



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**LUANA TÁSSIA DOS SANTOS RAMOS**

**SÍNTESE VERDE DE ZnO PURO E COMPÓSITO MAGNÉTICO COM  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> USANDO EXTRATO DA FOLHA DO DENDEZEIRO PARA  
REMEDIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NORFLOXACINO**

Salvador

2025

**LUANA TÁSSIA DOS SANTOS RAMOS**

**SÍNTESE VERDE DE ZnO PURO E COMPÓSITO MAGNÉTICO COM  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> USANDO EXTRATO DA FOLHA DO DENDEZEIRO PARA  
REMEDIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NORFLOXACINO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Química, Instituto de  
Química, Universidade Federal da Bahia.

Orientadora: Prof. Dra. Luciana Almeida da  
Silva

Salvador

2025

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI – UFBA.

R175 Ramos, Luana Tássia dos Santos

Síntese verde de ZnO puro e compósito magnético com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  usando extrato da folha do dendezeiro para remediação fotocatalítica de norfloxacino/ Luana Tássia dos Santos Ramos. – Salvador, 2025.

140 f.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Luciana Almeida da Silva

Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia.  
Instituto de Química, 2025.

1. Síntese verde. 2. Óxido de zinco. 3. Fotocatálise. 4. Norfloxacino. I. Silva, Luciana Almeida da. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU: 542.913



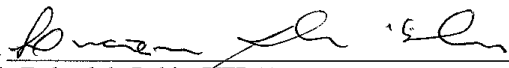
**TERMO DE APROVAÇÃO**

LUANA TÁSSIA DOS SANTOS RAMOS

“SÍNTESE VERDE DE ZnO PURO E COMPÓSITO MAGNÉTICO COM Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> USANDO EXTRATO DA FOLHA DO DENDEZEIRO PARA REMEDIAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NORFLOXACINO”


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof<sup>ª</sup> Dra<sup>ª</sup> Luciana Almeida da Silva

  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)

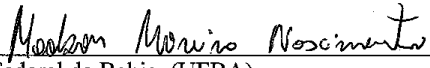
Universidade Federal da Bahia

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>a</sup> Tereza Simonne Mascarenhas Santos

  
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

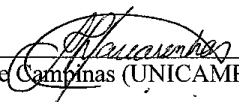
Universidade Estadual de Feira de Santana

Prof. Dr. Madson Moreira Nascimento

  
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia, (UFBA)

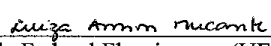
Senai- Cimatec

Prof. Dr. Arthur José Santos Mascarenhas

  
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Universidade Federal da Bahia

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>a</sup> Luiza Amim Mercante

  
Doutorado em Química, Universidade Federal Fluminense, (UFF)

Universidade Federal da Bahia

Salvador, 11 de novembro de 2025.

*“O Orixá Ogum, no Brasil, é conhecido como deus dos guerreiros... Como na África, Ogum é representado por sete instrumentos de ferro, pendurados numa haste do mesmo metal, e por franjas de **folhas de dendezeiro** desfiadas, chamadas màriwò. Ogum gosta sempre de vir à frente de todas as lutas. A força dele está tanto na coragem de se lançar à luta, como na objetividade que o domina nestes momentos.”*



Batista D'Obaluayê -O Livro de Ouro dos Orixás

“Não sabe tu que eu já tirei leite de pedra.”

Flávio José

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus, a todos os santos, aos bons espíritos e orixás que me guiam nessa caminhada.

Agradeço a minha família e amigos pelo carinho e torcida.

Agradeço ao meu marido e sua família, pela companhia e parceria.

Agradeço a professora Luciana Almeida da Silva por todo apoio e orientação do trabalho desenvolvido.

Agradeço aos amigos do sindicato FOTOMS-GPL. O apoio, até nos finais de semana e feriados, as boas risadas e cafés tabajaras foi fundamental. Sem vocês, não teria sido tão leve. Vá me desculpando pelo barulho minha gente! Um agradecimento especial a minha querida Sheila Borges por ter colado comigo nessa jornada. Obrigada por tanto flor.

Agradeço a professora Luiza Mercante por todo apoio nas caracterizações necessárias, dúvidas e solicitude.

Ao Laboratório de Catálise e Materiais (LabCat) pelas análises de TG/DTA e todo apoio com materiais e reagentes.

Ao Laboratório Multi-Usuário de Microscopia Eletrônica da UFBA (LAMUME-IF) pelas análises de Raman.

Ao professor Silvio do Desterro Cunha pelas análises de FTIR

A EMBRAPA pelas análises de MEV e BET.

Agradeço ao LNNano-CNPEM pelas análises de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS);

Agradeço ao Instituto Federal Baiano pelo apoio profissional e a Universidade Federal da Bahia, seus professores e colaboradores. Foi um prazer.

## RESUMO

Uma grande preocupação mundial nas últimas décadas se deve ao descarte inadequado de medicamentos farmacêuticos em decorrência da sua interação no ecossistema. Com isso, é necessário o desenvolvimento de materiais e processos que sejam capazes de degradar esses poluentes, minimizando impactos ao meio ambiente. Processos oxidativos avançados são considerados alternativas promissoras, como a fotocatalise que emprega óxidos metálicos, a exemplo do ZnO, como fotocatalisadores. Dentre os métodos de síntese de óxido de zinco, a síntese verde atua com menos agressão ao meio ambiente e produz materiais econômicos e ecológicos que minimizam a utilização de produtos químicos tóxicos e o uso de energia. Nesse trabalho, foram preparados óxidos de zinco, com e sem ferro, através da síntese verde empregando extrato da folha de dendezeiro para aplicação na degradação fotocatalítica do antibiótico norfloxacino de meio aquoso. Os resultados apontam que fitoquímicos do extrato da folha do dendezeiro atuam como agentes direcionadores na formação de pirâmides e bipirâmides hexagonais de ZnO, a depender das condições de síntese e do precursor de zinco. Os materiais em questão foram caracterizados por TG/DTA, DRX, FTIR, RAMAN, DRS, MEV, EDX e BET e  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ . Os resultados mostram que ZnO na fase wurtzita é obtido nas diferentes condições e, em presença de ferro, forma o compósito magnético ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Todos os materiais apresentaram band gap abaixo de 3,0 eV e os resultados de testes fotocatalíticos indicam que óxido de zinco puro preparado com nitrato de zinco sem ajuste de pH teve a melhor fotoatividade com cerca de 86% do antibiótico degradado em apenas 60 minutos de irradiação. Os resultados também apontam que o mecanismo de degradação de norfloxacino apresenta contribuição significativa das lacunas fotogeradas ( $h^+$ ), seguidas dos radicais  $\cdot\text{OH}$ . A inserção de ferro deu origem ao compósito magnético ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, com nanopartículas de magnetita dispersas nas pirâmides hexagonais de ZnO. A absorção de luz na faixa visível é melhorada pela presença de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, assim como a atividade fotocatalítica, com degradação de 90% do antibiótico em 60 minutos de irradiação. Nesse caso, os radicais  $\cdot\text{OH}$  contribuíram mais significativamente para degradação de norfloxacino do que as lacunas fotogeradas ( $h^+$ ).

**Palavras-Chave:** Síntese verde, dendezeiro, óxido de zinco, magnetita, fotocatalise, norfloxacino.

## ABSTRACT

A primary global concern in recent decades has been the improper disposal of pharmaceutical drugs due to their interaction with the ecosystem. Therefore, it is necessary to develop materials and processes that can degrade these pollutants, thereby minimizing environmental impacts. Advanced oxidation processes are considered promising alternatives, such as photocatalysis employing metal oxides, like ZnO, as photocatalysts. Among the methods for synthesizing zinc oxide, green synthesis is considered less environmentally harmful. It produces economic and ecological materials that minimize the use of toxic chemicals and energy consumption. In this work, zinc oxides, with and without iron, were prepared through green synthesis using oil palm leaf extract for application in the photocatalytic degradation of the aqueous antibiotic norfloxacin. The results indicate that phytochemicals from the oil palm leaf extract act as directing agents in the formation of hexagonal pyramids and bipyramids of ZnO, depending on the synthesis conditions and the zinc precursor. The materials in question were characterized by TG/DTA, XRD, FTIR, RAMAN, DRS, SEM, EDX, BET, and pH<sub>ZPC</sub>. The results show that ZnO in the wurtzite phase is obtained under different conditions and, in the presence of iron, forms the magnetic composite ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. All materials presented a band gap below 3.0 eV, and the results of photocatalytic tests indicate that pure zinc oxide prepared with zinc nitrate without pH adjustment had the best photoactivity, with approximately 86% of the antibiotic degraded in only 60 minutes of irradiation. The results also indicate that the degradation mechanism of norfloxacin shows a significant contribution from photogenerated holes ( $h^+$ ), followed by •OH radicals. The insertion of iron resulted in the formation of a ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic composite, with magnetite nanoparticles dispersed within the hexagonal ZnO pyramids. Light absorption in the visible range is enhanced by the presence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, as is the photocatalytic activity, resulting in 90% degradation of the antibiotic within 60 minutes of irradiation. In this case, •OH radicals contributed more significantly to the degradation of norfloxacin than the photogenerated holes ( $h^+$ ).

**Keywords:** Green synthesis, oil palm, zinc oxide, magnetite, photocatalysis, norfloxacin.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fórmula estrutural do Norfloxacino.....	21
Figura 2: Mecanismo de geração de espécies reativas de oxigênio .....	23
Figura 3: Estruturas cristalinas de ZnO: (a) wurtzita, (b) esfarelita e (c) sal-gema .....	24
Figura 4: Estruturas cristalinas da hematita (a), magnetita (b) e maghemita (c).....	26
Figura 5: Folha do dendezeiro .....	28
Figura 6: Extrato da folha de dendê .....	31
Figura 7: Síntese verde de ZnO a partir de nitrato de zinco .....	32
Figura 8: Curvas de TG/DTA para folha de dendê seca.....	40
Figura 9: Curvas de TG/DTA para amostra seca (N-ZnO-80).....	41
Figura 10: Difratoograma de raios X da amostra N-ZnO-110 .....	42
Figura 11: Estruturas cristalinas das fases (a) $Zn_5(OH)_3(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ e (b) $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$ .....	43
Figura 12: Difratoograma de raios X das amostras N-ZnO-300, N-ZnO-400 e N-ZnO .....	44
Figura 13: Difratoograma de raios X da amostra N-ZnO.....	45
Figura 14: Diagrama de Williamson-Hall para (a) N-ZnO-300, (b) N-ZnO-400 e (c) N-ZnO .....	46
Figura 15: Espectros de FTIR das amostras D, N-ZnO-300, N-ZnO-400 e N-ZnO .....	48
Figura 16: Espectros Raman das amostras N-ZnO-300, N-ZnO-400 e N-ZnO .....	50
Figura 17: Micrografias dos materiais calcinados a diferentes temperaturas: a) 300 °C (N- ZnO-300) e b) 400 °C (N-ZnO-400) .....	51
Figura 18: Micrografia da amostra calcinada a 500°C (N-ZnO).....	53
Figura 19: Micrografia da amostra N-ZnO.....	53
Figura 20: Formação de ZnO a partir do extrato da folha do dendezeiro .....	54
Figura 21: Mapeamento da superfície da amostra N-ZnO .....	54
Figura 22: Espectros de absorção UV-vis das amostras a) 300 °C (N-ZnO-300) e b) 400 °C (N-ZnO-400).....	55
Figura 23: Curvas TG/DTG e DTA das amostras secas (a) A-ZnO-80 e (b) A-ZnO-80-OH..	59
Figura 24: Curvas TG/DTG e DTA das amostras secas (a) N-ZnO-80 e (b) N-ZnO-80-OH..	61
Figura 25: Difratoograma de raios X das amostras sintetizadas a partir do precursor acetato (a) e nitrato (b) .....	62
Figura 26: Difratoograma de raios X das amostras sintetizadas sem hidróxido (a) e com hidróxido (b).....	63
Figura 27: Difratoograma de raios X das amostras N-ZnO e N-ZnO-OH calcinadas a 300°C ..	66
Figura 28: Espectros de FTIR das amostras (a) Dpc, D, A-ZnO, A-ZnO-OH e (b) Dpc, D, N- ZnO, N-ZnO-OH .....	67
Figura 29: Espectros Raman das amostras sintetizadas com o precursor (a) acetato e (b) nitrato.....	69
Figura 30: Imagens de MEV das amostras obtidas pelo método verde com extrato da palha de dendê usando diferentes precursores de zinco.....	71
Figura 31: Espectros XPS das amostras sintetizadas com acetato (a) e nitrato (b).....	71
Figura 32: Espectros Zn 2p das amostras sintetizadas com acetato (a) e nitrato (b).....	72
Figura 33: Espectros O 1s das amostras sintetizadas com acetato (a) e nitrato (b).....	73
Figura 34: Espectros C 1s das amostras sintetizadas com acetato (a) e nitrato (b).....	74

Figura 35:: Espectros de absorção das amostras de ZnO preparadas com diferentes precursões de zinco.....	76
Figura 36: Gráfico de Tauc para compostos de ZnO.....	76
Figura 37: O pH de carga zero das amostras preparadas com (a) acetato e (b) nitrato .....	78
Figura 38: Espectro Uv-vis norfloxacino (NFO) .....	79
Figura 39: Curvas cinéticas de degradação fotocatalítica de norfloxacino empregando os fotocatalisadores e contribuição de fotólise e adsorção.....	80
Figura 40: Curvas cinéticas linearizadas da degradação fotocatalítica de norfloxacino empregando os fotocatalisadores sintetizados, considerando cinética de pseudo-primeira ordem.....	81
Figura 41: Influência do pH na degradação de fotocatalítica de norfloxacino empregando os fotocatalisadore A-ZnO-OH e N-ZnO.....	82
Figura 42: Testes fotocatalíticos em presença dos agentes de captura p-benzoquinona, metanol e EDTA: a) A-ZnO-OH e b) N-ZnO .....	84
Figura 43: Curvas cinéticas linearizadas dos testes fotocatalíticos em presença dos agentes de captura p-benzoquinona, metanol e EDTA: a) A-ZnO-OH e b) N-ZnO.....	85
Figura 44: Mecanismo de degradação do fotocatalisadores.....	90
Figura 45: Teste de reciclo: (a) A-ZnO-OH e (b) N-ZnO .....	91
Figura 46: Crescimento de feijão mungo tratados com (a) água deionizada, (b) solução fotocataliticamente tratada de NFO e (c) soluções de 10 mg L <sup>-1</sup> de NFO .....	92
Figura 47: Curvas TG/DTA das amostras secas preparadas com adição de ferro: a) N-ZnO-80-Fe <sub>2</sub> e b) N-ZnO-80-Fe <sub>20</sub> .....	95
Figura 48: Curvas TG das amostras N-ZnO-80, N-ZnO-80-Fe <sub>2</sub> e N-ZnO-80-Fe <sub>20</sub> .....	96
Figura 49: Difratomogramas das amostras de ZnO preparadas com e sem adição de ferro .....	97
Figura 50: Difratomogramas da amostra N-ZnO-Fe <sub>20</sub> e respectivos padrões.....	98
Figura 51: Detalhes dos difratogramas das amostras sintetizadas com e sem óxido de ferro..	99
Figura 52: Espectros de FTIR das amostras N-ZnO, N-ZnO-Fe <sub>2</sub> e N-ZnO-Fe <sub>20</sub> .....	100
Figura 53: Espectros de Raman das amostras N-ZnO-Fe <sub>2</sub> e N-ZnO-Fe <sub>20</sub> .....	101
Figura 54: Imagens de MEV das amostras N-ZnO (a) e N-ZnO-Fe <sub>2</sub> (b).....	102
Figura 55: Imagens de MEV das amostras N-ZnO (a) e N-ZnO-Fe <sub>20</sub> (b).....	103
Figura 56: Mapeamento elementar das amostras N-ZnO-Fe <sub>2</sub> (a) e N-ZnO-Fe <sub>20</sub> (b).....	103
Figura 57: Espectros de reflectância difusa UV-Vis das amostras N-ZnO, N-ZnO-Fe <sub>2</sub> e N-ZnO-Fe <sub>20</sub> .....	104
Figura 58: Gráficos de Tauc das amostras N-ZnO, N-ZnO-Fe <sub>2</sub> e N-ZnO-Fe <sub>20</sub> .....	105
Figura 59: pH de carga zero das amostras N-ZnO, N-ZnO-Fe <sub>2</sub> e N-ZnO-Fe <sub>20</sub> .....	106
Figura 60: Curvas cinéticas de degradação fotocatalítica de norfloxacino empregando os fotocatalisadores N-ZnO, N-ZnO-Fe <sub>2</sub> e N-ZnO-Fe <sub>20</sub> e contribuição de fotólise e adsorção. ....	107
Figura 61: Curvas cinéticas linearizadas para N-ZnO, N-ZnO-Fe <sub>2</sub> e N-ZnO-Fe <sub>20</sub> .....	108
Figura 62: Influência do pH na degradação fotocatalítica de norfloxacino empregando os fotocatalisadores N-ZnO e N-ZnO-Fe <sub>20</sub> .....	109
Figura 63: Testes fotocatalíticos em presença dos agentes de captura p-benzoquinona, metanol e EDTA: a) N-ZnO e b) N-ZnO-Fe <sub>20</sub> .....	110
Figura 64: Curvas cinéticas linearizadas dos testes fotocatalíticos em presença dos agentes de captura p-benzoquinona, metanol e EDTA: a) N-ZnO e b) N-ZnO-Fe <sub>20</sub> .....	111

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Síntese de N-ZnO em presença de diferentes concentrações de ferro .....	33
Esquema 2: Espécies predominantes de norfloxacino em diferentes condições de pH .....	82
Esquema 3: Rotas de degradação de NFO.....	87
Esquema 4: Degradação completa do norfloxacino .....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Padrões de referência utilizando o banco de dados ICSD .....	42
Tabela 2: Tamanho médio do cristalito calculado a partir da média aritmética dos valores de D dos picos mais intensos.....	46
Tabela 3:Tamanho do cristalito e deformação da rede das amostras sintetizadas usando extrato da folha de dendê.....	47
Tabela 4: Valores de band gap para as amostras N-ZnO-300, N-ZnO-400 e N-ZnO.....	56
Tabela 5: Tamanho médio do cristalito calculado a partir da média aritmética dos valores de D dos picos mais intensos.....	64
Tabela 6 : Tamanho do cristalito (D) das amostras sintetizadas a partir de diferentes fontes de zinco .....	64
Tabela 7: Energias de ligação de ZnO.....	75
Tabela 8: Valores de band gap para as amostras sintetizadas em diferentes precursores .....	77
Tabela 9: Intermediários identificados na degradação de NFO .....	86
Tabela 10: Concentração residual do norfloxacino nas amostras A-ZnO-OH e N-ZnO coletadas no tempo 30 e no tempo 60.....	89
Tabela 11: Tamanho do cristalito das amostras sintetizadas com e sem ferro a partir da folha de dendê.....	100
Tabela 12: Concentração residual do norfloxacino nas amostras N-ZnO e N-ZnO-Fe20 coletadas no tempo 30 e no tempo 60.....	112

## LISTA DE SIGLAS e ABREVIATURAS

Ácido etilenodiamino tetracético	EDTA
Análise térmica diferencial	DTA
Análise termogravimétrica	TG
Conselho Nacional do Meio Ambiente	CONAMA
Comprimento de onda	$\lambda$
Cromatografia líquida de ultra alta eficiência acoplada à espectrometria de massas de alta resolução	<i>UHPLC-HRMS do inglês Ultra high liquid chromatography – high resolution mass spectrometry</i>
Diâmetro de médio de cristalitos	D
Difratometria de raios X	DRX
Elétron Volt	eV
Energia de <i>bandgap</i>	Eg
Energia dos fótons	E
Espectroscopia de reflectância difusa	DRS
Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	FTIR
Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X	XPS
Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	EDX
Lacuna	$h^+$
Largura do pico à meia altura	$\beta$
Microscopia Eletrônica de Varredura	MEV
Nanômetro	nm
Norfloxacino	NFO
Ponto de carga zero	PZC
Politetrafluoretileno	PTFE
Radiação ultravioleta	UV
Watts	W

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
<b>2.1 Objetivo geral.....</b>	<b>18</b>
<b>2.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>18</b>
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>19</b>
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>31</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>37</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....</b>	<b>111</b>
<b>9 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>114</b>
<b>8 APÊNDICE .....</b>	<b>135</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Ao longo de várias décadas, os corpos hídricos foram contaminados por vários compostos orgânicos como por exemplo, corantes sintéticos e pesticidas (Dehghan et al., 2019). O uso em larga escala de medicamentos e excreção de seus metabólitos bioativos também representa um risco ao meio ambiente, pois são substâncias persistentes em corpos hídricos (Revilla et al., 2025). Os fármacos e seus derivados podem ser considerados um dos principais contaminantes dos ecossistemas aquáticos (Ferreira et al., 2025). A poluição ambiental devido à contaminação por derivados da indústria farmacêutica resulta principalmente da excreção de resíduos não metabolizados, mas também do acúmulo de sobras de medicamentos indesejados que não são descartados de forma correta pelo consumidor (Muhammad et al., 2021).

Os poluentes de hospitais e da indústria farmacêutica, principalmente os antibióticos, são persistentes em decorrência da sua interação no ecossistema, pois afetam qualquer nível da cadeia biológica (Alduhaish et al., 2024). Um dos medicamentos mais utilizados em todo o mundo é o norfloxacino, um antibiótico fluoroquinolona sintético, muito utilizado no combate a infecções bacterianas em humanos e animais e frequentemente detectado em efluentes de águas residuais (Ferreira et al., 2025; Santamaría et al., 2024; Zhang et al., 2025a). Adicionalmente, o uso disseminado de antibióticos da classe das fluoroquinolonas, como a norfloxacin (NOR) e a ciprofloxacina, no manejo terapêutico de pacientes com pneumonia associada à SARS-CoV-2, intensificou o problema da contaminação hídrica por resíduos farmacêuticos (Gubitosa et al., 2025). O crescimento mundial da população implica numa maior demanda por esses produtos, necessitando consequentemente de métodos eficazes de purificação da água contaminada (Erum et al., 2025; Lu et al., 2023; Revilla et al., 2025; Zha et al., 2024).

A elevada toxicidade dos poluentes orgânicos, combinada à necessidade de preservação e manutenção dos ecossistemas, corroborou o estudo de diferentes métodos capazes de minimizar os efeitos poluentes dessas substâncias. Entretanto, processos convencionais de tratamento de água (físicos, químicos e biológicos) são ineficazes na remoção dessas substâncias tóxicas (Laxman et al., 2017). Por essa razão, processos baseados na geração de radicais reativos, principalmente radicais hidroxil com elevada capacidade oxidativa são utilizados na remoção eficiente desses contaminantes orgânicos dos corpos hídricos. Esses são chamados de processos oxidativos avançados (POAs), com ampla aplicação na literatura (Chen

et al., 2023a, 2023b). Dentre os POAs, o processo de fotocatalise heterogênea, cujo princípio envolve a ativação de um catalisador através da luz (solar ou artificial), pode ser uma solução para remediar os problemas de contaminação de poluentes (G; Banat; Abu Haija, 2023). Ao longo dos últimos anos, semicondutores como  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  têm sido utilizados como fotocatalisadores na remediação desses contaminantes orgânicos dos ecossistemas aquáticos.

A fotocatalise empregando semicondutores de óxidos metálicos é um processo oxidativo avançado extensivamente investigado como via no tratamento de água contaminada e apresenta excelentes resultados (López et al., 2023). O processo envolve reações de oxirredução mediadas por um semicondutor, espécie que absorve luz para produzir pares elétron-lacuna, agindo como fotocatalisador (Sarvothaman et al., 2023). Diferente de outros processos convencionais, na remoção de contaminantes da água, os processos fotocatalíticos utilizando semicondutores podem transformar completamente os poluentes em compostos inorgânicos inócuos ao meio ambiente. O óxido de zinco é um semicondutor do tipo n, possui *band gap* de 3,3 eV, apresenta boa estabilidade química, baixa toxicidade e eficiência fotocatalítica na remoção de contaminantes do meio aquoso (Dehghan et al., 2019). Um dos maiores obstáculos que impedem o desenvolvimento do  $\text{ZnO}$  como fotocatalisador é a recombinação de carga do par elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ). Esse problema, que reduz significativamente a eficácia da atividade fotocatalítica do semicondutor, pode ser reduzido por meio da adição de dopantes (Alegría et al., 2024; Nikitha; Sowndharya; Meenakshi, 2024; Soares et al., 2024; Yu et al., 2010). Dentre os dopantes normalmente utilizados na dopagem do óxido de zinco, citam-se os metais de transição. A dopagem dos óxidos com metais de transição melhora o desempenho fotocatalítico do semicondutor pois os metais são capazes de modificar propriedades estruturais, morfológicas e optoeletrônicas, já que os sítios metálicos atuam capturando portadores de cargas fotogeradas, reduzindo a extensão da recombinação dos pares elétron/lacuna, além de aumentar a absorção de luz visível como consequência do estreitamento do *band gap* (Majnis et al., 2024; Yang et al., 2025b). Além disso, em alguns casos, a dopagem do óxido de zinco pode resultar em nanopartículas de menor tamanho e de maior área superficial (Dehghan et al., 2019; Masjedi-Arani; Salavati-Niasari, 2017). A escolha do dopante adequado e consequentemente a estabilidade do fotocatalisador está associada à similaridade entre os raios iônicos do dopante e os raios do zinco e do oxigênio (Alegría et al., 2024). A semelhança nos raios iônicos do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  comparados ao raio iônico do  $\text{Zn}^{2+}$

facilitam sua incorporação na rede cristalina de ZnO sendo capaz de promover a formação de defeitos estruturais específicos através da deformação da rede cristalino do ZnO (Liu et al., 2020).

Defeitos interferem nas propriedades fotocatalíticas do material já que podem reduzir a taxa de recombinação dos portadores de carga e também na capacidade de adsorção de compostos orgânicos do meio, fundamental para melhora na atividade fotocatalítica (Chandramouli et al., 2021; Jafarzadeh; Sheibani, 2025; Khomutinnikova et al., 2025; Kim et al., 2025). O ferro, em diferentes estados de oxidação ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ), estreita o band gap do ZnO, favorecendo a absorção de luz visível (Javed et al., 2024; Mohsin et al., 2021; Zyoud et al., 2024).

Devido à sua gama de propriedades, óxidos de ferro como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) também têm sido utilizados como catalisadores e/ou suportes magnéticos em nanocompósitos baseados em ZnO (Kim et al., 2025; Liu et al., 2020; Zyoud et al., 2024). A maghemita é comumente utilizada na medicina, na catálise e para aplicação como sensores magnéticos (Ilves et al., 2025). A hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) apresenta boa estabilidade química e bandgap entre 2,1–2,3 eV permitindo melhor absorção de luz na faixa visível (Gao et al., 2025). A combinação de ZnO com óxidos de ferro permite a formação de compósitos que exibem tanto propriedades magnéticas quanto propriedades fotocatalíticas (Prescilio et al., 2025; Shan; Lv; Wu, 2024).

Dentre os métodos de síntese de óxido de zinco e seus compósitos relatados na literatura, destacam-se os métodos de precipitação, hidrotérmico, Pechini e, recentemente, síntese verde, com menos agressão ao meio ambiente, cujo intuito é produzir materiais econômicos e ecológicos que minimizam a utilização de produtos químicos tóxicos e o uso de energia (Ishaq et al., 2023; Mohamed Riyas et al., 2022). Atualmente, diversos estudos revelaram o papel das plantas e seus extratos como candidatos eficientes para a síntese verde de ZnO para aplicações biomédicas, atividade fotocatalítica, entre outros (Samadi; Mohgadam; Shahraki, 2025). Os fitoquímicos (como alcaloides, esteroides, ácidos fenólicos, terpenoides e polifenóis) presentes em diferentes partes da planta (folhas, raízes, caules, frutos, flores e cascas) atuam como agentes de cobertura, redutores e estabilização dos materiais sintetizados servindo como uma alternativa viável de síntese com mais baixo consumo de energia, sem uso de reagentes tóxicos e custo mais baixo (Akanda; Hasan; Al-amin, 2025; Bhuvana et al., 2025; Joga et al., 2026).

O dendezeiro (*Elaeis guineenses Jacq*) é, entre as oleaginosas, a cultura de maior produtividade do mundo (Mihai et al., 2023). Um grande parte dos resíduos da indústria de

produção de óleo do dendezeiro são constituídos de folhas (Sasidharan; Logeswaran; Latha, 2012; Tow et al., 2021). O extrato da folha de dendezeiro demonstrou grande atividade antioxidante em virtude da presença de diferentes biomoléculas cuja principal função é proteger a planta contra estresses bióticos e abióticos (Mihai et al., 2023; Tow et al., 2021). Os fitoquímicos presentes no extrato da folha de dendê incluem flavonoides, terpenoides, esteroides, glicosídeos, alcaloides, saponinas e fenóis (Islam et al., 2021; Ramli et al., 2024; Saputra et al., 2024). Diante do exposto, o presente trabalho propõe a síntese de óxido de zinco por diferentes rotas empregando o extrato da folha do dendezeiro, com e sem ferro, para atuar como fotocatalisador na degradação fotocatalítica do antibiótico norfloxacino em meio aquoso.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo do trabalho consiste em avaliar a atividade fotocatalítica de óxido de zinco puro, dopado com ferro e na forma de compósito com óxido de ferro sintetizados pelo método verde para atuar como fotocatalisador na degradação de antibiótico em meio aquoso.

