, onde a taxa de eficiência obtida esteve

em 75%. Tal resultado foi obtido em um tempo de 180 minutos de reação, verificando-se também que o valor de band gap do material foi de 3,1 eV o qual é característico do semicondutor óxido de zinco e fornece informações importantes sobre o desempenho fotocatalítico. Tais resultados podem servir como parâmetro para evidenciar a ótima eficiência de nanopartículas de ZnO sintetizadas comparadas com o material comercial (Giraldi et. al., 2016).

Além de degradação fotocatalítica, o ZnO pode atuar como adsorvente de íons metálicos tóxicos e também apresenta propriedades antibacterianas para um amplo espectro de bactérias, exemplos são a *E. coli*, *B. subtilis* e *S. aureus* (Goyal et.al., 2018). Gordon e colaboradores realizaram síntese, caracterização e estudo de compósitos nanoparticulados de óxidos de zinco e ferro, avaliando suas propriedades antibactericidas, revelando que os agentes antibacterianos são de grande importância em várias indústrias, por exemplo, desinfecção da água, têxteis, embalagem, construção, medicina e alimentos. Os compostos orgânicos tradicionalmente usados para desinfecção apresentam várias desvantagens, incluindo toxicidade para o corpo humano e sensibilidade a altas temperaturas. Por essas razões, o interesse em desinfetantes inorgânicos, como óxidos metálicos, está aumentando. Estes compostos inorgânicos apresentam forte atividade antibacteriana em baixas concentrações. São também muito mais estáveis em condições extremas, consideradas não-tóxicas, e algumas até contêm elementos minerais essenciais ao corpo humano. O mecanismo sugerido para a atividade antibacteriana do ZnO é baseado principalmente na catálise da formação de espécies reativas de oxigênio a partir de água e oxigênio, que perturbam a integridade da membrana bacteriana. Como a catálise da formação de radicais ocorre na superfície da partícula, partículas com maior área superficial demonstram atividade antibacteriana mais forte. Portanto, à medida que o tamanho das partículas de ZnO diminui, sua atividade antibacteriana aumenta. Suspensões aquosas de nanopartículas de ZnO são a formulação preferida para a utilização do agente antibacteriano em fases líquidas, no entanto, as nanopartículas de ZnO em meio aquoso se aglomeram em floculados variando de centenas de nanômetros a vários microns e, portanto, não interagem eficazmente com microrganismos (Gordon et.al., 2018).

1.3 NANOCOMPÓSITOS DE Fe₃O₄-ZnO

Segundo Zhao e colaboradores a funcionalização das nanopartículas de óxido de zinco confere ao sistema propriedades magnéticas, oriundas do óxido de ferro, esta propriedade torna-se fundamental para tratar os problemas ambientais devido à rápida separação das nanopartículas com um campo magnético externo (Zhao et.al., 2018).

Diversos autores relatam que as nanopartículas de óxido de zinco em solução aquosa tendem a aglomerar e para algumas aplicações a eficiência é reduzida. Em contraste, as nanopartículas de Fe₃O₄ apresentam uma boa estabilidade coloidal e, podem se manter em suspensão sem aglomerar por longos períodos de tempo. Dessa forma, a propriedade coloidal das nanopartículas de ZnO podem ser melhoradas com a adição de nanopartículas Fe₃O₄ (Oliveira et.al., 2013; Sun et.al., 2018; Bisht et.al., 2016; Zhang et.al., 2016; Zhao et.al., 2018). A combinação de nanopartículas de ZnO com nanopartículas de óxido de ferro magnético, além de poder melhorar a estabilidade coloidal tende a facilitar o manuseio das nanopartículas para concentrar e limpar os nanofluidos do excesso de reagentes por uma coluna magnética. Goyal e colaboradores estabeleceram estudos com nanocompósitos a base de ZnO e Fe₃O₄ voltado para a aplicação de remediação ambiental, revelando que a remoção de íons metálicos tóxicos, como Pb²⁺ e Cu²⁺ de águas residuais também podem ser realizados através de nanopartículas de magnetita supermagnética (Fe₃O₄) via adsorção. A vantagem de usar NPs de magnetita para remoção de metais pesados é que essas nanopartículas podem ser facilmente separadas da água após a adsorção por aplicar campo magnético e pode ser reutilizado várias vezes, o que torna este processo de tratamento de água rentável e eficiente. A funcionalização de NPs de Fe₃O₄ torna mais eficiente que NPs Fe₃O₄ para remoção de íons metálicos tóxicos, pois essas funcionalidades de superfície fornecem estabilidade aquosa e grande número de sítios ativos para adsorção de íons metálicos específicos / seletivos e, assim, aumentam a eficiência da remoção de íons (Goyal et.al., 2018). O estudo da superfície das nanopartículas sintetizadas é também deveras importante porque toda reação ocorre na superfície do material, e partículas com maior área

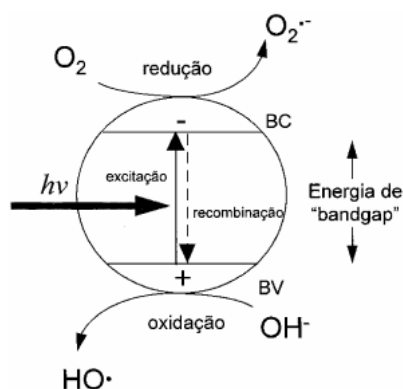
superficial demonstram atividade antibacteriana mais forte e permite uma maior adsorção de íons metálicos.

Com a combinação de dois fatores como adsorção referente a magnetita e fotodegradação proveniente do ZnO, torna-se viável e interessante a formação do nanocompósito ZnO-Fe₃O₄. Além disso, a adição de outro nanomaterial seja ele por funcionalização ou nanocompósitos deve alterar o band gap do óxido de zinco e da magnetita. Esta mudança pode alterar o mecanismo de degradação de compostos orgânicos como aquele verificado por Zhao e colaboradores. Neste trabalho, os autores verificaram os ensaios de fotocatalise na presença de um campo magnético externo e obtiveram resultados significantes. A adição do campo magnético aumentou a eficiência de degradação de corante alaranjado II. Os resultados obtidos por Zhao mostraram que os radicais gerados no meio reacional foram SO₄^{•-}/SO₅^{•-} e O₂^{•-} na presença do catalisador ZnO@Fe₃O₄²². Além disso, os resultados obtidos revelaram que a presença de um campo magnético externo não afetou a produção dos radicais SO₄^{•-}/SO₅^{•-} mas afetou a produção do radical O₂^{•-}. A velocidade de produção do radical O₂^{•-} aumentou com a presença do campo magnético elevando assim a eficiência da degradação do corante alaranjado II (Zhao et.al., 2018).

De acordo com Nogueira e Jardim o princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (o mais utilizado é o TiO₂, mas pode ser por exemplo: TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, dentre outros) por luz solar ou artificial. Um semicondutor apresenta uma resistividade entre aquelas verificadas para os condutores e a dos materiais isolantes. Sendo assim, apresentam suas bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) separadas por uma distância intermediária e a região entre as bandas é chamada de “*band-gap*”. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é mostrada na figura 3. Como a diferença entre as bandas não é relativamente grande, quando ocorre a absorção de fótons com energia superior a energia de separação entre as bandas de valência e de condução resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de um buraco (h⁺) na banda de valência (Nogueira e Jardim, 1998). Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V e este potencial é suficientemente positivo para gerar radicais HO[•] a partir de moléculas de água

adsorvidas na superfície do semicondutor e, estes radicais gerados podem atuar no processo de oxidação de material orgânico, como o corante alaranjado II estudado por Zhao (Zhao et.al., 2018). A eficiência da fotocatálise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/buraco o qual resulta na liberação de calor (No.

Figura 4. Desenho esquemático do band gap de um semicondutor.



Fonte: Nogueira e Jardim, 1998

Liu e colaboradores estudaram o efeito das propriedades magnéticas oriundas da magnetita em nanocompósitos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ em diferentes proporções para investigação da influência do segundo material magnético incorporado ao óxido de zinco, com observação da estrutura morfológica e cristalina do material, onde verificou-se que a presença de Fe_3O_4 facilitou a precipitação e crescimento do ZnO , e a partir das imagens obtidas ficou evidente a presença de Fe_3O_4 na superfície das nanopartículas de ZnO . Tais materiais apresentaram uma faixa de gap entre 3,21 a 3,24 eV, variação característica de acordo com o efeito quântico do tamanho das nanopartículas, onde a diferença de band gap de um material semicondutor aumenta com a diminuição do tamanho das partículas. Os nanocompósitos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ também foram submetidos a análises de fotodegradação ao poluente 4-NP, apresentando resultados extremamente satisfatórios e evidenciando a propriedade magnética adquirida pelo material através da ação de um campo magnético para separação. Nanopartículas que eram compostas por 20% de Fe_3O_4 foram as que

exibiram melhores resultados, com maior absorção de luz UV no processo fotocatalítico, comportamento superparamagnético e maior área superficial (Liu et.al., 2019).

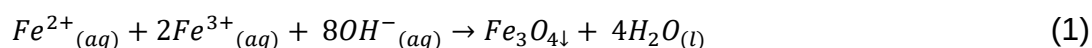
Diante disso, esforços estão sendo empregados para diversificar o tipo, a morfologia, tamanho de nanopartículas dos semicondutores, para melhorar a condução eletrônica destes materiais. Neste trabalho, será realizado a síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO-Fe₃O₄ em diferentes proporções afim de estudar a morfologia, propriedade coloidal e caracterização eletroquímica deste nanocompósito.

1.4 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Fe₃O₄, ZnO e Fe₃O₄- ZnO

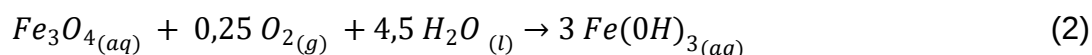
Na última década, diversas pesquisas foram desenvolvidas para a síntese das nanopartículas magnéticas. Especialmente durante os últimos anos, muitas publicações tem descrito rotas sintéticas eficientes para o controle da forma, alta estabilidade e nanopartículas magnéticas monodispersas (Reddy et.al., 2012; Guptra e Guptra, 2005; Guubin et.al., 2005; Hao et.al., 210). Vários métodos, incluindo co-precipitação, decomposição térmica e/ou redução, síntese micelar, síntese hidrotermal, são os mais utilizados na literatura. Segue abaixo a descrição da metodologia supracitada.

O processo da precipitação em solução aquosa é o caminho mais simples e mais eficiente para sintetizar as nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas (SPIONs), o diâmetro médio das nanopartículas obtidas por este processo é menor do que 50 nm (Magdalena et.al., 2019).

O processo de síntese consiste na precipitação de hidróxidos férrico e ferroso por adição de uma base (por exemplo: NaOH, NH₄OH) em uma solução aquosa de sais de Fe²⁺ e Fe³⁺, como apresentado na equação (1). Então, o precipitado de hidróxido de ferro gelatinoso é separado por decantação magnética ou centrifugação e tratado com base concentrada ou solução ácida para estabilizar eletrostaticamente o ferrofluido (Magdalena et.al., 2019)..



De acordo com a termodinâmica desta reação, uma completa precipitação de Fe_3O_4 deveria ser esperado entre o intervalo de pH de 9-14, mantendo a razão molar de Fe^{3+}/Fe^{2+} de 2:1 sob um ambiente livre de oxigênio. Caso contrário, Fe_3O_4 pode ser oxidado como mostrado na equação (2). (Guptra e Guptra, 2005).



O tamanho, forma e composição das nanopartículas magnéticas são dependentes do tipo de sais usados (por exemplo: Cloretos, sulfatos e nitratos), da razão Fe^{2+}/Fe^{3+} , da temperatura reacional, do valor do pH e da força iônica média. Com está síntese, uma vez fixados as condições da síntese, a qualidade das nanopartículas magnéticas é facilmente reproduzida (Guptra e Guptra, 2005; Liu et. al., 2007).

Para a síntese das nanopartículas de ZnO, diversas rotas sintéticas são descritas na literatura, a maioria destas é pela reação de precipitação com base, são as mais utilizadas a metodologia da precipitação seguida por um tratamento hidrotermal. Segundo Bisht e colaboradores a síntese de nanopartículas de ZnO foram realizadas pelo gotejamento de uma solução de NaOH numa solução de acetato de zinco sob vigorosa agitação a temperatura ambiente. Em seguida o precipitado foi filtrado e seco à temperatura de 50°C. Após isso o precipitado foi calcinado por 2 horas a 200°C para obtenção das nanopartículas de ZnO (Bisht et. al., 2016). Outros autores, ao invés de calcinar preferem realizar um tratamento hidrotermal nas amostras de ZnO (Oliveira et.al., 2013; Sun et.al., 2018; Bisht et.al., 2016; Zhang et.al., 2016; Zhao et.al., 2018).

Embora existam muitos avanços significativos na síntese das nanopartículas magnéticas, conservando a estabilidade destas partículas por um período de tempo sem aglomeração ou precipitação é uma questão importante. A estabilidade é crucial para a maioria das aplicações das nanopartículas magnéticas. Especialmente, os metais puros como o Fe, Co e Ni e suas ligas metálicas são sensíveis ao ar. Assim, a principal dificuldade para o uso dos metais puros ou ligas é o aumento da instabilidade junto com a oxidação no ar,

e a susceptibilidade no sentido de oxidação fica maior para partículas menores. Por conseguinte, é necessário desenvolver estratégias eficientes para melhorar a estabilidade química das mesmas. O método mais simples parece ser a proteção por uma camada que é impenetrável, de modo que o oxigênio não pode alcançar a superfície das nanopartículas magnéticas (Liu et. al., 2007).

Todas as estratégias de proteção resultarão em nanopartículas magnéticas com uma estrutura núcleo-invólucro (casca). A estratégia de revestimento pode ser dividida em dois grupos: Revestimento por casca orgânica, incluindo surfactantes e polímeros ou revestimento com componentes inorgânicos, incluindo sílica, carbono, metais preciosos, ou óxidos, os quais podem ser criados por oxidação suave da casca exterior das nanopartículas, ou adicionalmente depositados. Neste projeto será usado como proteção a junção de dois óxidos: a magnetita e o óxido de zinco.

Como supracitado, um escudo de proteção não só serve para proteger as nanopartículas magnéticas contra a degradação, mas também pode ser utilizada para posterior funcionalização com componentes específicos, tais como a ativação por via catalítica de vários fármacos, sítios de ligação específica e outros grupos funcionais (Liu et. al., 2007).

Uma propriedade das nanopartículas é a sua enorme flexibilidade para a aplicação *in situ*. As nanopartículas de ferro modificadas são uma ferramenta versátil para a remediação de metais e compostos orgânicos nas águas subterrâneas, do solo e ar. Existem poucos artigos sobre a remoção de elevadas concentrações de compostos orgânicos, que são na sua maioria relacionada com a remoção de tintas. As nanopartículas magnéticas e de óxido de zinco têm uma alta capacidade da remoção de elevadas concentrações de compostos orgânicos. Corantes e fármacos estão presentes nas águas residuais correntes de vários setores industriais, tais como, fabrica têxteis, curtumes entre outras (Akbarzadeh et. al., 2012).

1.5 FOTOCATÁLISE EM COMPOSTOS ORGÂNICOS

Com os avanços industriais, o mesmo muitas vezes vem acompanhado de compostos orgânicos reconhecidos como potencialmente tóxicos e poluentes como os fenóis, corantes e hidrocarbonetos. Estudos e estratégias foram desenvolvidos a fim de minimizar os efeitos prejudiciais de tais compostos, sendo um meio de remediação o processo de fotocatálise. Alguns fatores são importantes mediante essa reação, os quais influenciam de maneira direta na eficiência do processo como intensidade da luz, pH, estrutura, tamanho e morfologia dos catalisadores, tipo de substrato e tipo de dopagem existente nos catalisadores (Chen et. al., 2010). A degradação fotocatalítica é uma solução eficaz para eliminar os corantes orgânicos na água e fotocatalisadores baseados em semicondutores são importantes candidatos para degradar corantes orgânicos em moléculas não-tóxicas em solução aquosa, e tem atraído considerável interesse. O ZnO com band gap direto da ordem de 3,37 eV tem sido reconhecido como material fotocatalítico significativo, possuindo alta fotossensibilidade, melhor capacidade de excitação, caráter não-tóxico, baixo custo e disponibilidade abundante (Cao et. al., 2017). Tendo em vista a influência direta da energia de banda de condução e valência para processos fotocatalíticos, semicondutores como óxido de zinco evidenciam propriedades interessantes quando se trata de capacidade de excitação dos elétrons e geração de radicais hidroxila que favorecem o processo catalítico, apresentando ótimo desempenho para remoção de poluentes como corantes (Mallikarjuna et. al., 2019) e antibióticos (Elmola e Chaudhuri, 2010). Diversos estudos são relatados na literatura os quais envolvem a fotocatálise com a utilização das nanopartículas de ZnO puro (Xiuquan e Zhu, 2020; Giraldi et. al., 2016; Cao et. al., 2017; Mallikarjuna et. al., 2019) enquanto que para Fe_3O_4 temos uma vasta aplicação em estudos de adsorventes e aplicações biomédicas e também estudos de fotodegradação (Akbarzadeh et. al., 2012; Whang et. al., 2010; Reddy et. al., 2012; Oliveira et. al., 2013). A grande expectativa que podemos mencionar entre um comparativo dos materiais puros e a formação de um nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ é a possibilidade da incorporação de propriedades que outrora podiam ser observadas no material puro, agora no novo material

formado, como a excelente atividade fotocatalítica do ZnO puro, o qual não é característico da magnetita, como também a propriedade magnética do Fe_3O_4 , não existente no ZnO puro, tornando viável a avaliação da formação do compósito e sua aplicação em processos de fotocatalise heterogênea para a degradação de compostos orgânicos.

Diante disso a união dos dois materiais torna-se interessante, uma vez que para processos fotocatalíticos a recuperação do catalisador é algo extremamente relevante além da taxa de degradação, onde o uso da aplicação de um campo magnético para a separação do material que possui propriedades magnéticas é uma alternativa eficaz. Este trabalho visou as contribuições significativas que poderiam ser estudadas e avaliadas através da união dos dois materiais em questão para a aplicação em processos de fotodegradação aplicados e voltados a uma prerrogativa de remediação ambiental.

2. OBJETIVOS

- a) Sintetizar e caracterizar as nanopartículas de Fe_3O_4 , ZnO , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnO}$ e $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4$, em diferentes proporções.
- b) Estudar as propriedades de superfície destes nanomateriais frente às nanopartículas de Fe_3O_4 e ZnO .
- c) Aplicar os nanomateriais em processos fotocatalíticos e avaliar sua eficiência na remoção de compostos orgânicos, voltados a prerrogativa ambiental.

3. METODOLOGIA

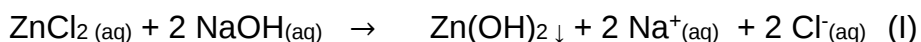
3.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE Fe₃O₄

As nanopartículas de óxido de ferro (Fe₃O₄) foram sintetizadas, pelo método da co-precipitação (Wang et. al., 2010; Magdalena et. al. 2019; Reddy et. al., 2012; Bini et. al., 2012). Para esta síntese foram utilizados os sais de ferro (II) e (III), obtidas soluções aquosas padronizadas destes sais de Fe³⁺ e Fe²⁺ na proporção molar de 2:1 (Fe³⁺: Fe²⁺). A fixação desta proporção foi discutida por Guptra e Guptra, e é de fundamental importância para a produção da magnetita (Guptra e Guptra, 2005). Ao sistema foi adicionado a base hidróxido de amônio (~25%) como agente precipitante. Para a formação da magnetita foi necessário que a variação do pH estivesse entre 9-14. O sistema foi mantido em atmosfera inerte de N₂, evitando, assim, a oxidação da magnetita (Fe₃O₄) para maghemita (γ- Fe₂O₃) e hematita (α- Fe₂O₃). Posteriormente, as nanopartículas foram lavadas com água destilada até atingir pH em torno de 7,0 e secas a 60°C numa estufa de circulação forçada de ar.

3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO

A síntese das nanopartículas de ZnO foram realizadas pelo método da co-precipitação de sal de zinco, cloreto de zinco (ZnCl₂) e envolveu o estudo de dois agentes precipitantes, hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de amônio (NH₄OH), para avaliação da influência de uma base forte e fraca. Realizou-se a verificação e estudo para as melhores condições de síntese, envolvendo variáveis como: tempo de reação, método de filtração, solvente com maior eficiência, temperatura e tempo ideal de calcinação, estabelecendo também avaliações das diferentes morfologias que podem ser obtidas, dependendo diretamente do agente precipitante. Foram preparados 200 mL de solução de cloreto de zinco (ZnCl₂ 0,05 M), e adicionou-se a base como agente precipitante, para a primeira amostra utilizou-se 100 ml de hidróxido de sódio (NaOH 0,2 M)

e para a segunda amostra, utilizou-se 5,00 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH, ~25%), como apresentados nas reações (I) e (II), respectivamente.



A síntese foi realizada sob agitação vigorosa em temperatura ambiente durante 2 horas. A solução se manteve em repouso por 24 horas, dessa forma foi obtido o óxido de zinco hidratado (ZnO. nH₂O), sendo posteriormente lavada com água e etanol, até atingir pH 7, o precipitado foi filtrado à vácuo e seco à temperatura de 80°C. Após esta etapa, o material foi calcinado por 2 horas a 200°C para obtenção das nanopartículas de ZnO (Reddy et. al., 2012; Montero-Munõz et. al., 2018).

3.3 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE Fe₃O₄-ZnO e ZnO-Fe₃O₄

Para a síntese das nanopartículas de Fe₃O₄-ZnO, as nanopartículas de Fe₃O₄ já sintetizadas anteriormente foram dispersadas na solução de cloreto de zinco (ZnCl₂), em seguida foi adicionado a base Hidróxido de sódio (NaOH)/Hidróxido de amônio (NH₄OH) para a precipitação do óxido hidratado, em seguida, as nanopartículas foram lavadas e o precipitado filtrado à vácuo, sendo o material seco a 80°C e posteriormente calcinadas a 200°C. A proporção molar sintetizada e estudada para este método foi de Fe₃O₄ e ZnO 4:1, 1:1, tendo como base a síntese de ZnO para este processo.

Para a síntese das nanopartículas de ZnO-Fe₃O₄, foi realizado de maneira similar alterando a ordem da produção do óxido de suporte, produzindo as nanopartículas Fe₃O₄-ZnO. As nanopartículas de ZnO já sintetizadas anteriormente foram dispersadas na mistura das soluções de Fe³⁺ e Fe²⁺, em seguida foi adicionado a base Hidróxido de sódio (NaOH)/Hidróxido de amônio (NH₄OH) para a precipitação do óxido de ferro (magnetita), o material foi lavado e o precipitado filtrado à vácuo. As nanopartículas foram filtradas e secas a 80°C e posteriormente calcinadas a 200°C, por duas horas. A proporção molar de ZnO

e Fe_3O_4 foi de 1: 4, tendo como base a síntese da magnetita para este processo. As duas sínteses anteriores foram para obtenção de um óxido base e suportado nele outro óxido nas proporções de 1:4, 1:1 e 4:1, para a formação do compósito. Para garantia da agregação dos metais no compósito, após a síntese, o sobrenadante foi submetido a testes qualitativos de precipitação de metais, onde para o íons Zn^{2+} utilizou-se uma base forte (NaOH) e a observação da formação ou não do precipitado branco, o qual seria correspondente ao $\text{Zn}(\text{OH})_2$, já para a determinação da presença de íon Fe^{2+} utilizou-se o reagente fenantrolina. Para verificar se a solução estava isenta da presença de íons Cl^- foi adicionado algumas gotas de AgNO_3 (Nitrato de prata) aos sobrenadantes das lavagens das nanopartículas, e observou-se a formação ou não do precipitado branco, o qual seria correspondente ao AgCl . Sendo assim, através dos testes qualitativos foi possível relatar e observar a incorporação dos materiais nos compósitos, uma vez que os mesmos não apresentaram precipitação, indicando que não houve a presença de íons Zn^{2+} , Fe^{2+} ou Cl^- provenientes das lavagens e filtração do processo de síntese dos nanomateriais.

3.4 FOTOCATÁLISE

As avaliações de eficiência fotocatalítica na degradação da Rodamina B utilizando os nanomateriais sintetizados como catalisadores, foram realizadas em um reator com lâmpada UV 26W (luz negra, Frequência 50/60Hz), a temperatura ambiente. Em um béquer adicionou-se a alíquota de 10 ml do corante à 10 ppm e 5 mg do catalisador. O sistema foi submetido a agitação constante e irradiação de luz por 180 minutos, onde alíquotas foram coletadas de 30 em 30 minutos para avaliação da evolução do processo de fotodegradação. Após a coleta das alíquotas construiu-se uma curva de calibração referente ao corante em estudo, e realizou-se espectroscopia UV-Vis a fim de determinar a eficiência da degradação através da concentração e assim determinação a taxa de eficiência de degradação do corante.

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

As análises de difratometria de raios-x foram utilizadas para identificar a cristalinidade e fases presentes no material. Esta técnica com o auxílio da equação de Scherrer é uma excelente forma de estimar o tamanho dos cristalitos das nanopartículas magnéticas (Cullity, 1977). Além disso, essa técnica permite analisar se o óxido Fe_3O_4 sofreu oxidação. As medidas de difratometria de raios-X foram obtidas com o equipamento Rigaku-Rint 2000 diffractometer com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas no intervalo de 2θ de 10 até 80° , com velocidade de varredura de $0,04^\circ \text{ min}^{-1}$.

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) As amostras foram caracterizadas com um instrumento Jeol JSM-7500F. 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.

4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Espectroscopia no infravermelho foi utilizada para avaliar a formação das ligações químicas, em função dos grupos funcionais presentes (Silverstein et.al., 1994). Os espectrômetros da região do infravermelho médio foram obtidos utilizando-se um espectrômetro Vertex 70 (Bruker Instruments) em pastilhas de brometo de potássio, através do método de refletância total atenuada e uma faixa de varredura entre $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ usando cristais de diamante.

4.4 POTENCIAL ZETA

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. O sistema Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments) foi utilizado para as medições do potencial zeta. As variações de pH foram controladas usando $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl ou NaOH $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em solução de NaCl.

4.5 UV-VIS

As análises UV-Vis são de extrema importância em estudos de adsorção e fotodegradação, trazendo informações importantes mediante o fenômeno de absorção. No presente trabalho tais análises foram utilizadas para determinação do band gap das nanopartículas sintetizadas de ZnO, além de ser o principal referencial para os estudos e resultados da atividade fotocatalítica, com avaliação da concentração do corante através da variação da absorção e comprimento de onda, determinando assim a porcentagem de remoção do corante através da variação nos espectros UV-Vis. As amostras foram analisadas em cubetas de 0,5 cm no equipamento Cary 8454 - Perkin-Elmerspectroscopy, com varredura no intervalo de 200 a 1000 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as sínteses propostas no presente trabalho foram eficientes. Foram obtidas as nanopartículas de ZnO puro, Fe₃O₄ puro e os nanocompósitos ZnO e Fe₃O₄ em diferentes proporções, 1:1, 4:1 e 1:4.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ZnO

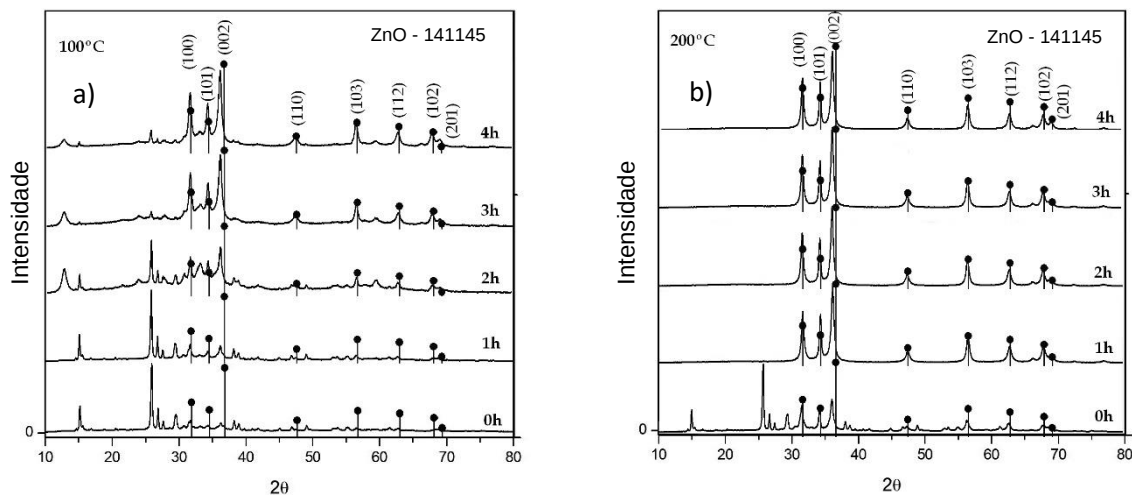
5.1.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Através desta técnica foi possível comprovar a formação do nanomaterial sintetizado combinando as análises e estudos dos difratogramas de raios-X, e sua referente ficha cristalográfica, a qual foi consultada e reportada na base de dados *Crysmet*. As análises foram realizadas em um intervalo de 10 a 80°, e com velocidade de varredura de 5 c/min e passo de 0.04° min⁻¹.

Em um primeiro momento para essa síntese e estudo, escolheu-se NaOH como agente precipitante devido aos bons resultados reportados na literatura, onde a obtenção do material foi de maneira satisfatória, com um método simples e de baixo custo (Mittal et.al., 2014; Kolodziejczak-Radzimska e Jesionowski, 2014). No entanto, com a gama de morfologias encontradas para o óxido de zinco, e a grande influência de efeitos, ópticos, elétricos e geométricos em morfologias distintas para um mesmo material, as quais são relacionadas diretamente com a ação do agente precipitante, foi proposto o estudo da obtenção de ZnO com uma base fraca, NH₄OH.

Os difratogramas de raios-X (Fig. 5) das nanopartículas de ZnO precipitadas com NaOH mostram que o marco de 0h de tratamento térmico nos gráficos, é correspondente a temperatura de 80°C, a qual foi a temperatura de secagem. A figura 5 mostra os difratogramas de raios-X obtidos para as nanopartículas de ZnO calcinados em 100°C (Fig-5-a) e 200 (Fig -5-b), Nos tempos de 0, 1, 2, 3 e 4 horas de calcinação.

Figura 5. Difratogramas de raios-X das nanopartículas de ZnO precipitadas com NaOH, com variação de tratamento térmico de 1 a 4h, e temperatura de (a) 100°C e (b) 200°C, com picos de difração reportados a ficha cristalográfica do ZnO na base de dados Crystmet.



Fonte: Elaborado pelo autor.

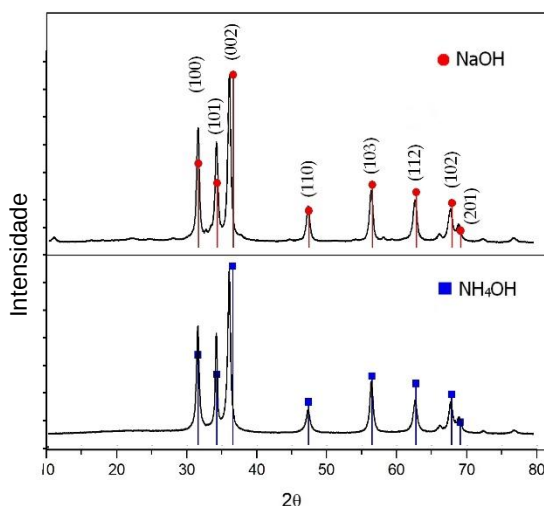
Os resultados de DRX obtidos para a calcinação em 100 °C em todos tempos de calcinação, mostraram um parâmetro de difração semelhante. Porém de acordo com a ficha cristalográfica, tais parâmetros não correspondem as estruturas esperadas de ZnO, onde os picos não condizem com a formação do material.

Para analisar a influência da temperatura na estrutura cristalina das nanopartículas de ZnO foi realizado a calcinação destas amostras à 200°C em diferentes tempos de calcinação (Fig. 5-B). Os resultados mostraram que houve um refinamento dos picos de difração, os quais são característicos no ZnO. Através dos estudos dos padrões de difração, é possível compreender a influência direta da temperatura em relação a cristalinidade do ZnO, a qual evidenciou que com o aumento da temperatura, tem-se uma melhor definição dos picos comparado às amostras de 80°C (seca) e 100°C, onde para tratamento térmico realizado a 200°C temos a formação do material de maneira completa. A respeito da variação do tempo de calcinação, é observado que depois de duas horas a 200°C, o perfil dos picos de difração permanece constantes, já com a

formação de ZnO com a estrutura esperada com alta cristalinidade. Com estrutura do tipo hexagonal compacta *wurtzita*, com as 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 $47,30 \text{ \AA}^3$; tais parâmetros e valores apresentados, foram reportados à ficha cristalográfica do ZnO (141145 – Crysnet).

Tendo em vista os resultados, foram estabelecidas as melhores condições de síntese para as nanopartículas de ZnO, sendo determinado para o tratamento e obtenção efetiva do material uma temperatura de 200°C e 2 horas de tempo de calcinação. Dessa forma, foi sintetizado nanopartículas de ZnO usando como agente precipitante NH_4OH nas melhores condições pré-estabelecidas anteriormente. O difratogramas de raios X do ZnO obtido com NH_4OH é mostrado na figura 6, bem como o comparativo dos padrões de ZnO precipitado com NaOH , nas mesmas condições.

Figura 6. Difratogramas de raios-X das nanopartículas de ZnO precipitadas com NaOH e NH_4OH , tratamento térmico de 2 horas a 200°C , com picos de difração reportados a ficha cristalográfica 141145.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tais resultados revelam que as estruturas cristalinas são semelhantes, e correspondem ao óxido de zinco, sendo concebível obter nanopartículas de ZnO a partir dos dois agentes precipitantes, tanto NaOH como NH_4OH .

Posteriormente, através dos padrões de difração foi possível realizar o cálculo da estimativa do tamanho do cristalito das nanopartículas de ZnO, onde λ corresponde ao comprimento de onda do raios-x, β é a largura da meia altura da intensidade máxima e d é o diâmetro da partícula.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

A tabela 1 traz os valores da estimativa do tamanho do cristalito do nanomaterial sintetizado, onde o cálculo foi realizado baseado na equação de Scherrer, que está atrelado a largura do pico a meia altura (Klug e Alexander, 2011).

Tabela 1. Tamanho de cristalito obtido da equação de Scherrer para as nanopartículas de ZnO obtidas a partir de 200 °C. O pico de difração 002 foi considerado para o cálculo do tamanho do cristalito.