### 2.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar óxido de zinco pelo método verde
2. Avaliar o efeito dos fitoquímicos presentes no extrato na morfologia de óxido de zinco;
3. Avaliar o efeito da temperatura de calcinação na cristalinidade e morfologia de óxido de zinco;
4. Avaliar o efeito dos sais precursores nas propriedades do óxido de zinco;
5. Avaliar o efeito do ajuste de pH na formação de óxido de zinco;
6. Avaliar o efeito da dopagem com ferro na formação de ZnO
7. Avaliar a formação de nanocompósito magnético ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>
8. Avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais obtidos na degradação do antibiótico norfloxacino em meio aquoso.
9. Identificar os possíveis produtos formados no processo de degradação fotocatalítica do norfloxacino.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

- **Contaminação em águas**

O acesso a um ecossistema saudável é um direito para toda forma de vida. Os recursos hídricos não contaminados, ricos em biodiversidade, são adequados para todos os fins domésticos aos seres humanos, como fonte de pesca, recreação e principalmente como fonte de água potável (Sun et al., 2023). A potabilidade da água no Brasil é definida segundo a Portaria GM/MS nº 888/2021 que estabelece que a água para consumo humano, ou seja, água potável destinada à ingestão, preparação de alimentos e à higiene pessoal deve atender aos padrões de potabilidade regulamentados no país (Brasil, 2021). O desenvolvimento econômico e social e, conseqüentemente, a industrialização geram diferentes tipos de resíduos (sólidos, líquidos e gases) que vêm ocasionando ao longo dos anos diversos problemas ambientais (Kwame et al., 2023). Dos mais diversos problemas, os que levam a deficiências na qualidade das águas são os mais preocupantes. As questões relacionadas à energia e ao ambiente são grandes desafios da atualidade (Budiman et al., 2024; Li et al., 2023a; Lu et al., 2023).

Recursos hídricos contaminados interferem na saúde da população já que uma grande parte desses produtos são cancerígenos e podem entrar na cadeia alimentar. A água potável é uma necessidade para toda forma de vida e o alicerce para um ecossistema saudável. Os países em desenvolvimento e subdesenvolvidos são os mais afetados com problemas de contaminação da água. Isso ocorre como resultado de sucessivas mudanças demográficas e sociais e, também, à negligência dos cuidados com os recursos ambientais disponíveis (Hemachandra; Sewwandi, 2023; Tzempelikou et al., 2023; Wang et al., 2024). Os corpos hídricos podem ser contaminados por poluentes inorgânicos, poluentes orgânicos e poluentes microbianos. Dentre os compostos inorgânicos que podem se tornar possíveis contaminantes aos recursos hídricos estão os metais pesados com extensa investigação na literatura (Bulut, 2023). Gurtler & Gibson (2022) estudaram os impactos causados por água contaminada com bactérias patogênicas e potencial contribuição para a contaminação de produtos frescos em virtude da irrigação. Os contaminantes microbianos nas fontes de água podem ser introduzidos a partir de fezes de animais selvagens ou domesticados, escoamento de água após eventos de precipitação ou lixiviação/infiltração de precipitação em aquíferos e poços que podem ser usados para irrigar culturas (Gurtler; Gibson, 2022).

Poluentes orgânicos como corantes, pesticidas e derivados da indústria petrolífera e farmacêutica também podem ser uma grande ameaça aos ecossistemas, comprometendo o desenvolvimento sustentável e à saúde humana (Budiman et al., 2024; Li et al., 2023a; Lu et al., 2023).

- **Contaminação por fármacos**

Uma atenção significativa a contaminação dos ambientes aquáticos por medicamentos na atualidade refere-se ao uso indiscriminado de antibióticos. Um antibiótico é qualquer substância capaz de destruir células ou impedir o crescimento de microrganismos. Podem ser naturais, sintéticos ou semissintéticos e apresentam propriedades antibacterianas, antifúngicas e antiparasitárias para tratar doenças infecciosas. Além da importância medicamentosa aos seres humanos, os antibióticos são utilizados em larga escala para controle de pragas em árvores frutíferas, aditivos alimentares e em diferentes espécies de animais (Guimarães; Da Silva Momesso; Pupo, 2010; Ishak et al., 2025; Liu et al., 2025; Rodriguez-Mozaz et al., 2020). Sua descoberta revolucionou a medicina e a saúde pública já que seu uso favoreceu a diminuição de mortes por doenças bacterianas, principalmente em regiões de menor poder econômico (Mishra et al., 2025).

Os medicamentos farmacêuticos podem ser detectados em diversos meios hídricos, como águas de rios, águas de barragens de irrigação, efluentes de hospitais e estações de tratamento (Ishak et al., 2025). Em decorrência dessa interação com o ecossistema podem ser considerados como contaminantes persistentes. A liberação de antibióticos no meio ambiente se dá por meio da excreção humana (através da urina e das fezes) e posterior eliminação parcial de metabólitos nas estações de tratamento de águas residuais, dos efluentes da indústria farmacêutica e do escoamento agrícola. Com isso, sérios riscos à saúde pública são gerados, dentre eles, a promoção a resistência antimicrobiana, uma das problemáticas globais na saúde da atualidade. A resistência aos antibióticos acontece devido à exposição contínua a pequenas dosagens de antibióticos aos microrganismos, promovendo a criação de cepas e genes mais resistentes entre as diferentes espécies (Ansari; Mukherji; Mukherji, 2025; Oyekunle et al., 2025; Rodriguez-Mozaz et al., 2020; Wang et al., 2025b). Assim, para doenças comumente infectadas pela água, causadas por exemplo pelas bactérias *Escherichia coli* e *Bacillus dysenteriae*, o tratamento tem se tornado mais difícil e cada vez mais custoso (Singh et al., 2025). Além disso, quando liberados nos corpos hídricos, podem interagir com outras substâncias, alterando a fisiologia de espécies presentes (Ishak et al., 2025).

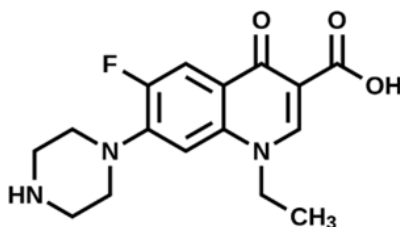
Altas concentrações de ampicilina foram relatadas em águas residuais de estações de tratamento de esgoto na Índia, um dos maiores consumidores de antibióticos do mundo, indicando a eficácia limitada dos métodos de tratamento convencionais (Ansari; Mukherji; Mukherji, 2025). Como os antibióticos persistem após o tratamento da água potável, a exposição por meio da ingestão da água contaminada pode alterar a microbiota intestinal e favorecer a resistência a antibióticos ao ambiente (Wang et al., 2025b).

- **Tecnologias de remediação**

Diversas estratégias são empregadas para remediar antibióticos persistentes. Bons resultados foram alcançados na degradação do antibiótico amoxicilina de águas residuais da indústria farmacêutica usando um reator de fluxo contínuo e gaseificação em água supercrítica, indicando que a temperatura teve o efeito mais significativo na remoção total de substâncias orgânicas (Dias et al., 2023). Zheng et al., (2025) sintetizaram carvão ativado granular modificado para remover o antibiótico norfloxacino de águas residuais. O material desenvolvido apresentou boa capacidade de adsorção e remoção do norfloxacino em água. Entretanto, embora muito vantajosa em diferentes aspectos, a adsorção deixa de ser uma alternativa viável em muitos casos pela dificuldade de reutilização do material adsorvente e a não degradação das moléculas alvo (Yang et al., 2025a).

Norfloxacino (NFO), ácido 1-etil-6-fluoro-4-oxo-7-(1-piperazinil)-1,4-di-hidroquinolina-3-carboxílico (Figura 1), é um antibiótico comumente utilizado para infecções respiratórias, intestinais (gastroenterite) e infecções do trato urinário causadas por bactérias em humanos, porcos, galinhas, cordeiros e bezerros. Apresenta boa eficácia nos tratamentos e por isso é a fluoroquinolona mais consumida (Feng et al., 2025; Li et al., 2023b; Qian et al., 2025).

Figura 1: Fórmula estrutural do Norfloxacino



Em virtude da sua baixa biodisponibilidade e difícil absorção em organismos (entre 10%-60%), NFO pode ser excretado diretamente na sua forma original assim como na forma

de metabólitos residuais no ambiente aquático (Cai et al., 2025) (Li et al., 2023b). Com isso, por causa da sua toxicidade persistente, longa meia-vida e alta estabilidade química, é um eventual poluente das fontes hídricas e a sua remoção deve ser amplamente estudada (Li et al., 2023b) (Cai et al., 2025). No entanto, o processo de transformação de grande parte das drogas e seus metabólitos nas fontes hídricas não é muito conhecido, tornando-se importante sua investigação. De igual forma, a sua remoção e degradação em água de maneira eficiente também requerem estudos avançados com diferentes abordagens.

As tecnologias usadas para minimizar os impactos causados pela poluição são baseadas nas especificidades de cada tipo de poluente e incluem separação física, purificação, decomposição química e degradação biológica. Dentre as mais estudadas e utilizadas estão os processos adsorptivos, eletrocinéticos, eletroquímicos, remediação fotocatalítica, tecnologia de membranas, trocas iônicas e eletrocoagulação (Kwame et al., 2023; Wang et al., 2024). Para remoção de antibióticos, algumas abordagens já são consideradas na literatura, como oxidação eletroquímica (Hu et al., 2025), adsorção (Zheng et al., 2025), oxidação biológica (Yang et al., 2025a) e fotocatalise (Dias et al., 2023).

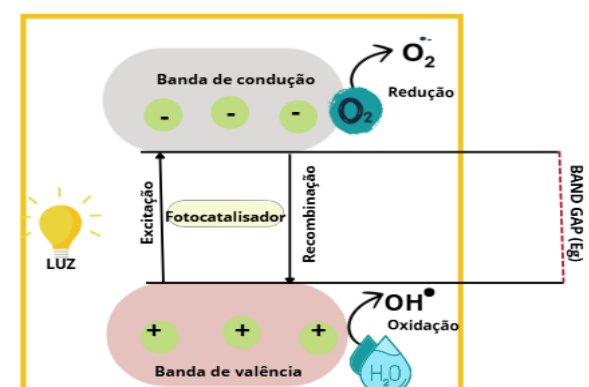
- **Processos Fotocatalíticos**

Na fotocatalise, os materiais semicondutores como dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) são denominados fotocatalisadores. Os semicondutores apresentam estrutura eletrônica com um *band gap* entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). A absorção de fótons pelo semicondutor com energia igual ou superior ao *band gap* promove elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando então uma lacuna na banda de valência ( $h^+_{BV}$ ) para cada elétron promovido para a banda de condução ( $e^-_{BC}$ ). Assim, formam-se os pares elétron/lacuna ( $e^-/h^+$ ), que são sítios oxidantes e redutores capazes de mineralizar os poluentes orgânicos (Cahino et al., 2019; Cao et al., 2024; Li; Yu, 2024). As etapas fundamentais no processo fotocatalítico usando semicondutores são mostradas na Figura 2.

Quando fótons incidem na superfície do semicondutor, elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução se a energia da luz incidente é igual ou maior que a energia de *band gap* do fotocatalisador. A excitação implica em um acúmulo de cargas negativas na banda de condução ( $e^-_{BC}$ ), conseqüentemente, lacunas ( $h^+_{BV}$ ) são criadas na banda de valência devido à deficiência de elétrons. Os elétrons na banda de condução podem reagir

com o oxigênio dissolvido (redução) para produzir radicais superóxido ( $O_2^{\cdot-}$ ). As lacunas na banda de valência (BV) podem produzir radicais hidroxil ( $\cdot OH$ ) por meio de reação de oxidação da água ou promover a oxidação direta do poluente alvo. Com isso, à medida que os poluentes alvo são adsorvidos na superfície do semicondutor, esses radicais ativos degradam os compostos orgânicos tóxicos em produtos de degradação menos agressivos ao meio ambiente (Karthikeyan et al., 2020).

Figura 2: Mecanismo de geração de espécies reativas de oxigênio



Fonte: Própria autoria

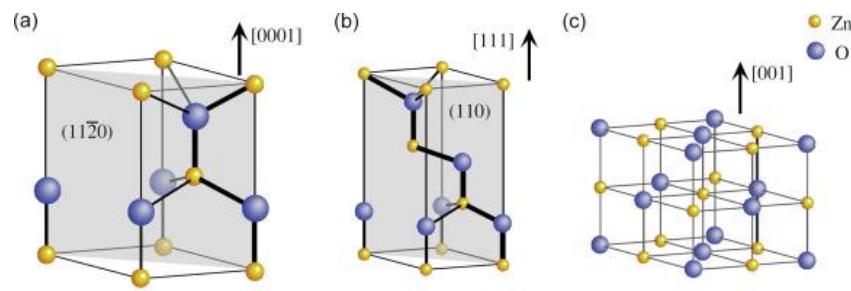
O dióxido de titânio,  $TiO_2$ , não tóxico ao ambiente, apresenta estabilidade térmica, mecânica, boas propriedades ópticas e eletrônicas e baixo custo. Em virtude das suas características, é considerado como uma boa alternativa em aplicações fotocatalíticas (Ani et al., 2024; Bujaldón et al., 2024). Além disso, pode formar compósitos com diversos materiais, incluindo metais, não metais, metais nobres e outros fotocatalisadores (Thang et al., 2021). O trabalho de Cabreira-Reina et al. (2019) avaliou atividade fotocatalítica do  $TiO_2$  para degradação de antibióticos carbapenêmicos, antibióticos  $\beta$ -lactâmicos sintéticos utilizados no tratamento de infecções por bactérias Gram-negativas. A análise dos resultados revelou que a fotodegradação dos antibióticos em soluções aquosas, após irradiação solar na presença de  $TiO_2$ , ocorreu muito mais rápido do que durante a fotólise, indicando boa atividade do fotocatalisador sob irradiação solar natural (Cabrera-Reina et al., 2019).

Ani et al. (2024) exploraram a atividade do material baseado em  $TiO_2$ -ZnO na degradação fotocatalítica do antibiótico doxiciclina, assim como a influência da adsorção no

processo fotocatalítico. O estudo concluiu que o fotocatalisador desenvolvido permite degradar com eficiência o poluente alvo e a capacidade de adsorção do óxido misto potencializa o processo fotocatalítico. Para os autores, as boas propriedades do ZnO podem otimizar o material TiO<sub>2</sub>-ZnO resultando em sinergia que produz melhor desempenho do que os óxidos individuais

O ZnO é um material de baixíssima toxicidade, baixo custo e boa estabilidade (Ani et al., 2024). As três principais fases cristalinas do ZnO são apresentadas na Figura 3. A fase Wurtzita de zinco é a mais estável em condições ambiente e logo a mais estudada (Wu X-P, Yang M-Y, Zhou Z-J, 2023). Óxido de zinco é um semicondutor com energia de *band gap* de 3,37 eV, empregado na construção de material para fotônica, dispositivos optoeletrônicos, emissores de campo, células solares, LEDs, sensores e eletrodos transparentes (Rotte et al., 2023; Singh et al., 2022).

Figura 3: Estruturas cristalinas de ZnO: (a) wurtzita, (b) esfarelita e (c) sal-gema



Fonte: Adaptado de Wu X-P, Yang M-Y, Zhou Z-J, (2023).

De acordo com o esquema de arquitetura de síntese, pode ser encontrado em diferentes morfologias, tais como partículas, bastões, fios, flores, tubos, pirâmides entre outros (Bhakyalatha et al., 2025; Rotte et al., 2023). A degradação fotocatalítica de norfloxacin por nanoflores de ZnO e nanoplacas triangulares de prata foi estudada em diferentes matrizes aquosas por (Zhou et al., 2016). Os resultados indicaram que as lacunas fotogeradas na superfície do fotocatalisador são as principais espécies ativas responsáveis pela reação fotocatalítica.

Na presença de luz, com energia superior à energia do *band gap*, os elétrons do ZnO são excitados da banda de valência para a banda de condução. Entretanto, com um *band gap* de 3,37 eV, o óxido de zinco só é fotoativo sob luz UV, o que limita a sua utilização. Assim, diversas pesquisas apresentam modificações na estrutura do ZnO para alcançar melhor

desempenho e expandir sua resposta à faixa visível. Além disso, a atividade fotocatalítica do ZnO é influenciada pela alta recombinação de pares elétrons/lacuna ( $e^-/h^+$ ), resultando em baixa eficiência fotocatalítica. Portanto, são necessárias modificações no ZnO para aumentar a eficácia da separação dos pares  $e^-/h^+$

Diferentes estratégias podem ser utilizadas para maximizar a eficiência do ZnO como fotocatalisador, como, por exemplo, dopagem com dopantes metálicos e não metálicos, heterojunção com outros semicondutores, defeitos de superfície, entre outras (Cervera-Gabalda; Zielińska-Jurek; Gómez-Polo, 2022).

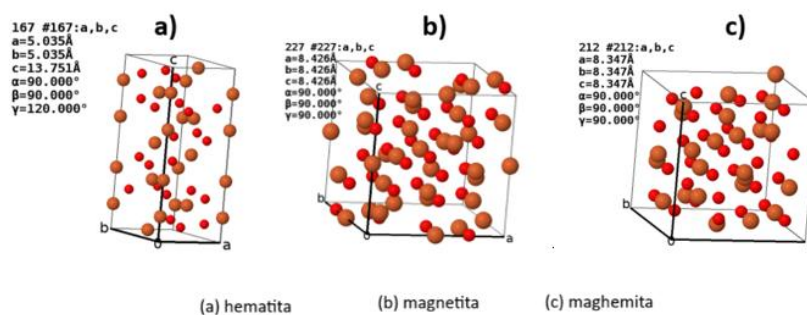
Bujaldón et al. (2024) utilizaram compósitos à base de ZnO dopado com cobre, gálio e índio para uma mineralização eficaz de produtos farmacêuticos conduzida pela luz via ativação de peroximonossulfato. Os resultados indicaram a importância da dopagem na alteração da morfologia, cristalinidade e propriedades ópticas do ZnO, contribuindo para o aumento da atividade fotocatalítica (Bujaldón et al., 2024).

Uma das modificações mais promissoras para alterar as propriedades estruturais de ZnO é a adição de pequenas quantidades de cátions de metais de transição (Khomutinnikova et al., 2025). Singh et al. (2022) sintetizaram filmes de ZnO dopados com cobre. A dopagem com o metal de transição levou a alterações nas propriedades do ZnO devido à presença de defeitos doadores que alteram principalmente suas propriedades elétricas e ópticas à temperatura ambiente. São relatados na literatura diferentes defeitos estruturais em amostras de óxido de zinco, tais como defeitos intersticiais e vacâncias de oxigênio (Khomutinnikova et al., 2025) (Singh et al., 2022).

A dopagem com os diferentes estados de oxidação do ferro ( $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ) pode ser realizada pela adição de sais de ferro durante a síntese e apresenta diversas vantagens em relação às propriedades do ZnO puro (Kim et al., 2025; Liu et al., 2020; Zyoud et al., 2024). Esses íons podem substituir o íon zinco sem distorções estruturais ou pode favorecer a transferência de carga e a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura (Kim et al., 2025). Além disso, pode induzir a diminuição do tamanho de cristalito e proporcionar um aumento da área de superfície como pode também aumentar a absorção de luz em região visível (Duc et al., 2025; Kim et al., 2025). O efeito da incorporação do ferro na estrutura do ZnO traz resultados significativos para utilização em fotocatalise (Ciciliati et al., 2015)

A combinação de ZnO com diferentes óxidos de ferro para formação de heteroestruturas também é uma alternativa adotada, devido às propriedades magnéticas desses materiais, elevada capacidade de adsorção, não toxicidade, baixo custo, estabilidade, dispersibilidade, facilidade de revestimento ou funcionalização para uma grande diversidade de poluentes. (Makota et al., 2025; Prescilio et al., 2025). Com isso, vários trabalhos têm avaliado a inserção de óxidos na estrutura do ZnO, tais como, magnetita (Atla et al., 2018), maghemita (Lee; Abdullah, 2015) e hematita (Wu et al., 2018), como fotocatalisadores combinados devido à sua estabilidade, alta área de superfície e capacidade de absorver luz visível (Saravanan et al., 2025). As estruturas cristalinas da hematita, magnetita e maghemita são apresentadas na Figura 4.

Figura 4: Estruturas cristalinas da hematita (a), magnetita (b) e maghemita (c)



Fonte: Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

Os fotocatalisadores baseados em óxido de ferro/ZnO são compósitos multifuncionais com propriedades magnéticas, antimicrobianas e fotocatalíticas atraentes (Makota et al., 2025; Panchakeaw et al., 2025). Almoneef et al. (2025), sintetizaram pela primeira vez nanocompósitos de ZnO/magnetita utilizando extrato de urina de camelo como um novo precursor natural. Os resultados indicaram o potencial dos nanocompósitos de ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para aplicações biomédicas, incluindo revestimentos antibacterianos e terapias contra o câncer. No trabalho de Behera et al. (2021a) nanopartículas de maghemita foram sintetizadas por técnica hidrotérmica, seguida da deposição de ZnO através de um processo de coprecipitação. O nanocompósito de maghemita/ZnO mostrou-se eficaz na hidrogenação do *p*-nitrofenol. O trabalho de Wu et al. (2018) desenvolveu estruturas heterogêneas de ZnO/hematita pelo método hidrotérmico com desempenho fotocatalítico aprimorado para degradação do corante azul de metileno que pode ser atribuído à presença de heterojunções entre as partículas de ZnO e hematita. Com isso, a remoção de poluentes por meio de óxidos de ferro com outros

semicondutores para criar a heterojunção é uma alternativa para a melhoria da atividade fotocatalítica (Panchakeaw et al., 2025).

- **Métodos de síntese de ZnO**

Os processos sol-gel, hidrotérmico, químico, decomposição térmica, coprecipitação e Pechini são formas comuns de produzir óxido de zinco (Mohamed Riyas et al., 2022; Rotte et al., 2023). Esse último método é empregado para sintetizar óxidos metálicos utilizando etilenoglicol e ácido cítrico como agente quelante, os quais, sob condições específicas, resultam no óxido metálico de interesse (G; Banat; Abu Haija, 2023). Nos últimos anos, o desenvolvimento da síntese verde, também conhecida como biossíntese para produção de ZnO tem competido com os métodos mais tradicionais de síntese (Bhakyalatha et al., 2025; Haji et al., 2025). A síntese verde de óxido de zinco pode utilizar plantas, bactérias, fungos e algas, de menor toxicidade e apresenta elevada eficiência (Vasantharaj et al., 2021). De todas essas possibilidades, as plantas são a fonte verde mais usada para a síntese de nanomateriais porque contêm uma maior diversidade de espécies bioativas (Kavitha et al., 2023). Logo, a síntese de nanomateriais a partir de diferentes partes de plantas e seus extratos surge como uma boa alternativa devido à fácil preparação, economia circular, atenção a questões ambientais e menor uso de produtos químicos agressivos (Belén Perez Adassus; Spetter; Lassalle, 2022; Vala et al., 2022). A relevância da síntese verde se dá devido à grande quantidade de compostos bioativos presentes em todas as partes do vegetal como ácidos orgânicos, flavonóides, terpenóides, cetonas, vitaminas, entre outros (Belén Perez Adassus; Spetter; Lassalle, 2022; Vala et al., 2022).

Há diversos relatos na literatura de propostas de síntese verde. Supin e Vasundhara (2023) analisaram a utilização do extrato de diferentes folhas na produção de óxido de zinco pelo método verde para avaliar o desempenho fotocatalítico dos materiais obtidos frente à degradação do corante azul de metileno. Os autores observaram que as amostras mostraram excelentes propriedades como alto grau de cristalinidade, menor energia de *band gap* e nanopartículas de tamanho reduzido. Além disso, todas as amostras apresentaram excelentes resultados na degradação efetiva do corante. Dungani et al. (2025) estudaram as propriedades de nanofibras de celulose obtidas a partir de tronco do dendezeiro (*Elaeis guineenses Jacq.*), um resíduo pós-colheita, usando uma combinação de tratamentos químicos e mecânicos para obtenção de material de embalagem antibacteriano.

O dendezeiro (*Elaeis guineenses Jacq.*) é uma palmeira de origem africana cultivada em diversas partes do mundo (Figura 5). O principal produto é o óleo extraído da polpa do fruto, conhecido como óleo de palma ou do dendezeiro, muito usado na indústria de alimentos e cosméticos e na produção de biocombustíveis (Behera et al., 2021b). No Brasil, o óleo de palma, mais conhecido como azeite de dendê, é ingrediente essencial em receitas da culinária baiana como moqueca, vatapá, caruru e acarajé.

De acordo com o IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), a produção brasileira do dendezeiro em 2023 foi de 2.898.435 toneladas, liderada pelo estado do Pará, seguido da Bahia (IBGE, 2023). Na Bahia, a produção de dendê prevalece na região denominada Costa do Dendê, especificamente na cidade de Valença (Rocha; Silva, 2020).

Além da gastronomia, o dendezeiro gera diversos subprodutos no segmento artesanal (Rocha; Silva, 2020). Também é conhecida como uma planta com boas propriedades medicinais como a cicatrização de feridas através do extrato da folha (Tow et al., 2021; Zain et al., 2021). O dendezeiro apresenta folhas pinadas e grandes (Figura 6). A presença de flavonoides, taninos, saponinas, compostos fenólicos, alcaloides e tocotrienóis já foram identificados no extrato da folha do dendezeiro (Ouattara et al., 2025). Em palmeiras como o dendê, as folhas são a fonte de carboidratos responsáveis pelo crescimento da planta e do desenvolvimento dos frutos (Rozali et al., 2021).

Figura 5: Folha do dendezeiro



Fonte: Adaptado de Mandang; Sinambela; Pandianuraga, (2018).

Na indústria de produção do óleo bruto do dendezeiro, grande quantidade de resíduos de biomassa (fibras dos frutos, cachos, palha, folhas) são produzidos (Gomes, L. 2016). Estima-se que mais de 50% dos resíduos da indústria do dendê são constituídos de folhas. O descarte adequado de resíduos é um grande desafio, tanto pela diminuição dos custos operacionais de descarte quanto a preocupação com as questões ambientais (Sasidharan; Logeswaran; Latha, 2012; Tow et al., 2021). Com isso, muitos estudos foram conduzidos para explorar o potencial dos resíduos do dendezeiro e obter produtos de valor agregado (Sulistiari; Helmi; Narsa, 2022). Pontos quânticos de carbono dopados com nitrogênio (NCQDs) foram fabricados a partir de cachos de frutas vazios de *Elaeis guineensis* para degradação de azul de metileno, alcançando 95,75% de eficiência de remoção do corante usando os NCQDs (Rani et al., 2023). Folhas de dendezeiro apresentaram eficiência na biossíntese de partículas metálicas (Ahmad et al., 2018).

As folhas de dendezeiro apresentam diversos metabólitos secundários como alcaloides e flavonoides que podem atuar de maneira efetiva na síntese de materiais (Ouattara et al., 2025; Putri et al., 2025).

Phukhrongthung et al. (2023) investigaram o uso de um eletrodo de carbono poroso derivado de folhas de dendezeiro. As amostras de carbono poroso preparadas foram posteriormente testadas com sucesso quanto ao seu desempenho eletroquímico em eletrólitos salinos.

Ahmad et al. (2018) investigaram a redução de nanopartículas de ouro por meio do extrato aquoso de folhas de dendezeiro. Os resultados revelaram o excelente potencial das folhas como agente redutor e estabilizante na síntese verde das nanopartículas de ouro, que podem ser utilizadas como produto farmacêutico e em aplicações industriais. Os fitoquímicos presentes em extratos vegetais podem funcionar como biorredutores e promover a estabilização de superfície, determinando algumas especificidades a nanomateriais sintetizados com auxílio dessas substâncias (Arumugam et al., 2021; Kavitha et al., 2023; Samadi; Mohgadam; Shahraki, 2025).

Faiz et al. (2020) investigaram a utilização do extrato de folhas de dendê na redução de óxido de grafeno (OG) para potenciais aplicações industriais. O extrato de folhas do dendezeiro foi usado para substituir produtos químicos mais nocivos no processo de redução. Os resultados indicaram que a redução de OG usando o extrato de folhas de dendezeiro revelou remoção eficaz de grupos hidroxila para produzir folhas de grafeno em monocamada. Além disso, foi

percebido que o tempo de redução é mais curto em comparação com outros trabalhos da literatura.

O efeito da utilização de extrato de folhas de dendê na análise óptica, estrutural e morfológica de nanopartículas de dióxido de titânio foi estudado por Putri et al., (2025). O extrato afetou significativamente a morfologia e as propriedades ópticas das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .

Algumas variáveis como tempo de reação, temperatura de calcinação, pH e o tipo de precursor também podem influenciar o desempenho fotocatalítico devido às alterações na morfologia e outras propriedades do ZnO formado (Riwayati et al., 2024). Filmes finos de ZnO foram obtidos por Kaawash et al. (2025) através de pirólise por spray ultrassônico com diferentes precursores de zinco (nitrato de zinco, acetato de zinco e cloreto de zinco) para aplicações de fotodeteção UV. Os filmes exibiram uma estrutura wurtzita, com variações nas propriedades estruturais, ópticas e elétricas dependendo do precursor (Kaawash et al., 2025). Alvarado et al. (2025) avaliaram a formação de óxido de zinco sem uso de uma base química forte. Os autores concluíram que a síntese verde sem o uso de NaOH e KOH foi bem-sucedida na obtenção de ZnO com boas características, reduzindo o conteúdo de subprodutos (Alvarado et al., 2025).

Verma et al. (2025) sintetizaram nanopartículas de ZnO por meio de extrato residual da prensagem de cana de açúcar e diferentes sais precursores para aplicação na degradação fotocatalítica do corante rodamina. Os autores avaliaram a interação entre os ligantes polifenólicos presentes no extrato aquoso do resíduo agrícola com o ânion dos precursores e concluíram que essa interação parece ter controlado o tamanho, a morfologia e a fase das nanopartículas (NPs) de ZnO (Verma et al., 2023).

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

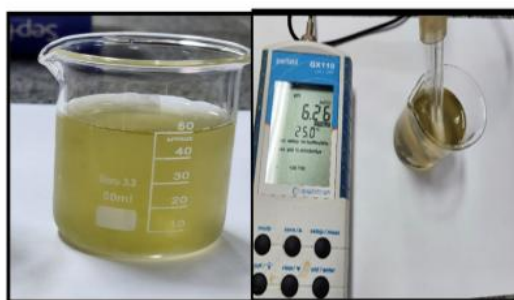
### 4.1 Materiais e reagentes químicos

Os reagentes utilizados na síntese e testes fotocatalíticos foram nitrato de zinco hexahidratado (Merk), acetato de zinco dihidratado (Sigma Aldrich), cloreto de ferro (III) anidro (Merk), hidróxido de sódio (Merk), ácido clorídrico (Sigma Aldrich), metanol (Êxodo química), EDTA dissódico dihidratado (Química Moderna), p-benzoquinona (Sigma Aldrich), diclorometano (Êxodo científica), acetona (Êxodo científica).

As folhas frescas de dendê, coletadas na cidade de Valença na Bahia, foram lavadas com água destilada para retirada de impurezas e secas em estufa a 70°C por 24 horas. As folhas foram cortadas, posteriormente trituradas em moinho de facas e peneiradas em 200 mesh, obtendo o pó seco da folha (Dpc). Parte do pó seco da folha obtido foi calcinado em um forno do tipo mufla a 500 °C por 2 horas obtendo a amostra D.

Para preparar o extrato aquoso, 15 g do pó seco da folha (Dpc) foram misturados a 200 mL de água deionizada em liquidificador comercial por 5 minutos. A mistura foi filtrada em filtro de tecido para obtenção do extrato. O material foi acondicionado em recipiente hermético protegido da luz e armazenado a 5°C. O pH do extrato da folha de dendê foi de 6,26 (Figura 6).

Figura 6: Extrato da folha de dendê



Fonte: (Arquivo pessoal).

### 4.2 Síntese verde de ZnO

#### 4.2.1 Avaliação da temperatura de calcinação

Para a síntese verde de óxido de zinco, 18,0 g de nitrato de zinco hexahidrato ( $\geq 99,0\%$ , (Merk) foram dissolvidos em 50 mL de água ultrapura sob agitação constante à temperatura

ambiente. Após a dissolução completa do nitrato de zinco em água, 100 mL de extrato vegetal foram adicionados sob agitação. Esta mistura foi agitada sob aquecimento a 70 °C por 3 horas. Uma mudança de cor de marrom para amarelo foi observada durante esse período (Figura 7).

Figura 7: Síntese verde de ZnO a partir de nitrato de zinco



Fonte: (Arquivo pessoal).

Posteriormente, a solução foi mantida em estufa a 80° C por 24 horas. Um sólido amarelo foi obtido (N-ZnO-80). Para verificar a influência da temperatura na formação do óxido de zinco, N-ZnO-80 passou por um tratamento térmico em forno do tipo mufla a 110 °C (N-ZnO-110), 300 °C (N-ZnO-300), 400 °C (N-ZnO-400) e 500°C (N-ZnO) por 2 horas.

#### 4.2.2 Avaliação do tipo de precursor de zinco

Dois sais precursores de zinco foram avaliados, nitrato e acetato. A síntese com nitrato de zinco hexahidrato seguiu o protocolo descrito no item 4.2.1, adotando 500 °C como temperatura de calcinação. Essa amostra foi denominada de N-ZnO. A síntese com o precursor acetato de zinco seguiu protocolo idêntico, substituindo nitrato de zinco por 13,40 g de acetato de zinco dihidratado. A amostra seca foi denominada A-ZnO-80. A amostra calcinada a 500°C foi denominada de A-ZnO.

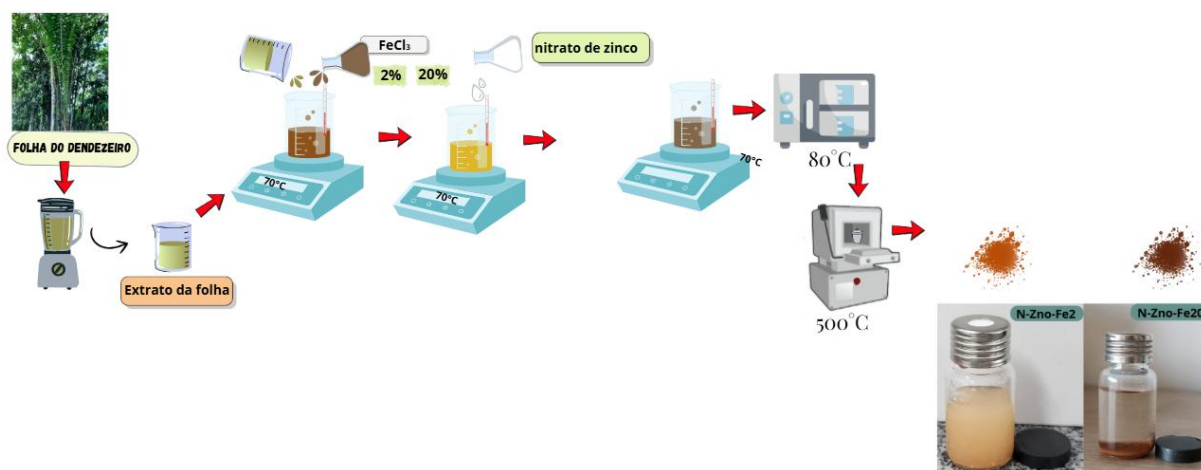
#### 4.2.3 Avaliação da adição de hidróxido

O mesmo procedimento descrito no item 4.2.1 foi seguido para preparar as amostras N-ZnO-OH e A-ZnO-OH, acrescentando uma etapa de adição lenta de solução NaOH 2,0 mol L<sup>-1</sup> à mistura de nitrato ou acetato de zinco e o extrato até atingir pH 10. Após secagem em estufas a 80 °C por 24 h, os precipitados foram lavados com água deionizada e centrifugado até completa neutralização (A-ZnO-80-OH e N-ZnO-80-OH). As amostras foram secas e posteriormente calcinadas ao ar em um forno do tipo mufla a 500°C por 2 horas.

#### 4.2.4 Síntese N-ZnO em presença de diferentes concentrações de ferro

Foram preparadas duas soluções contendo diferentes concentrações de cloreto de ferro(III) em água ultrapura (0,20 g em 50 mL e 2,45 g em 50 mL, que correspondem a 2 e 20% em Fe nos materiais finais, respectivamente). Em um béquer sob aquecimento, 100 mL de extrato da folha de dendê foram misturados aos 50 mL de solução de cloreto de ferro(III) por 1 hora. Em outro béquer, 18,0 g de nitrato de zinco hexahidratado ( $\geq 99,0\%$ , Merk) foram dissolvidos em 50 mL de água ultrapura sob agitação constante à temperatura ambiente. Após a mistura completa do nitrato de zinco em água, 100 mL de extrato vegetal com cloreto férrico foram adicionados à solução de nitrato de zinco sob agitação. Esta mistura foi agitada sob aquecimento a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 3 horas. Posteriormente, a solução foi mantida em estufa a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  até a formação de um precipitado (N-ZnO-Fe<sub>2</sub>). Os materiais secos foram calcinados ao ar em um forno do tipo mufla a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas, obtendo as amostras N-ZnO-Fe<sub>2</sub> (alaranjada) e N-ZnO-Fe<sub>20</sub> (marrom-escura). A amostra N-ZnO-Fe<sub>20</sub> respondeu à interação com o campo magnético de um ímã (Esquema 1).

Esquema 1: Síntese de N-ZnO em presença de diferentes concentrações de ferro



## 4.3 Caracterização

### 4.3.1 Caracterização do extrato da folha de dendê

2 g de folhas de dendzeiro moída foi macerada com 20 mL dos solventes acetona (ACET), metanol (MET) e diclorometano (DCM) à temperatura ambiente. Os extratos macerados foram imersos em um banho ultrassônico SolidSteel (SSBu) na potência máxima do equipamento (100 Watts), sem aquecimento. Dois ciclos de extração de 6 min cada foram realizados a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . O extrato foi filtrado em filtro de PTFE.

O extrato de dendezeiro foi analisado em um cromatógrafo a gás (TRACE1600) acoplado ao espectrômetro de massa (ISQ7610) - GC-MS da Thermo Scientific equipado com um injetor split/splitless operando no modo splitless em temperatura de 230°C, com volume de injeção de 1 µL e tempo de purga de 0,50 min. Os componentes do extrato foram separados empregando-se uma coluna capilar Trace Gold Trace TG-SQC (15 m x 0,25 mm ID, espessura de filme de 0,25 µm). Como gás de arraste foi utilizado hélio (pureza de 99,999%) sob um fluxo de 1,0 mLmin<sup>-1</sup>. O forno foi programado com uma temperatura inicial de 40°C mantida por 1 min, seguido do aumento da temperatura a 5°C.min<sup>-1</sup> até atingir 80°C e mantido por 2 min, finalizando com uma taxa de 10° Cmin<sup>-1</sup> até 300°C e mantido por 5 min, com tempo total de corrida de 38 min. Para o detector de massas, foram utilizadas as temperaturas de linha de transferência e de fonte de íons a 280°C e 240°C respectivamente, e modo de ionização por impacto de elétrons (EI) a 70 eV. O monitoramento dos componentes foi realizado no modo SCAN na faixa de varredura de 30 a 500 m/z e a identificação foi realizada por comparação dos seus espectros de massa com padrões disponibilizados na biblioteca NIST 2023 do sistema GC-MS.

#### 4.3.2 Caracterização dos fotocatalisadores

Os materiais obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas. As curvas de TG/DTA foram obtidas em equipamento TA-60 WS da Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio ou atmosfera dinâmica de ar sintético, a uma razão de aquecimento de 10°C/min e vazão de 50 mL/min; a faixa de temperatura do ensaio foi de 25 a 900°C.

A composição das fases cristalinas, a cristalinidade e o diâmetro médio dos cristalitos dos materiais foram avaliados por difração de raios X. O padrão de difração das amostras foi comparado com o banco de dados *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) e as fases cristalinas foram reconhecidas usando o software X'Pert High Score. Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando equipamento de marca Shimadzu modelo XRD-6000 com radiação de CuK $\alpha$  e filtro de Ni entre 5-80°. A investigação da morfologia foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (FEG-MEV, modelo JEOL-JSM 6701F), analisador de ângulo de contato KSV modelo CAM 101. A análise de FTIR foi realizada em um equipamento Shimadzu Affinity-1 FT-IR utilizando pastilhas de KBr. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Os espectros Raman foram coletados em espectrofotômetro Raman JASCO NRS-5100, excitado por um

laser de 532 nm. As propriedades ópticas dos materiais foram determinadas por espectroscopia de reflectância difusa, utilizando o espectrômetro Thermo-Fischer Scientific Evolution 600 UV-vis, equipado com acessório Praying Mantis™ Harrick, na faixa de 250 a 800 nm.

As curvas de termogravimetria (TG)/análise térmica diferencial (DTA) das amostras pré-calcinadas foram obtidas com um sistema Shimadzu TA-60 WS na faixa de temperatura de 25–900 °C em nitrogênio e ar sintético e serviram como base para estabelecer a temperatura de calcinação para a preparação de óxido de zinco. As medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram realizadas usando um espectrômetro Thermo Scientific com radiação Al K $\alpha$  (1486 eV) como fonte de raios X para excitação. As energias de ligação foram avaliadas usando o espectro C 1s (284,6 eV) como referência com uma precisão de  $\pm 0,1$  eV. Os espectros de alta resolução foram deconvoluídos em picos Lorentzianos-Gaussianos usando método de Shirley (Matsumoto et al., 2016).

Os ensaios fotocatalíticos foram executados utilizando-se uma fonte de luz de arco Hg-Xe (Newport) com potência fixada em 300 W e auxílio de filtros de corte de água para a radiação infravermelha com refrigeração por meio de um da Quimis e um filtro óptico que corta radiação ultravioleta ( $\lambda \leq 370$  nm) em um sistema protegido de luz externa.

#### 4.3.3 Testes Fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados à temperatura ambiente utilizando 100 mL da solução de norfloxacino 10 mg L<sup>-1</sup> e 50 mg do fotocatalisador. O sistema foi mantido sob agitação, no escuro, por 40 min para que o equilíbrio de adsorção entre a solução de amoxicilina e a superfície do fotocatalisador fosse estabelecido. Em seguida, a lâmpada foi ligada e alíquotas de 2,5 mL foram coletadas com auxílio de uma seringa em intervalos fixos de 10 minutos de reação. As amostras da fase líquida foram filtradas em filtro de membrana de 0.45  $\mu$ m e transferidas para cubeta de quartzo. As reações foram monitoradas com o auxílio de um espectrofotômetro UV-VIS (Shimadzu UV-1800) no comprimento de onda de máxima absorção do analito (273 nm) durante 60 minutos. A solução de norfloxacino foi testada na ausência do fotocatalisador com intuito de avaliar a ocorrência de fotólise (fotodegradação sem o semicondutor). As condições do meio reacional foram as mesmas adotadas nos ensaios fotocatalíticos.

A identificação do norfloxacino e de seus produtos de degradação foi realizada por meio da análise da fase líquida após irradiação por cromatografia líquida de ultra alta eficiência

acoplada à espectrometria de massas de alta resolução (UHPLC-HRMS). 5  $\mu\text{L}$  das amostras líquidas, após a irradiação, foram injetados em um sistema de UHLC binário Agilent 1290 Infinity II, contendo uma coluna C18 (InfinityLab Poroshell 120 EC-C18 3,0 x 100 mm, 2,7  $\mu\text{m}$ ). A vazão foi de 400  $\mu\text{L min}^{-1}$ , e o sistema de fase móvel (solvente A: água ultrapura contendo 0,1% de ácido fórmico; solvente B: metanol contendo 0,1% de ácido fórmico) e gradiente de eluente (5% B por 0 min; 5–85% B em 0–7 min; 85–95% B em 7–15 min; 95% B em 18 min). A análise HRMS foi realizada em um sistema Agilent 6545B Accurate-Mass Q-TOF LC/MS equipado com tecnologia Agilent Jet Stream para ionização por eletrospray, operando em modos positivo e negativo (faixa de massa de 40–1000  $m/z$ ). Os parâmetros Q-TOF MS usados foram uma taxa de aquisição de 5 espectros  $\text{s}^{-1}$ , uma temperatura do gás de secagem de 200  $^{\circ}\text{C}$ , vazão do gás de secagem de 8,0  $\text{L min}^{-1}$ , temperatura do gás de revestimento de 400  $^{\circ}\text{C}$ , vazão do gás de revestimento de 10,0  $\text{L min}^{-1}$ , pressão do gás nebulizador de 35 psi, tensão do skimmer de 45 V, RF octopolo de 750 V, tensão do fragmentador de 100 V, tensão capilar de 4,0 kV, tensão do bico de 1,0 kV e energia de colisão de 10, 20 e 40 eV. O software Agilent MassHunter Workstation foi utilizado para processamento de espectros, aquisição de dados e análise qualitativa. A identificação do composto foi baseada na comparação da massa exata e do espectro MS/MS com dados do banco de dados MassHunter METLIN Metabolite PCDL (Personal Compound Database and Library).

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados serão apresentados em três partes. A Parte I avalia o efeito dos fitoquímicos e da temperatura de calcinação na morfologia de ZnO. A Parte II avalia o efeito dos diferentes sais precursores de zinco (nitrato e acetato) e a presença de hidróxido na morfologia de ZnO e a atividade fotocatalítica na degradação do antibiótico norfloxacino. Por fim, a Parte III avalia os fotocatalisadores sintetizados a partir do extrato de folha de dendê com adição de ferro em diferentes concentrações na degradação de norfloxacino.

## 5.1. PARTE I: INFLUÊNCIA DE FITOQUÍMICOS PRESENTES NO EXTRATO DA FOLHA DE DENDÊ E TRATAMENTO TÉRMICO NA MORFOLOGIA DE ZnO

### 5.1.1 Apresentação

Nos últimos anos, diversos trabalhos vêm apontando a síntese verde de óxidos metálicos, a exemplo do ZnO, como forma de reduzir o consumo de energia e minimizar os impactos da liberação de substâncias nocivas ao ambiente. Bactérias, fungos, algas e diversas partes de plantas e seus extratos ricos em fitoquímicos já foram relatados. Esses agentes biológicos desempenham um papel na redução, estabilização e como direcionadores de morfologia. Nas plantas, sabe-se que os terpenoides, flavonoides, ácidos fenólicos e polifenóis são biomoléculas importantes para a síntese verde de óxido de zinco (Arumugam et al., 2021; Lithi et al., 2025; Ulker; Penlik; Gorduk, 2025). Esses metabólitos encontrados nos extratos vegetais atuam principalmente no mecanismo de defesa das plantas e podem conter grupos funcionais aminas, ácido carboxílico, grupos hidroxila, entre outros (Assefa et al., 2025; Deka et al., 2025).

Grande parte dos resíduos da indústria do dendê (*Elaeis guineenses Jacq.*) é constituída de folhas (Sasidharan; Logeswaran; Latha, 2012), onde concentram diversos compostos bioativos. Sendo assim, o aproveitamento das folhas de dendezeiro é uma atraente alternativa para síntese verde de materiais (Islam et al., 2021; Ramli et al., 2024; Saputra et al., 2024). Além do método de síntese, vários fatores, como pH, tipo de precursor, concentração dos reagentes, temperatura de síntese e calcinação e presença de dopantes, influenciam significativamente as propriedades físicas e químicas de ZnO. Diversos trabalhos apontam para diferentes morfologias de óxido de zinco quando as variáveis são alteradas (Hezam et al., 2017; Hussein; Ibrahim; Khairy, 2025; Rahman et al., 2025). Desta forma, essa parte do trabalho dedica-se à síntese verde de nanopartículas de ZnO usando extrato de folha do dendezeiro (*Elaeis guineenses Jacq.*), avaliando a influência dos compostos bioativos do extrato e o efeito da temperatura de calcinação nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de ZnO.

### 5.1.2 Caracterização do extrato da folha de dendê

Extratos da folha de dendezeiro foram investigados para exame fitoquímico através de CG-MS. Diferentes classes químicas de compostos bioativos como terpenos, alcaloides, ácidos graxos e compostos fenólicos foram encontrados e são apresentados na Tabela T1 (Apêndice).

Dos compostos identificados no extrato, destaca-se o esqualeno, um triterpeno linear que concede estabilidade à membrana celular das plantas. Terpenos são biomoléculas derivadas do metabolismo secundário dos vegetais. Entretanto, pode ser sintetizado também em animais, bactérias e fungos como precursor para a síntese de outros metabólitos como vitaminas. O esqualeno é uma fonte de carbono usada na fermentação de microrganismos (Lima et al., 2017; Lozano-Grande et al., 2018). Outro composto identificado foi o  $\alpha$ -tocoferol, uma forma da vitamina E mais predominante nos tecidos fotossintéticos. É responsável por vários processos fisiológicos relacionados ao crescimento vegetal (Mesa; Munné-Bosch, 2023).

A 13-docosenamida, também identificada no extrato, é uma amida graxa presente em vegetais, animais e microrganismos, que apresenta propriedades antimicrobianas, antioxidantes e anticancerígenas significativas (El-Gazzar et al., 2025). O 2,4-di-terc-butilfenol é um alcaloide relatado em muitas espécies de plantas, e ocorre comumente nos óleos essenciais e plantas com sementes (Zhao et al., 2020).

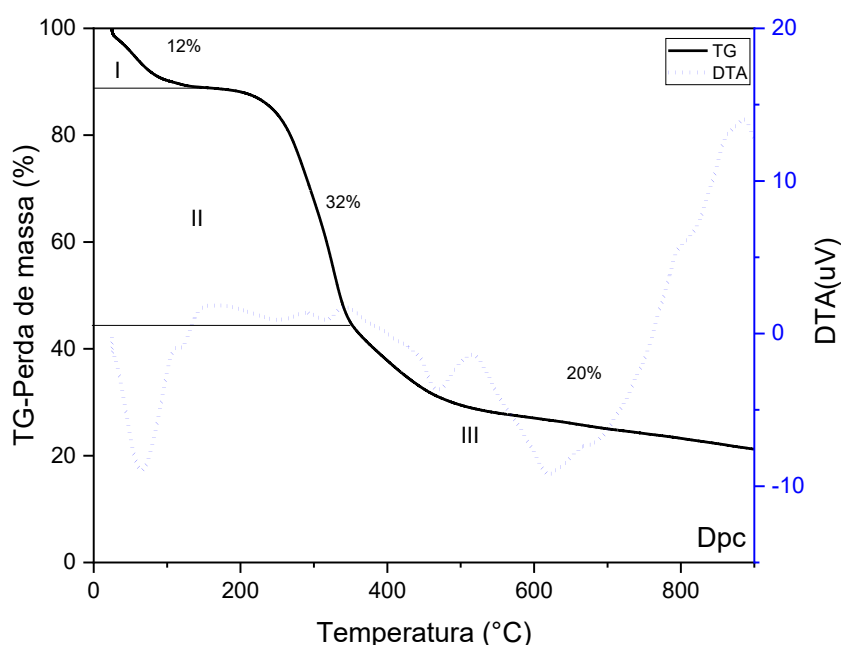
Outro composto identificado no extrato da folha do dendezeiro foi o *p*-cimeno (*p*-isopropiltolueno), um hidrocarboneto monoterpene monocíclico, comumente relatado em extratos de várias espécies de plantas. É um precursor de importantes compostos voláteis, como timol e carvacrol (compostos fenólicos encontrados em plantas como orégano e tomilho) e está presente em muitos aromatizantes (Balahbib et al., 2021; Lima et al., 2017). O fitol, outro composto identificado no extrato, é um álcool diterpênico componente da clorofila encontrado em vegetais verdes (Singh; Sashidhara, 2017). Por fim, o estearato de metila, também identificado no extrato, é um éster metílico derivado de ácido graxo encontrado em oleaginosas (Reginaldo et al., 2005; Ukwubile et al., 2019).

Os cromatogramas (CG/MS) dos extratos da folha do dendezeiro em metanol, diclorometano e acetona são apresentados nas Figuras F1-F3 (Apêndice).

### 5.1.3 Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

A curva termogravimétrica (TG) reflete a perda de massa do material sob diferentes temperaturas. A curva de análise térmica diferencial (DTA) envolve os eventos térmicos que ocorrem com os materiais em função da temperatura. A curvas TG/DTA para a folha de dendê seca é apresentada na Figura 8. A fase inicial de perda de massa ocorre até 200°C e corresponde a cerca de 12% de perda de massa para Dpc. Essa perda pode ser atribuída à perda de moléculas de água adsorvidas na superfície, com pico endotérmico na mesma região observado na curva DTA (Vala et al., 2022).

Figura 8: Curvas de TG/DTA para folha de dendê seca



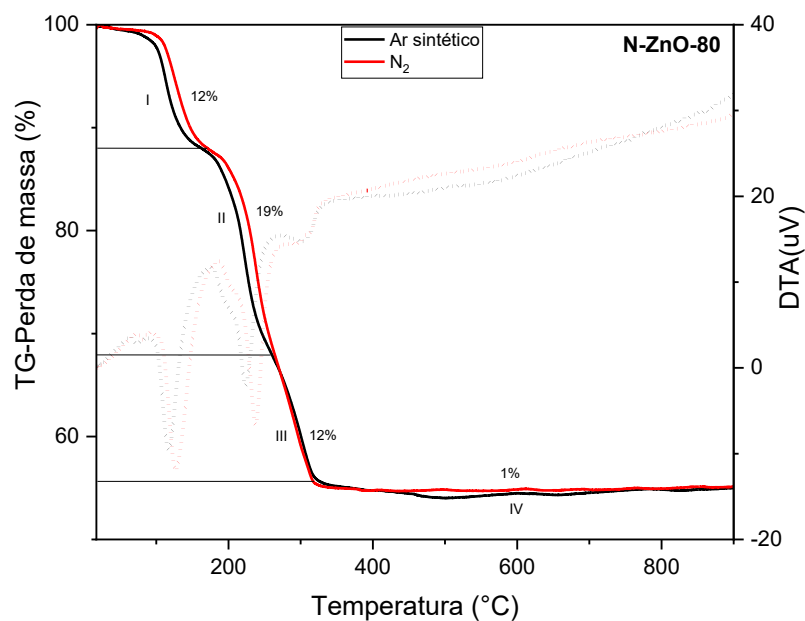
Na segunda etapa (200-400°C) é onde ocorre a maior decomposição dos principais componentes bioativos da biomassa. Hemicelulose, celulose e uma parte da lignina são degradados. Hidrocarbonetos, H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> são eliminados da biomassa. Analisando as curvas de DTA para amostra Dpc (Figura 9) é possível observar picos endotérmicos em temperaturas mais altas (> 400 °C). Nessa região a lignina remanescente se decompõe mais lentamente.

As curvas de TG/DTA para amostra seca (N-ZnO-80) apresentam os eventos térmicos que ocorrem quando ZnO não calcinado do precursor de nitrato de zinco hexahidrato é aquecido

em atmosfera de nitrogênio e em atmosfera dinâmica de ar sintético a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e vazão de 50mL/min até 900 °C (Figura 9).

A fase inicial de perda de massa (etapa I) ocorre até 150°C e corresponde à perda de água adsorvida e compostos voláteis. Nessa fase, também se inicia a decomposição de ânions nitrato (Lamba et al., 2022; Riwayati et al., 2024). Na etapa II (150-240°C), a decomposição de ânions nitrato é mais intensa (Dong et al., 2022; Moezzi et al., 2020; Riwayati et al., 2024). Nessa etapa, o ZnO pode ser formado. Pode-se observar que a perda de massa da amostra N-ZnO-80 em atmosfera de ar sintético ocorre em temperaturas mais baixas, quando comparado a atmosfera de nitrogênio, em virtude da presença do oxigênio que facilita a queima da biomassa do extrato (Huong et al., 2023).

Figura 9: Curvas de TG/DTA para amostra seca (N-ZnO-80)



Na terceira etapa (240–350 °C), a perda de massa de 13,0 % é atribuída a maior decomposição dos principais componentes bioativos presentes no extrato com o aumento da temperatura (El et al., 2025; Ferreira et al., 2025; Surendhiran et al., 2024). Acima de 350 °C (etapa IV) a curva TG permanece praticamente inalterada e não é possível perceber nenhum evento térmico significativo, indicando a estabilidade térmica do material formado. Para

verificar a influência da temperatura na formação do óxido de zinco, N-ZnO-80 foi submetido a tratamento térmico em forno do tipo mufla a 110 °C, 300 °C, 400 °C e 500°C por 2 horas.