Nanopartículas/tamanho do cristalito (nm)	1h	2h	3h	4h
ZnO (NaOH)	18.8	19.8	19.8	20.2
ZnO (NN ₄ OH)	-	17.6	-	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

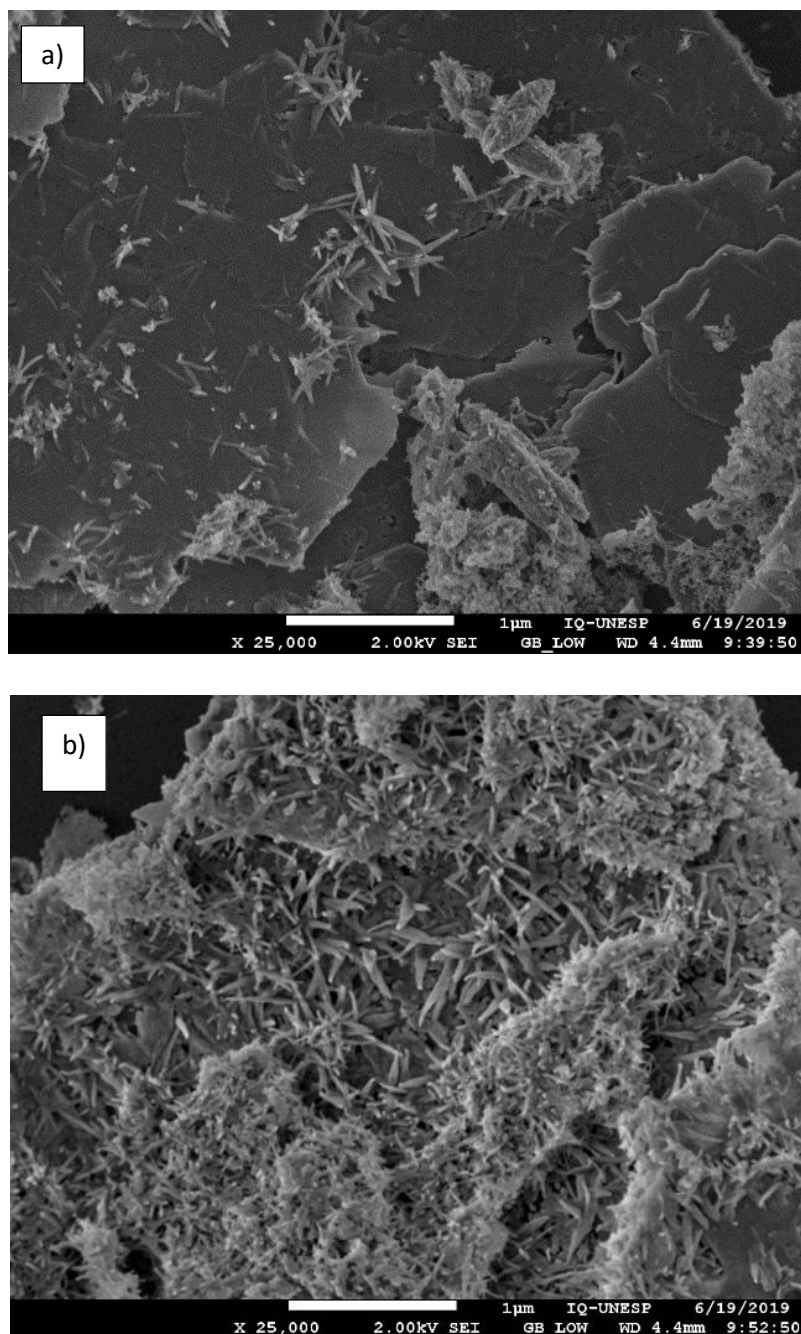
A tabela 1 mostra os valores estimados do tamanho do ZnO, em escala nanométrica, os quais foram obtidos à 200°C. Os resultados nos indicam que não houve variação significativa do tamanho do cristalito em função da variação do tempo de calcinação das nanopartículas precipitadas com NaOH. O tamanho médio das nanopartículas de ZnO obtidas e utilizadas nos estudos fotodegradativos deste trabalho são 19,8 nm e 17,6 nm para NaOH e NH₄OH, respectivamente.

Em um comparativo entre os dois materiais, o tamanho do cristalito para as nanopartículas obtidas através da precipitação com NH_4OH são menores que aquelas verificadas para NaOH , tal resultado mostra que o agente precipitante altera o tamanho e a forma do nanomaterial, sendo um fator de extrema importância para controle de morfologia e tamanho de materiais sintetizados através do método de co-precipitação.

5.1.2 MEV

As imagens de MEV para o ZnO correlacionaram os resultados anteriormente obtidos através do DRX, evidenciando que os precursores e a temperatura de calcinação alteram a morfologia e forma das nanopartículas do material. Sabe-se que a morfologia é um fator crucial e importante para processos aos quais as nanopartículas de óxido de zinco são submetidas, como a fotodegradação (Montero-Munõz et. al., 2018). Diante à possibilidade de controle morfológico através da síntese e influência direta da estrutura geométrica em processos catalíticos, as imagens MEV neste trabalho evidenciam a obtenção de morfologias diferentes para ZnO diante as condições sintéticas propostas. A figura 7-a e 7-b, correspondem as nanopartículas de ZnO , precipitadas com NaOH a 80°C e 100°C , respectivamente.

Figura 7. Imagens MEV obtidas para nanopartículas de ZnO precipitadas com NaOH (a) 80°C correspondente a amostra seca e (b) 100°C.



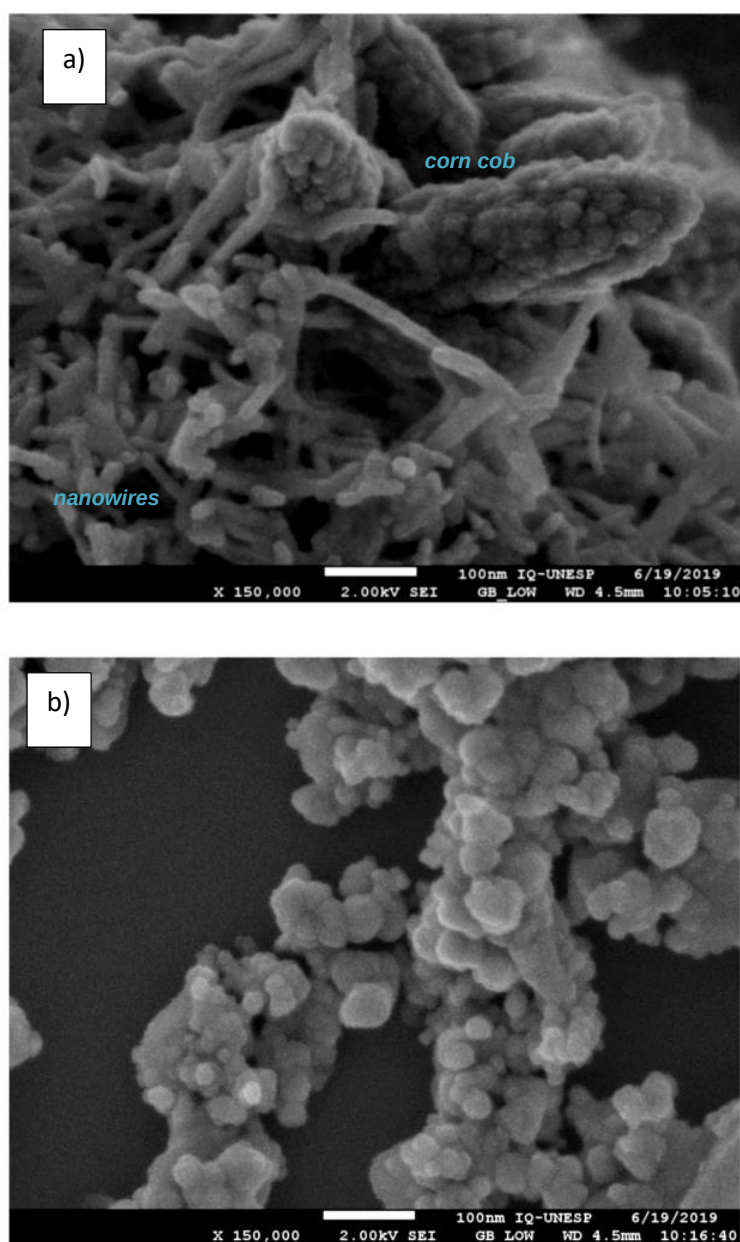
Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante das imagens é possível compreender que inicialmente as estruturas apresentam-se principalmente em placas (80 ° C) e em fios (100° C), onde podemos correlacionar o fator temperatura para o crescimento das nanoestruturas em diferentes regiões, de uma maneira favorável, o qual está atrelado aos perfis de DRX anteriormente discutidos, que com o aumento da

temperatura, iniciou-se o começo do refinamento dos picos, mas ainda em 100°C não havia correspondência completa referente a formação eficiente do ZnO.

Sendo assim avaliou-se as imagens obtidas para o ZnO submetido a tratamento térmico de 200°C e 2 horas. A morfologia obtida para as duas estruturas, são apresentadas a seguir, onde 8-a e 8-b representa ZnO precipitado com NaOH e NH₄OH, respectivamente.

Figura 8. Imagens MEV obtidas para nanopartículas de ZnO precipitadas com (a) NaOH morfologia tipo wires/corn-bon e (b) NH₄OH morfologia tipo esférica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar que o tipo de estrutura obtida para ZnO precipitada com NaOH (8-a) é do tipo *wires* e *corn cob*, tal estrutura semelhante a espiga de milho é uma automontagem das estruturas semelhantes a fios, sugerindo que a combinação faz com que essas duas formas morfológicas sejam vistas nas imagens MEV. Fazendo um breve comparativo com as imagens 7 e 8-a, é possível sugerir a influência direta da temperatura sobre a morfologia do material precipitado com NaOH, onde em maiores temperaturas temos o favorecimento do crescimento da estrutura, com a formação completa do ZnO. A amostra precipitada com NH₄OH (8-b) revela uma morfologia esférica, uniformemente distribuída. Este fator pode estar ligado à influência da temperatura e principalmente do agente precipitante, onde se observa maior homogeneidade e aumento da cristalinidade em temperaturas mais elevadas, conforme demonstrado nos difratogramas de raios-X.

Montero-Muñoz e colaboradores estudaram mecanismos de formação de estruturas de ZnO através do método de co-precipitação, evidenciando a propriedade controlável da morfologia através da síntese, uma vez que obtiveram diferentes morfologias com dependência direta dos precursores, usando solventes específicos e um único agente precipitante, além das variações na temperatura do tratamento térmico. Em seu trabalho foram sintetizadas três amostras de ZnO, utilizando como solvente água, ácido acético e etilenoglicol acidificado com HNO₃, todos sendo precipitados com NH₄OH. Resultados mostraram que ZnO-1, obtido com solvente água e um tratamento térmico a 300°C, a morfologia obtida foi agulha/wires. Para ZnO-2, com ácido acético e tratamento térmico a 150°C, obteve-se morfologia do tipo esférica, com aglomerados e ZnO-3, utilizando etilenoglicol em meio ácido, a morfologia obtida foi do tipo esponja (Montero-Munõz et. al., 2018). Sendo assim, é possível comprovar a influência direta de tais variáveis sobre o controle morfológico de nanopartículas de ZnO, através do método de co-precipitação.

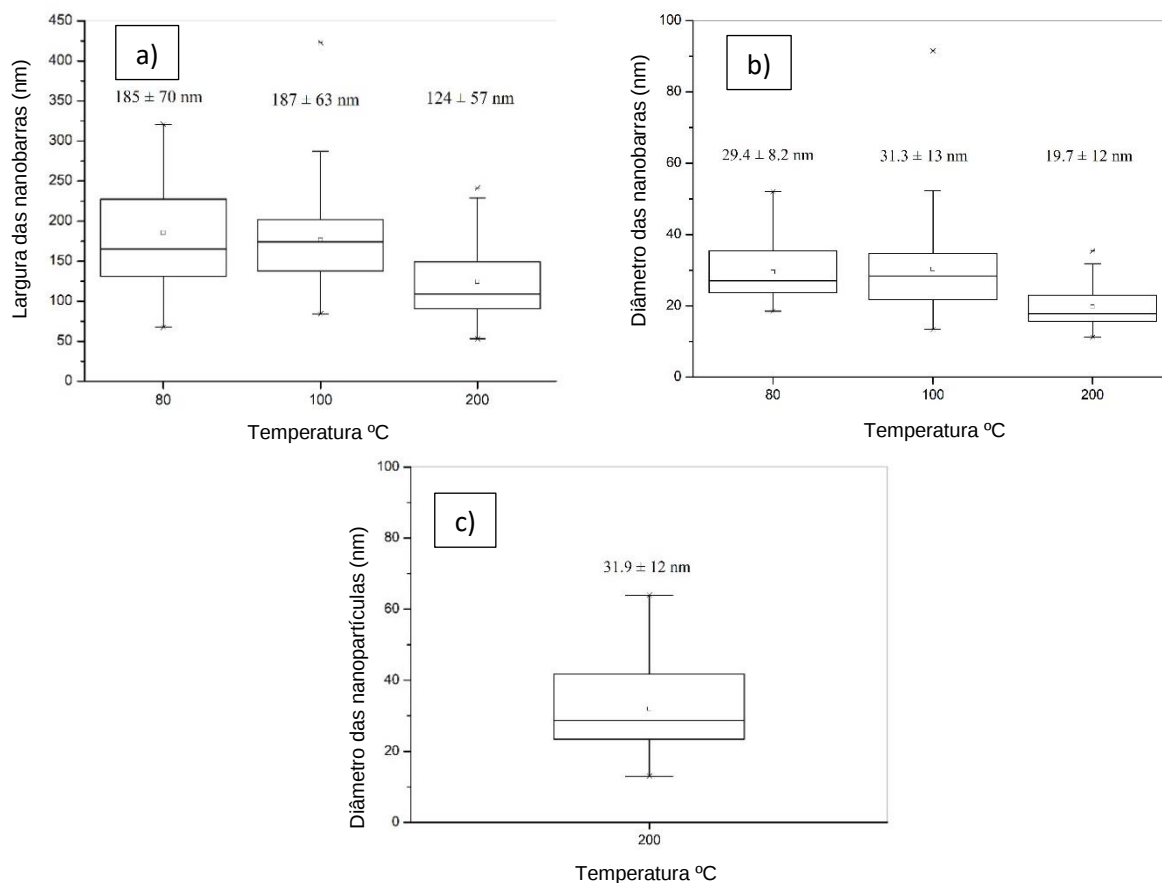
Em uma relação com o estudo de Shi e colaboradores, a adição de uma base forte tem a influência direta na morfologia, onde é possível sugerir que uma base forte, como o caso do KOH e NaOH favorecem com que morfologia do tipo *wires* sejam obtidas. Estudaram morfologia ZnO com estrutura semelhante a fios, as quais podem ser controladas com o tipo de precursor, razão molar de

reagentes e agentes precipitantes. Em seu trabalho a obtenção de nanopartículas de ZnO foi feita pelo método de síntese hidrotérmica alcalina a 335°C utilizando KOH e desenvolveram estudos envolvendo a adição de H₂O₂, sugerindo que em tais condições temos taxas de crescimento dos cristais de ZnO diferentes no plano cristalográfico. Elucida que com o aumento da concentração do peróxido, temos uma contribuição significativa para um crescimento das hastes, e que em uma razão maior de H₂O₂ temos um afiar da extremidade da haste e rápida taxa de crescimento (Shi et. al., 2013).

Liu e colaboradores estudaram um sensor de gás NO₂ baseado em nanobastões de ZnO preparados pelo método hidrotérmico e neste estudo os autores constataram que houve uma diminuição no comprimento da estrutura das nanobarras em função da temperatura. Os valores do comprimento encontrados foram 1,78 µm (90 ° C), 1,43 µm (100 ° C) e 1,00 µm (110 ° C), enquanto o diâmetro do nanobastão permaneceu constante (30 nm). Nosso estudo encontrou o mesmo comportamento em relação aos comprimentos das nanobarras em função da temperatura, medida a partir dos valores do SEM (Liu et. al., 2019).

Com o aumento da temperatura de calcinação de 80 para 200 ° C, foi observada uma diminuição no comprimento médio da Figura 9-a (80 ° C - 29,4 ± 8,2 nm; 100 ° C - 30,3 ± 13 nm e 200 ° C - 19,7 ± 12 nm) e nos diâmetros Fig. 9-b (80 ° C - 29,4 ± 8,2 nm; 100 ° C - 30,3 ± 13 nm e 200 ° C - 19,7 ± 12 nm) nas estruturas em forma de fio. A Figura 9-c mostra o gráfico de bloxplot para as nanopartículas de ZnO obtidas com NH₄OH como um agente precipitante. O tamanho médio das nanopartículas de ZnO foi de 31,9 ± 12 nm, conforme visto nas figuras 7 e 8.

Figura 9. Box-plot tipo graph obtido para os tamanhos das estruturas de nanopartículas de ZnO, mostradas na figura 2 em relação a: Usando NaOH como agente precipitante: (a) comprimento de (b) diâmetro dos nanofios. (c) Gráfico do tipo Blox obtido para os tamanhos de nanopartículas esféricas de ZnO (agente precipitante NH_4OH).

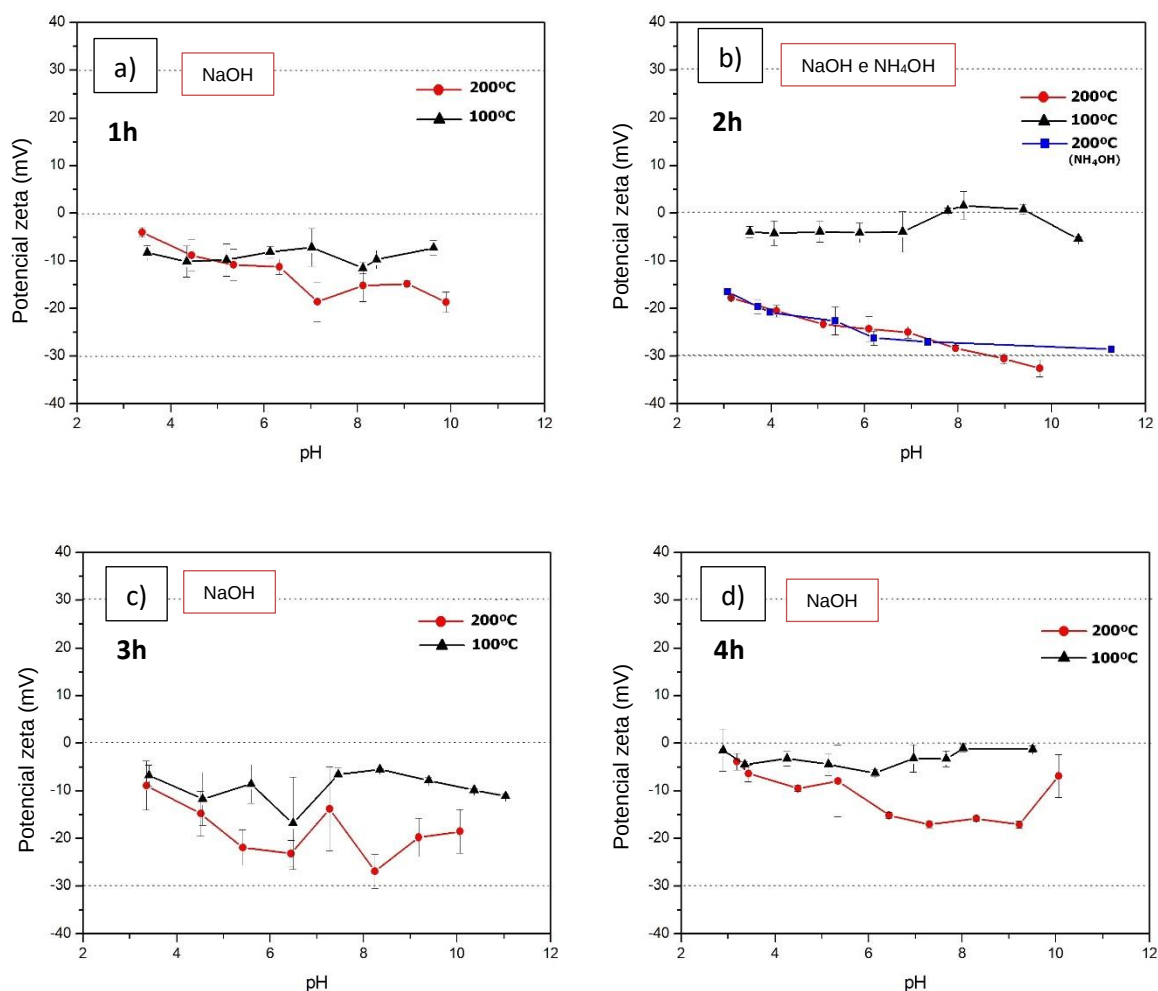


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.3 POTENCIAL ZETA

As análises de potencial zeta são importantes para fornecimento de dados em relação as cargas superficiais, estabilidade coloidal e comportamento dos materiais em função do pH. Sendo assim, realizou-se as análises das nanopartículas de ZnO, as quais são apresentadas na figura 10.

Figura 10. Gráfico de medidas do potencial zeta em função do pH para nanopartículas de ZnO obtidas em diferentes tempos de calcinação: (a) 1 hora, (b) 2 horas precipitadas com NaOH e NH_4OH , (c) 3 horas e (d) 4 horas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma mudança na morfologia altera várias propriedades das nanopartículas, como a estabilidade coloidal desses materiais. A figura 10 mostra como ocorreu a alteração do potencial zeta em função do pH para nanoestruturas sintetizadas a 100 e 200 °C (tempos de 1 a 4 horas) precipitadas com NaOH e NH_4OH .

Para as amostras calcinadas a 100°C verificou-se que a estabilidade coloidal foi praticamente a mesma para os tempos de 1 e 3 horas, com cargas superficiais carregadas negativamente independentemente do pH. Já para os calcinados por 2 e 4 horas, a estabilidade coloidal muda principalmente em

valores de pH acima de 7, os quais estão mais próximos do potencial de carga zero as quais nesse caso, devem ter menor estabilidade coloidal, entre as demais amostras estudadas.

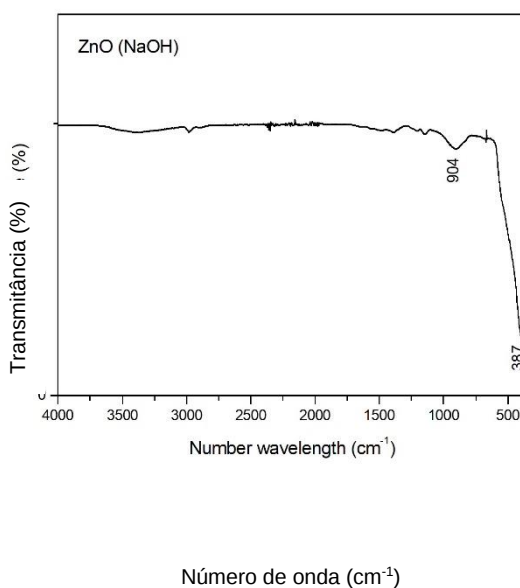
As amostras obtidas em 2 horas revelam a melhor estabilidade coloidal. Os resultados de raios-X, MEV e potencial zeta mostraram que os melhores resultados em cristalinidade, morfologia e estabilidade coloidal foram obtidos com as nanopartículas de ZnO obtidas a 200°C em 2 horas, independente do agente precipitante. É possível compreender que a alteração da temperatura durante a calcinação melhora significativamente a característica coloidal do ZnO, o qual pode ser relacionado a um fator importante sobre as cargas superficiais carregadas negativamente do nanomaterial obtido, o qual sugere uma boa interação com íons metálicos possuidores de cargas positivas em possíveis processos de adsorção.

Marsalek estudou tamanho de partículas e potencial zeta para a verificação da estabilidade coloidal de suspensão de ZnO, realizou alterações de variáveis como solvente, utilizando água e etilenoglicol e também a adição de surfactantes e verificou que ZnO possui excelente estabilidade em pH neutro e básico. Nossos estudos estão de acordo, revelando uma boa estabilidade coloidal do ZnO em pH neutro e básico para nanopartículas obtidas em 2 horas e 200°C, para os dois agentes precipitante (Marsalek, 2014).

5.1.4 FTIR

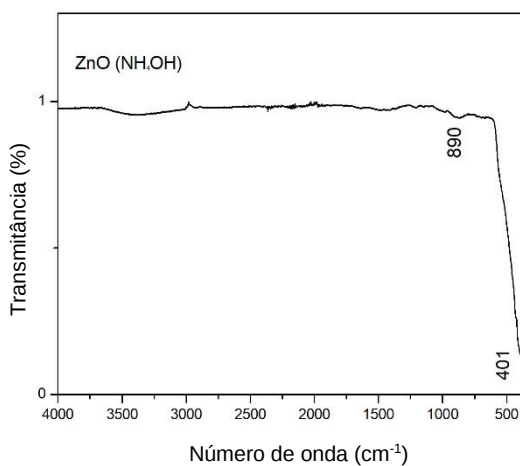
A fim de se verificar as ligações e vibrações existentes, a figura 11 e 12 apresentam os espectros de infravermelho da transformada de Fourier (FTIR) para todas as nanopartículas estudadas de ZnO sintetizadas com NaOH e NH₄OH, respectivamente.

Figura 11. Espectro FTIR de nanopartículas de ZnO precipitadas com NaOH, tratamento térmico de 2 horas à 200°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 12. Espectro FTIR das nanopartículas de ZnO precipitadas com NH_4OH , tratamento térmico de 2 horas à 200°C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 11 apresenta a espectroscopia no infravermelho do óxido de zinco precipitado com NaOH, e é possível observar a presença de duas bandas características das vibrações das ligações entre zinco e oxigênio, na banda inferior no valor de 387 cm^{-1} . Já a figura 12 apresenta a espectroscopia no

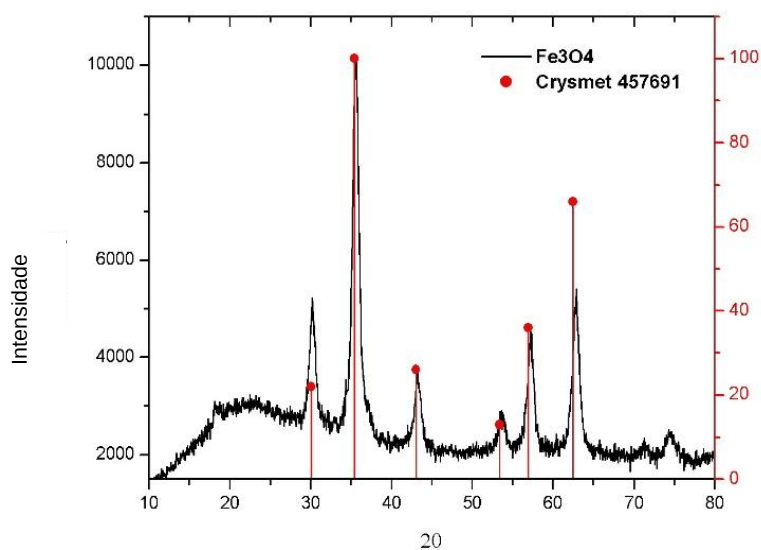
infravermelho do óxido de zinco sintetizado com NH_4OH . A banda mais baixa próximo a 401 cm^{-1} pertence a vibração da ligação entre o zinco e o oxigênio, característica do óxido de zinco (Gordona et. al., 2010), como observado também no material anterior.

5.2 CARACTERIZAÇÃO Fe_3O_4

5.2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Para avaliação da formação do material, a figura 13 apresenta o resultado da difração de raios-x para a magnetita sintetizada, com os picos característicos da magnetita descrita pela ficha 457691. É possível observar que a cristalografia dos picos obtidos é compatível com aqueles descritos na literatura, o que corrobora para a afirmação de que o produto sintetizado foi a Fe_3O_4 . Através dos dados presentes no difratograma e a equação de Scherrer, realizou-se o cálculo do tamanho médio do cristalito das nanopartículas de magnetita, a qual apresentou um valor de 9,87 nm, o que é próximo ao valor de 10 nm citado na literatura para as nanopartículas de Fe_3O_4 (Gordona et. al., 2010; Magdalena et. al., 2018).

Figura 13. Difratograma de raios-X obtidos para nanopartículas de Fe_3O_4 , reportados a ficha cristaloográfica na base de dados Crysnet.

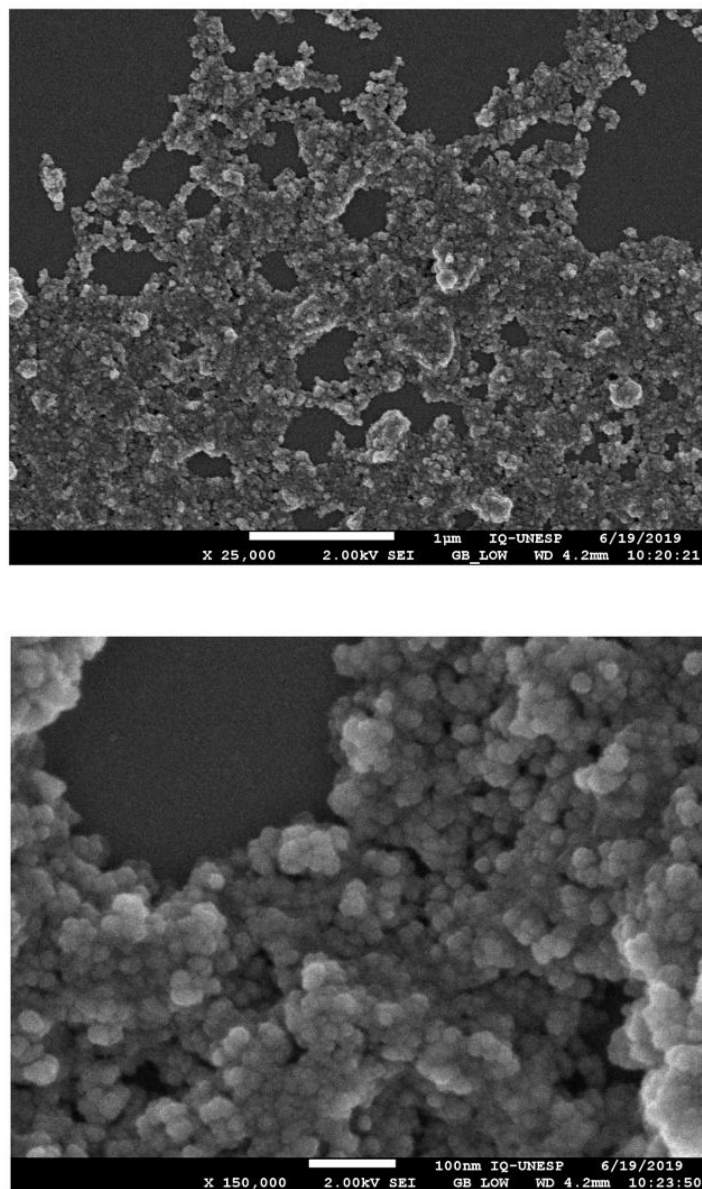


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.3 MEV

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura para a magnetita sintetizada observa-se a morfologia esférica para as nanopartículas, característica desse material, o qual é apresentada na figura 14 (Oliveira et.al., 2013; Sun et.al., 2018; Bisht et.al., 2016; Zhang et.al., 2016; Zhao et.al., 2018).

Figura 14. Imagens MEV obtidas para nanopartículas de Fe_3O_4 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

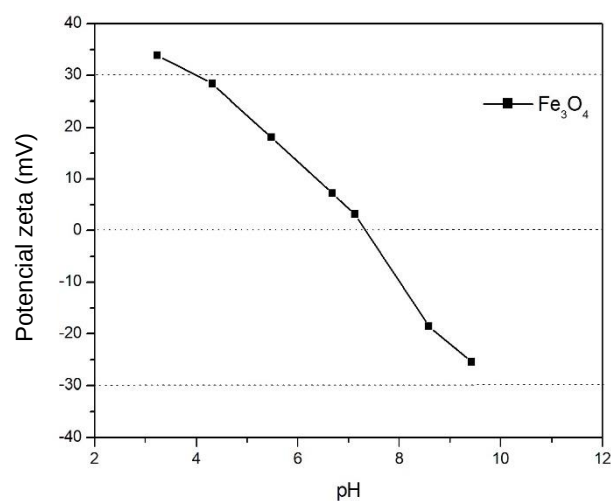
Quando comparadas com as nanopartículas de ZnO, nota-se que o tamanho das nanopartículas de magnetita é menor, o que era esperado visto que, pela equação de Scherrer, o diâmetro médio das partículas de Fe_3O_4 (9,87 nm) é menor do que o diâmetro das partículas de ZnO (17,65 nm), tal fator também é evidenciado nos nanocompósitos obtidos neste trabalho, os quais serão apresentados e discutidos posteriormente.

5.2.4 POTENCIAL ZETA

As medidas de potencial zeta referente a magnetita pura sintetizada neste trabalho, são apresentadas na figura 15. Medidas de potencial zeta são de extrema relevância para indicar informações referentes as cargas superficiais do material, bem como a influência do meio de reação, trazendo conhecimento sobre a influência do pH, propriedades coloidais e interação com a superfície do material em estudo. Através da imagem é possível compreender que com a alteração do pH temos também a alteração no potencial zeta, e pode-se compreender o ponto isoelétrico observado em pH 7,12.

O ponto isoelétrico da análise traz informações importantes sobre as cargas superficiais do material estudado, pois é exatamente nesse ponto onde temos quantidade de cargas positivas e negativas equivalentes. Com base nesse fator, o valor de 7,12 obtido através das medidas, nos indica uma alteração significativa sobre as cargas superficiais antes e depois desse ponto isoelétrico para a magnetita. É possível compreender uma superfície carregada positivamente antes do PI, onde em até pH 4 a superfície apresenta maiores valores de PZ. Logo após o PI temos a modificação e a evidência de uma superfície carregada negativamente. Tal fator elucida que para valores de pH acima de 7, temos menores valores de PZ e indica que a interação da superfície com espécies positivas, como cátions metálicos, é mais eficiente e que para valores abaixo de pH 7, temos uma melhor interação com espécies negativas (ânions).

Figura 15. Medidas de potencial zeta obtidas em função do pH para nanopartículas de Fe_3O_4 .



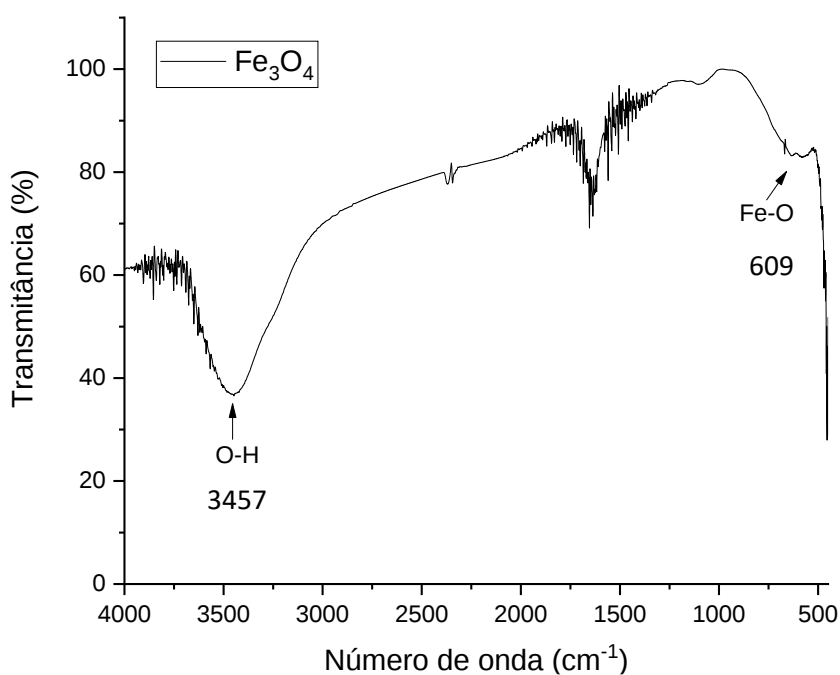
Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante do exposto, nanopartículas de magnetita apresentam propriedades superficiais variáveis de acordo com o meio reacional, sendo uma informação extremamente relevante para estudos de adsorção e a interação efetiva que o material possa ter com o substrato. Neste caso, a magnetita varia os seus valores de potencial zeta de acordo com o pH do meio, o qual também altera as propriedades coloidais do material.

5.2.5 FTIR

A figura 16 apresenta a espectroscopia no infravermelho da magnetita sintetizada.

Figura 16. Espectro FTIR obtido para Fe_3O_4



Fonte: Elaborado pelo autor.