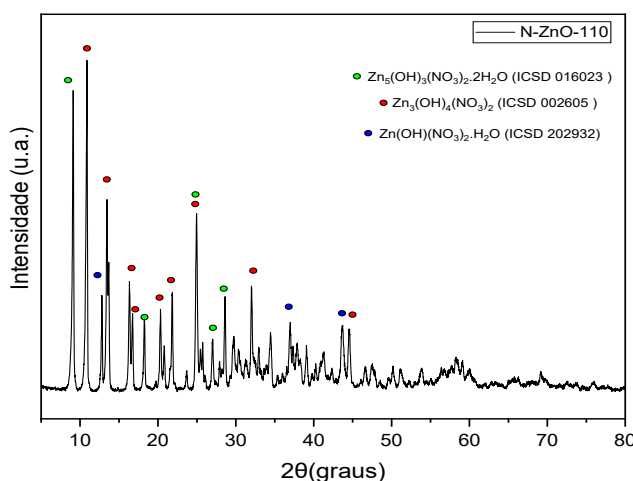
### 5.1.4 Difractometria de Raios X (DRX)

O padrão de difração de raios X da amostra N-ZnO-110 é apresentado na Figura 10 e pode corresponder ao padrão relatado para  $Zn_5(OH)_3(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ , hidróxidos lamelares de zinco e  $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$ . Para análise qualitativa das fases existentes, foi utilizado o banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) e os padrões de referência são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Padrões de referência utilizando o banco de dados ICSD

Composto	Padrão de Referência
$Zn_5(OH)_3(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	016023
$Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$	002605
$Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$	202932

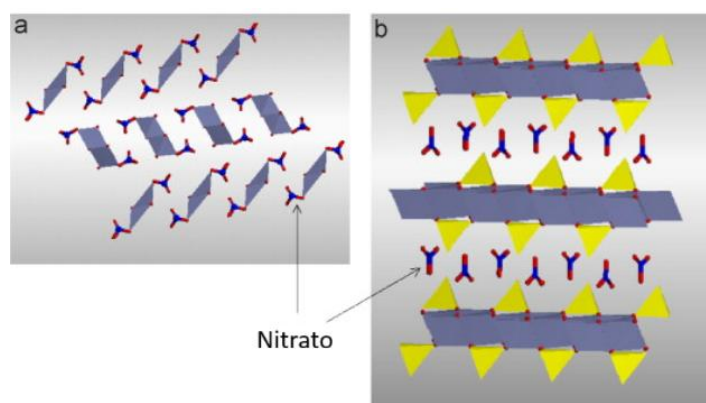
Figura 10: Difratoograma de raios X da amostra N-ZnO-110



A estrutura de  $Zn_5(OH)_3(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  apresenta camadas de átomos de zinco coordenados por seis grupos OH (coordenação octaédrica), com um quarto desses sítios octaédricos vazios que são então ocupadas em ambos os lados por átomos de zinco coordenados tetraedricamente por três grupos OH e uma molécula de água ocupando o ápice do tetraedro (Figura 11). Esses materiais apresentam ânions nitratos e moléculas de água na região entre as

lamelas, possibilitando um equilíbrio de carga na estrutura. As camadas são empilhadas umas sobre as outras e conectadas por meio de ligações de hidrogênio (Arizaga et al., 2008; Li et al., 2022; Ruiz; Rodríguez-Castellón; Giraldo, 2018; Smith et al., 2023)

Figura 11: Estruturas cristalinas das fases (a)  $Zn_5(OH)_3(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  e (b)  $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$



Fonte: Adaptado de Biswick et al., (2007).

A fase  $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$  corresponde a um hidroxinitrato de zinco não lamelar. Nesse composto, o zinco coordena três hidroxilas, um ânion nitrato e duas moléculas de água (Ahmadi et al., 2013; Biswick et al., 2007). O padrão de DRX de N-ZnO-110 também apresenta ruído de fundo em virtude da presença de matéria orgânica do extrato da folha de dendê que não é degradada em baixa temperatura.

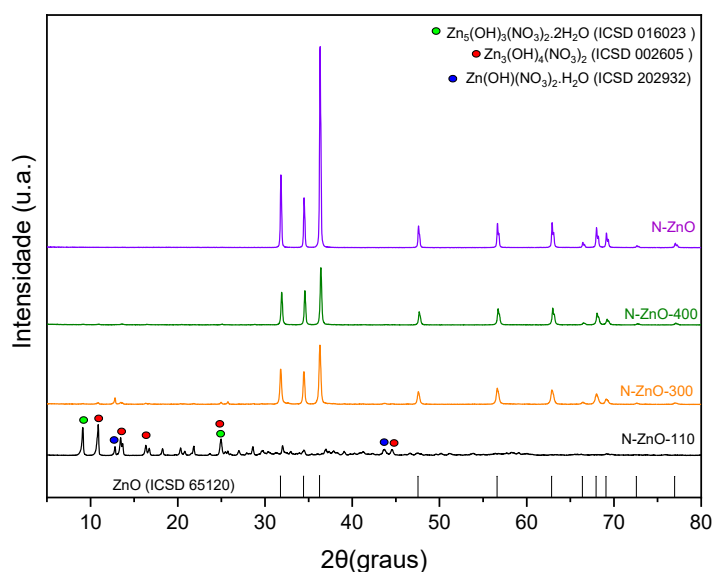
A adição de extrato vegetal à solução de nitrato de zinco e tratamento térmico a  $110^\circ C$  leva à formação de uma mistura de fases de hidroxinitratos de zinco. Quando a amostra é aquecida, íons  $NO_3^-$  migram para as posições que eram ocupadas por moléculas de água, formando  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$  anidro (Moezzi et al., 2020). Com o aumento de temperatura,  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$  anidro e  $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$  sofrem decomposição térmica parcial, resultando em  $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ , um intermediário que antecede a formação de ZnO (Abdelhamid, 2020; Pinto; Peralta-Zamora; Wypych, 2018). A desidratação foi acompanhada de picos endotérmicos abaixo de  $200^\circ C$  observados na curva DTA.

A fase  $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$  pode ser formada quando há um aumento da razão OH/Zn, ou um aumento da temperatura de reação (Abdelhamid, 2020; Ahmadi et al., 2013; Biswick et

al., 2007; Ivanov et al., 2017). Sugere-se então que os fitoquímicos do extrato podem ajudar a conduzir a formação de hidroxinitratos de zinco com o tratamento térmico.

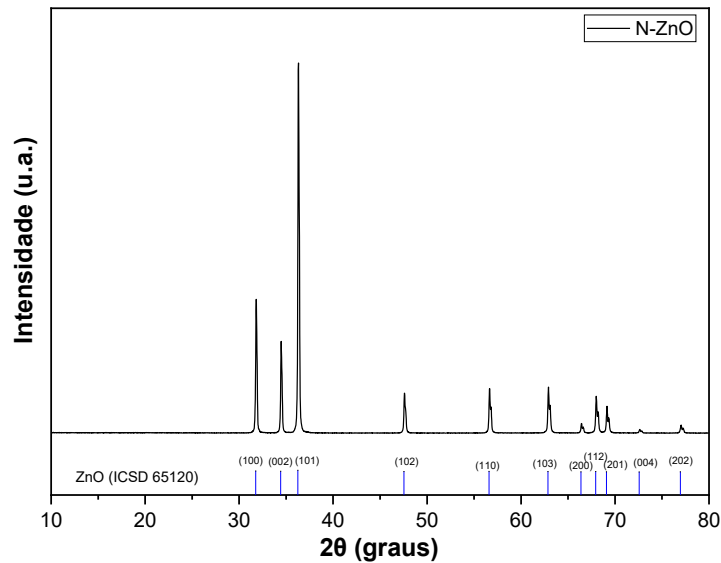
Os DRX das amostras N-ZnO-300, N-ZnO-400 e N-ZnO são apresentados na Figura 12.

Figura 12: Difratoograma de raios X das amostras N-ZnO-300, N-ZnO-400 e N-ZnO



Para amostra N-ZnO-300, calcinada em temperatura mais baixa, ainda é possível observar, além de ZnO, a presença de picos relacionados a hidroxinitratos de zinco devido à decomposição térmica parcial do  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  e do  $Zn(OH)(NO_3) \cdot H_2O$  (Abdelhamid, 2020; Eriksson; Louër; Werner, 1989; Ivanov et al., 2017). Assim, em 300°C, fases intermediárias ainda se transformam na estrutura hexagonal do ZnO. Em 500°C, somente a fase ZnO é detectada. Os resultados de difração de raios X das amostras calcinadas mostraram a formação de estruturas cristalinas referentes à fase wurtzita do ZnO (ICSD 65120) com boa cristalinidade. Em condições ambientes normais, é a fase mais termodinamicamente estável de ZnO (Sekar et al., 2024). A amostra N-ZnO (Figura 13) apresentou picos mais estreitos e mais intensos, resultado de uma melhor cristalinidade em resposta ao aumento da temperatura de calcinação, indicando um maior ordenamento do material com a decomposição dos precursores e matéria orgânica (Bacaksiz et al., 2008; Duan et al., 2021; Huong et al., 2023; Shinde; Shinde, 2022).

Figura 13: Difratoograma de raios X da amostra N-ZnO



Quando a temperatura de calcinação aumenta, os picos de difração deslocam levemente em direção a ângulos de difração maiores ( $2\theta$ ), indicativo de uma diminuição da distância interplanar no ZnO com o tratamento térmico. Essas mudanças podem ser explicadas em virtude da interação entre os fitoquímicos presentes no extrato da folha de dendê e o ZnO se formando durante a síntese. À medida que a temperatura de calcinação aumenta, a concentração dos compostos bioativos do extrato vai diminuindo. Uma menor quantidade de biomoléculas interagindo na estrutura do ZnO induz o menor espaçamento da rede (Redjili et al., 2025).

O diâmetro médio de cristalitos foi calculado a partir dos dados de DRX usando a equação de Debye-Scherrer ( $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ ), onde  $\lambda$  é 0,154 nm,  $\beta$  é a largura a meia altura (FWHM) dos picos mais intensos ((100), (002) e (101)),  $\theta$  é o ângulo de difração e  $k$  é a constante de Scherrer (0,9, considerando partículas de forma esférica). O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir da média aritmética dos valores de  $D$  (Tabela 2) obtidos para cada pico (100), (002) e (101).

Tabela 2: Tamanho médio do cristalito calculado a partir da média aritmética dos valores de D dos picos mais intensos

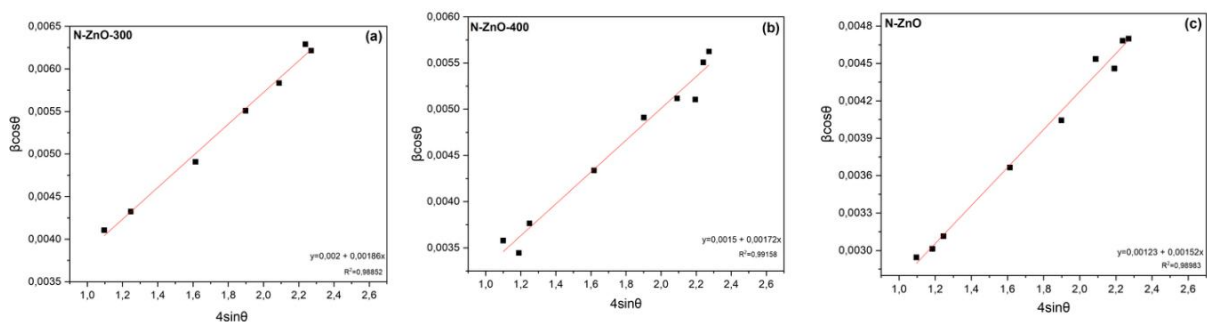
Amostra	Tamanho do Cristalito - nm <b>(100)</b>	Tamanho do Cristalito - nm <b>(002)</b>	Tamanho do Cristalito - nm <b>(101)</b>	Tamanho médio do cristalito
<b>N-ZnO-300</b>	35,19	37,62	33,44	<b>35,42</b>
<b>N-ZnO-400</b>	40,47	42,03	38,47	<b>40,32</b>
<b>N-ZnO</b>	49,18	48,05	46,51	<b>47,92</b>

O método de Scherer é muito utilizado na literatura para o cálculo do tamanho de cristalito; entretanto, não considera fielmente a contribuição das deformações existentes no material, tais como defeitos pontuais e falhas de empilhamento (Hemachandra; Sewwandi, 2023; Jose et al., 2021). Assim, o método de Williamson-Hall é usualmente recomendado pois é capaz de considerar as variáveis relacionadas às deformações da rede. O tamanho de cristalito das amostras sintetizadas foi calculado pela equação 1 onde,  $\beta$ ,  $\theta$ ,  $k$ ,  $\lambda$  e  $D$  são os mesmos parâmetros da equação de Scherer e  $\epsilon$  é a deformação da rede (Himabindu et al., 2023).

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D \sin \theta} + 4\epsilon \sin \theta$$

No diagrama de Williamson-Hall, a inclinação do ajuste linear do gráfico  $\beta \cos \theta$  versus  $4 \sin \theta$  fornece o valor da deformação da rede ( $\epsilon$ ), enquanto a intersecção  $y$  da linha ajustada fornece o valor do tamanho do cristalito (Figura 14) (Rhouma et al., 2019). A Tabela 3 apresenta os valores relacionados aos tamanhos de cristalito e deformação da rede das amostras sintetizadas usando a folha de dendê.

Figura 14: Diagrama de Williamson-Hall para (a) N-ZnO-300, (b) N-ZnO-400 e (c) N-ZnO



É possível observar que um aumento da temperatura de calcinação responde a um aumento do tamanho médio de cristalito. Altas temperaturas de calcinação podem favorecer à fusão de cristalitos menores em maiores. Como esse processo reflete numa diminuição da energia de superfície das partículas maiores, é energeticamente mais favorável (Sharma et al., 2023);(Kannolli et al., 2023).

Tabela 3: Tamanho do cristalito e deformação da rede das amostras sintetizadas usando extrato da folha de dendê

AMOSTRA	SCHERRER	WILLIAMSON–HALL	
	Tamanho do cristalito (nm) D	Tamanho do cristalito (nm) D	deformação da rede $\epsilon (\times 10^{-3})$
N-ZNO-300	35,42	72,41	1,86
N-ZNO-400	40,32	92,24	1,72
N-ZNO	47,92	117,74	1,52

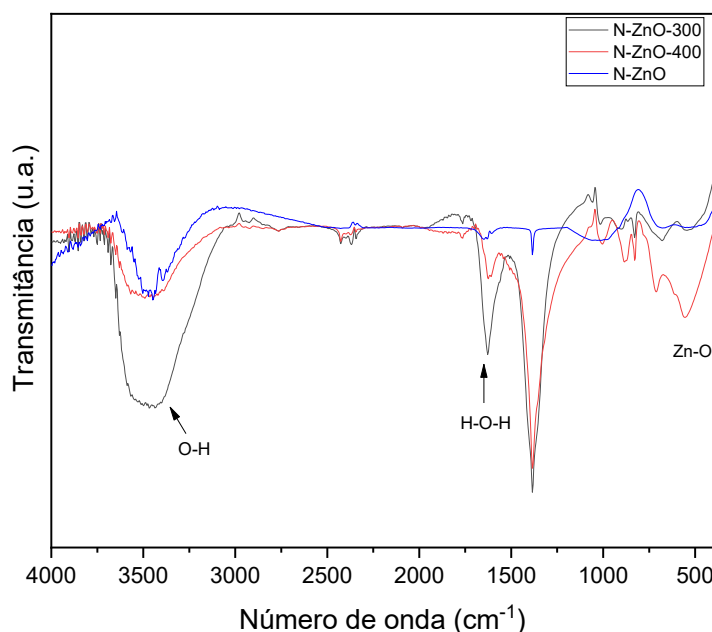
É importante observar a variação significativa do cálculo do tamanho do cristalito pelo método de Scherrer e pelo método de Williamson–Hall, indicando a importância de se considerar a contribuição da deformação no cálculo do tamanho do cristalito D (Jose et al., 2021). Conforme era esperado, com o aumento do tamanho do cristalito, há uma diminuição nos valores de microdeformação  $\epsilon$ , à medida que o tratamento térmico é intensificado, indicativo da melhor cristalinidade para a amostra N-ZnO, corroborando com outros trabalhos da literatura (Basak et al., 2023; Kusdianto et al., 2025; Sharma et al., 2023).

### 5.1.5 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

spectroscopia de absorção na região do infravermelho foi usada para avaliar a formação do ZnO em diferentes condições de calcinação e a interação entre as biomoléculas presentes nos vegetais. Os espectros de infravermelho são apresentados na Figura 15. A banda de absorção próxima a  $3500 \text{ cm}^{-1}$  foi observada em todos os espectros e é característica das vibrações O-H de moléculas de água ou pode corresponder à frequência de estiramento OH de fenóis provenientes do extrato (Assefa et al., 2025; Madeshwaran; Venkatachalam, 2024; Selvanathan et al., 2022). A banda próxima a  $2900 \text{ cm}^{-1}$  faz referência ao estiramento C–H (Vala et al., 2022) e a banda em  $2340 \text{ cm}^{-1}$  indica a presença de  $\text{CO}_2$  do ar atmosférico.

A banda próxima a  $1740\text{ cm}^{-1}$  está associada ao estiramento simétrico de C=O em flavonoides e não está presente na amostra calcinada em maior temperatura (Selvanathan et al., 2022).

Figura 15: Espectros de FTIR das amostras D, N-ZnO-300, N-ZnO-400 e N-ZnO



A banda que ocorre próximo a  $1630\text{ cm}^{-1}$  é consistente com a vibração de estiramento assimétrico de C=O indicando a existência de compostos carbonílicos, como aldeídos e cetonas (Hussein; Ibrahim; Khairy, 2025; Xaviour et al., 2024), e também faz referência à deformação H–O–H das moléculas de água adsorvidas na superfície ou deformação do grupo amina N–H (Ranjithkumar et al., 2024; Saputra et al., 2024). Uma diminuição de bandas nessa região é notada com o aumento da temperatura de calcinação.

Bandas em  $1384\text{ cm}^{-1}$  podem estar relacionadas aos estiramentos simétrico e assimétrico de C=O (Premkumar et al., 2024) e a vibração de estiramento C–H ou C–N (Saputra et al., 2024; Surendhiran et al., 2024). Além disso, essa banda pode indicar também a vibração de estiramento assimétrico do íon nitrato (Ranjithkumar et al., 2024). Bandas em  $1060\text{ cm}^{-1}$  indicam modos vibracionais de estiramento C–O (Sedefoglu, 2024). A banda em  $830\text{ cm}^{-1}$  nas amostras N-ZnO-300 e N-ZnO-400, mas ausente na amostra calcinada a  $500^{\circ}\text{C}$ , confirma a presença de íons nitrato, corroborando com o resultado anterior (Japić et al., 2014; Kullyakool

et al., 2023; Panicker, 2025). Bandas nas regiões  $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$  atestam a formação do óxido metálico ZnO (Albo et al., 2025; El et al., 2025).

A mudança nas intensidades e o deslocamento das bandas em consequência do aumento de temperatura podem sugerir a interação entre o óxido de zinco e as biomoléculas presentes no extrato. Isso indica que os fitoquímicos podem funcionar como agentes estabilizadores de superfície ou direcionadores de morfologia durante a síntese de ZnO (Javed et al., 2024; Xaviour et al., 2024).

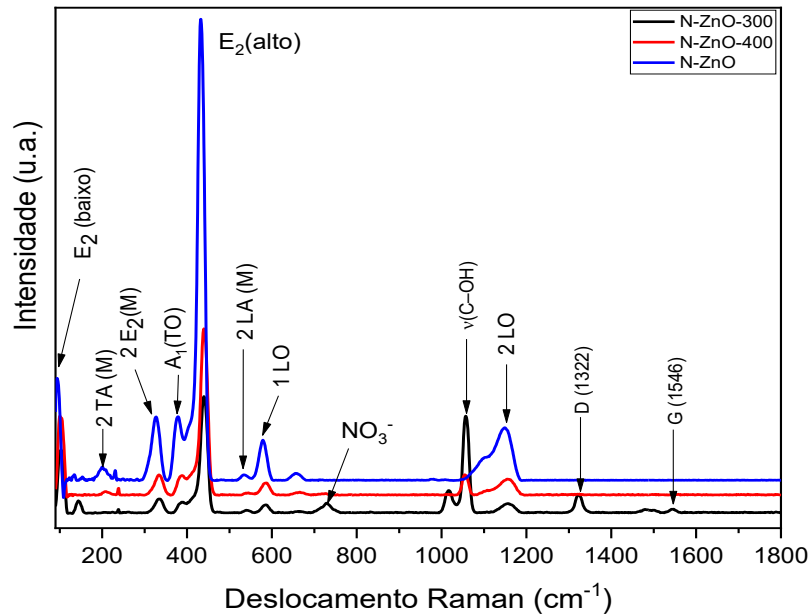
De acordo com o resultado, é possível confirmar a presença de grupos funcionais associados aos fitoquímicos nas amostras. As bandas mais intensas observadas para N-ZnO-300 sugerem que o resíduo do extrato persiste no material, já que a temperatura de tratamento térmico ( $300^\circ\text{C}$ ) não é suficiente para decompor toda matéria orgânica. A diminuição e/ou desaparecimento dessas bandas quando a calcinação ocorre em temperaturas mais altas confirma uma mudança no material orgânico presente nas amostras com o tratamento térmico na formação do ZnO, corroborando os resultados de DRX.

### 5.1.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi usada como técnica complementar para identificar vibrações características da rede do óxido de zinco e possíveis biomoléculas e íons nitrato eventualmente remanescentes nas amostras. Os espectros Raman na região entre  $100 \text{ cm}^{-1}$  a  $1800 \text{ cm}^{-1}$  das amostras calcinadas a  $300, 400$  e  $500^\circ\text{C}$  são apresentados na Figura 16. A banda intensa em  $103 \text{ cm}^{-1}$  é comum a todas as amostras e faz referência ao modo  $E_2$  (baixo) do ZnO (Toloman et al., 2025). O modo vibracional 2TA (M) em  $204 \text{ cm}^{-1}$  é mais intenso para a amostra ZO-500 e é uma indicação da fase Wurtzita (Madeshwaran; Venkatachalam, 2024).

Uma banda próxima a  $330 \text{ cm}^{-1}$  representa o processo de espalhamento de muitos fônons  $E_2$  (Alto) -  $E_2$  (Baixo), ou  $E_2$  (M), conhecido como modo vibracional do tipo Frohlich, ligado a vacâncias de oxigênio em ZnO (Khao et al., 2025; Singh et al., 2024). O modo de vibração  $A_1(\text{TO})$  é também observado para todas as amostras em  $383 \text{ cm}^{-1}$  (El et al., 2025).

Figura 16: Espectros Raman das amostras N-ZnO-300, N-ZnO-400 e N-ZnO



Todos os espectros Raman das amostras sintetizadas mostram uma banda intensa em  $435\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao modo  $E_2(\text{alto})$  do fônon óptico de alta frequência de ZnO, também característico da fase hexagonal wurtzita (Khao et al., 2025; Singh et al., 2024). Esse modo é associado às mudanças de oxigênio da sub-rede do ZnO (Khao et al., 2025). A maior intensidade do modo  $E_2(\text{alto})$  para as amostras calcinadas em maiores temperaturas está associada ao maior tamanho de partícula dessas amostras (Le et al., 2024). Os modos  $2LA(M)$  e  $1LO$  também associados ao ZnO são observados em  $530\text{ cm}^{-1}$  e  $585\text{ cm}^{-1}$  respectivamente (Le et al., 2024; Samar; Kumar; Kumar, 2024; Subramanian; Krishnan; Mahalingam, 2022), enquanto o pico em  $1149\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao modo Raman de segunda ordem ( $2LO$ ) (Silva; Franco, 2020).

Uma banda em  $729\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento simétrico e deformação de ânions nitrato,  $\text{NO}_3^-$  (Jasim; Al-Asadi, 2025; Kullyakool et al., 2023). Bandas características do grupo nitrato são reduzidas com o respectivo aumento de temperatura, o que corrobora os resultados de TG/DTA, DRX e FTIR.

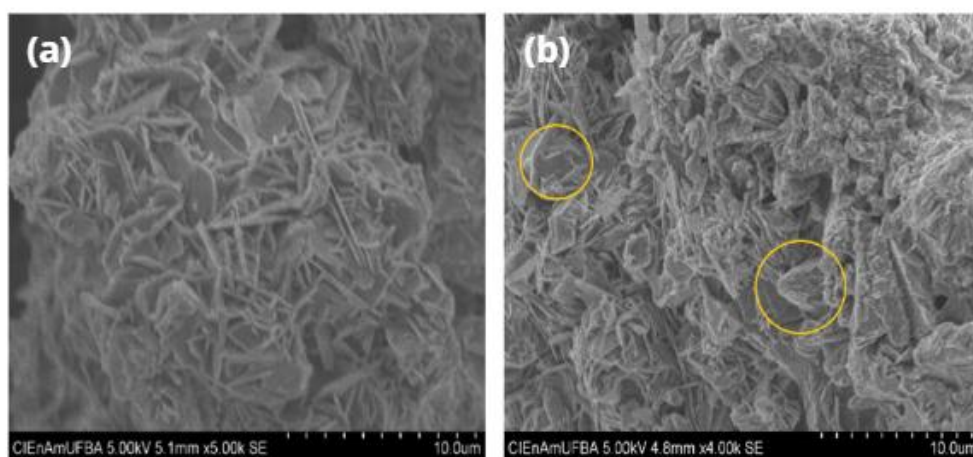
Bandas em regiões maiores que  $1000\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à ligação C-C ( $sp^2$ ) e à desordem ou defeitos estruturais na rede  $\pi$  conjugada, caracterizados pelas bandas G e D, respectivamente (Dettlaff et al., 2024; Sadezky et al., 2005). Uma banda em  $1323\text{ cm}^{-1}$  (Banda D) e outra em  $1540\text{ cm}^{-1}$  (Banda G) sugerem a presença de material carbonáceo na amostra

ZO-300, calcinada em temperatura mais baixa. A banda D é um indicativo da presença do carbono desordenado, com defeitos estruturais e distorções (carbono  $sp^3$ ). A banda G é associada a estrutura gráfitica ordenada, (carbono  $sp^2$ ) (Albo et al., 2025; Rini et al., 2024). A maior intensidade da banda D em relação à banda G nessa amostra indica a formação de material carbonáceo não ordenado. Para as amostras calcinadas ZO-400 e ZO-500, as bandas G e D desaparecem em virtude do tratamento térmico, responsável pela degradação da matéria orgânica (Vollebregt et al., 2012; Zhang et al., 2024).

### 5.1.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/(EDS)

As micrografias das amostras N-ZnO-300 e N-ZnO-400 são apresentadas na Figura 17. A Figura 17-a) revela que o material calcinado a  $300^\circ\text{C}$  exibe placas distribuídas aleatoriamente. O aumento da temperatura para  $400^\circ\text{C}$  promove a agregação dessas placas, conforme Figura 17-b, evidenciando o crescimento dos cristais. O aumento de temperatura é um indicativo da tendência à coalescência do ZnO, ou seja, domínios orientados aleatoriamente se reorganizam em uma orientação preferencial, justificando o aumento do tamanho do cristalito conforme DRX (Podia; Tripathi, 2025).

Figura 17: Micrografias dos materiais calcinados a diferentes temperaturas: a)  $300^\circ\text{C}$  (N-ZnO-300) e b)  $400^\circ\text{C}$  (N-ZnO-400)

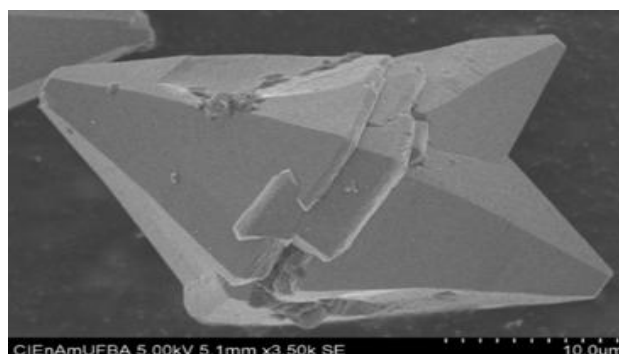


É possível observar também que para a amostra calcinada N-ZnO-400, algumas estruturas parecem emergir da superfície, indicando a formação inicial de pirâmides hexagonais. Com o aumento de temperatura, os cristais de ZnO crescem ao longo do eixo c, o

que aumenta a possibilidade de formação de estruturas do tipo pirâmide (Bacaksiz et al., 2008; Duan et al., 2021; Shinde; Shinde, 2022). A estrutura wurtzita possui ao longo do plano faces polares e não polares. As faces polares do ZnO são menos estáveis porque apresentam alta energia de superfície e por isso crescem mais rapidamente quando comparadas às faces não polares (Amiruddin; Kumar, 2014a;(Zhou et al., 2005); (Araújo et al., 2017). Logo, a formação das pirâmides hexagonais de ZnO pode ser atribuída à diferença nas taxas de crescimento dessas faces. Como a formação de pontas afiadas nas extremidades foi observada primeiramente a 400°C, pode-se inferir que a taxa de crescimento do plano (0001) foi a mais rápida (Ekthammathat et al., 2013; Radhakrishnan; Kumara; Geetika, 2021). Conforme discutido anteriormente, o extrato vegetal é capaz de fornecer um ambiente rico em íons e moléculas de fitoquímicos para a solução. Alguns fitoquímicos persistem em até 3 horas de tratamento térmico a 350 e 400 °C (Belén Perez Adassus; Spetter; Lassalle, 2022). Os resultados de FTIR confirmam a presença de fitoquímicos residuais que ainda não foram decompostos com a calcinação e podem ser adsorvidos nas superfícies de N-ZnO-300 e N-ZnO-400 (Amiruddin; Kumar, 2014b; Yizengaw; Godie; Manayia, 2025). A presença dos fitoquímicos podem então induzir ou impedir o crescimento de diferentes faces no ZnO (Song et al., 2021). Com o aumento da taxa de crescimento do plano (0001) com orientação cristalina do eixo *c*, mais grupos serão adsorvidos nas facetas polares diminuindo a sua alta energia da superfície. Isso faz com que as faces polares passem a crescer agora mais lentamente, favorecendo o crescimento lateral favorecendo a morfologia de pirâmide hexagonal (Amiruddin; Kumar, 2014b; Araújo et al., 2017; Choi et al., 2021; Zhou et al., 2005). Assim, o aumento da temperatura de calcinação para 500°C promove a formação de pirâmides hexagonais de ZnO bem mais definidas, resultado de cristais mais facetados (Figura 18).