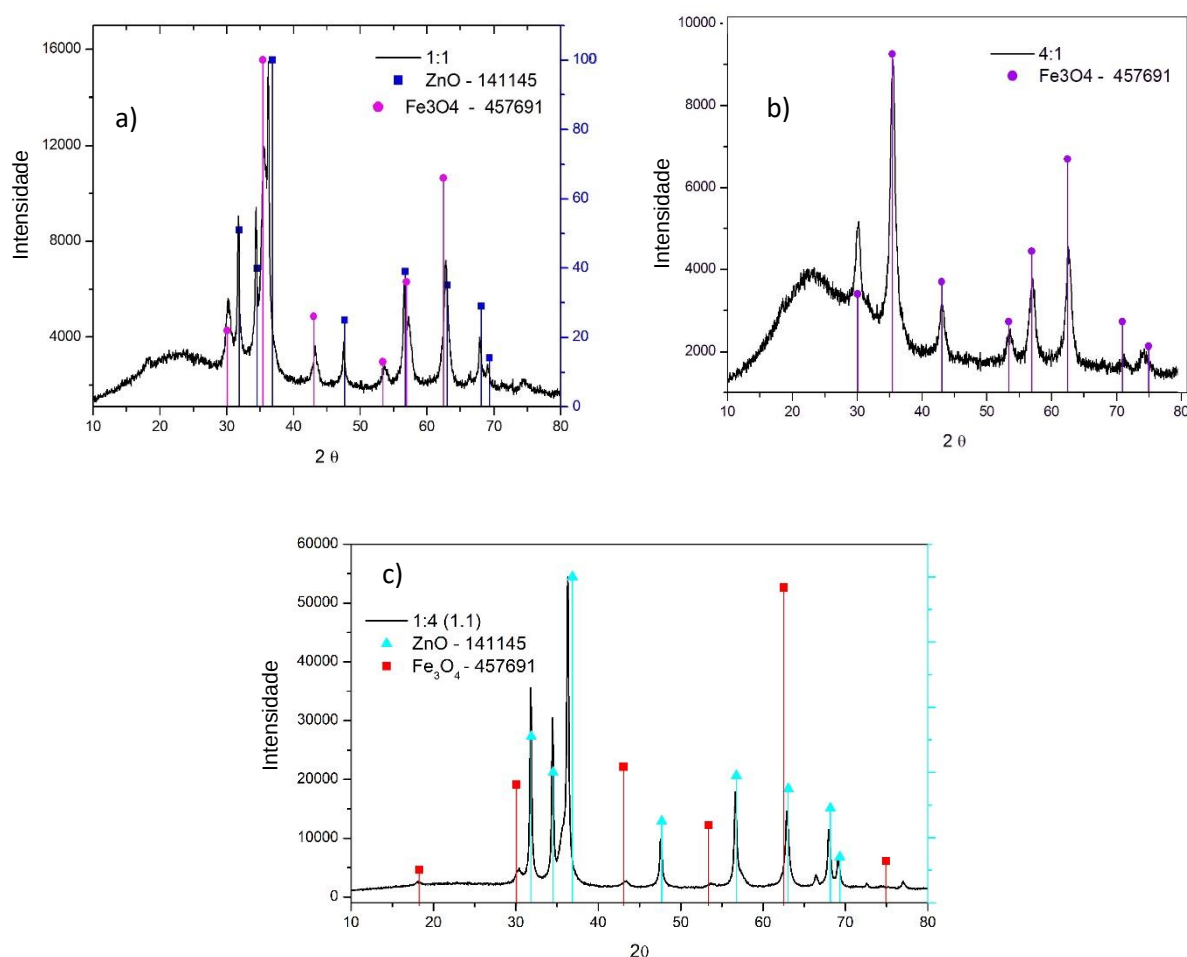
O pico largo em 3457 cm^{-1} é devido a presença do radical OH, este pico está relacionado com o modo de vibração de estiramento da ligação O-H, indicando a presença de água na amostra. As bandas menores na faixa de $500\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ são relacionadas a vibração da ligação entre o ferro e o oxigênio características do óxido de ferro (Rodrigues et.al., 2016).

5.3 CARACTERIZAÇÃO NANOCOMPÓSITOS Fe_3O_4 e ZnO

5.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Com o intuito de avaliação do efeito da adição de um segundo material as bases ZnO e Fe_3O_4 , foram realizadas as sínteses dos nanocompósitos de ZnO- Fe_3O_4 , em diferentes proporções para assim reconhecer a influência dos dois óxidos, tanto em efeitos eletrônicos como geométricos. Os gráficos de raios-X referentes aos materiais obtidos podem ser observados na figura 17.

Figura 17. Difratogramas de raios-X dos nanocompósitos ZnO e Fe_3O_4 em diferentes proporções (a) proporção 1:1, (b) 4 Fe_3O_4 e 1 ZnO e (c) 4 ZnO e 1 Fe_3O_4



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tendo em vista que a incorporação de um segundo material pode influenciar diretamente em fatores ópticos, elétricos e geométricos de estruturas bases, em nosso estudo o intuito foi a avaliação da influência da junção dos materiais a partir do momento que formassem um nanocompósito, uma vez que o ZnO puro possui excelentes propriedades fotocatalíticas e a magnética excelente propriedade magnética.

Na figura 17-a temos o material em proporção direta 1:1. Através do difratograma do nanomaterial é possível identificar picos característicos tanto do óxido de zinco como da magnetita, evidenciando a formação de um nanocompósito com a presença dos dois materiais em estudo. Conforme houve a variação das proporções, observamos mudanças específicas nos perfis de difração obtidos. A figura 17-b é referente a proporção 4:1, onde temos maior proporção de Fe_3O_4 , diante do padrão é possível prever que uma maior quantidade de magnetita presente no material faz com que o perfil cristalográfico obtido seja referente aos picos de difração da própria magnetita, como se fosse pura, sem aparecimento dos perfis do ZnO tendo em vista sua maior quantidade. Quando temos uma maior proporção de ZnO, como pode ser observado na figura 17-c, o perfil dos picos fica evidenciado com a ficha cristalográfica do próprio ZnO, devido a maior presença do mesmo, no entanto o material apresentou propriedades magnéticas extremamente significativas, comprovando a presença da magnetita, as quais foram verificadas através da ação de um campo magnético com imã.

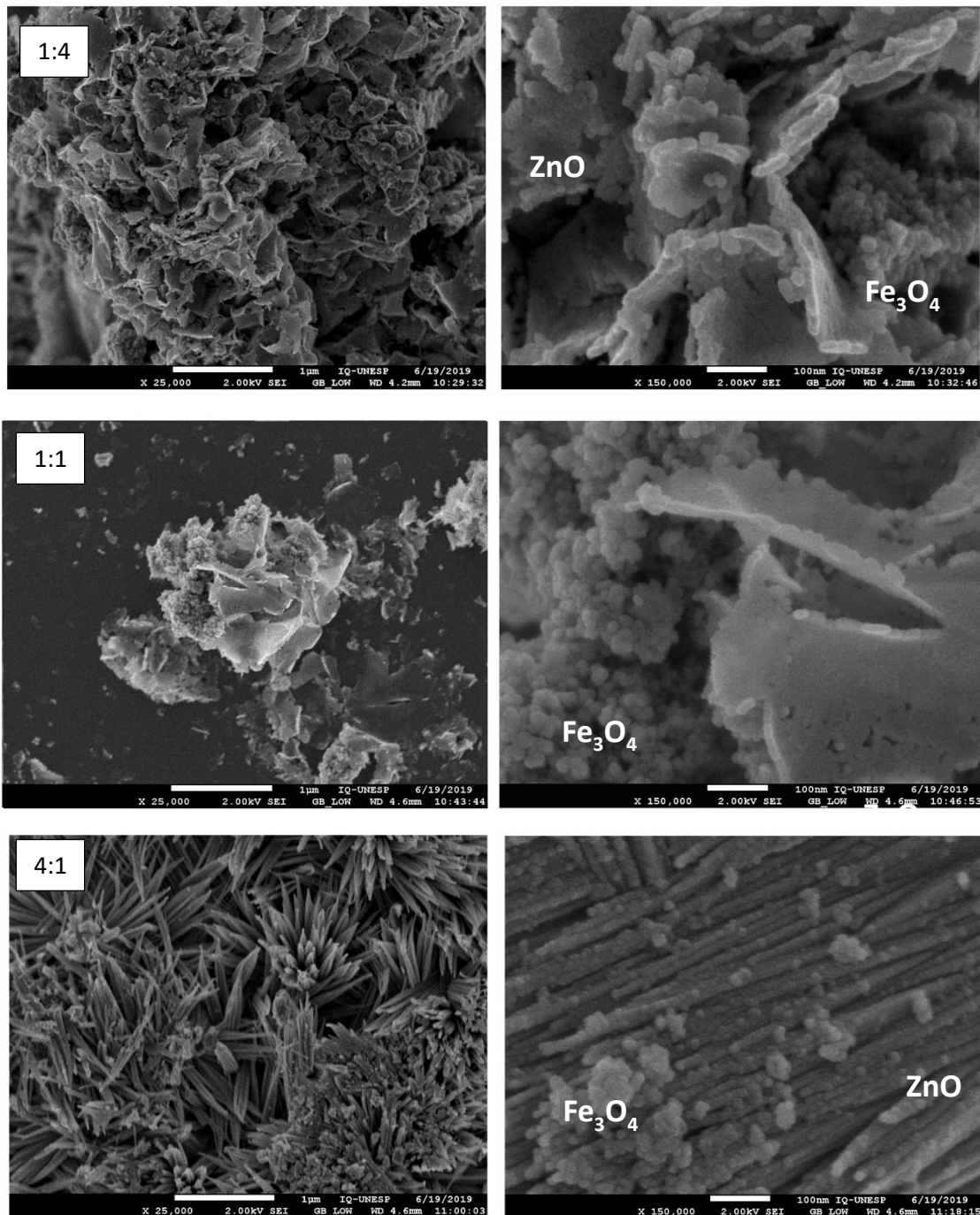
Mediante aos perfis obtidos podemos observar que houve a incorporação dos dois materiais, evidenciando a formação dos nanocompósitos. Observa-se que quando temos uma maior proporção de Fe_3O_4 ou ZnO na síntese 4:1, o perfil cristalográfico aparente sobressai do material que se apresenta em maior proporção, como visto na figura 17-b e 17-c. É possível verificar pequenos descolamentos de pico para os materiais 4 ZnO e 1 Fe_3O_4 e também 4 Fe_3O_4 e 1 ZnO. Os dados exibidos pelo perfil de raios-X do nanocompósito 4ZnO e 1 Fe_3O_4 (Figura 17-c) nos mostra picos levemente deslocados à $-36,28^\circ$ e $47,56^\circ$, atribuídos aos planos (002) e (110), respectivamente - em comparação com o perfil de raios-X de ZnO puro, o qual está associado ao perfil da estrutura hexagonal wurtzita, e para o

nanocompósito onde temos maior proporção de o ZnO no qual o Zinco possui um raio atômico maior (1,58 Å) em comparação com Fe (1,39 Å), observamos uma alteração nos perfis de difração e esta diferença fez com que houvesse deslocamento dos picos para menores ângulos, o qual deve estar relacionado à expansão da célula cristalina (Smith, 1990; Callister, 2000). Situação semelhante é observada para o nanocompósito onde temos a maior proporção de magnetita, onde é observado características de uma contração da célula cristalina, com deslocamentos dos picos para menores valores dos ângulos, os dados exibidos pelo perfil de raios-X do nanocompósito 4Fe₃O₄ e 1ZnO (Figura 17-b) nos mostra picos deslocados - à 30,28° e 53,64°, atribuídos aos planos (220) e (422), respectivamente - em comparação com o perfil de raios-X da magnetita pura, sendo como exatamente o inverso do perfil observado para a amostra com maior proporção de ZnO. Tal fator deve estar diretamente atrelado a incorporação do segundo material, confirmando a mistura nos nanocompósitos. Os demais picos dos difratogramas de raios-X permaneceram inalterados comparados ao material base em maior proporção, ZnO e Fe₃O₄, respectivamente.

5.3.2 MEV

Os nanocompósitos de ZnO/Fe₃O₄ também foram avaliados mediante imagens MEV, onde foi possível a identificação da presença dos dois materiais, os quais são apresentados na figura 18.

Figura 18. Imagens MEV nanocompósitos de Fe₃O₄ e ZnO obtidos através da síntese (a) 1:4 sendo 1 de ZnO e 4 de Fe₃O₄, (b) 1:1 ZnO e Fe₃O₄ e (c) 4:1 sendo 1 de ZnO e 4 de Fe₃O₄.



Fonte: Elaborado pelo autor.

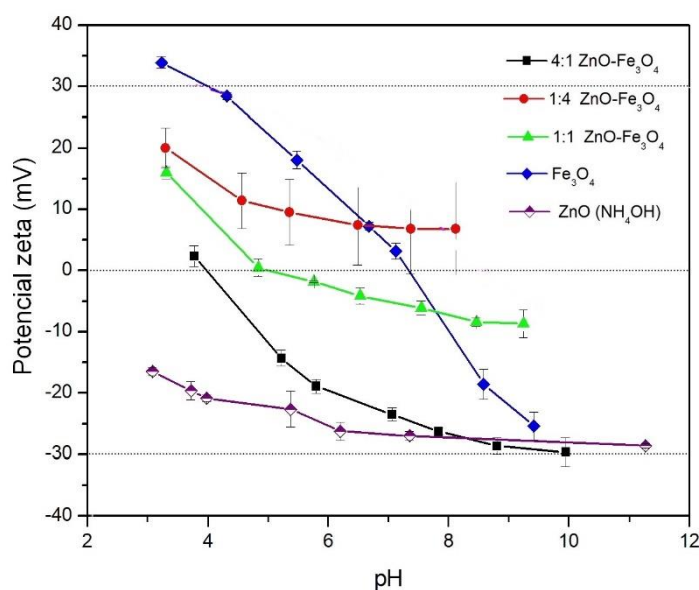
Através das imagens obtidas é possível verificar a influência direta da adição de um segundo material na estrutura morfológica e cristalina do ZnO, sendo observado nos difratogramas de raios-X e também nas imagens MEV. Verifica-se a presença de Fe_3O_4 em morfologia esférica característica, na superfície das nanopartículas de ZnO, tanto para 18-a, 18-b e 18-c. Liu e colaboradores estudaram o efeito da adição de Fe_3O_4 em ZnO com diferentes proporções para investigação da influência do segundo material magnético incorporado ao óxido de zinco, relata que a presença de Fe_3O_4 facilitou a precipitação e crescimento do ZnO (Liu et.al., 2019). O mesmo comportamento é observado para as nanopartículas sintetizadas neste trabalho, onde a presença da magnetita teve influência direta no crescimento e do material semiconductor, com observação da evidente mudança na estrutura morfológica e cristalina do material, e consequentemente na atividade fotocatalítica.

Para a proporção 1:4, apresentadas na figura 18- a presença da magnetita esférica é combinada com a morfologia como uma automontagem das estruturas esféricas de ZnO, formando um aglomerado, indicando as morfologias características dos dois materiais. Já para a proporção 1:1 referente a figura 18-B o efeito da influência da magnetita no crescimento do ZnO é observado, uma vez que temos a formação de placas da automontagem da morfologia esférica do ZnO e em seus interstícios é possível verificar a presença de magnetita, também esférica. O comportamento morfológico de estruturas do nanocompósito 4:1, referente imagem 18-c onde temos maior proporção de magnetita é interessante pois possível verificar que a imagem MEV apresenta de forma muito mais evidente a influência do material magnético sobre as nanopartículas de ZnO. É possível observar a formação de morfologia tipo wires/agulha do ZnO de uma maneira muito mais acentuada, e também se verifica a presença de magnetita sobre a fios de ZnO, isso indica que a presença da magnetita influencia diretamente no crescimento do ZnO.

5.3.3 POTENCIAL ZETA

A figura 19 apresenta os resultados da análise de potencial zeta para os nanocompósitos ZnO-Fe₃O₄ que foram sintetizados em diferentes proporções, bem como os materiais base Fe₃O₄ e ZnO.

Figura 19. Medidas de potencial zeta em função do pH obtidos para todos os materiais sintetizados, sendo Fe₃O₄, ZnO e nanocompósitos Fe₃O₄-ZnO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

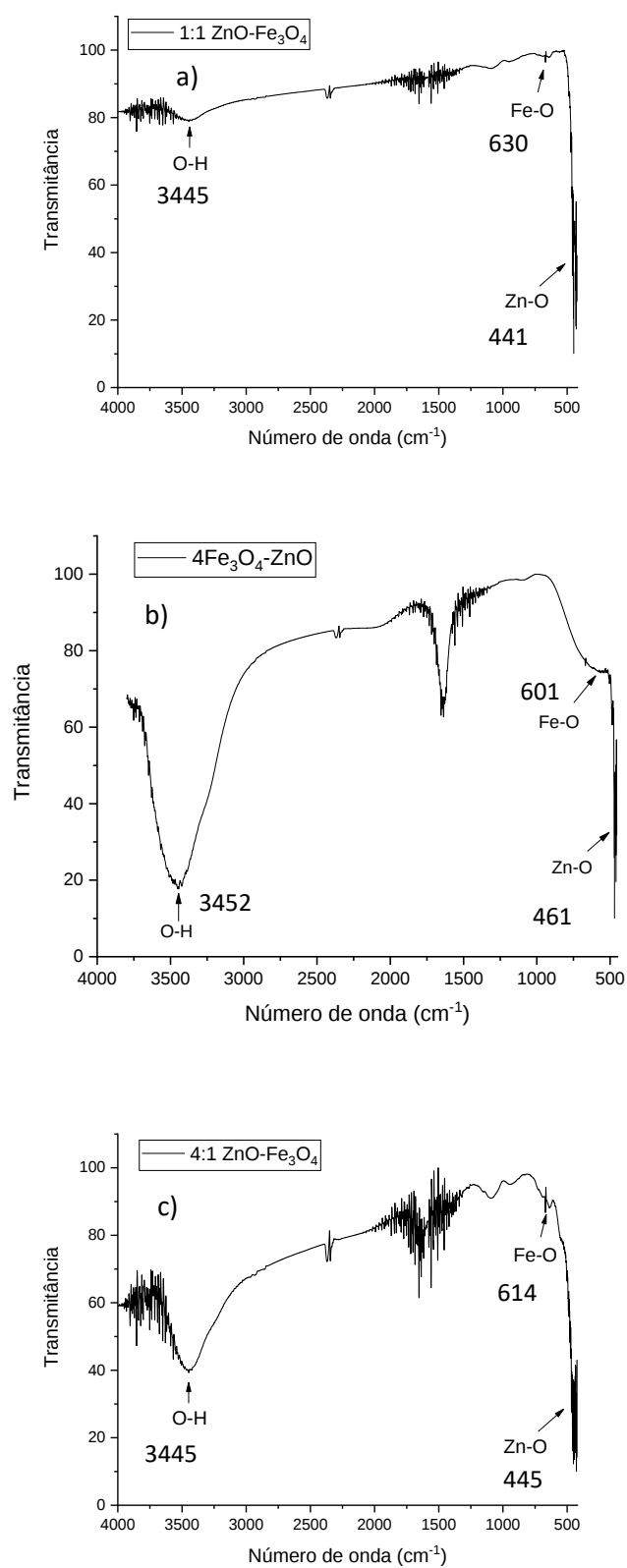
Através da análise dos resultados obtidos, é possível compreender uma influência direta da união dos dois materiais, o que evidencia uma alteração significativa das propriedades coloidais do material. Ao observarmos as curvas correspondentes aos materiais que possuem uma maior porcentagem de magnetita (linhas em vermelho 4Fe₃O₄:1ZnO) apresentam curvas em valores positivos, em todos os pH, indicando que tais nanopartículas, assim como a magnetita (linha azul), são favoráveis a adsorção de ânions, por apresentarem uma superfície carregada positivamente. Conforme há a adição de ZnO nos nanocompósitos, em maiores proporções, temos um deslocamento que claramente modifica o ponto isoelétrico dos materiais.

Para a amostra composta de 1:1, temos a mudança do ponto isoelétrico para próximo a 5, modificando a carga superficial negativamente. O mesmo fenômeno é visto de maneira mais evidente para amostra onde a proporção de ZnO é maior que a de Fe₃O₄ (linha preta), onde o ponto isoelétrico passa a ser próximo de 4, e apresenta uma superfície carregada negativamente, de maneira completa, e tal fator está diretamente atrelado ao ZnO, uma vez que os valores de potencial zeta para o ZnO puro são inteiramente negativos (linha púrpura), o que faz com que o material seja promissor para interação com íons positivos, como para adsorção de cátions metálicos. Sendo assim, a incorporação do ZnO altera significativamente as propriedades coloidais e superficiais da magnetita, conforme há interação entre as duas espécies, revelando que materiais que possuem maior proporção do material magnético possuem melhores interações com ânions, enquanto que maiores proporções do óxido, temos melhores interações com cátions. Diante disso, nanocompósitos revelaram possuir propriedades intermediárias, as quais são interessantes para processos adsorptivos, uma vez que materiais com proporções 1:1 e 4:1 apresentam propriedades magnéticas provenientes da magnetita, e propriedades fotocatalíticas oriundas do ZnO.

5.3.4 FTIR

A fim de se compreender as ligações existentes no nanocompósito, analisou-se através da espectroscopia do infravermelho, as vibrações características das ligações. A figura 20 traz os espectros referentes ao nanocompósitos 1:1 (20-a), 4 Fe₃O₄ e 1 ZnO (20-b) e 4 ZnO e 1 Fe₃O₄ (20-c). As imagens apresentam a espectroscopia banda larga em 3452 e 3445 cm⁻¹, relacionada com o modo de vibração de estiramento da ligação O-H, devido a presença de água na amostra. Os picos menores próximos a 630, 601 e 614 cm⁻¹ pertencentes a vibração da ligação Fe-O, característica da magnetita aparecem, assim como o pico próximo a 441, 460 e 445 cm⁻¹ pertencente a vibração da ligação Zn-O, característica do óxido de zinco, referentes a 20-a, 20-b e 20-c, respectivamente. Verifica-se que para os três nanocompósitos há o aparecimento das bandas características das ligações Fe-O e Zn-O (Gordona et.al., 2010; Magdalena et.al., 2018; Rodrigues et.al., 2016).

Figura 20 – Espectro FTIR dos nanocompósitos de Fe₃O₄ e ZnO, sendo (a) 1:1 (b) 4Fe₃O₄ e 1ZnO e (c) 4ZnO e 1 Fe₃O₄.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As demais técnicas corroboram para o resultado obtidos nos espectros FTIR, onde os difratogramas de raios-X revelaram a presença dos dois materiais incorporados, bem como imagens MEV que forneceram informações sobre as morfologias características dos dois materiais sintetizados, com o intuito da formação do nanocompósito, evidenciando a presença das duas morfologias, mostrando a presença de Fe_3O_4 e ZnO para os nanocompósitos propostos neste trabalho.

5.4 UV-Vis e FOTOCATÁLISE

Os estudos referentes ao processo de fotocatalise foram baseados na revisão bibliográfica que revelam o ótimo desempenho que nanopartículas de ZnO apresentam frente a esse processo. Wang e colaboradores estabeleceram estudos de diferentes morfologias de ZnO , através do efeito do surfactante, como nanoplaquetas e partículas pequenas e rugosas frente a reação de fotodegradação da Rh B. Os resultados experimentais evidenciam a dependência da atividade fotocatalítica com a morfologia, revelando que partículas pequenas e que possuem alta vacância de oxigênio na superfície, se apresentam como os melhores catalisadores para a reação, combinando efeitos estruturais e elétricos, confirmando a fotoatividade com total remoção do corante para uma das amostras. Demonstrando uma proposta positiva do uso de nanopartículas de ZnO como fotocatalisadores ecológicos, aplicados a remediação ambiental. Em estudos referentes a área superficial, com teste BET, verificou-se que pequenas partículas de ZnO possuem elevada área superficial, a qual favorece a reação de fotocatalise, uma vez que a atividade do catalisador está atrelada a diversos fatores para um processo eficiente, sendo o tamanho das partículas de extrema importância (Wang et.al., 2015).

No presente trabalho também foi avaliada a influência direta da magnetita nos nanocompósitos de óxido de zinco. A adição do segundo material, tende a trazer contribuições eletrônicas e geométricas para o material inicial. Tendo em vista a excelente propriedade magnética das nanopartículas de Fe_3O_4 , o novo material em proporções 1:1, 1:4 e 4:1 adquiriram propriedade magnética

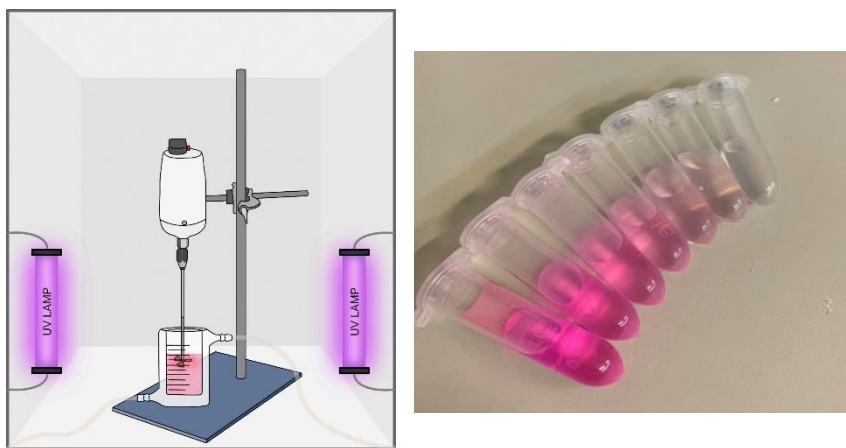
favorável e foi avaliada a propriedade fotodegradativa, que é proveniente do óxido de zinco puro. Sabe-se que o processo de fotodegradação utilizando catalisadores em escala nanométrica está interligado à um bom desempenho, uma vez que temos a ampliação da área superficial, favorecendo o processo.

As avaliações da eficiência fotocatalítica frente a degradação de Rodamina B foram realizadas utilizando as nanopartículas ZnO, Fe₃O₄ e nanocompósitos como catalisador. Estes ensaios foram realizados em um reator com uma fonte de luz UV (Lâmpada Philips 26 W) os quais foram acoplados dentro de uma caixa escura. Foram utilizados 10 mL de solução de 10 mg mL⁻¹ de rodamina B e 5,0 mg do catalisador. O pH da solução inicial de rodamina B foi igual a 6.0 na temperatura de 36.5 ± 0.5 °C. O sistema foi mantido à agitação constante de 10 rpm. Alíquotas de 5 mL foram coletadas nos tempos de 0, 30, 60, 120, 150 e 180 min.

5.4.1 ZnO

Para a realização dos ensaios de fotodegradação utilizando ZnO como catalisador, utilizou-se um reator em caixa escura na presença de uma lâmpada ultravioleta (luz negra), as amostras do ensaio de degradação da Rh B, utilizando óxido de zinco sintetizado são apresentadas na figura 21.

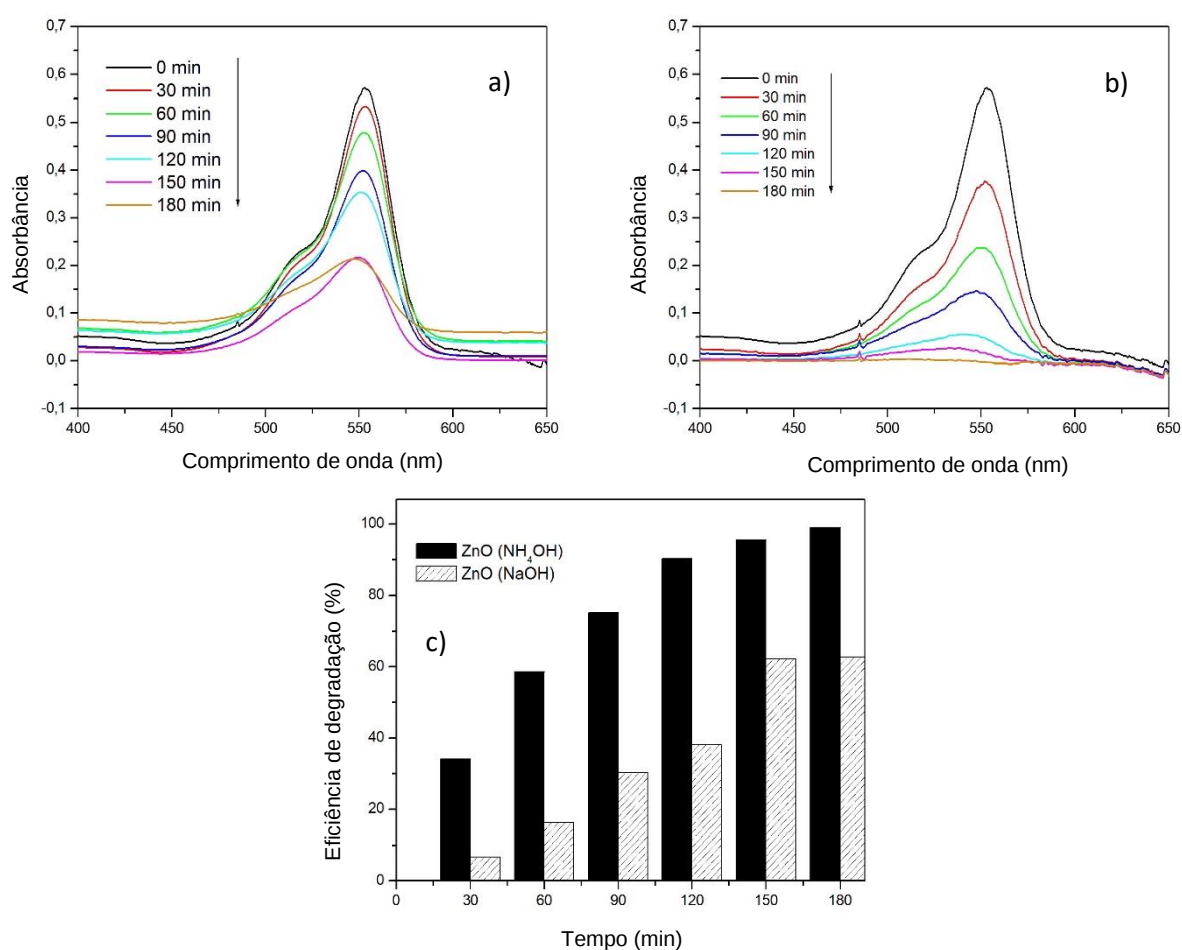
Figura 21. Reator e amostras de degradação da Rh B com ZnO.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 22 apresenta as curvas de UV/Vis em diferentes tempos para o estudo da degradação da Rodamina B (Rh B). Os ensaios foram realizados em pH *in natura* do corante, em torno de 6.5-7.0, a temperatura ambiente. Os resultados mostraram que a concentração de Rh B diminui com o tempo. Os espectros UV-Vis da figura 22-a e 22-b mostram a eficiência de degradação frente ao corante Rh B usando as nanopartículas de ZnO, precipitadas com NaOH e com NH₄OH, respectivamente.

Figura 22. Espectros UV-Vis obtidos para nanopartículas de ZnO (a) precipitadas com NaOH e (b) NH₄OH frente a avaliação e (c) taxa de fotodegradação da Rodamina B, utilizando o nanomaterial como catalisador.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O cálculo para determinação da eficiência do processo de degradação foi baseado na absorbância máxima, obtida através dos dados de espectroscopia UV-Vis. Diante disso, aplicou-se o conceito capacidade de degradação e porcentagem de remoção, através do tempo. A porcentagem de remoção foi

calculada considerando as seguintes equações (2) e (3) (Bini et.al., 2012; Liu et.al., 2007), respectivamente.

$$Co = \frac{Abs\ máx}{\varepsilon \cdot b} \quad (2)$$

$$\% = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} 100 \quad (3)$$

Onde Co indica a concentração no equilíbrio entre a reação e a capacidade de degradação de Rh B; C_o e C_e são as concentrações iniciais e finais do processo, respectivamente; ε corresponde ao coeficiente angular da reta de calibração, e b referente ao tamanho da cubeta. Os dados obtidos referente a taxa de degradação da Rodamina B com ZnO com diferentes morfologias é apresentado na tabela 2.

Tabela 2. Taxa de degradação do corante Rodamina B utilizando ZnO como fotocatalisador.

% degradação Rh B	ZnO (NH ₄ OH)	ZnO (NaOH)
0 min	0	0
30 min	34,08	6,71
60 min	58,58	16,31
90 min	75,17	30,26
120 min	90,25	38,13
150 min	95,57	62,21
180 min	98,98	62,68

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os gráficos da figura 22 e a tabela 2 mostram que a eficiência de degradação aumenta com o tempo até em torno de 180 min que alcançou as taxas de ~100% e 63% para o ZnO precipitados com NH₄OH e NaOH, respectivamente. Ambas as amostras apresentaram desempenho significativo

frente à degradação da rodamin B, no entanto para ZnO (NH₄OH) observa-se um desempenho superior. À vista disso é possível compreender que morfologia tipo esférica aprimoram a fotocatalise, correlacionando efeitos de superfície de contato e interações do corante com a superfície do material, explicados através dos valores de potencial zeta obtidos para ZnO (NH₄OH).

Nossos resultados estão de acordo com Alvi et al ⁶⁹ que sintetizou ZnO a baixa temperatura, com morfologia tipo wires, aplicadas no processo de fotodegradação da Rh B, com uma taxa de degradação de 97%, no tempo de 120 min. Wang et al. ⁶⁸ e Gomes-solís et al ⁶⁵ relacionaram a alta eficiência fotocatalítica com as vacâncias de oxigênio na superfície do catalisador.

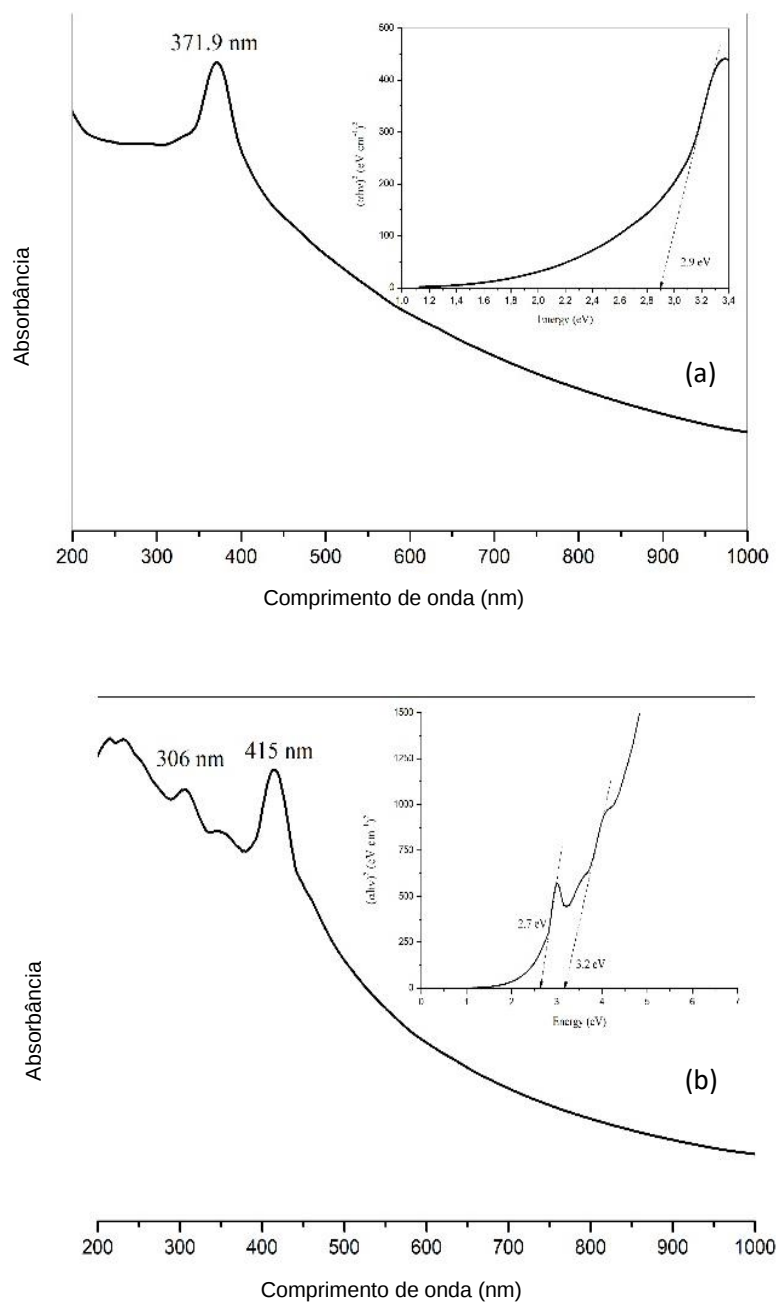
Wang e colaboradores estudaram diferentes morfologias de ZnO, através do efeito do surfactante, como nanoplacas e partículas pequenas e rugosas frente a reação de fotodegradação da Rh B. Seus resultados evidenciaram a dependência da atividade fotocatalítica com a morfologia, revelando que partículas pequenas com alta concentração de vacâncias de oxigênio na superfície, se apresentam como os melhores catalisadores para a reação, combinando efeitos estruturais e elétricos, confirmando a fotoatividade com total remoção do corante para uma das amostras. Indicou também que as vacâncias de oxigênio é um fenômeno que pode acelerar o processo de fotocatalise por poder absorver espécies como O₂⁻ e OH⁻, evidenciando uma melhor interação entre catalisador e o poluente orgânico (Wang et.al., 2015). Estruturas de ZnO *nanocorn-cob* foram estudadas por Gomes-solís e seus colaboradores e aplicadas no processo de fotodegradação do alaranjado de metila em simuladores solares, demonstrando que estruturas sintetizadas possuem maior eficiência neste processo comparada ao ZnO comercial, com 100% de degradação do corante. O estudo ainda ressalta que a atividade fotocatalítica do ZnO está atribuída aos planos polares e não polares, além das vacâncias de oxigênio presente no material. Elucidou que embora as vacâncias estivessem atreladas à um estreitamento do valor do *band gap* comparado ao ZnO comercial, tal fenômeno ajudou a prevenir fotocorrosão no ZnO em simuladores solares e aumentou a eficiência do catalisador mediante o processo, demonstrando assim que a atividade fotocatalítica de um material depende de

um conjunto de fatores, que devem ser analisados e correlacionados para uma boa eficiência (Gomez-solís et.al., 2015).