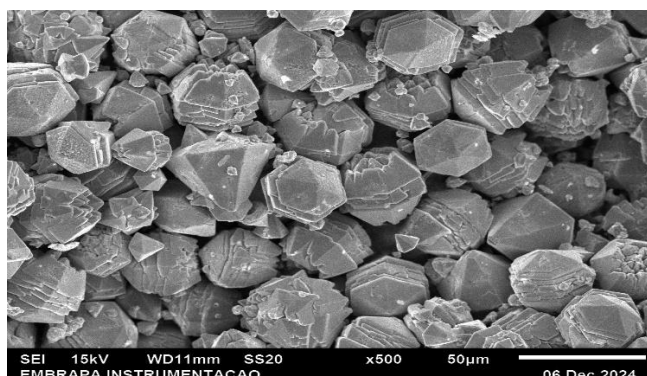
Silva.et al. (2023), sintetizaram amostras compostas por aglomerados de ZnO com corpo hexagonal e pontas em formato de pirâmide hexagonal para aplicação na degradação fotocatalítica de sertralina em águas naturais. De acordo com o trabalho, a formação de pirâmides hexagonais é própria da wurtzita (ZnO) sintetizada pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas na presença de etilenoglicol (EG) (Silva et al., 2023). Para os autores, as faces são as principais responsáveis por conduzir a morfologia do ZnO. A formação de hexágonos em núcleos individuais de diferentes tamanhos se dá em virtude das interações eletrostáticas entre as faces polares e apolares e o EG.

Figura 18: Micrografia da amostra calcinada a 500°C (N-ZnO)



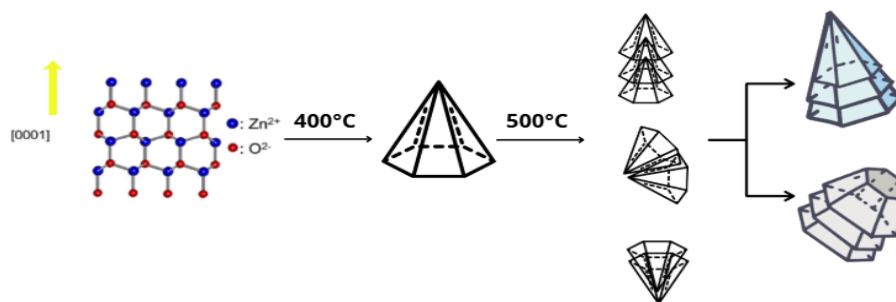
Na síntese em estudo, mediada pelo extrato da folha de dendê, nenhum reagente direcionador de crescimento ou qualquer fonte alcalina foram utilizados. Isso sugere que a presença de extrato é capaz de produzir ZnO com diferentes morfologias em virtude dos fitoquímicos vegetais presentes na folha que agem como agentes direcionadores de crescimento dos cristais. De acordo com a micrografia da amostra N-ZnO, as pirâmides hexagonais individuais formadas podem interagir face a face, aumentando a agregação (Figura18). Essa junção para diminuir a energia da superfície permite a formação de materiais em camadas, dando origem a estruturas em forma de bipirâmide hexagonal e morfologia bipirâmide hexagonal truncada (Figura 19).

Figura 19: Micrografia da amostra N-ZnO



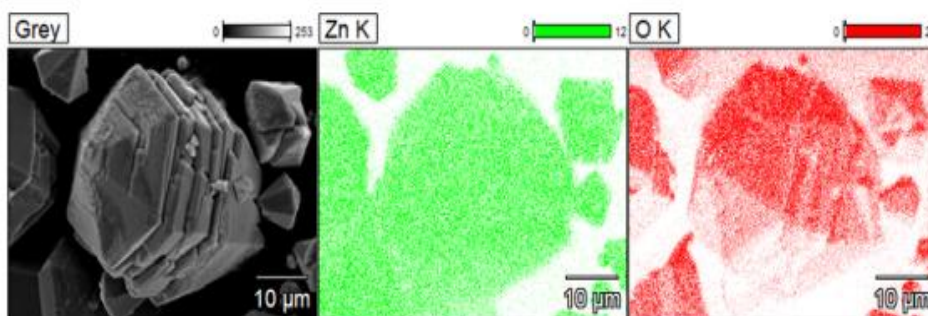
A Figura 20 apresenta o esquema de formação de diferentes estruturas de ZnO sintetizadas com extrato da folha de dendê a partir da junção de pirâmides hexagonais individuais.

Figura 20: Formação de ZnO a partir do extrato da folha do dendezeiro



O mapeamento da superfície da amostra N-ZnO (Figura 21) confirmou a presença apenas dos elementos zinco (verde) e oxigênio (vermelho), com distribuição homogênea.

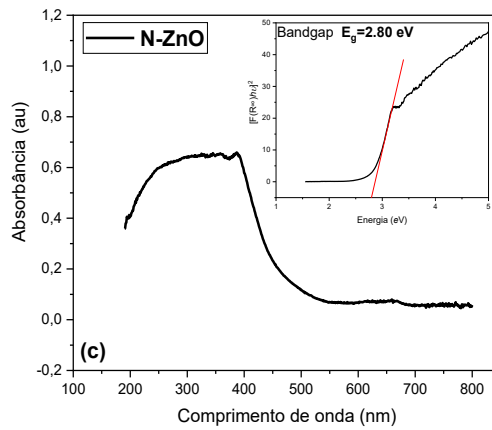
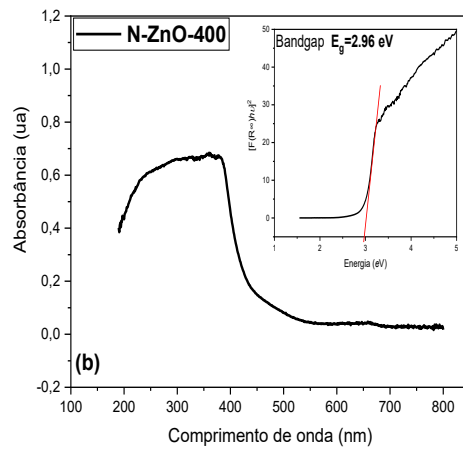
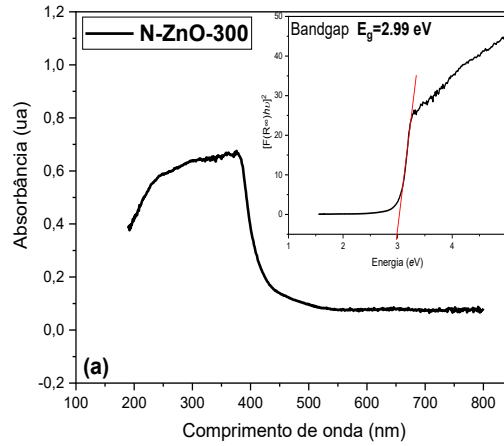
Figura 21: Mapeamento da superfície da amostra N-ZnO



### 5.1.8 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

Os espectros de absorção UV-vis das amostras obtidos por reflectância difusa são apresentados na Figura 22. Limiares de absorbância em torno de 374, 379 e 387 nm são observados para N-ZnO-300, N-ZnO-400 e N-ZnO, respectivamente, e faz referência a absorção de ZnO nessa região devido à transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução, característico da estrutura wurtzita de ZnO comumente observada na faixa de 350 a 380 nm (Selvanathan et al., 2022).

Figura 22: Espectros de absorção UV-vis das amostras a) 300 °C (N-ZnO-300) e b) 400 °C (N-ZnO-400)



Analisando a Figura 22 é possível notar que a borda de absorção é deslocada para o comprimento de onda mais alto à medida que há um aumento da temperatura de calcinação. O aumento na aglomeração da amostra pode justificar o desvio em direção ao vermelho no espectro (Siva Kumar; Ranga Rao; Nageswara Rao, 2022) (Patil et al., 2023). Com isso, os resultados indicam que a amostra N-ZnO exibe uma melhor absorção de luz em regiões acima de 400 nm (Singsumphan et al., 2025).

As energias de *band gap* ( $E_g$ ) das amostras sintetizadas a partir do extrato da folha de dendê em diferentes temperaturas foram determinadas a partir dos dados de reflectância difusa empregando a equação de Tauc baseada na função Kubelka-Munk (equação 1) (Assefa et al., 2025).

$$F(R_\infty)hv = A(hv - E_g)^n, \quad \text{Equação 1}$$

$R_\infty$  é a reflectância da amostra de espessura infinita ( $>2\text{mm}$ ), visto que a contribuição do porta-amostra é negligenciável,  $hv$  é a energia do fóton,  $A$  é uma constante de proporcionalidade,  $E_g$  é a energia de *band gap* e  $n$  é igual a  $\frac{1}{2}$  para transições diretas. Assim, o gráfico  $[F(R_\infty)hv]^2$  versus  $hv$  leva a uma extrapolação que estima o valor do *band gap* ajustando uma linha reta ao segmento linear até interceptar o eixo  $hv$  (Figura 22 a, b e c).

Os valores de *band gap* das amostras calcinadas são apresentados na Tabela 4. Esses valores são inferiores aos relatados na literatura para o óxido de zinco preparado a partir de extratos vegetais (Assefa et al., 2025; Selvanathan et al., 2022).

Tabela 4: Valores de *band gap* para as amostras N-ZnO-300, N-ZnO-400 e N-ZnO

AMOSTRA	$E_g$ (eV)
N-ZnO-300	2,99
N-ZnO-400	2,96
N-ZnO	2,80

O *band gap* de um material semiconductor pode ser influenciado por diversas variáveis como cristalinidade, defeitos estruturais, vacâncias de oxigênio, tamanho de partícula, morfologia, relação área de superfície/volume, entre outros. Nesse estudo, o aumento da temperatura de calcinação refletiu na diminuição dos valores de  $E_g$ . Essa diminuição pode estar

associada à diminuição dos efeitos de confinamento quântico à medida que o tamanho médio do cristalito cresce (Ananthkrishnan; Goswami, 2024; Patil et al., 2023; Siva Kumar; Ranga Rao; Nageswara Rao, 2022). Além disso, a calcinação em temperaturas mais altas pode alterar os defeitos intrínsecos na estrutura, afetando então a dinâmica dos portadores de carga (Katubi et al., 2025; Manoranjitham et al., 2025).

### 5.1.9 Conclusões parciais

Neste estudo, óxido de zinco foi sintetizado com sucesso usando um método de síntese verde por meio do extrato da folha de dendê. Os fitoquímicos presentes no extrato e a temperatura de calcinação demonstraram ser fatores decisivos nas características microestruturais, morfológicas do ZnO. A análise estrutural mostrou a formação da estrutura hexagonal de wurtzita de ZnO e as amostras apresentaram melhora na cristalinidade com o tratamento térmico. O tamanho médio de cristalito foi calculado pelo método de Scherrer e pelo método de Williamson-Hall. Os resultados apontam que o diâmetro médio dos cristalitos aumenta gradualmente com o respectivo aumento de temperatura. A análise morfológica apontou a importância dos fitoquímicos como agentes direcionadores verdes na formação de pirâmides hexagonais. Os resultados de refletância difusa mostraram que as energias de *band gap* das amostras estão abaixo de 3,0 eV, na faixa de temperatura de calcinação estudada, sendo o menor valor indicado para amostra calcinada a 500°C. Conclui-se que o método de síntese simples e ecologicamente correto empregado nesse trabalho foi bem-sucedido para preparar pirâmides hexagonais de ZnO usando resíduo do dendezeiro. Outras variáveis na síntese como ajuste de pH e tipo de precursor podem ser exploradas. A síntese em questão tem potencial de reduzir o uso de produtos químicos tóxicos e o custo da produção de fotocatalisadores, indicando o potencial da amostra N-ZnO em aplicações fotocatalíticas.

## **5.2. PARTE II: SÍNTESE VERDE DE ZnO A PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NORFLOXACINO.**

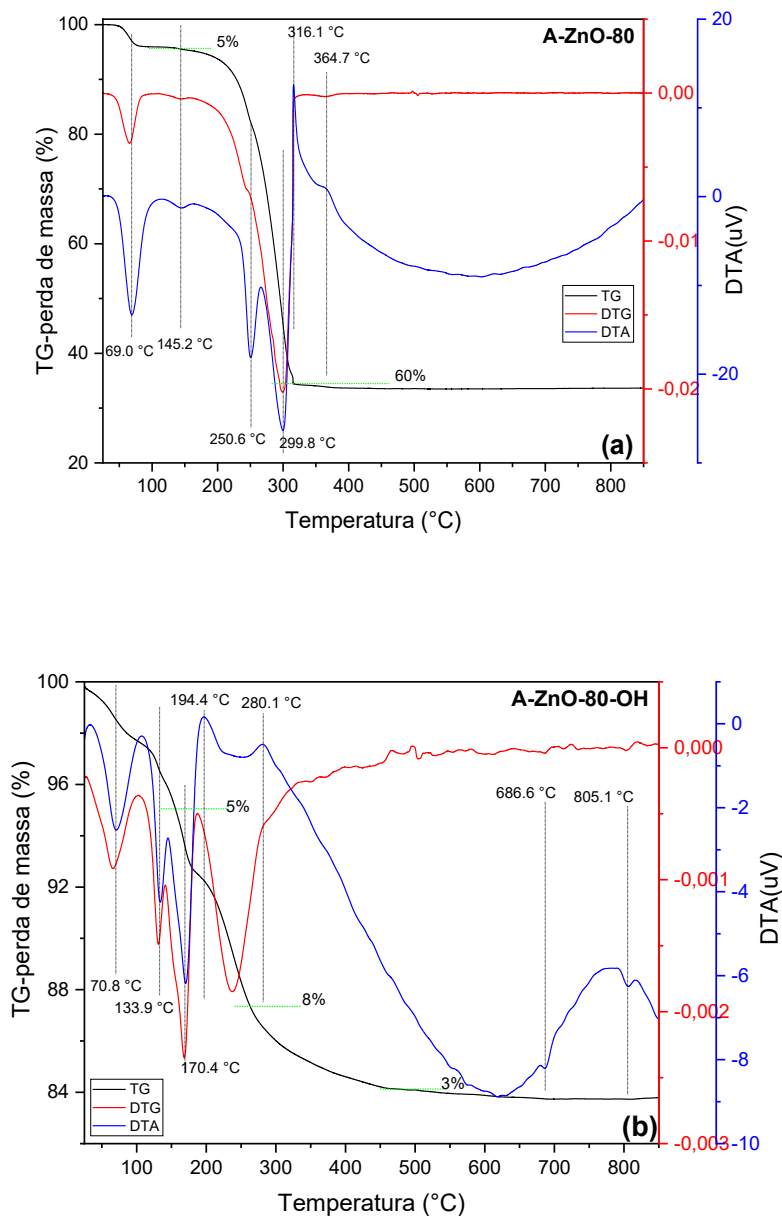
### **5.2.1 Apresentação**

A avaliação da morfologia é de extrema relevância para o estudo dos materiais, já que desempenha função importante no ajuste de propriedades magnéticas, eletroquímicas e ópticas (Xu et al., 2009). Com isso, o controle da morfologia do material pode influenciar fortemente o desempenho fotocatalítico (Da Trindade et al., 2019). Nanopartículas de ZnO foram sintetizadas pelo método de precipitação por Apostoluk et al. (2023) indicando que a natureza dos precursores de zinco e do hidróxido (KOH ou LiOH) afeta o tamanho, a morfologia e a estabilização da superfície, além de aumentar a eficiência da emissão luminescente. Sendo assim, o objetivo dessa parte do trabalho é avaliar a influência de diferentes precursores de zinco (nitrato e acetato) e do ajuste de pH nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do óxido de zinco preparado usando o extrato da folha de dendê e aplicar os materiais obtidos na degradação fotocatalítica do antibiótico norfloxacino de meio aquoso.

### 5.2.2 Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

As curvas TG/DTG e DTA das amostras secas utilizando acetato de zinco como precursor sem e com adição hidróxido, A-ZnO-80 e A-ZnO-80-OH, respectivamente, são apresentadas na Figura 23.

Figura 23: Curvas TG/DTG e DTA das amostras secas (a) A-ZnO-80 e (b) A-ZnO-80-OH



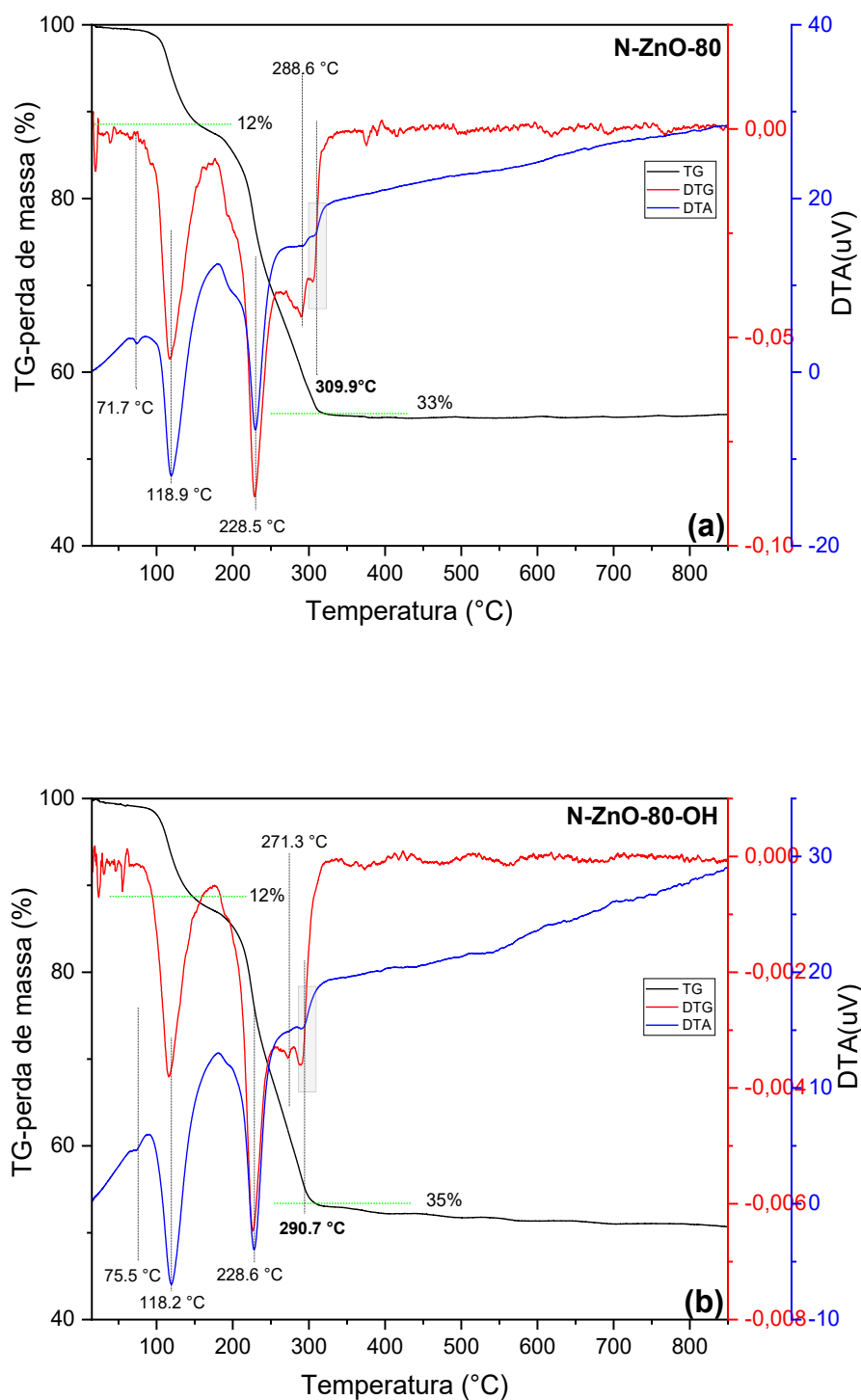
Analisando os eventos térmicos até 102 °C em ambas as curvas TG, a perda de massa em torno de 4% corresponde à liberação de moléculas de água adsorvidas à superfície e à

volatilização de substâncias mais leves (Amir Faiz et al., 2020; Rotte et al., 2023). Esses eventos são acompanhados de picos endotérmicos na mesma faixa de temperatura.

As curvas TG/DTA indicam, além da etapa de desidratação, três perdas de massa subsequentes, associadas à decomposição do acetato (Ishaq et al., 2023; Lin; Li, 2009; Mohamed Riyas et al., 2022; Vala et al., 2022) e dos principais componentes da matéria orgânica (Kumar; Mishra; Upadhyay, 2020; Sahoo; Kumar; Mohanty, 2021; Singh et al., 2020; Zhang; Dong; Qi, 2023). Os eventos ocorrem em temperaturas mais baixas para a amostra A-ZnO-80-OH, indicando que é possível obter o óxido zinco em temperatura mais branda em presença de hidróxido. Porém, há menor perda de massa total comparada a amostra A-ZnO-80, sugerindo maior estabilidade térmica de componentes da biomassa em presença de hidróxido, provavelmente, a lignina (Kumar; Mishra; Upadhyay, 2020). A lignina remanescente se decompõe mais lentamente e este evento pode estar associado aos picos endotérmicos em temperaturas acima de 600 °C na curva DTA da amostra A-ZnO-80-OH. Entretanto, não há perda de massa significativa em temperaturas acima de 500°C em ambas as amostras, sendo assim, esta foi a temperatura definida para a calcinação.

As curvas TG/DTG e DTA das amostras secas utilizando nitrato de zinco como precursor de zinco sem e com adição de hidróxido, N-ZnO-80 e N-ZnO-80, respectivamente, são apresentadas na Figura 24. No geral, as perdas de massa são muito similares em ambas as amostras, bem como as temperaturas nas quais elas ocorrem. A perda de massa inicial em torno de 12% até 150°C corresponde à liberação de água adsorvida e decomposição inicial do nitrato de zinco (Lamba et al., 2022; Riwayati et al., 2024). É possível observar também que abaixo de 150 °C as maiores perdas de massa são direcionadas para as amostras obtidas a partir do nitrato. Isso se deve ao maior conteúdo de água para o nitrato de zinco hexahidratado quando comparado ao acetato de zinco dihidratado. Outra observação dos resultados infere que a etapa de maior perda de massa da amostra produzida com acetato ocorre em temperaturas mais altas. O acetato é um ânion orgânico mais complexo e necessita de temperaturas mais altas para se decompor enquanto o nitrato é um forte oxidante que se decompõe em temperatura mais baixa (Riwayati et al., 2024).

Figura 24: Curvas TG/DTG e DTA das amostras secas (a) N-ZnO-80 e (b) N-ZnO-80-OH



Na segunda etapa de perda de massa (150-240°C), a decomposição da matéria orgânica do extrato e dos ânions nitrato é mais intensa (Dong et al., 2022; Moezzi et al., 2020; Riwayati

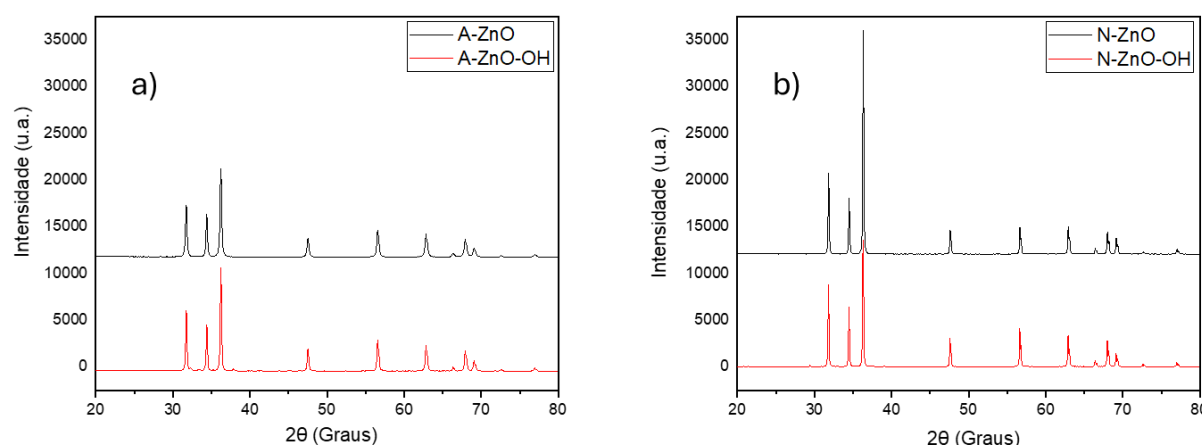
et al., 2024; El et al., 2025; Ferreira et al., 2025; Surendhiran et al., 2024). Acima de 350 °C as curvas TG permanecem praticamente inalteradas e não é possível perceber nenhum evento térmico significativo, indicando a estabilidade térmica dos materiais formados.

Comparando os resultados entre os diferentes sais precursores é possível observar que as curvas DTA apresentam perfis semelhantes para as amostras com acetato e para as amostras com nitrato. Porém, os eventos térmicos são deslocados para temperaturas mais baixas quando hidróxido de sódio é adicionado durante o processo de síntese empregando acetato como precursor de zinco (A-ZnO-80-OH). Nessa faixa de temperatura, a biomassa não é totalmente degradada, o que pode ser evidenciado por uma cauda na curva TG que se estende até cerca de 500 °C, ao contrário das demais amostras que não perdem massa significativa em temperaturas superiores a 316 °C.

### 5.2.3 Difratometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras de óxido de zinco sintetizadas pelo método verde com diferentes precursores são apresentados na Figura 25. Os resultados de difração de raios X mostram a formação de estruturas cristalinas referentes à fase wurtzita do ZnO (ICSD-65120).

Figura 25: Difratoograma de raios X das amostras sintetizadas a partir do precursor acetato (a) e nitrato (b)

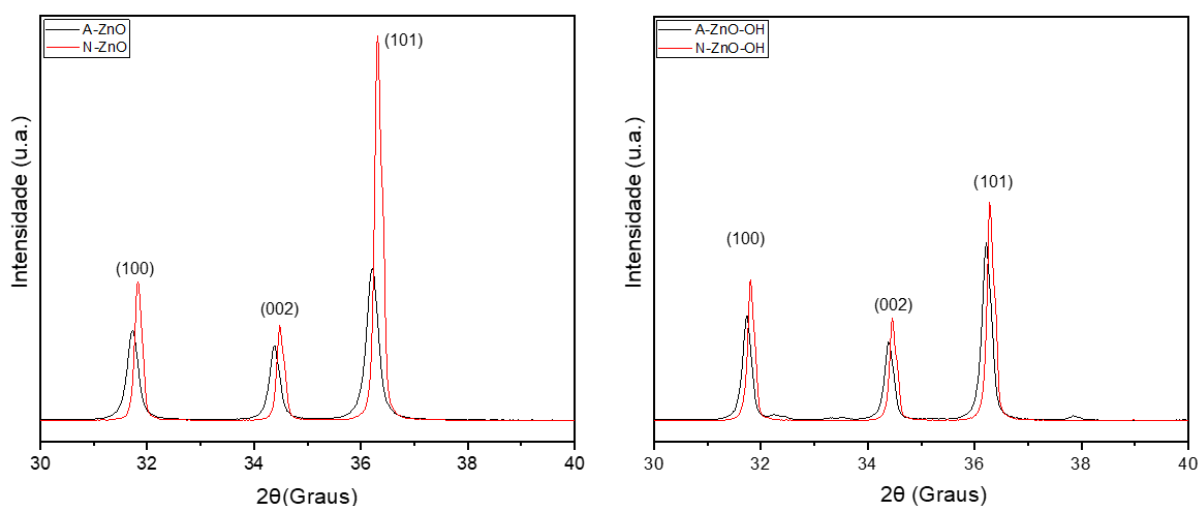


No óxido de zinco sintetizado a partir do acetato de zinco com adição de hidróxido (Figura 25-a), foram observados picos de baixa intensidade entre  $2\theta = 35-38^\circ$ , indicando a

formação de fases segregadas. No geral, os picos de difração do ZnO sintetizado usando precursor de nitrato de zinco são mais intensos do que o ZnO sintetizado usando precursor de acetato de zinco (Figura 25-b). Os picos mais intensos indicam que as amostras obtidas apresentam melhor cristalinidade. É possível observar também que essa diferença é muito mais expressiva na síntese sem ajuste de pH, indicando que a solução precursora e as condições do meio exercem muita influência na cristalinidade da amostra.

A Figura 26 mostra detalhes dos difratogramas na faixa de ângulo  $2\theta$  de  $30^\circ$  a  $40^\circ$ . Com a ampliação dessa região, é possível identificar deslocamento dos picos. Tomando-se como referência os valores do padrão de ZnO (ICSD-65120) dos picos principais correspondentes aos planos (100), (002) e (101), têm-se  $31,80^\circ$ ,  $34,45^\circ$  e  $36,28^\circ$ , respectivamente. Os resultados indicam que as amostras preparadas com acetato (A-ZnO e A-ZnO-OH) tiveram um deslocamento de pico para ângulos menores ( $31,72^\circ$ ,  $34,40^\circ$  e  $36,22^\circ$ ) em relação ao padrão, indicando um aumento nas distâncias interplanares. O ZnO preparado com nitrato, com e sem adição de hidróxido (N-ZnO e N-ZnO-OH), apresentou valores de ângulos  $2\theta$  semelhantes aos do padrão. Esses resultados sugerem que o ânion acetato, por ter maior volume, pode ocupar posições interplanares na estrutura do ZnO antes de ser completamente decomposto, contribuindo para expansão da célula unitária.

Figura 26: Difratograma de raios X das amostras sintetizadas sem hidróxido (a) e com hidróxido (b)



Embora todas as amostras apresentem uma orientação preferencial da fase de ZnO observada ao longo da direção (101), analisando o difratograma para N-ZnO é possível notar que a amostra produzida com nitrato apresenta uma orientação preferencial muito mais

significativa. Além disso, a razão da intensidade relativa para os picos (100) e (002) é muito menor para a amostra A-ZnO quando comparada a N-ZnO. Nas amostras com ajustes de pH (A-ZnO-OH e N-ZnO-OH), as intensidades dos picos são mais semelhantes.

O diâmetro médio de cristalitos foi calculado a partir dos dados de DRX usando a equação de Debye-Scherrer ( $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ ), onde  $\lambda$  é 0,154 nm,  $\beta$  é a largura a meia altura (FWHM) dos picos mais intensos ((100), (002) e (101)),  $\theta$  é o ângulo de difração e  $k$  é a constante de Scherrer (0,9, considerando partículas de forma esférica). O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir da média aritmética dos valores de  $D$  (Tabela 5) obtidos para cada pico (100), (002) e (101).

Tabela 5: Tamanho médio do cristalito calculado a partir da média aritmética dos valores de  $D$  dos picos mais intensos

<i>Amostra</i>	<i>Tamanho do Cristalito - nm (100)</i>	<i>Tamanho do Cristalito - nm (002)</i>	<i>Tamanho do Cristalito - nm (101)</i>	<i>Tamanho médio do cristalito</i>
<i>A-ZnO</i>	32,26	34,97	30,85	<b>32,69</b>
<i>A-ZnO-OH</i>	40,41	40,00	38,66	<b>39,69</b>
<i>N-ZnO</i>	49,18	48,05	46,51	<b>47,92</b>
<i>N-ZnO-OH</i>	47,53	51,32	49,92	<b>49,59</b>

Para amostras preparadas com acetato os valores obtidos pelo método de Scherrer e pelo método Williamson–Hall (Tabela 6) foram mais concordantes. Nas amostras preparadas com nitrato, os menores valores para o tamanho do cristalito foram calculados com a equação de Scherrer. Nesse caso, a variação expressiva do cálculo do tamanho do cristalito comparando os dois métodos revela a importância de se considerar a contribuição da deformação no cálculo do tamanho do cristalito (Jose et al., 2021). No geral, as amostras preparadas com acetato de zinco resultaram em tamanhos de cristalito menores do que as amostras preparadas com nitrato de zinco.

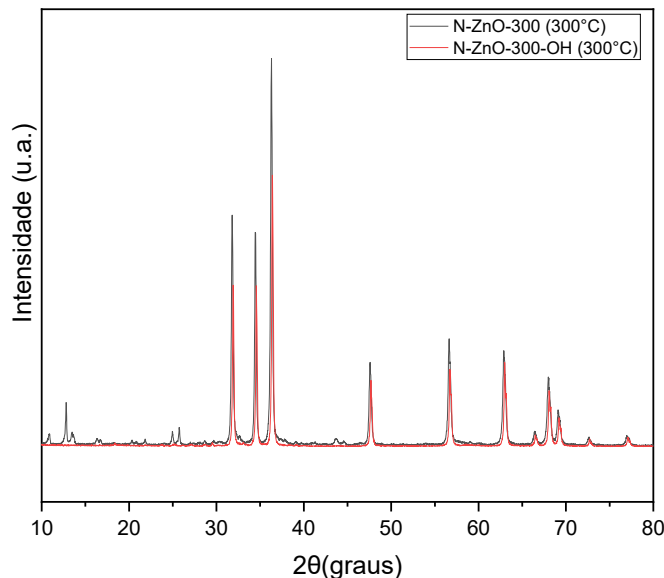
Tabela 6 : Tamanho do cristalito (D) das amostras sintetizadas a partir de diferentes fontes de zinco

AMOSTRA	SCHERRER		WILLIAMSON–HALL
	<i>D (nm)</i>	<i>D (nm)</i>	<i>ε Deformação da rede (×10<sup>-3</sup>)</i>
A-ZNO	32,69	47,79	1,23
A-ZNO-OH	39,69	75,82	1,50
N-ZNO	47,92	117,74	1,52
N-ZNO-OH	49,59	131,65	1,55

Tanto no método de Scherer quanto no método Williamson–Hall, a adição de hidróxido favorece a formação de cristais maiores. Segundo os resultados de TG/DTA, os eventos térmicos são deslocados para temperaturas mais baixas quando há adição de NaOH durante o processo de síntese. Analisando os resultados, pode-se sugerir que ZnO é formado nas amostras obtidas com ajuste de pH em temperaturas mais baixas. Isso indica que a adição de NaOH implica na formação mais rápida de ZnO e, uma vez formado, a elevação da temperatura até 500° C favorecerá o crescimento dos cristais. Com isso, para verificar o efeito da adição de hidróxido de sódio no perfil dos difratogramas, as amostras obtidas com nitrato de zinco, com e sem ajuste de pH, foram calcinadas a 300°C. Os resultados (Figura 27) constatarem que a fase pura ZnO é totalmente formada nessa temperatura de calcinação quando NaOH é adicionado na síntese; enquanto sem adição de NaOH, vários picos além da fase wurtzita aparecem no difratograma.

Com o aumento do tamanho do cristalito (D), uma diminuição nos valores de microdeformação  $\epsilon$  era esperada, de acordo com outros trabalhos publicados (Basak et al., 2023; Kusdianto et al., 2025). Entretanto, houve um leve aumento nos valores de microdeformação após ajuste de pH para ambas as amostras, porém, mais significativo para a amostra preparada com acetato.

Figura 27: Difratoograma de raios X das amostras N-ZnO e N-ZnO-OH calcinadas a 300°C

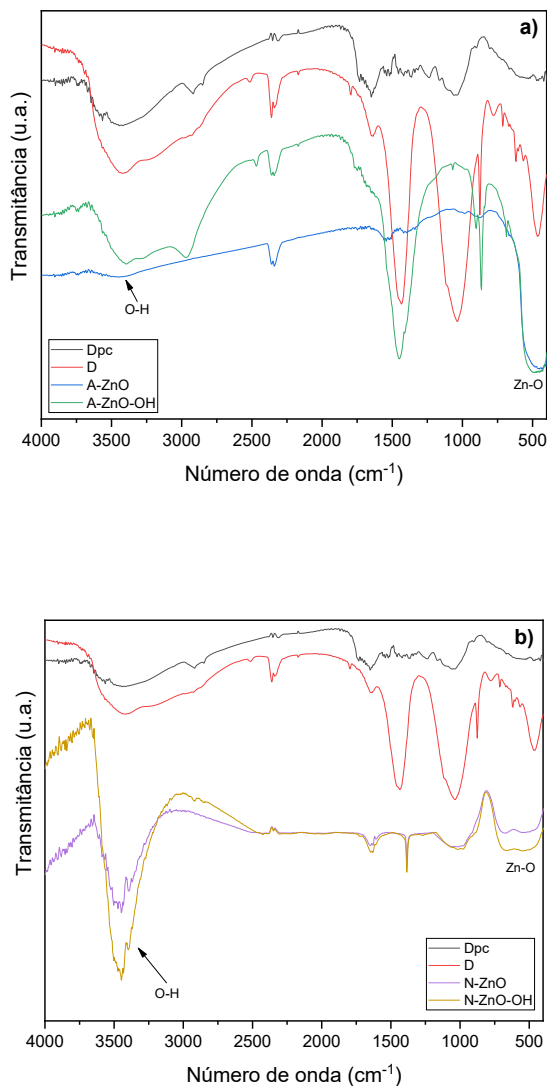


#### 5.2.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier foi usado para avaliar a presença de biomassa residual nas amostras de ZnO preparadas a partir de diferentes precursores de zinco e condição de pH. Os espectros de infravermelho da folha de dendê antes e após a calcinação (Dpc e D) e os espectros de infravermelho das amostras de ZnO sintetizadas pelo método verde com acetato e nitrato são apresentados na Figura 28.

A banda de absorção próxima a  $3400\text{ cm}^{-1}$  foi observada em todos os espectros e é característica da vibração de estiramento O-H, indicando a presença de água adsorvida aos materiais. pode corresponder à frequência de estiramento OH de fenóis e álcool provenientes do extrato (Assefa et al., 2025; Madeshwaran; Venkatachalam, 2024; Selvanathan et al., 2022). A diferença no perfil da banda O–H nas amostras de acetato e nitrato pode indicar quantidades distintas de grupos hidroxila na superfície (Tkachenko et al., 2024). Um alargamento e um aumento de intensidade de algumas bandas podem ser observados nas amostras calcinadas quando comparadas às amostras antes do tratamento térmico para D e Dpc, respectivamente. Além disso, o efeito da calcinação foi notado pelo desaparecimento de bandas ao longo do espectro.

Figura 28: Espectros de FTIR das amostras (a) Dpc, D, A-ZnO, A-ZnO-OH e (b) Dpc, D, N-ZnO, N-ZnO-OH



A banda próxima a  $2.900\text{ cm}^{-1}$  refere-se à região de estiramento e/ou vibração C-H de compostos alifáticos saturados presentes no extrato (Jamil; Faizan, 2024; Santana Costa; Paranhos, 2018). O desaparecimento dessa banda após a calcinação a  $500^{\circ}\text{C}$  sugere a decomposição da matéria orgânica presente nas amostras em virtude do tratamento térmico.

Bandas em  $2350\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de  $\text{CO}_2$ . Todos os espectros apresentados nesse estudo vão apresentar essa banda, já que não é possível evitar a adsorção de dióxido de

carbono atmosférico (Vala et al., 2022). A banda que ocorre entre 1645 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento de C=C no anel aromático ou aos grupos OH das moléculas de água adsorvidas (Hussein; Ibrahim; Khairy, 2025; Jamil; Faizan, 2024; Saputra et al., 2024; Xaviour et al., 2024). É possível notar que bandas nessa região permanecem no espectro após o tratamento térmico para a folha de dendê.

Os espectros da folha de dendê após calcinação (D) e a amostra A-ZnO-OH apresentaram bandas em torno de 1440-1470  $\text{cm}^{-1}$  que podem indicar vibrações C=C ou C-H de anéis aromáticos provenientes dos compostos bioativos (Álvarez-Chimal et al., 2021)(Kamarajan et al., 2022), ou estiramentos (simétrico e assimétrico) do grupo acetato (Hussein; Ibrahim; Khairy, 2025; Xaviour et al., 2024). Nessa região, a banda característica também pode corresponder aos grupos hidroxila fenólicos oriundos da clivagem das ligações dos fragmentos de lignina e celulose (Kaur et al., 2022).

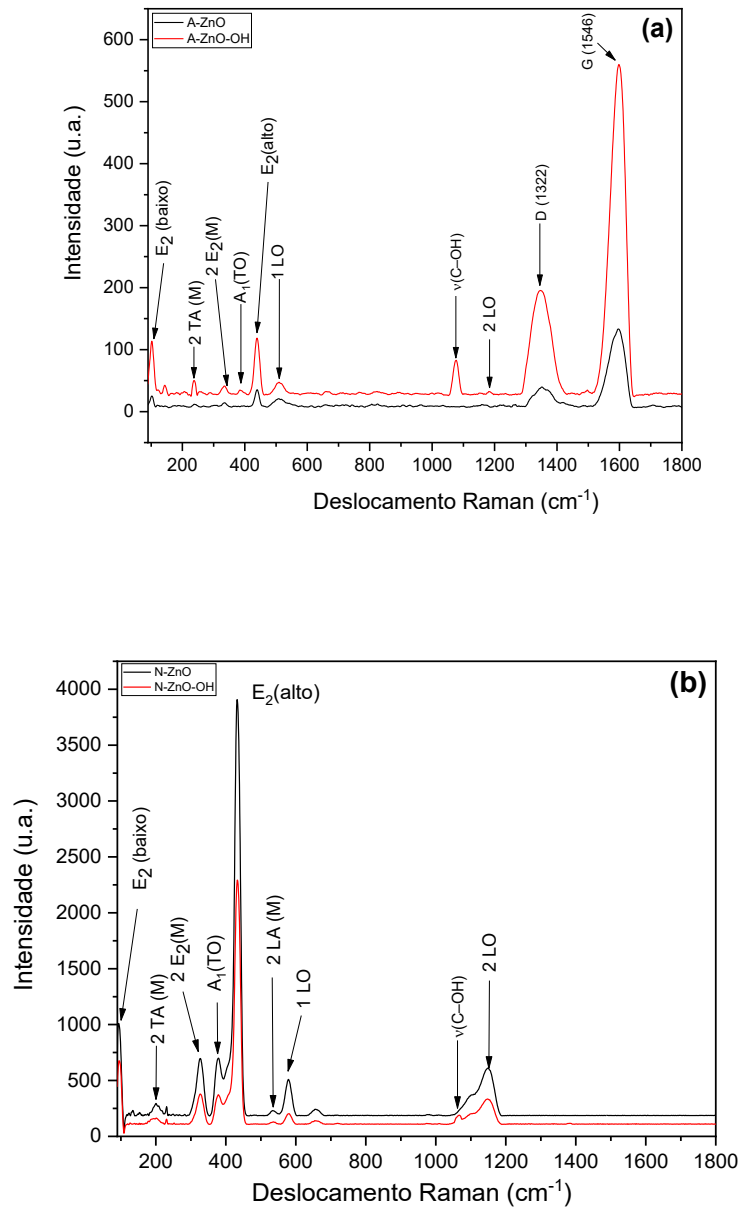
É possível notar também uma banda próxima a 1060  $\text{cm}^{-1}$  que pode corresponder ao modo vibracional de estiramento C–O (Sedefoglu, 2024). Analisando especificamente os espectros de FTIR das amostras de óxido de zinco, preparadas pelo método verde, a banda na região 400 – 600  $\text{cm}^{-1}$  está associada ao óxido metálico (Albo et al., 2025; El et al., 2025) . Entretanto, para as amostras sintetizadas a partir do precursor nitrato, as bandas características da formação do óxido são deslocadas para números de onda maiores. Essa mudança pode estar relacionada às diferentes morfologias de ZnO devido às diferenças de síntese (Montero-Munõz et al., 2020).

### 5.2.5 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi usada para examinar as vibrações da rede do óxido de zinco e possível formação de material carbonáceo estruturado. Os resultados são apresentados na Figura 29, na região entre 100  $\text{cm}^{-1}$  a 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Todos os picos relativos ao óxido de zinco em fase de wurtzita foram identificados nas quatro amostras e suas atribuições encontram-se discutidas no item 5.1.6.

As bandas em 1323  $\text{cm}^{-1}$  (Banda D) e em 1540  $\text{cm}^{-1}$  (Banda G) foram identificadas somente nos espectros das amostras sintetizadas a partir de acetato de zinco (A-ZnO e A-ZnOH), sugerindo a presença de material carbonáceo estruturado.

Figura 29: Espectros Raman das amostras sintetizadas com o precursor (a) acetato e (b) nitrato



Como discutido no item 5.1.6, a banda G é associada à estrutura grafitica ordenada, (carbono sp<sup>2</sup>) (Albo et al., 2025; Rini et al., 2024), enquanto a banda D está associada à desordem, indicando defeitos estruturais e distorções (carbono sp<sup>3</sup>) (Vollebregt et al., 2012; Zhang et al., 2024). A maior intensidade da banda G em A-ZnO-OH comparada à amostra A-ZnO indica a presença de uma quantidade maior de material carbonáceo bem ordenado com ligações sp<sup>2</sup>. A razão entre as intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) pode ser usada para avaliar o grau de desordem dos materiais carbonáceos. (Dresselhaus et al., 2010). As razões  $I_D/I_G$  para

A-ZnO e A-ZnO-OH foram de 0,311 e 0,353, respectivamente, indicando que a estrutura carbonácea em A-ZnO-OH apresenta maior desordem do que em A-ZnO. Além disso, uma banda em  $1077\text{ cm}^{-1}$  está presente nas amostras preparadas com adição de hidróxido (A-ZnO-OH e N-ZnO-OH), atribuída ao estiramento das ligações C–OH em álcoois  $\nu(\text{C–OH})$  (Beverina et al., 2022; Wolf; Sasidharanpillai; Tremaine, 2024).

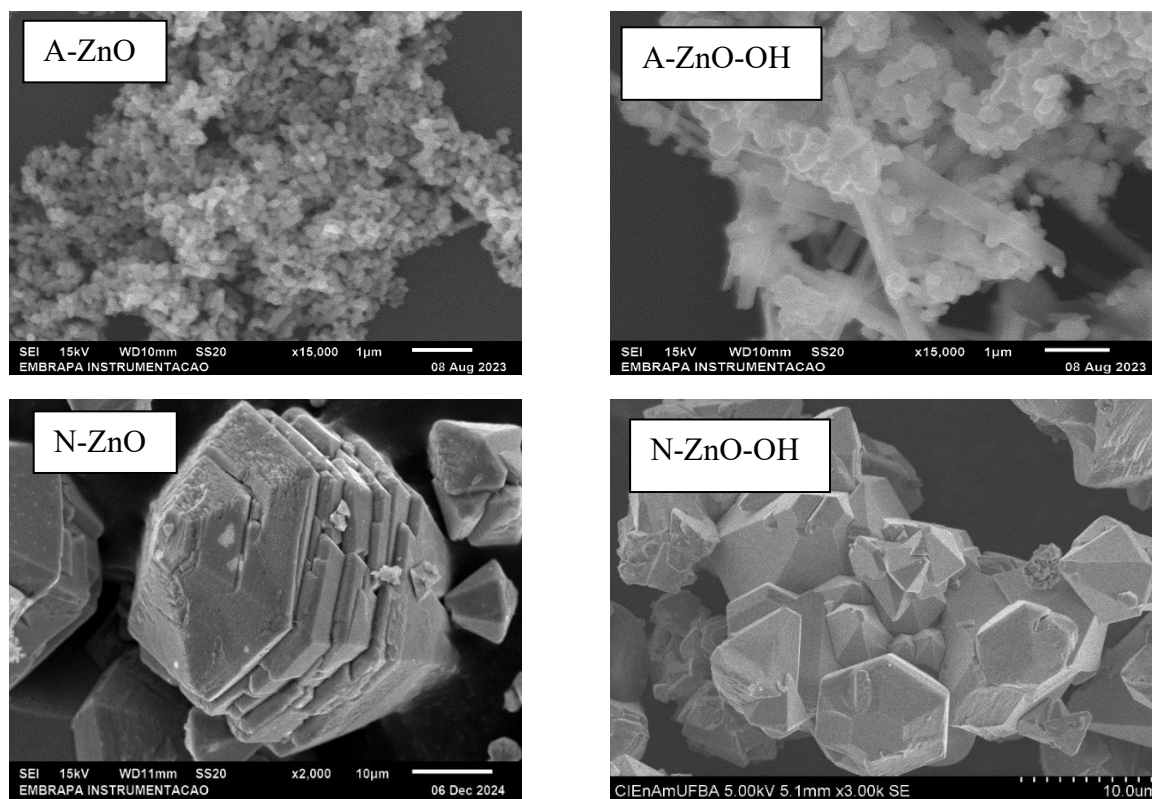
### 5.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias das amostras sintetizadas pelo método verde empregando o extrato da folha de dendê são apresentadas na Figura 30. Os resultados mostram a formação preferencial de estruturas em forma de esferas e hastes para o precursor acetato e pirâmides hexagonais para o precursor nitrato. Quando a síntese foi realizada em meio alcalino, é possível observar que as partículas são mais agregadas e menos uniformes independentemente do precursor. Diferentes trabalhos na literatura apontam que o meio alcalino pode produzir diferentes morfologias de ZnO, indicando que a formação de ZnO é sensível à concentração de NaOH (Gerling; López-Guajardo; Montesinos-Castellanos, 2017; Sedefoglu, 2024) (Wen et al., 2014). De acordo com os resultados anteriores de TG/DTA, a adição de NaOH tem como consequência o deslocamento dos eventos térmicos para temperaturas mais baixas. Isso implica na formação mais rápida de ZnO, resultando em cristais maiores devido ao menor controle no crescimento e uma nucleação mais rápida.

Para amostra obtida a partir de acetato de zinco, quando a nucleação acontece mais rapidamente, o crescimento preferencial do eixo *c* do ZnO se tornará maior e favorece a formação de estruturas unidimensionais, como bastões e fios. A amostra sem ajuste de pH, com maior controle na nucleação e no crescimento, formará partículas esféricas menores (Gerling; López-Guajardo; Montesinos-Castellanos, 2017; Wen et al., 2014).

As amostras sintetizadas com nitrato apresentaram formação de pirâmides hexagonais bem definidas. No entanto, para amostra com ajuste de pH é possível observar um aglomerado de pirâmides que pode ser formado pela coalescência de vários núcleos individuais em virtude da nucleação menos controlada da síntese em meio alcalino.

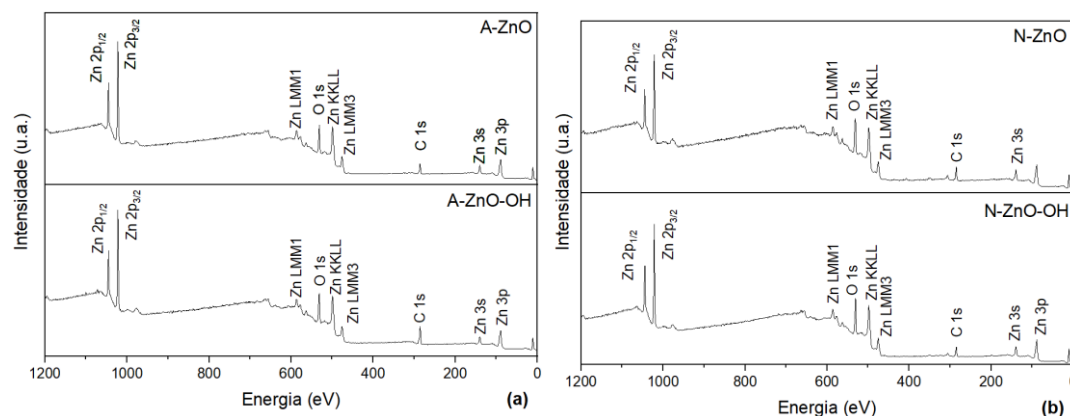
Figura 30: Imagens de MEV das amostras obtidas pelo método verde com extrato da palha de dendê usando diferentes precursores de zinco.



### 5.2.7 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

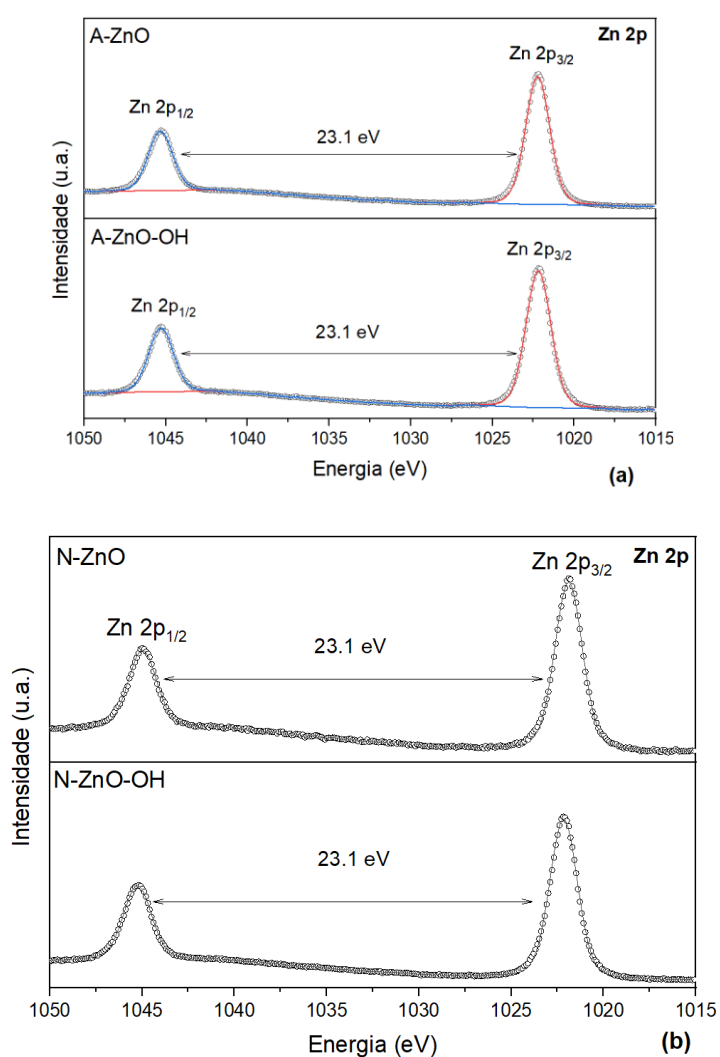
Para obter mais informações sobre a composição química das amostras, a análise XPS também foi realizada (Figura 31-34) e Tabela 7. Os espectros de baixa resolução indicam a presença de Zn, O e C nas amostras (Figura 31). Todos os espectros de XPS foram calibrados com a energia de ligação do estado C1s (284,8 eV).

Figura 31: Espectros XPS das amostras sintetizadas com acetato (a) e nitrato (b)



Os espectros XPS de alta resolução de Zn 2p para todas as amostras (Figura 32) mostram dois picos, um centrado em 1022,2 eV e outro em 1045,3 eV que foram atribuídos, respectivamente, aos estados Zn 2p<sub>3/2</sub> e Zn 2p<sub>1/2</sub>. A diferença de posição dos picos é de aproximadamente 23 eV, valor típico para ZnO, confirmando o estado de oxidação de +2 dentro da rede nas amostras (Gaur et al., 2024; Siahshahlan et al., 2025). Os resultados demonstram a formação de ZnO (Figura 32).