Diante da relação direta do band-gap com a eficiência no processo de fotocatalise, o mesmo foi calculado para as amostras em estudo. O valor da energia da banda de gap, em eV, é dado pela reta tangente a inclinação da curva gerada graficamente, resultando no valor em que a prolongação desta reta intercepta o eixo x, correspondente a energia. Para o cálculo do *band gap* 5,0 mg de ZnO foram dispersadas em água destiladas e deixada por 30 minutos num banho de ultrassom. Após este período, foi deixada a solução em descanso por cerca de 5 a 10 minutos, em seguida uma alíquota do desta solução foi coletada e analisada por um espectrofotômetro de UV-Vis.

A partir das nanopartículas de ZnO obtidas o cálculo do band gap foi realizado, os quais são apresentados na figura 23-a e b.

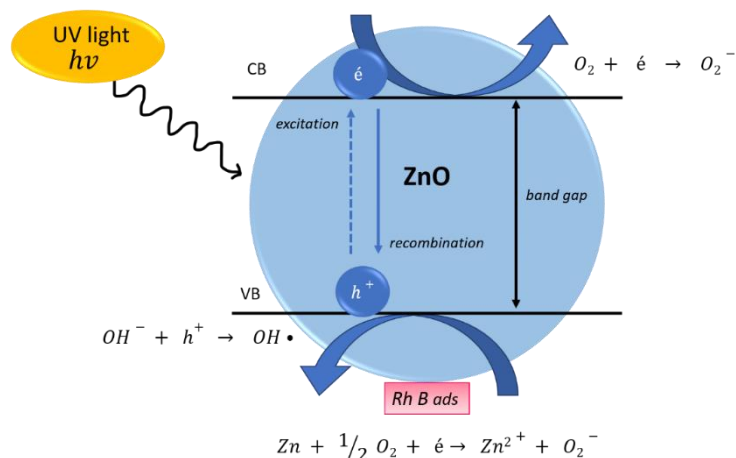
Figura 23. Espectros UV-Vis obtidos para ZnO precipitados com: (a) NaOH e (b) NH_4OH . O gráfico de em função da energia de gap é destacado nas figuras em miniatura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nestes gráficos pode-se observar que o catalisador ZnO (NaOH) apresenta apenas uma banda em 371,9 nm e apresenta um *band gap* de 2,9 eV. Já o gráfico do catalisador ZnO (NH_4OH), este apresentou duas bandas, sendo em 306 e 415 nm com *band gap* em 2,7 e em 3,2 eV. A figura 24 demonstra esquematicamente a fotoativação no processo de degradação e a interação de energia envolvidas nesse processo.

Figura 24. Desenho esquemático para representação do band gap do ZnO.



Fonte: Elaborado pelo autor

Sendo assim, podemos elucidar que o valor de *band gap* para o ZnO precipitado com NaOH (2,9 eV) está atrelado a morfologia do tipo *wires/corn-cob*, relacionando o crescimento do cristal com defeitos na matriz favorecendo uma maior ocorrência de vacância de oxigênio. Foi visto que a melhor atividade fotocatalítica é apresentada para amostras degradadas com ZnO as quais possuem morfologia esférica, precipitado com NH_4OH (2,7 e em 3,2 eV), através do valor de *band gap* obtido, devem apresentar uma maior concentração de defeitos pontuais e eletrônicos comparados com ZnO (NaOH), gerando níveis de energias entre o *band gap*, ocasionando o aparecimento de duas bandas.

Diante disso, as nanopartículas de ZnO (NH_4OH) devem apresentar um outro caminho para a formação dos portadores de cargas elétrons e buracos, e dessa forma sugere-se que o surgimento desse novo gap, o qual possa estar facilitando a geração das espécies reativas, o que está de acordo com os a melhor eficiência na degradação da Rodamina B atrelado com a morfologia do tipo esférica e com maior homogeneidade e consequentemente maior área superficial, sendo um fator que favorece consideravelmente a interação de contato entre o corante a ser degradado e a superfície do nanomaterial, revelando-o como melhor catalisador mediante o processo de fotodegradação

de Rodamina B neste trabalho, com remoção de 100%, evidenciando a relação morfológica e eletrônica para um bom desempenho fotocatalítico.

Montero-Muñoz e colaboradores realizaram ensaios de decomposição fotocatalítica de H_2O_2 em solução aquosa com três amostras de ZnO que possuíam variações em suas morfologias, tamanho e valores de *band gap*, os quais foram sintetizados com solventes diferentes, obtendo os seguintes valores de energia, variando entre 3,16 eV, 3,18 eV e 2,26 eV. Correlacionou um estudo das três variáveis morfologia, band-gap e eficiência degradativa, verificando a influência direta da morfologia no processo de fotodecomposição, constatando que morfologia do tipo *wires/agulhas* apresentaram defeitos cristalinos que evidenciaram maior concentração de vacância de oxigênio e zinco no interstício, localizado na superfície no material, os quais estabilizam a estrutura e agem como centros ativos na interface, sendo a morfologia que apresentou o *band gap* no valor de 3,16 eV e o melhor desempenho no processo estudado (Montero-Munõz et.al., 2018).

Rusdi e seus colaboradores estabeleceram estudos com nanopartículas de ZnO sintetizadas pelo método sol-gel, obtendo diferentes morfologias para estudo, como nanotubos, nanoroads e nanoestruturas esféricas e correlacionou a influência direta de tais morfologias com o *band gap*, propondo que com a alteração e diminuição dos espaçamentos na rede do ZnO, devido à forte interação interna, a diferença entre as bandas é afetada. Sendo assim, os resultados apontaram para um valor de 3,25 eV para morfologia esférica, 3,29 eV para nanoroads e 3,35 eV para nanotubes. Onde, menores espaçamentos na estrutura cristalina evidenciaram maiores valores de *band gap* (Rusdi et.al., 2011).

O valor calculado de energia de *band gap* é reportado por Wang, o qual verificou para suas três amostras de ZnO valores de energia de 3,25 eV, 3,31 eV e 3,01 eV. Tal fator de estreitamento do *band gap* foi elucidado por Wang e seus colaboradores, onde sugere que altas vacâncias de oxigênio influenciam diretamente em uma melhor capacidade de absorção da luz visível no ZnO, mas em contrapartida ocasionam níveis de impureza que sobrepõe a banda de valência, resultando na diminuição do valor de energia (Wang et.al., 2012).

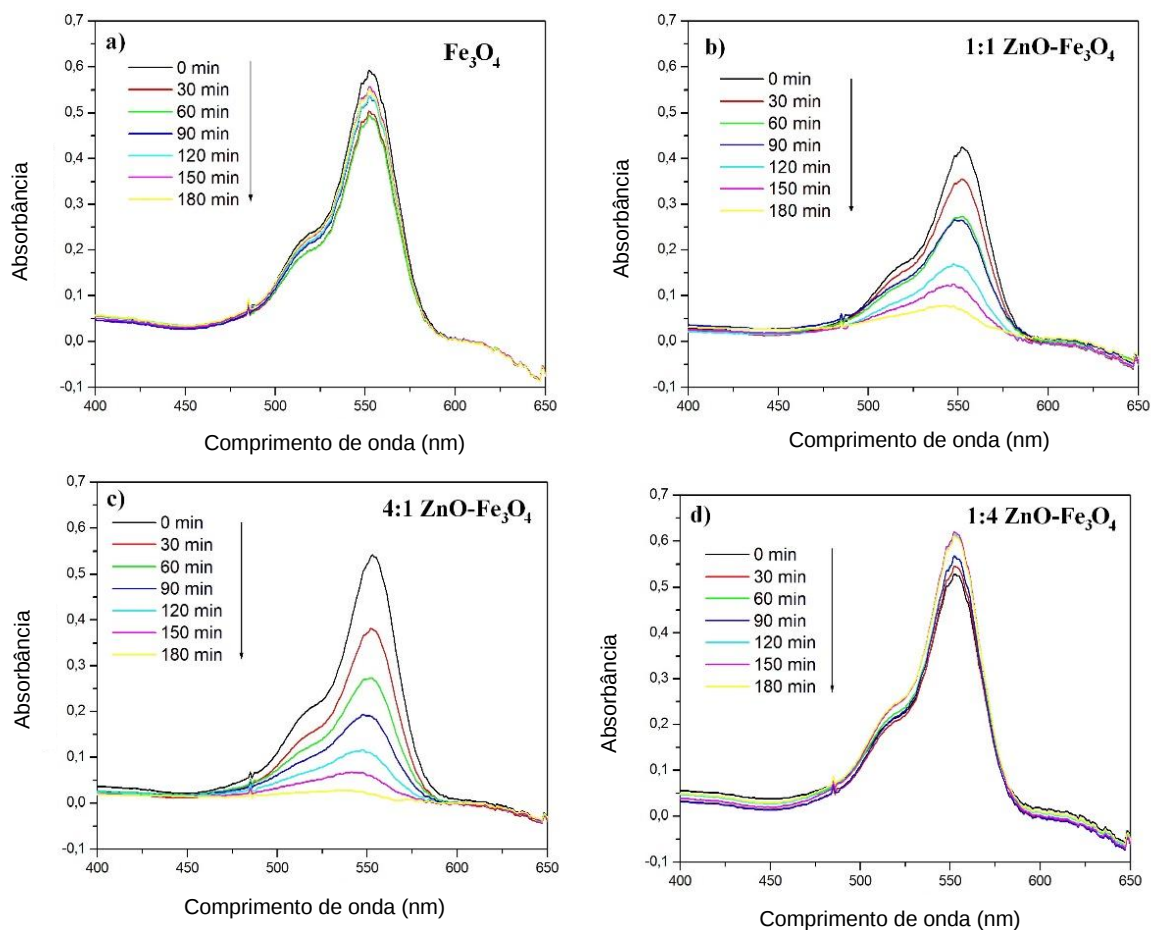
Tian e seus colaboradores verificaram um excelente desempenho para fotodegradação do corante alaranjado de metila (MO) utilizando ZnO como catalisador, além de uma síntese econômica e em larga escala. Elucida resultados referentes à influência da temperatura e cristalinidade do material sintetizado e consequentemente as diferentes atividades das microestruturas no processo fotocatalítico, demonstrando que a combinação de cristalinidade e área superficial são fatores cruciais para um processo eficiente. Além disso demonstra a taxa de degradação de 98% para uma das amostras de ZnO com um bom desempenho de reutilização, após cinco reciclagens. Um importante comparativo entre processos de degradação do MO com ZnO e outra amostra formada por TiO₂, demonstra que a taxa aparente de degradação com a utilização de ZnO é cerca de quatro vezes maior comparado ao outro catalisador. Evidenciando mais uma vez que a atividade de um fotocatalisador está diretamente ligada à morfologia, estrutura cristalina e área superficial (Tian et.al., 2012).

De acordo com todos os supracitados, verifica-se que um bom desempenho fotocatalítico envolve variáveis que combinam fatores como: morfologia, *band gap*, tamanho e área superficial. Os resultados obtidos para as nanopartículas de ZnO convergem para combinações de aspectos que evidenciaram um melhor desempenho do ZnO obtido com NH₄OH, relacionando temperatura de calcinação para obtenção de uma estrutura cristalina verificada pelo DRX, a morfologia esférica que confere maior área superficial vista pelo MEV, valores de *band gap* calculados e relacionados com a fotodegradação da Rodamina B com uma eficiência de 100% de remoção, em 180 minutos.

5.4.2 Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$

Realizou-se também o estudo da fotodegradação utilizando os nanocompósitos de $\text{ZnO-Fe}_3\text{O}_4$ como catalisadores, submetidos as mesmas condições de análise das reações feitas com ZnO puro, a fim de avaliar a influência e a contribuição para o novo material obtido. Os espectros UV-Vis são apresentados a figura 25.

Figura 25. Espectros UV-Vis referentes a fotodegradação da Rodamina B utilizando nanocompósitos a base de ZnO e Fe_3O_4 em diferentes proporções.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3. Taxa de degradação do corante Rodamina B utilizando nanocompósitos a base de Fe_3O_4 e ZnO em diferentes proporções como fotocatalisador.

% degradação Rh B	Fe_3O_4	1ZnO: 1Fe_3O_4	4ZnO: 1Fe_3O_4	1ZnO: 4Fe_3O_4
0 min	0	0	0	0
30 min	6,98	16,26	10,27	0,27
60 min	6,20	35,73	35,73	0,85
90 min	9,54	37,48	55,13	8,39
120 min	9,45	61,46	74,17	8,28
150 min	16,38	72,33	85,75	11,93
180 min	14,93	81,72	94,05	14,51

Sendo assim, é possível relacionar a figura 25 juntamente com a tabela 3. Em um comparativo inicial com os materiais utilizados como base neste trabalho e estudo, sendo eles ZnO e Fe_3O_4 , é possível verificar e comprovar a ótima eficiência do ZnO puro no processo de fotodegradação, no entanto o mesmo não ocorre para a Fe_3O_4 pura, apresentado na figura 25-a. Através dos espectros UV-Vis foi possível observar e calcular que a taxa de degradação para o corante Rodamina B utilizando Fe_3O_4 pura, realizadas nas mesmas condições reacionais, este nanomaterial apresentou um valor de 15% de remoção, enquanto que para ZnO puro precipitado com NH_4OH tivemos uma taxa de 100%.

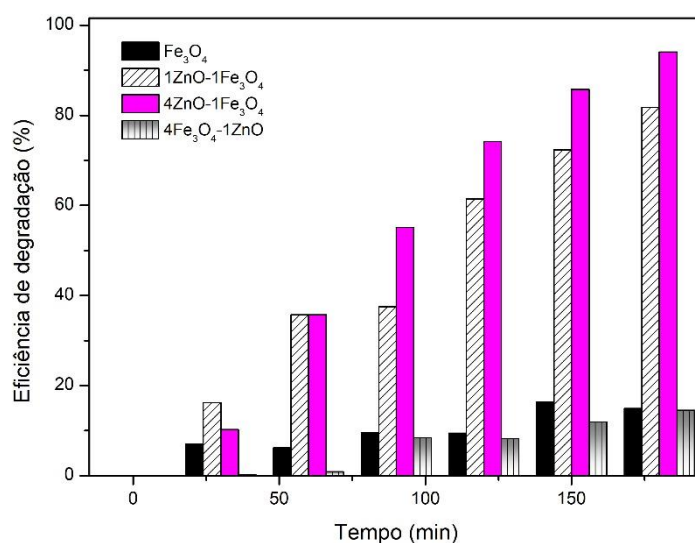
A vista disso os nanocompósitos sintetizados também foram submetidos ao processo fotocatalítico, sempre em condições reacionais iguais, para avaliar a degradação do composto orgânico e observar a influência da junção dos dois materiais frente a reação de fotocatalise. Como esperado, para aqueles materiais que possuíam maiores proporções de magnetita a atividade fotocatalítica não foi satisfatória. Para o nanocompósito composto com 4:1, apresentado na figura 25-d em maior proporção de magnetita, apesar de sua

excelente propriedade magnética obteve-se uma taxa de 14% de remoção, muito parecido com Fe_3O_4 pura.

Verificou-se que para amostras em proporção 1:1, apresentados na figura 25-b, a taxa de degradação apresentou um valor de 81,72%, mostrando-se eficaz no processo, e caracterizando-se melhor que o ZnO puro obtido através da precipitação com NaOH, o qual apresentou taxa de degradação de 63%, tal fator revela a contribuição positiva e eficaz da magnetita neste novo material e mostra a potencialidade do nanocompósito que adquiriu propriedade magnética devido a presença da magnetita no novo material, sendo possível a separação magnética do catalisador ao final do processo. O resultado se mostra ainda mais eficaz quando observamos os valores de porcentagem de degradação de Rodamina B utilizando o material com uma maior proporção de ZnO ($4\text{ZnO}:1\text{Fe}_3\text{O}_4$) apresentado na figura 25-c, cujo valor da taxa de degradação do corante em 180 minutos foi de 94,05%. Este nanocompósito apresentou excelente atividade fotocatalítica além de ter adquirido uma propriedade magnética significativa, a qual também foi observada fazendo a remoção do catalisador através de separação magnética. Tal resultado evidencia a ótima capacidade degradativa e catalítica do óxido de zinco somada a nova propriedade magnética do material, revelando-o como um excelente novo material com contribuições significativas e interessantes para a reação, se comparadas aos materiais base. Em um comparativo com o ZnO puro obtido através da precipitação com NaOH, este nanocompósito também se apresentou como melhor catalisador, assim como para o 1:1.

Diante dos resultados obtidos os nanocompósitos em proporções 1:1 e 4:1 se mostraram excelentes referente ao processo de fotodegradação da Rodamina B, revelando que a união dos dois materiais base tiveram contribuições positivas, a figura 26 ilustra a eficiência de degradação da Rodamina B utilizando os nanocompósitos à base de magnetita e óxido de zinco como catalisador, sintetizados neste estudo.