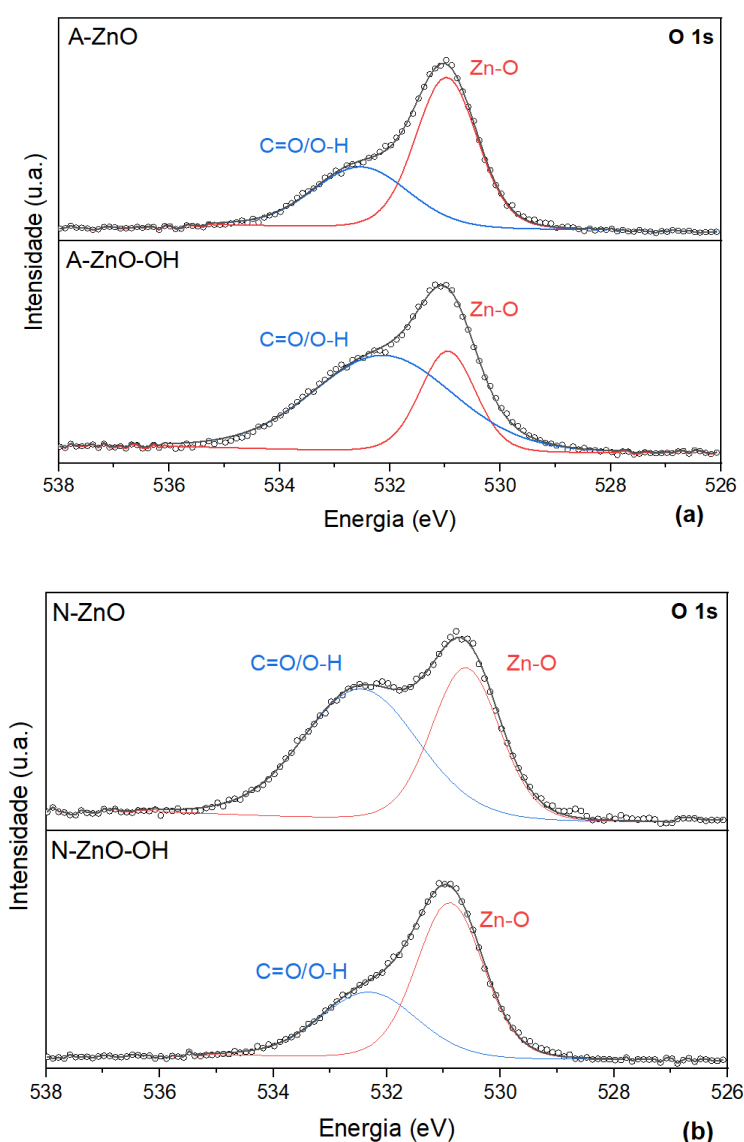
Figura 32: Espectros XPS Zn 2p das amostras sintetizadas com acetato (a) e nitrato (b)



O espectro XPS de alta resolução do oxigênio O1s (Figura 33) pode ser deconvoluído em dois picos, um em baixa energia e outro em alta energia. Para amostras preparadas com acetato (Figura 33-a), o pico principal foi atribuído ao oxigênio ligado ao Zn, com energia de ligação em ~531,0 eV, atribuído à ligação Zn-O da estrutura de ZnO wurtzita e o outro em

~532 eV associado ao oxigênio adsorvido que pode ser atribuído às espécies C–O e O=C–O ou ao oxigênio presente no grupo OH (Marissa et al., 2024; Pronin et al., 2025). O pico proeminente relacionado às ligações C=O e C-OH na amostra A-ZnO-OH representa uma maior concentração de oxigênio em comparação com as amostras A-ZnO, um indicativo da presença de componentes residuais da biomassa na superfície de A-ZnO-OH. Além disso, a Tabela 7 indica que há uma diminuição significativa na contribuição do ZnO, de 61,5% at. para 29,3% at. de A-ZnO para A-ZnO-OH.

Figura 33: Espectros XPS O 1s das amostras sintetizadas com acetato (a) e nitrato (b)



Para amostras preparadas com nitrato (Figura 33-b), o pico principal do espectro de alta resolução de O1s foi atribuído aos íons  $O_2^-$  das ligações Zn-O dentro da rede ZnO com energia

de ligação em 530,6 e 530,9 eV para N-ZnO e N-ZnO-OH, respectivamente, e outro em  $\sim 532,5$  eV correspondente às espécies de oxigênio adsorvidas (Afifah et al., 2025; Gaur et al., 2024). É possível notar nos espectros de O1s o aumento na contribuição do ZnO, de 41,1% at. para 62,1% at. de N-ZnO para N-ZnO-OH em virtude da diferença do método de síntese dos óxidos (Smajlaji et al., 2025). Um comportamento oposto é observado nas amostras produzidas com nitrato. O pico relacionado às ligações C=O e C-OH é mais significativo na amostra N-ZnO em comparação com a amostra N-ZnO-OH. Esse resultado corrobora os resultados anteriores que indicaram que fitoquímicos residuais que ainda não foram decompostos com a calcinação podem ser adsorvidos nas superfícies do ZnO formado, sendo responsáveis pela formação da morfologia piramidal.

Nas amostras preparadas com acetato (Figura 34-a), ambos os espectros de C1s de alta resolução foram deconvoluídos em três componentes, referentes a C = C/C-C, C-O e C = O. A comparação dos espectros revela um aumento na intensidade do pico relacionado a C = C/C-C na amostra sintetizada em presença de hidróxido (A-ZnO-OH), que está principalmente associado ao esqueleto aromático e aos grupos hidroxila fenólicos oriundos da folha de dendê (Sharmila; Mohana; Immanuel, 2024), confirmando a presença de resíduos orgânicos na superfície das amostras sintetizados a partir do extrato vegetal mesmo após tratamento térmico (Pham et al., 2024). Já nos espectros das amostras preparadas com nitrato (Figura 34-b), sem ou com adição de hidróxido (N-ZnO e N-ZnO-OH), o componente referente a C = C/C-C não aparece, indicando a ausência de esqueleto aromático nessas amostras. O que está de acordo com os espectros Raman.

Figura 34: Espectros XPS C1s das amostras sintetizadas com acetato (a) e nitrato (b)

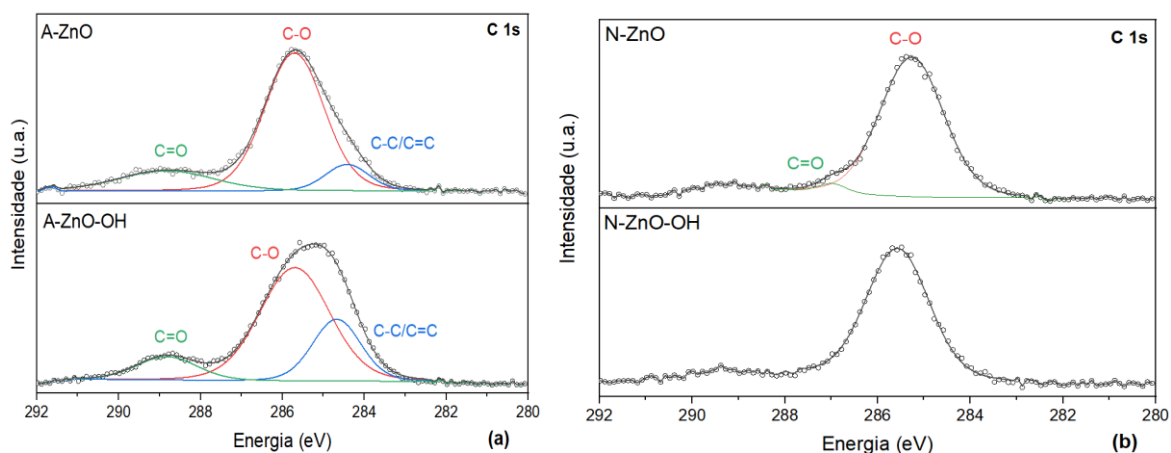


Tabela 7: Energias de ligação e concentração relativa das linhas utilizadas na deconvolução do espectro XPS de alta resolução dos fotocatalisadores.

<b>Zn 2p</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Posição Zn 2p<sub>1/2</sub></b>	<b>Posição Zn 2p<sub>3/2</sub></b>	
<b>A-ZnO</b>	1045,3 eV	1022,2 eV (100 at.%)	
<b>A-ZnO-OH</b>	1045,3 eV	1022,2 eV (100 at.%)	
<b>N-ZnO</b>	1045,0 eV	1021,9 eV (100 at.%)	
<b>N-ZnO-OH</b>	1045,2 eV	1022,2 eV (100 at.%)	

<b>O 1s</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Posição</b>	<b>Deconvolução</b>	
<b>A-ZnO</b>	531,0 eV	531,0 eV (61.5%)	532,5 eV (38.5%)
<b>A-ZnO-OH</b>	531,2 eV	530,9 eV (29.3 %)	532,1 eV (70.7%)
<b>N-ZnO</b>	530,8 eV	530,6 eV (41.1%)	532,5 eV (58.9%)
<b>N-ZnO-OH</b>	531,1 eV	530,9 eV (62.1 %)	532,3 eV (37.9%)

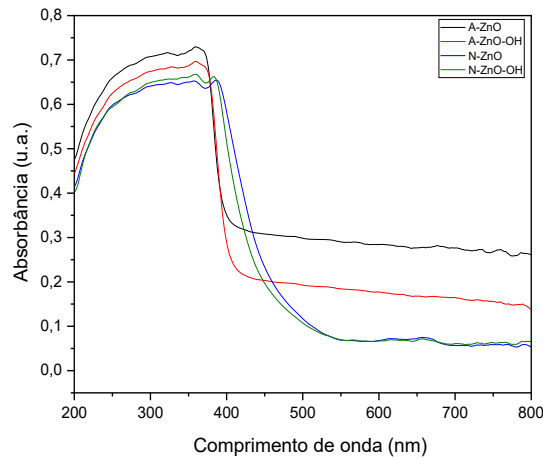
  

<b>C 1s</b>				
<b>Amostra</b>	<b>Posição</b>		<b>Deconvolução</b>	
<b>A-ZnO</b>	284,8 eV	284,4 (10.2%)	285,7 (72.9%)	288,8 (16.9%)
<b>A-ZnO-OH</b>	284,8 eV	284,7 (24.2%)	285,7 (64.3%)	288,8 (11.5%)
<b>N-ZnO</b>	284,8 eV	285,3 (97.2%)	287,0 (2.8%)	288,9 (14.0%)
<b>N-ZnO-OH</b>	284,8 eV	289,4 (29.6%)		

### 5.2.8 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

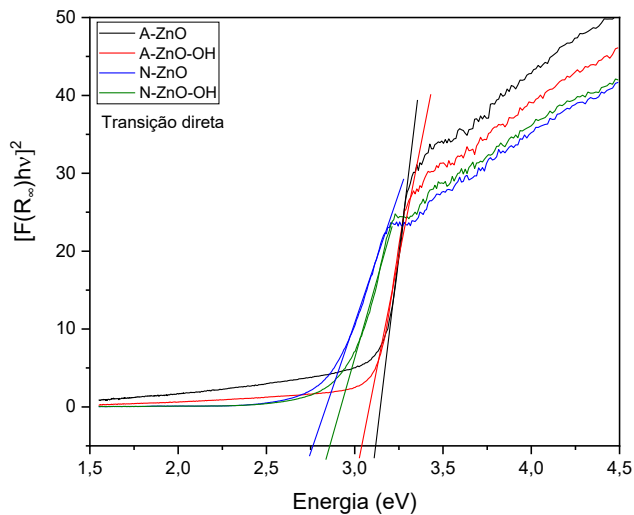
Os espectros de absorção na região do UV-vis (DRS) foram registrados para as amostras obtidas nas diferentes condições com o objetivo de avaliar a influência do tipo de precursor usado na síntese verde e da adição de hidróxido nas propriedades ópticas dos materiais preparados. A Figura 35 apresenta os espectros de absorção para as amostras preparadas com acetato e nitrato, sem e com adição de hidróxido.

Figura 35:: Espectros de absorção das amostras de ZnO preparadas com diferentes precursões de zinco



O perfil dos espectros indica que as amostras preparadas com nitrato de zinco têm uma faixa mais ampla de absorção na faixa do visível. A equação de Tauc baseada na função Kubelka-Munk (equação 1, item 5.1.8) foi utilizada para interpretar os dados de DRS com o intuito de determinar as energias de *band gap* das amostras (Figura 36). A Tabela 8 apresenta os resultados dos valores de energia band gap para os óxidos preparados usando o extrato vegetal e diferentes precursores de zinco.

Figura 36: Gráfico de Tauc para compostos de ZnO



Para todas as amostras obtidas pelo método verde com diferentes precursores, o valor do  $E_g$  é menor que o indicado na literatura para o ZnO, de 3,3 eV (Samy et al., 2023), sugerindo

que o método de síntese afetou diretamente as propriedades ópticas, resultando no estreitamento do *band gap*.

Tabela 8: Valores de band gap para as amostras sintetizadas em diferentes precursores

AMOSTRA	Eg (eV)
A-ZnO	3,12
A-ZnO-OH	3,08
N-ZnO	2,80
N-ZnO-OH	2,88

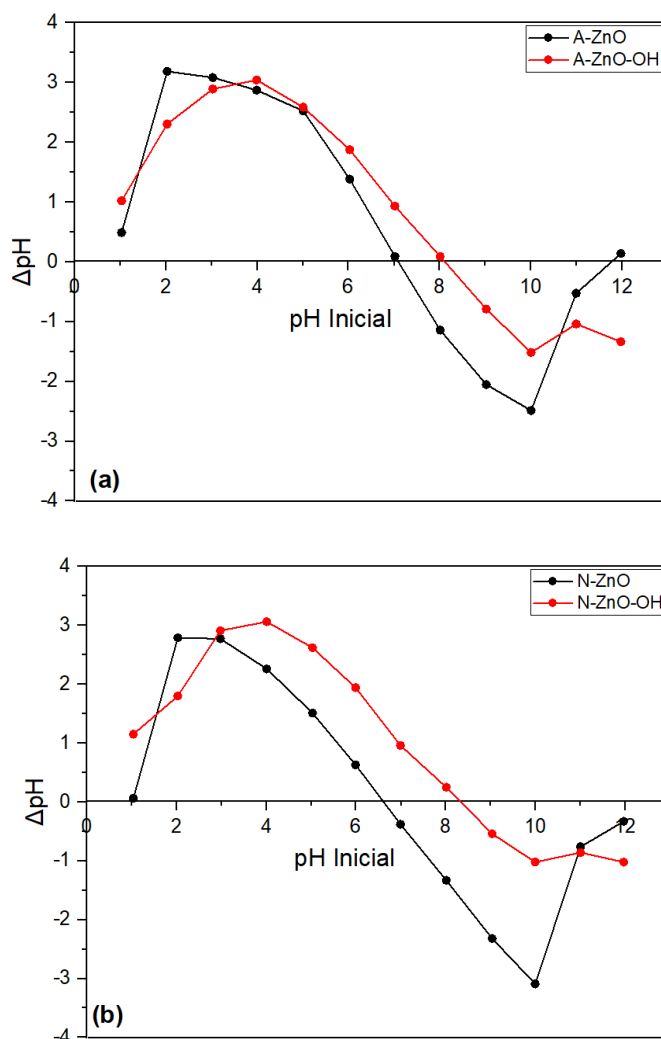
### 5.2.9 Ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)

O estudo das cargas superficiais de óxidos metálicos suspensos em meio aquoso é um fator relevante para a fotocatalise, uma vez que avalia a atração ou repulsão eletrostática entre as espécies presentes na solução e a superfície do fotocatalisador. Óxidos metálicos sofrem hidrólise de superfície produzindo grupos hidroxila (>ZnOH). No ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>), a superfície é neutra, abaixo desse pH (pH < pH<sub>PCZ</sub>) a superfície do sólido está protonada, ou seja, carregada positivamente (>ZnOH<sub>2</sub><sup>+</sup>) e acima (pH > pH<sub>PCZ</sub>), a superfície está desprotonada, predominando cargas superficiais negativas (>ZnO<sup>-</sup>), de acordo com as equações 2 e 3.



O método de adsorção foi empregado para avaliar a natureza das cargas superficiais nas amostras de óxido de zinco preparadas por acetato de zinco e nitrato de zinco (Figura 37). Os valores de pH de carga zero foram identificados em pH 7,0 para amostra A-ZnO e em pH 8,1 para a amostra A-ZnO-OH.

Figura 37: O pH de carga zero das amostras preparadas com (a) acetato e (b) nitrato



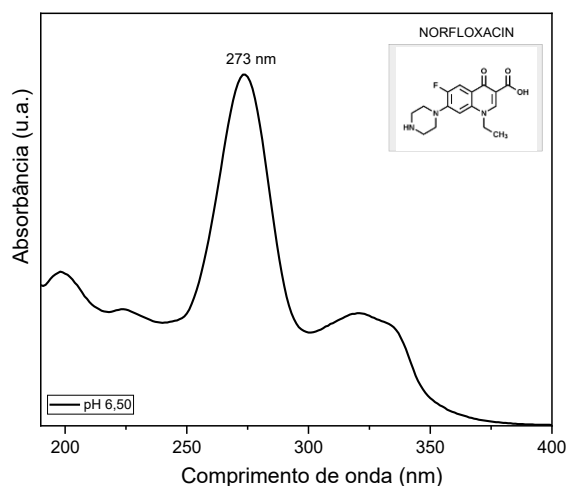
Os valores de pH de carga zero foram identificados em pH 6,8 para amostra N-ZnO e em pH 8,4 para a amostra N-ZnO-OH. Os maiores valores de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  para amostras A-ZnO-OH e N-ZnO-OH estão associados à maior concentração de grupos hidroxila na superfície decorrente das condições de síntese.

### 5.2.10 Testes Fotocatalíticos

As amostras de óxido de zinco obtida com extrato da folha do dendezeiro calcinada a  $500^\circ\text{C}$  foram testadas como fotocatalisadores na degradação fotocatalítica do norfloxacinó (NFO). A degradação de NFO foi acompanhada através da medida de absorvância de amostras da fase líquida coletadas em tempos específicos durante exposição à luz ( $\lambda > 370 \text{ nm}$ ) nos

ensaios fotocatalíticos. A Figura 38 mostra o espectro de absorção de uma solução de NFO a  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 6,5. O perfil de absorção indica uma banda intensa em 273 nm.

Figura 38: Espectro UV-vis norfloxacin (NFO)

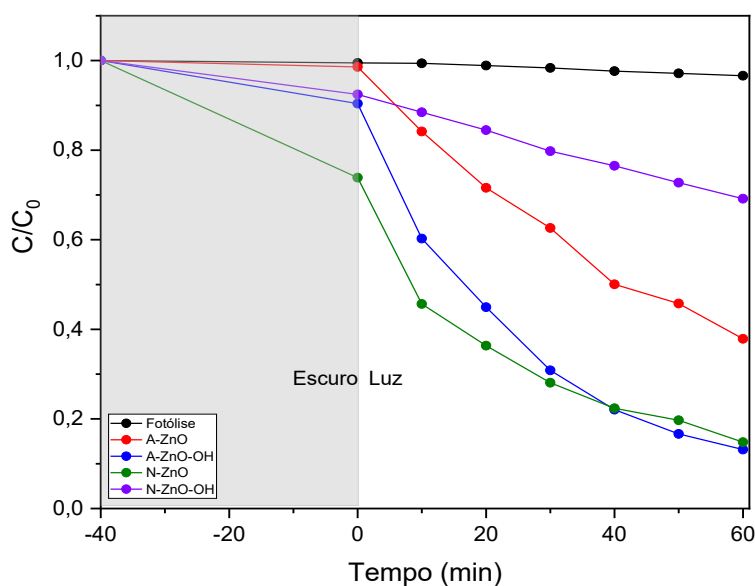


Os testes fotocatalíticos foram realizados empregando  $50,0 \text{ mg}$  do fotocatalisador alvo e um teste de referência sem fotocatalisador, em solução de norfloxacin  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Antes do início da irradiação, o sistema fotocatalisador/solução foi mantido no escuro sob agitação constante durante 40 minutos para que o equilíbrio de adsorção fosse estabelecido. Neste ponto, a lâmpada foi ligada e alíquotas da solução foram coletadas em intervalos de 10 minutos para análise. As amostras da solução foram filtradas e as absorvâncias foram registradas em equipamento UV-vis no comprimento de basorção máxima de NFO (273 nm).

A Figura 39 mostra o perfil cinético de degradação fotocatalítica de NFO empregando os diferentes fotocatalisadores e de fotólise (sem fotocatalisador). Os resultados indicam que a norfloxacin não é degradado por fotólise durante o período de exposição à luz. Já na presença de fotocatalisador no escuro, é observada a maior queda na concentração do antibiótico (26%) para amostra N-ZnO e a menor para amostra A-ZnO, de apenas 2%. Atribui-se a redução de concentração de NFO no escuro à etapa de adsorção. Quando iluminadas, as amostras de óxido de zinco foram fotocataliticamente ativas na degradação de NFO com aproximadamente 86%

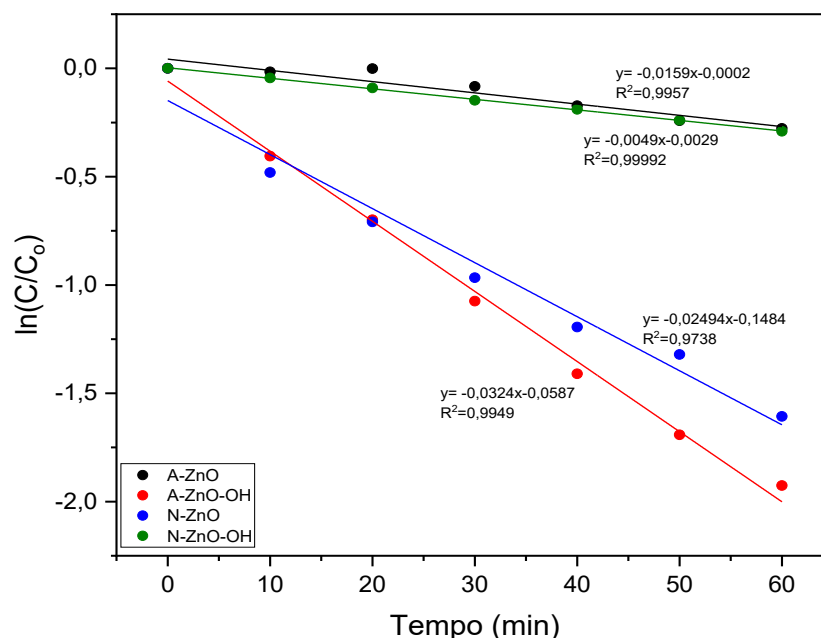
de eficiência de degradação para amostra A-ZnO-OH e aproximadamente 80% para amostra N-ZnO em apenas uma hora de irradiação.

Figura 39: Curvas cinéticas de degradação fotocatalítica de norfloxacino empregando os fotocatalisadores e contribuição de fotólise e adsorção



A Figura 40 mostra as curvas cinéticas linearizadas durante o período de 60 minutos de irradiação com e sem fotocatalisador, onde  $C_0$  é a concentração inicial de NFO e  $C$  é a concentração num dado intervalo de tempo. As curvas cinéticas linearizadas indicam um bom ajuste à lei cinética de pseudo-primeira ordem para todos os fotocatalisadores, com valores de  $R^2$  dos gráficos  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo maiores que 0,9. As constantes cinéticas aparentes ( $K_{ap}$ ) estimadas a partir dos coeficientes angulares das retas foram de  $1,59 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e  $3,24 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para as amostras preparadas com acetato (A-ZnO e A-ZnO-OH, respectivamente) e  $2,49 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  e  $4,90 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para as amostras preparadas com nitrato (N-ZnO e N-ZnO-OH, respectivamente). Os espectros de XPS indicam uma maior contribuição do pico de O1s nessas amostras relacionado às ligações C=O e C-OH. A presença desses grupos funcionais na superfície dos fotocatalisadores pode levar a formação de mais espécies reativas de oxigênio, favorecendo o processo de degradação.

Figura 40: Curvas cinéticas linearizadas da degradação fotocatalítica de norfloxacino empregando os fotocatalisadores sintetizados, considerando cinética de pseudo-primeira ordem

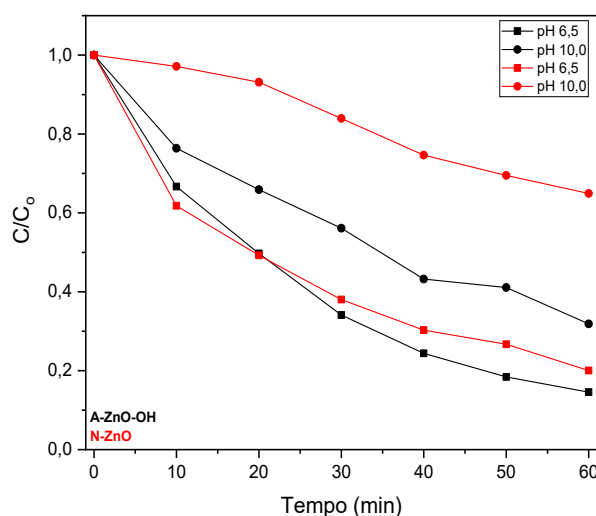


O pH da solução foi mantido em 6,5 considerando as disposições do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que estabelece o pH de águas doces no Brasil entre 6,0 e 9,0 (CONAMA, 2005). O desempenho de degradação fotocatalítica foi investigado para as amostras de melhor desempenho (A-ZnO-OH e N-ZnO) em pH 6,5 em uma condição mais extrema de pH (pH 10). Efluentes que apresentam traços de antibióticos em águas residuais normalmente são neutros ou alcalinos segundo as diretrizes de descarte de efluentes industriais e hospitalares (Leite et al., 2024). Os resultados são apresentados na Figura 41.

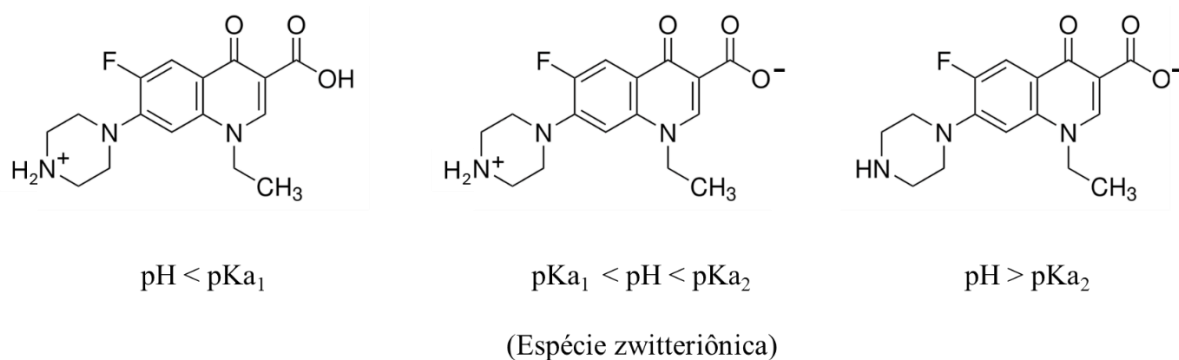
Os valores de pH (6,5–10,0) de soluções de norfloxacino (10 mg/L) foram ajustados usando solução de ácido clorídrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Norfloxacino apresenta valores de pKa (pK<sub>a1</sub> = 6,1 e pK<sub>a2</sub> = 8,6), que estão relacionados ao grupo carboxílico e ao anel piperazinil. Em pH < pK<sub>a1</sub>, a espécie predominante de NFO é catiônica, enquanto para pH > pK<sub>a2</sub>, a espécie é aniônica. Em condição de pH na faixa de pK<sub>a1</sub> < pH < pK<sub>a2</sub>, a espécie dominante é zwitteriônica, como ilustrado no esquema 2. Uma espécie zwitteriônica pode ser definida como um composto eletricamente neutro que possui um número

igual de cargas positivas e negativas dentro da mesma molécula, mas em átomos diferentes (Adnan et al., 2025).

Figura 41: Influência do pH na degradação fotocatalítica de norfloxacino empregando os fotocatalisadores A-ZnO-OH e N-ZnO



Esquema 2: Espécies predominantes de norfloxacino em diferentes condições de pH



Os resultados de degradação em pH alcalino para a amostra A-ZnO-OH (pH<sub>PCZ</sub> 8,1) indicaram aproximadamente 68% de eficiência de degradação. Nessa condição de pH, tanto a superfície do fotocatalisador quanto o NFO são negativos, o que dificulta a adsorção do antibiótico em virtude de forças repulsivas. A degradação observada em meio básico pode ser atribuída à formação de radicais hidroxil provenientes do excesso de hidroxilas na amostra A-ZnO-OH.

Em pH alcalino a amostra N-ZnO (pH<sub>PCZ</sub> 6,8) apresentou apenas 35% de degradação. Nesse caso a contribuição de radicais hidroxil provenientes de grupos hidroxila ligados a superfície é menor, o que contribui para tornar o meio menos oxidante. Além disso, condições extremas de pH podem resultar na redução da eficiência das espécies reativas de oxigênio e/ou nas lacunas fotogeradas e, conseqüentemente, levar a uma diminuição da atividade fotocatalítica (Zhu et al., 2025).

De acordo com os resultados, a degradação de NFO foi mais eficaz em pH 6,5. Ambientes muito ácidos ou muito básicos podem favorecer a repulsão eletrostática entre NFO e a superfície do ZnO. Entretanto, ocorre adsorção entre NFO (zwitteriônica) e o óxido de zinco atribuída à superfície carregada positivamente de ambos os fotocatalisadores em pH 6,5. Outros trabalhos da literatura já indicaram que ambientes com pH entre 6,0-8,0 são mais favoráveis para degradação de NFO em meio aquoso (Bhargawa et al., 2025); Leite et al., 2024).