Figura 26. Taxa de fotodegradação da Rodamina B, utilizando nanocompósitos a base de Fe_3O_4 e ZnO em diferentes proporções como catalisador.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com todos os supracitados, os perfis cristalográficos atrelados com as imagens MEV associam que a morfologia está ligada diretamente ao desempenho fotocatalítico, somados também aos valores do potencial zeta com superfície carregadas negativamente e boa estabilidade coloidal, caracterizando-os como bons catalisadores frente a fotodegradação da Rodamina B.

6 CONCLUSÃO

Diante dos estudos neste trabalho, a síntese pelo método de co-precipitação foi eficiente para a preparação dos materiais propostos, sendo eles ZnO, Fe₃O₄ e nanocompósitos com diferentes proporções como 1:1, 1:4 e 4:1, como demonstrado pelas técnicas de caracterização. Através da técnica de DRX constatou-se a cristalinidade dos materiais sintetizados. Foi observada a morfologia do tipo *wires/corn-cob* para ZnO precipitado com NaOH e morfologia esférica para amostras precipitadas com NH₄OH, comprovando a influência direta do agente precipitante e condições sintéticas para uma morfologia controlável das nanopartículas. Difractogramas de raios-X e imagens MEV revelaram a influência direta de tempo e temperatura para a obtenção do ZnO, onde as melhores condições sintéticas estabelecidas foram a temperatura de 200°C e 2h para o tratamento térmico. Pelas imagens MEV foi possível a constatação da influência direta da magnetita sobre o crescimento do ZnO quando relacionado aos nanocompósitos. Análises de potencial zeta indicaram que nanocompósitos de ZnO e Fe₃O₄ apresentam características intermediárias referentes ao material base.

As nanopartículas sintetizadas neste trabalho foram utilizadas como catalisador no processo de fotodegradação da Rh B, onde para ZnO precipitado com NaOH obteve-se uma taxa de 67% e para ZnO precipitado com NH₄OH taxa de 100% de remoção do corante. E para os nanocompósitos com proporção 1:1 e 4ZnO:1Fe₃O₄ uma taxa de degradação de 81 e 94%, respectivamente. Verificou-se que as vacâncias de oxigênio presentes na superfície do material e a estrutura esférica, favorecem o processo de adsorção do poluente, e nos mostra que o nanocompósito apresentou melhor eficiência do que o ZnO puro precipitado com NaOH.

Sendo assim, conclui-se que o bom desempenho fotocatalítico dos nanomateriais está atrelado a uma combinação de fatores ópticos e geométricos, caracterizando o ZnO precipitado com NH₄OH, e os nanocompósitos 1:1 e 4ZnO:1Fe₃O₄ como os materiais que apresentaram melhor desempenho na fotodegradação em compostos orgânicos, e que a união dos dois materiais é uma opção eficiente e satisfatória.

7 REFERÊNCIAS

AKBARZADEH, A.; SAMIEI, M.; DAVARAN, S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. Nanoscale Research Letters, v. 7, n. 1, p. 144-157, 2012.

ALEEBRAHIM DEHKORDI, H., MOKHTARI, A., DASTAFKAN, K., &SOLEIMANIAN, V. Sol-Gel Spin-Coating Followed by Solvothermal Synthesis of Nanorods-Based ZnO Thin Films: Microstructural, Optical, and Gas Sensing Properties. Journal of Electronic Materials, 2018.

ALVI, M. A.; AL-GHAMDI, A. A.; SHAKEERAKHTAR, M. Synthesis of ZnO nanostructures via low temperature solution process for photocatalytic degradation of rhodamine B dye. Materials Letters. V. 204, p. 12-15, 2017.

ARYA, S. K.; SAHA, S.; RAMIREZ-VICK, J. R.; et al. Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications:Review. Analytica Chimica Acta, v.737, p. 1-21, 2012.

BINI, R.; A.; MARQUES, R.; F.; C.; SANTOS, F.; J.; et. al. Synthesis and functionalization of magnetite nanoparticles with different alkoxysilanes. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 324, p. 534-539, 2012.

BISHT, G.; RAYAMAJHI, S.; KC, B.; et al. Synthesis, Characterization, and Study of InVitro Cytotoxicity of ZnO-Fe₃O₄ MagneticComposite Nanoparticles in Human Breast Cancer Cell Line (MDA-MB-231) and Mouse Fibroblast (NIH 3T3). Nanoscale Research Letters, v. 11, p. 537-547, 2016.

BORTOLOTI, F. ; ISHIKI, N. A., DELLA-COSTA, M. L., ET. AL. The Influence of Pt-Sn System Nanostructure on the Electronic Condition of Pt Adsorption Surface Site. The Journal of Physic Chemistry C. V. 122, 21, p. 11371–11377, 2018.

CALLISTER, William. Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Grupo Gen-LTC, 2000.

CAO, M.; WANG, F.; ZHU, J.; et al. Shape-controlled synthesis of flower-like ZnO microstructures and their enhanced photocatalytic properties. Materials Letters, v. 192, p. 1-4, 2017.

CHEN, C., MA, W., ZHAO, J. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. Chemical Society Reviews, v. 39 (11), p. 4206, 2010.

CULLITY, B. D. Elements of X-Ray diffraction. 2nd ed. London 1977, p. 411.

DAVIS, K., YARBROUGH, R., FROESCHLE, M., ET. AL.. Band gap engineered zinc oxide nanostructures via a sol–gel synthesis of solvent driven shape-controlled crystal growth. RSC Advances, v. 9(26), p. 14638–14648, 2019.

ELMOLLA, E. S., CHAUDHURI, M. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. Journal of hazardous materials. p. 445-449, 2010.

FRIÁK, M., SCHINDLMAYR, A., & SCHEFFLER, M. Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. New Journal of Physics, 9(1), 5–5, 2007.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. Nature. V. 238, p. 37-38, 1972.

GIRALDI, T. R. ; SWERTS, J. P ; VICENTE, M. A. ; DE MENDONÇA, V. R. ; PARIS, E. C. ; RIBEIRO, C. Utilização de partículas de ZnO:Mn para a degradação do azul de metileno por processo de fotocatalise. Cerâmica 62 (345-350, 2016.

GOMEZ, J. L.; TIGLI, O. Zinc oxide nanostructures: from growth to application. Journal of Materials Science, v. 48, p. 612-624, 2013.

GOMEZ-SOLÍS, C., BALLESTEROS, J. C., TORRES-MARTÍNEZ, L. M., JUÁREZ-RAMÍREZ, I., DÍAZ TORRES, L. A., ELVIRA ZARAZUA-MORIN, M., & LEE, S. W. Rapid synthesis of ZnO nano-cornucobs from Nital solution and its application in the photodegradation of methyl orange. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 298, 49–54, 2015.

GORDON, T., PERLSTEIN, B., HOUBARA, ET.AL. Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 374(1-3), p. 1–8, 2011.

GORDONA, T., PERLSTEINA, B. ,HOUBARA, O. FELNER, I. BANINB, E., MARGEL, S.. Synthesis and characterization of zinc/iron oxide composite nanoparticles and their antibacterial properties. ELSEVIER. 374, 1-8, 2010.

GOYAL, P., CHAKRABORTY, S., MISRA, S. K. Multifunctional Fe₃O₄ -ZnO nanocomposites for environmental remediation applications. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, v. 10, p. 28–35, 2018.

GUARATINI, C. I.;Zanoni, M. V. B. Corantes Têxteis. Química Nova, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUBIN, S. P.; KOKASHOROV, Y. A.; KHOMUTOV, G. B.; et. al. Magnetic nanoparticles: preparation, structures and properties. Russian Chemical reviews, v. 76, n. 6, p. 489-520, 2005.

GUPTRA, A. K.; GUPTRA, M. Synthesis and surface engineering of iron nanoparticles for biomedical applications. Biomaterials, v. 26, p. 3995-4021, 2005.

HAO, R.; XING, R.; XU, Z.; et.al.Synthesis, funcionalization, and biomedical applications of multifunctional magnetic nanoparticles. Advanced materials, v. 22, p. 2729-2742, 2010.

KABIR, R., SAIFULLAH, M. A. K., AHMED, A. Z., MASUM, S. M., & MOLLA, M. A. I. Synthesis of N-Doped ZnO Nanocomposites for Sunlight Photocatalytic Degradation of Textile Dye Pollutants. Journal of Composites Science, 4(2), 49, 2020.

KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E. X-Ray Diffraction Procedures 2nd edn, Ch. 9. Wiley, 1974.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A., JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. Materials, 7(4), 2833–2881, 2014.

KOUHAIL, M., ELBEROUHI, K., ELAHMADI, Z., ET. AL. A Comparative study between TiO₂ and ZnO photocatalysis: Photocatalytic degradation of textile dye. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 827, 012009, 2020.

KUMAR, HARISH; RANI, RENU. Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, v.14, p. 26-36, 2013.

LIN, K.-F., CHENG, H.-M., HSU, H.-C. Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol–gel method. Chemical Physics Letters, v. 409 (4-6), p. 208–211, 2005.

LIU, A-H., SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic nanoparticles: Syntesis, protection, functionalization, and application. Angewandte Chemie International Edition, v. 46, p. 1222-1244, 2007.

LIU, F-T,; GAO, S-F.; PEI, S-K.; TSENG, S-C.; LIU, C-H. J. ZnO nanorod gas sensor for NO₂ detection. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 40, 528–532, 2019.

LIU, K., QIN, Y., MUHAMMAD, Y., ZHU, Y. ET. AL. Effect of Fe₃O₄ content and microwave reaction time on the properties of Fe₃O₄/ZnO magnetic nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds, v. 781, p. 790–799, 2019.

LIU, K., QIN, Y., MUHAMMAD, Y., ZHU, Y. ET. AL. Effect of Fe₃O₄ content and microwave reaction time on the properties of Fe₃O₄/ZnO magnetic nanoparticles. Journal of Alloys and Compounds, v. 781, p. 790–799, 2019.

LU, Y., WANG, L., WANG, D., XIE, T., CHEN, L., & LIN, Y. A comparative study on plate-like and flower-like ZnO nanocrystals surface photovoltage property and photocatalytic activity. Materials Chemistry and Physics, 129 (1-2), 281–287, 2011.

LUM, P. T., FOO, K. Y., ZAKARIA, N. A., & PALANIANDY, P. Ash based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dye pollutants: A review. Materials Chemistry and Physics, 122405, 2019.

MAGDALENA, A. G.; SILVA, E. L.; SILVA, I. M. B.; et al. Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles functionalized with amino group and chitosan applied for the removal of Cu (II) ions in aqueous medium. Materials Research, *submetido à publicação*.

MAGDALENA, A. G.; SILVA, I. M. B.; MARQUES, R. F. C.; et al. EDTA-functionalized Fe₃O₄ nanoparticles. Journal of physics and chemistry of solids, v. 113, p. 5-10, 2018.

MAGDALENA, A. G.; SILVA, I. M. B.; MARQUES, R. F. C.; PIPI, A.R.F. LISBOA-FILHO, P. N.; JAFELICCI JR., M. EDTA-Functionalized Fe₃O₄ Nanoparticles. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 113, 5–10, 2018.

MALLIKARJUNA, K., KUMAR, M. K., REDDY, B. V. S., & KIM, H. Hydrogen Production from Water Splitting: Fabrication of ZnO Nanorod Decorated Cu NW Heterogeneous Hybrid Structures for Photocatalytic Applications. Journal of Cluster Science. doi:10.1007/s10876-019-01504-z, 2019.

MARSALEK, R. *Particle Size and Zeta Potential of ZnO*. APCBEE Procedia, 9, 13–17, 2014.

MASELLI, B. S.; LUNA, L. A. V.; PALMEIRA, J. O.; et al. Ecotoxicidade de efluentes brutos e tratados gerados por uma fábrica de medicamentos veterinários. Revista Ambiente e Água, v. 8, n. 2, p. 168-179, 2013.

MITTAL, M., SHARMA, M., & PANDEY, O. P. UV-Visible light induced photocatalytic studies of Cu doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method. Solar Energy, 110, 386–397, 2014.

MONTERO-MUÑOZ, M., RAMOS-IBARRA, J. E., RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E., ET.AL. Role of defects on the enhancement of the photocatalytic response of ZnO nanostructures. Applied Surface Science, v. 448, p. 646–654, 2018.

NOGUEIRA, R.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. Química Nova, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PERREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. Química Nova, v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

REDDY, L. H.; ARIAS, J. L.; NICOLAS, J.; et. al. Magnetic nanoparticles: Design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications. Chemical reviews, v. 112, p. 5818-5878, 2012.

RODRIGUES, M. A.; SOUZA, R. R.; SILVA, M. L. A. Síntese e caracterização de catalisadores de óxido de ferro dopado com manganês pelos métodos de combustão e co-precipitação. XV SEPA - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica. UNIFACS. 2016.

RUSDI, R., RAHMAN, A. A., MOHAMED, N. S., KAMARUDIN, N., & KAMARULZAMAN, N. Preparation and band gap energies of ZnO nanotubes, nanorods and spherical nanostructures. Powder Technology, 210(1), 18–22, 2011.

SABAEIAN, M. ; KHALEDI-NASAB, A. Size-dependent intersubband optical properties of dome-shaped InAs/GaAs quantum dots with wetting layer. Applied Optics, 51(18), 4176, 2021.

SAFARI, S.; AMIRI, A.; BADIEI, A. ; FRET probe for selective and sensitive detection of vitamin A by cadmium free quantum dots (ZnS). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. V. 231, 118062, 2020.

SAHOO, T. P., PRELOT, B. Chapter 7 - Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology. *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, Micro and Nano Technologies. p. 161-222, 2020.

SAMUEL, C. N.; IRENE, M. C. Lo. Magnetic nanoparticle: Essential factors for sustainable environmental applications. Water Research, v. 47, p. 2613-2632, 2013.

SANTANA, G. P.; RAMOS, A. M.; FABRIS, J. D. Uma estratégia adaptada para síntese de magnetita. Química nova, v. 31, n. 2, p. 430-432, 2008.

SEGURA, F.R.; NUNES, E.A.; PANIZ, F. P. et al. Potential risks of the residue from Sanmarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). EnvironPollut. 218, 813-825, 2016.

SHEIKH, M.; ASGHARI, M.; AFSARI, M. Effect of tiny amount of zinc oxide on morphological and thermal properties of nanocomposite PEBA thin films. ELSEVIER. 57 ,3661-3669, 2018.

SHI, L., NAIK, A. J. T., GOODALL, J. B. M., TIGHE, C., GRUAR, R., BINIONS, R. DARR, J. Highly Sensitive ZnO Nanorod- and Nanoprism-Based NO₂ Gas Sensors: Size and Shape Control Using a Continuous Hydrothermal Pilot Plant. Langmuir, 2013.

SILVERSTEIN, E. M.; BASSLER, G. G.; MORRILL, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1994.

SMITH, D. W. Inorganic Substances: A Prelude to the Study of Descriptive Inorganic Chemistry, Cambridge: Cambridge University Press, 1990.

SUN, X.; MA, G.; LY, X.; et al. Controllable Fabrication of Fe₃O₄/ZnO Core–Shell Nanocomposites and Their Electromagnetic Wave Absorption Performance in the 2–18 GHz Frequency Range. Materials, v. 11, p. 780-792, 2018.

THUAN LE, V., DAT DOAN, V., THANH NHI LE, T., UYEN DAO, M., THI VO, T.-T., HA DO, H., ANH TRAN, V. Efficient Photocatalytic Degradation of Crystal Violet under Natural Sunlight Using Fe₃O₄/ZnO Nanoparticles Embedded Carboxylate-Rich Carbon. Materials Letters, 128749, 2020.

TIAN, C., ZHANG, Q., WU, A., JIANG, M., LIANG, Z., JIANG, B., & FU, H. Cost-effective large-scale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent performance for dye photodegradation. Chemical Communications, 48(23), 2858, 2012.

TONELLI, F. M., GOULART, V. A., GOMES, K. N, ET AL. Graphene-based nanomaterials: biological and medical applications and toxicity. Nanomedicine, v. 10, n. 15, p. 2423–2450, 2015.

WANG, J., WANG, Z., HUANG, B., ET. AL. Oxygen Vacancy Induced Band-Gap Narrowing and Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO. ACS Applied Materials & Interfaces, v. 4(8), p. 4024–4030, 2012.

WANG, J.; YANG, J. ; LI, X.; et. al. Effect of surfactant on the morphology of ZnO nanopowders and their application for photodegradation of rhodamine. Powder Technology. v. 286, p. 269 -275, 2015.

WANG, J.; ZHENG, S.; SHAO, Y.; et. al. Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. Journal of Colloidal and interface Science, v. 349, p. 293-299, 2010.

WEB OF SCIENCE. Documents search results. Disponível em: <http://apps-webofknowledge.ez87.periodicos.capes.gov.br/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=8DNSGW5ILZdkRgFnNjP&preferencesSaved=e> Acesso em: 19 de Mar. 2019.

XIUQUAN, G.; EDVINSSON, T., ZHU, J. ZnO nanomaterials: strategies for improvement of photocatalytic and photoelectrochemical activities. Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials, New Horizons in Photocatalysis. P. 231-244, 2020.

YANG, J.; PARK, S. B.; YOON, H. G.; et. al. Preparation of poly ϵ -caprolactone nanoparticles containing magnetite for magnetic drug carrier. International Journal of Pharmaceutics, v. 324, p. 185-190, 2006.

ZAZOULI, M. A., GHANBARI, F., YOUSEFI, M., & MADIHI-BIDGOLI, S. Photocatalytic degradation of food dye by Fe_3O_4 – TiO_2 nanoparticles in presence of peroxymonosulfate: The effect of UV sources. Journal of Environmental Chemical Engineering, 5(3), 2459–2468, 2017.

ZHANG. H.; GUO, L.; DING, S.; et al. Targeted photo-chemo therapy of malignancy on the chestwall while cardiopulmonary avoidance based on Fe_3O_4 @ ZnO nanocomposites. Oncotarget, v. 7, n. 24, p. 36602-36613, 2016.

ZHAO, H.; ZHANG, J.; GENG, W. Weak magnetic field enhances the activation of peroxymonosulfate by ZnO @ Fe_3O_4 . RSC Advances, v. 8, p. 17462–17470, 2018.