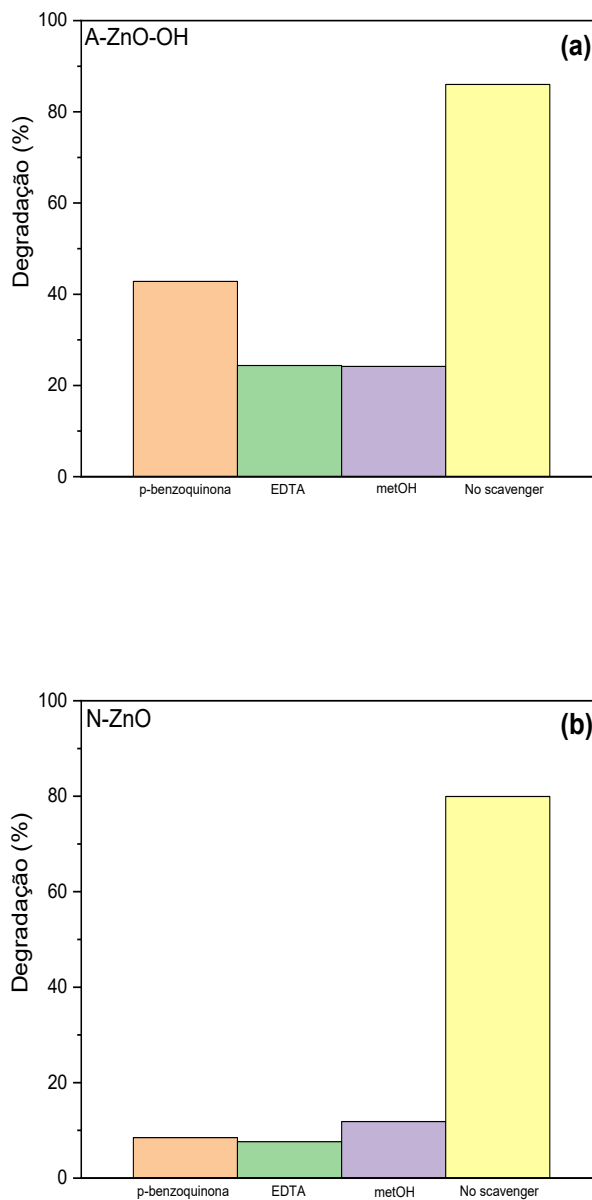
Para entender melhor o mecanismo de degradação fotocatalítica de NFO na superfície de ZnO irradiado, a influência de diferentes espécies reativas foi investigada, introduzindo no meio reacional agentes de captura. Metanol (0,1 mol L<sup>-1</sup>), p-benzoquinona (0,1 mmol L<sup>-1</sup>) e sal de sódio do ácido etilenodiamino tetracético-EDTA (1,0 mmol L<sup>-1</sup>) foram usados para suprimir a ação dos radicais hidroxil (•OH), ânion radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>-•</sup>) e lacunas fotogeradas (h<sup>+</sup>), respectivamente (Lu et al., 2024; Mamba et al., 2018).

Os resultados dos testes fotocatalíticos usando as amostras A-ZnO-OH e N-ZnO em presença dos agentes de captura são mostrados na Figura 42. Para a amostra obtida a partir do acetato (A-ZnO-OH), a adição de p-benzoquinona diminuiu a eficiência de degradação de NFO de 86% para 42%. Enquanto nos testes realizados em presença de EDTA e de metanol, a eficiência de degradação de NFO foi reduzida para 24,38% e 24,19%, respectivamente. Os resultados indicam que h<sup>+</sup> e •OH são mais ativos na degradação fotocatalítica de NFO na superfície de A-ZnO-OH irradiado quando comparados ao ânion radical O<sub>2</sub><sup>-•</sup>, este desempenhando um papel mais secundário.

Para amostra obtida a partir do nitrato (N-ZnO), quando os reagentes de captura foram introduzidos na solução, uma diminuição considerável na eficiência de degradação fotocatalítica de NFO é observada, de 80% para 8,5%, 11,85% e 7,64% para p-benzoquinona, metanol e EDTA, respectivamente. Para a amostra N-ZnO é possível inferir que todas as espécies podem exercer forte influência no processo de degradação fotocatalítico de NFO.

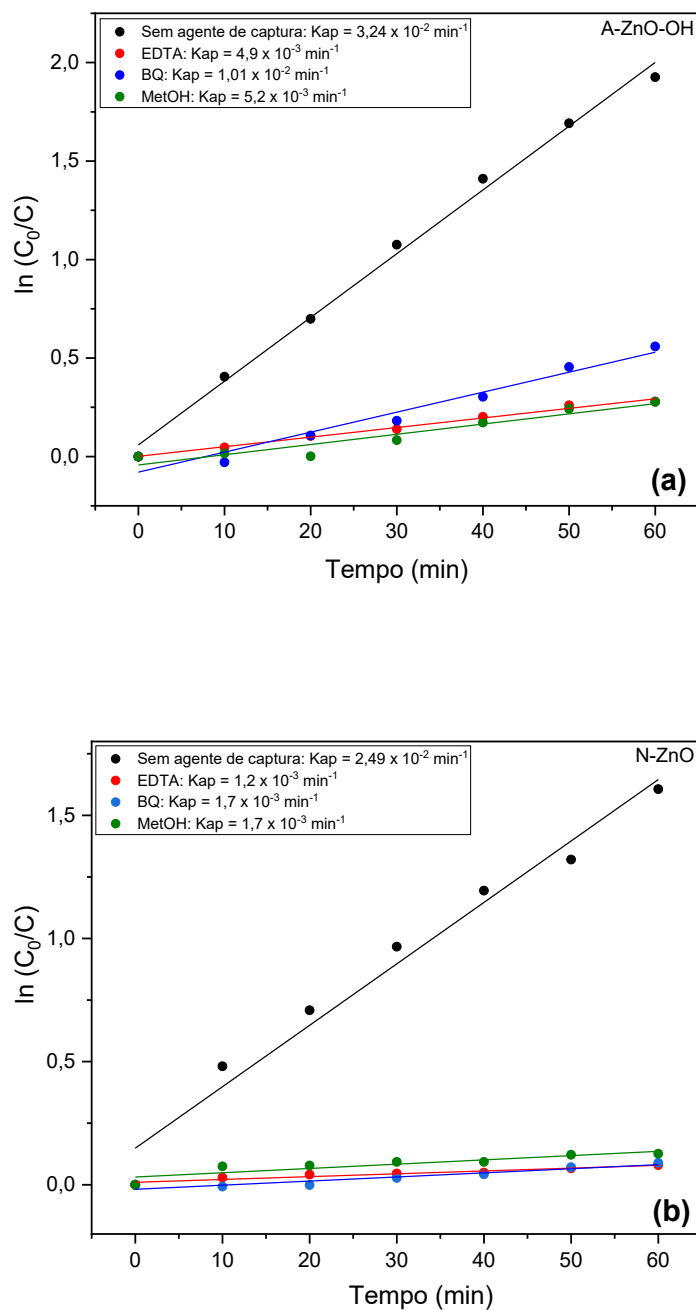
Figura 42: Testes fotocatalíticos em presença dos agentes de captura p-benzoquinona, metanol e EDTA:

a) A-ZnO-OH e b) N-ZnO



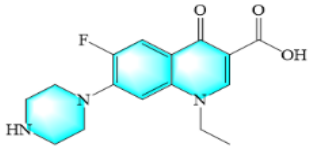
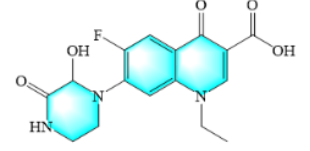
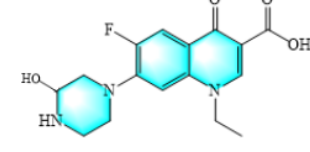
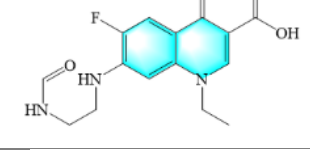
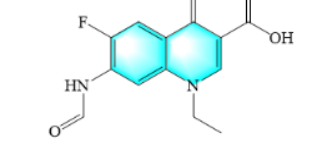
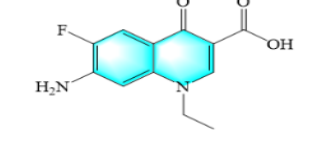
As curvas cinéticas linearizadas dos testes fotocatalíticos em presença dos agentes de captura mostram uma diminuição nas constantes cinéticas aparentes e estão em concordância com equação cinética de pseudo-primeira ordem (Figura 43). Os valores de  $K_{ap}$  dados pelos coeficientes angulares das retas confirmam maior inibição de fotodegradação em presença de EDTA, indicando maior ação das lacunas foto geradas ( $h^+$ ).

Figura 43: Curvas cinéticas linearizadas dos testes fotocatalíticos em presença dos agentes de captura p-benzoquinona, metanol e EDTA: a) A-ZnO-OH e b) N-ZnO



Os resultados da análise identificação dos produtos intermediários da degradação fotocatalítica de norfloxacino utilizando UHPLC-HRMS são apresentados na Tabela 9.

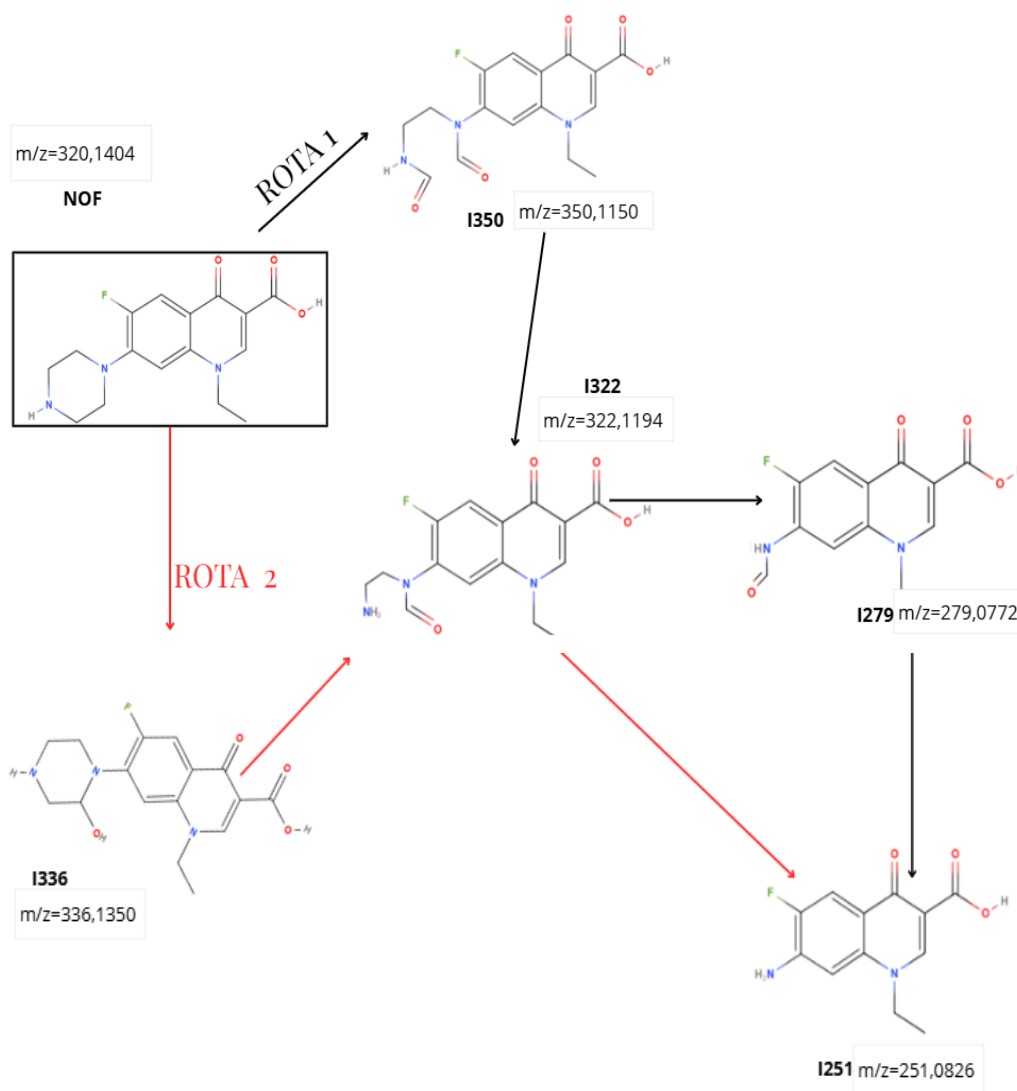
Tabela 9: Intermediários identificados na degradação de NFO

Produto	Produtos intermediários da degradação de NOF			Estrutura Molecular
	m/z	Tempo de retenção (min)	Fórmula Molecular	
<b>NFO</b>	320,1407	6,23	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	
<b>I350</b>	350,1150	7,12	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	
<b>I336</b>	336,1354	8,07	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
<b>I322</b>	322,1194	7,72	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
<b>I279</b>	279,0772	7,84	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
<b>I251</b>	251,0826	7,78	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Duas possíveis vias de degradação do NFO são apresentadas no Esquema 3 com base nos resultados de UHPLC-HRMS e em estudos anteriores (Han et al., 2025; Qingsheng et al., 2024; Wang et al., 2025a). Na rota 1, o caminho de degradação inicia-se com reações no anel piperazina mediada por espécies reativas de oxigênio formando o intermediário I350 (m/z = 350,1150). Isso sugere que, conforme os resultados de teste de captura, o O<sub>2</sub><sup>-•</sup> é mais ativo na degradação fotocatalítica de NFO na superfície de A-ZnO-OH enquanto as espécies •OH e O<sub>2</sub><sup>-•</sup> são igualmente ativas na degradação fotocatalítica de NFO na superfície de N-ZnO. A

eliminação do grupo aldeído produzindo o intermediário I322 ( $m/z = 322,1194$ ), seguida pelo desprendimento do grupo  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , é capaz de formar o intermediário I279 ( $m/z = 279,0772$ ). Em seguida, a abertura final do anel piperazínico produz o intermediário I251 ( $m/z = 251,0826$ ) (Han et al., 2025; Wang et al., 2025a).

Esquema 3: Rotas de degradação de NFO

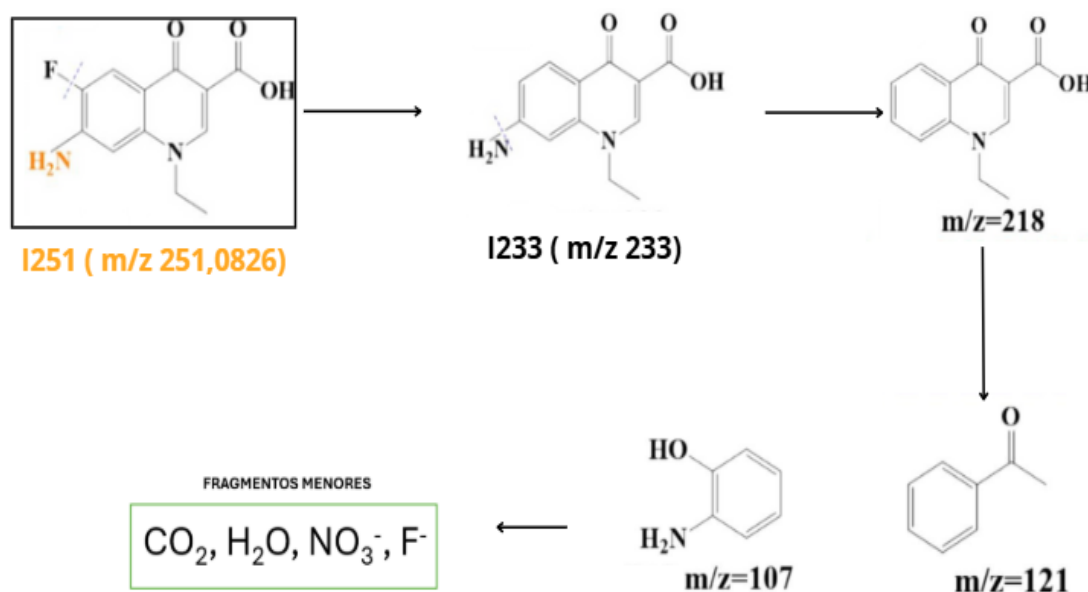


A rota 2 é iniciada pelo ataque ao anel piperazina pelos radicais  $\bullet\text{OH}$  ou  $\text{O}_2^{\bullet-}$  resultando na formação do intermediário I336 ( $m/z = 336,1350$ ). A abertura oxidativa do anel e eliminação de um grupo metileno ( $-\text{CH}_2$ ) produz o intermediário I322 ( $m/z = 322,1194$ ). Este intermediário sofre descarboxilação e clivagem oxidativa da ligação CN para produzir I251 ( $m/z = 251,0826$ ).

Embora outros intermediários não tenham sido detectados neste estudo, a proposta de degradação do norfloxacinol sugerida por Zhang et al., (2025b) (Esquema 4) indica que o

intermediário I251 ( $m/z = 251,0826$ ) é suscetível ao ataque por espécies reativas de oxigênio, que favorece a desfluoração para produzir o intermediário previsto I233 ( $m/z = 233$ ) (Zhang et al., 2025b). As seguintes etapas apresentadas no Esquema 4 sugerem a completa degradação de NFO em subprodutos menos tóxicos ou, idealmente, em compostos inorgânicos simples como dióxido de carbono e água.

Esquema 4: Degradação completa do norfloxacin



Fonte: Adaptado de (Zhang et al., 2025b).

O intermediário produzido exclusivamente na rota 2 ( I336) foi encontrado após 30 minutos (T30) e 60 minutos (T60) de degradação quando a amostra A-ZnO-OH foi utilizada na degradação de NFO. Entretanto, quando a amostra N-ZnO é utilizada, o intermediário I336 é encontrado após 30 minutos de degradação, mas não está presente após 60 minutos de reação fotocatalítica.

De acordo com os resultados de testes de captura, todas as espécies podem exercer forte influência no processo fotocatalítico para amostra N-ZnO e a degradação do NFO é mais efetiva quando comparada a A-ZnO-OH. Tais espécies reativas ( $O_2^{\bullet-}$ ,  $h^+$  e  $\bullet OH$ ) formadas durante a irradiação do fotocatalisador são capazes de atacar os poluentes orgânicos, levando à sua degradação fotocatalítica completa (Mohan et al., 2021). A concentração final do norfloxacin nas amostras coletadas no tempo 30 minutos e no tempo 60 minutos foi estimada e os resultados

são apresentados na Tabela 10. A taxa de decomposição é maior que 90% em 30 minutos de degradação para o fotocatalisador N-ZnO.

Tabela 10: Concentração residual do norfloxacino nas amostras A-ZnO-OH e N-ZnO coletadas no tempo 30 e no tempo 60

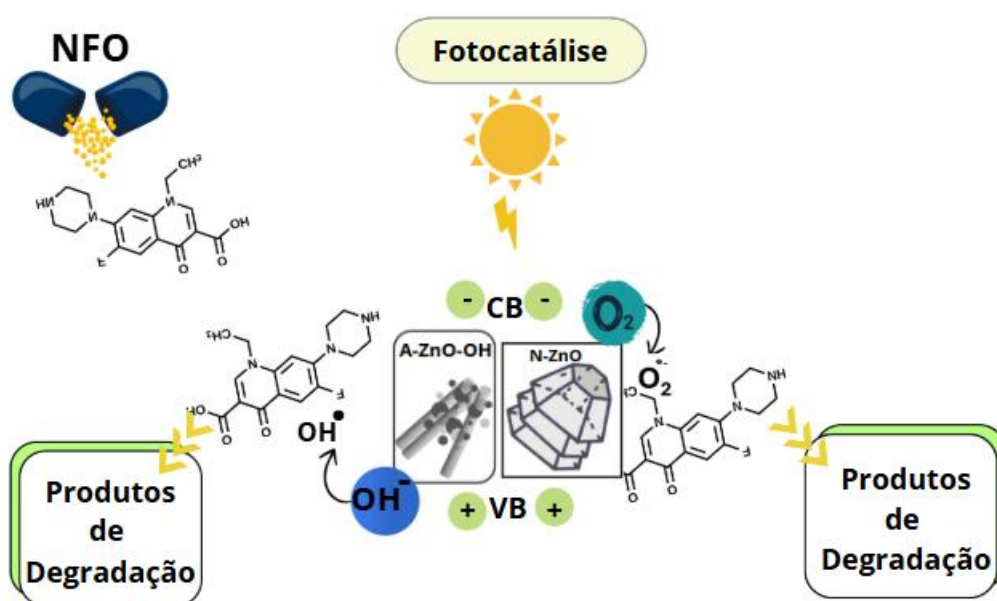
<i>Teste fotocatalítico</i>	<i>Área</i>	<i>Concentração ng mL<sup>-1</sup></i>	<i>Experimental m/z</i>	<i>Teórico m/z</i>	<i>Erro (ppm)</i>
<i>A-ZnO-OH - T30</i>	701112	61,1	320,1407	320,1405	0,62
<i>A-ZnO-OH - T60</i>	363107	31,7	320,1403	320,1405	-0,62
<i>N-ZnO- T30</i>	207525	18,1	320,1400	320,1405	-1,56
<i>N-ZnO - T60</i>	24279	2,1	Baixa intensidade	320,1405	-
<i>Padrão 200 ng/mL</i>	2293232	200	320,1404	320,1405	-0,31

Com base na análise dos resultados de teste de captura e identificação dos intermediários da degradação fotocatalítica de norfloxacino, o mecanismo de degradação fotocatalítica de NFO empregando as amostras A-ZnO-OH e N-ZnO foi proposto (Figura 44).

Em decorrência da irradiação de luz, os elétrons na banda de valência (VB) foram excitados para a banda de condução (CB) formando lacunas, oxidantes fortes, na banda de valência (VB) dos fotocatalisadores. As lacunas formadas podem reagir diretamente com a molécula alvo ou reagir com moléculas de água para produzir radicais hidroxil que atuam na degradação do norfloxacino (Koiki; Arotiba, 2025). Os elétrons na banda de condução reagem

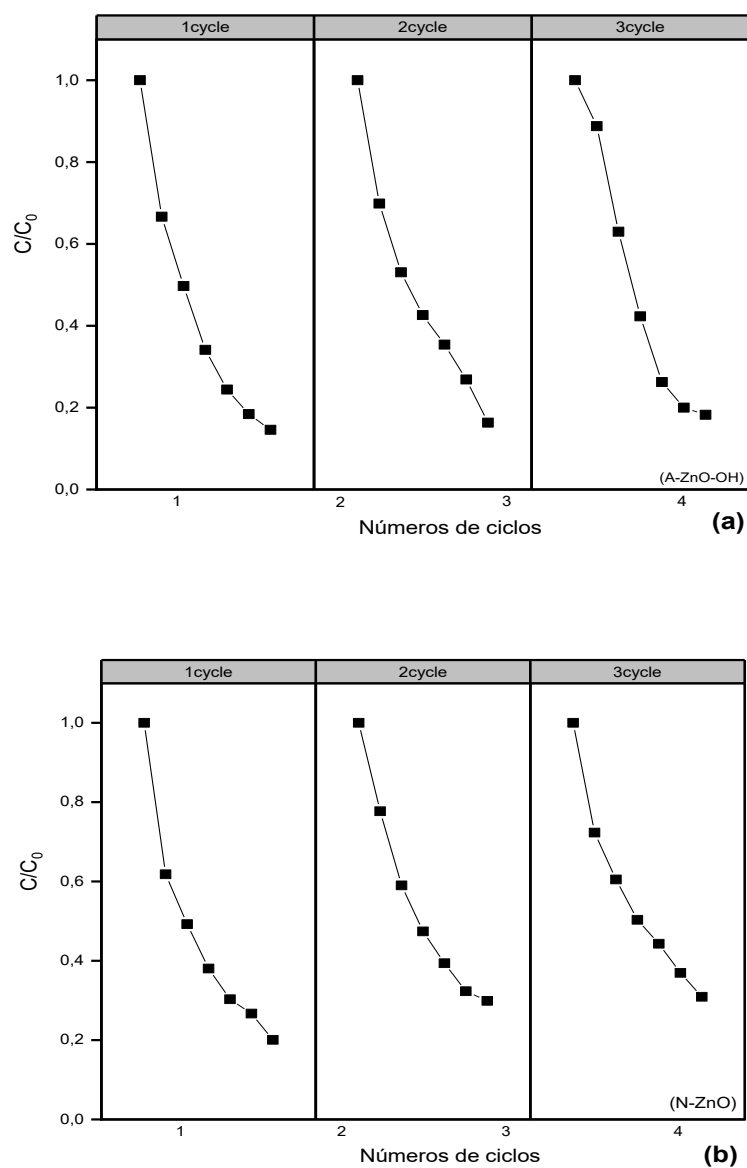
principalmente com  $O_2$  para gerar ânions radicais superóxidos,  $O_2^{\bullet-}$ , que também degradam os poluentes. Segundo os resultados de identificação dos produtos intermediários de degradação de NFO, a quebra inicial do anel piperazínico é um indicativo que espécies reativas de oxigênio atuam mais efetivamente na degradação do antibiótico.

Figura 44: Proposta de mecanismo de degradação do fotocatalisadores



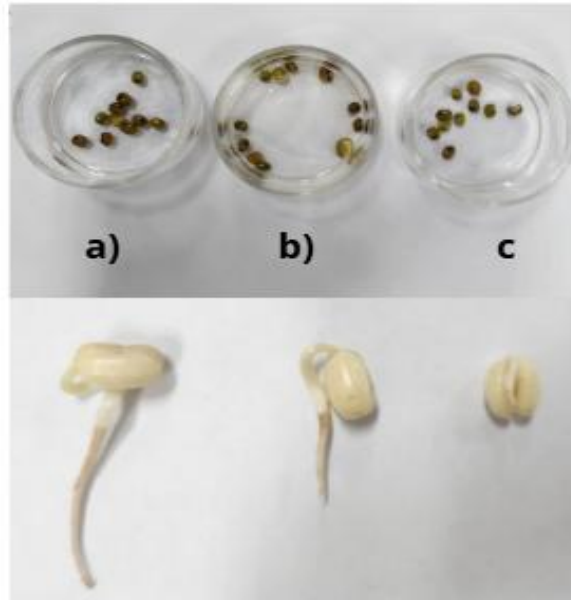
Para avaliar a capacidade de reuso dos fotocatalisadores (A-ZnO-OH e N-ZnO) na degradação do antibiótico, os ensaios fotocatalíticos foram repetidos por três ciclos consecutivos para solução de NFO  $10 \text{ mg L}^{-1}$  com  $50 \text{ mg}$  de fotocatalisador em pH 6,5 (Figura 45). Os resultados apontam que o fotocatalisador de A-ZnO-OH perde pouca atividade quando submetido ao reciclo, considerando que há 86% de degradação de NFO no primeiro ciclo, 83% no segundo ciclo e 81% no terceiro ciclo. Já o fotocatalisador de N-ZnO apresentou menor estabilidade ao ser submetido ao reciclo, reduzindo de 80% de degradação no primeiro ciclo para 70% e 65% no segundo e terceiro ciclos, respectivamente. Os resultados indicam que o fotocatalisador A-ZnO-OH mantém uma boa estabilidade para até 3 ciclos de degradação de NFO.

Figura 45: Teste de reciclo: (a) A-ZnO-OH e (b) N-ZnO



A fim de avaliar o efeito do antibiótico no crescimento das plantas, sementes de feijão-Mungo (*Vigna radiata*) foram cultivadas com água deionizada (Figura 46-a), com produtos de degradação do norfloxacino, ou seja, a solução resultante após 60 minutos de teste fotocatalítico (Figura 46-b) e solução de NFO 10 mgL<sup>-1</sup> (Figura 46-c).

Figura 46: Crescimento de feijão mungo tratados com (a) água deionizada, (b) solução fotocataliticamente tratada de NFO e (c) soluções de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de NFO



Após 3 dias de experimento, os brotos de feijão Mungo foram obtidos e o comprimento dos brotos foi usado para avaliar a fitotoxicidade das amostras antes e depois da degradação fotocatalítica. O comprimento do broto cultivado com a solução de norfloxacino  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  indica que a semente não apresentou bom desenvolvimento na germinação, enquanto o broto cultivado com a solução de norfloxacino após a degradação foi mais desenvolvido após o período de teste, indicando que a fitotoxicidade foi reduzida após a degradação fotocatalítica do antibiótico (Huang et al., 2025).

### 5.2.11 Conclusões parciais

Nessa parte do trabalho, foi avaliada a influência de diferentes precursores de zinco (nitrato e acetato) e do ajuste de pH nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do óxido de zinco preparado com o extrato da folha de dendê e sua aplicação na degradação fotocatalítica do antibiótico norfloxacino de meio aquoso. A análise estrutural mostrou que há formação de wurtzita de ZnO e que os valores de *band gap* das amostras estão abaixo do valor encontrado na literatura para o ZnO. A análise morfológica indicou a importância dos precursores mediados pelos fitoquímicos na formação de esferas, hastes e pirâmides hexagonais de ZnO. Os resultados mostraram que cerca de 86% do antibiótico é degradado em apenas 60 minutos quando o fotocatalisador é preparado com acetato de zinco em meio alcalino (A-ZnO-OH). Conclui-se que o trabalho forneceu um método simples e ecologicamente correto para sintetizar ZnO em diferentes morfologias usando resíduo da indústria do dendezeiro. A síntese verde apresenta baixo custo e permitiu produzir fotocatalisadores com boa atividade fotocatalítica. Entretanto, a investigação de compósitos de ZnO pode ser uma alternativa viável para melhorar as atividades fotocatalíticas do ZnO sintetizado em verde.

### **5.3. FORMAÇÃO DE ZnO DOPADO COM FERRO E COMPÓSITOS ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> PARTIR DO EXTRATO DA FOLHA DE DENDÊ PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ANTIBIÓTICO FLUOROQUINONA**

#### **5.3.1 Apresentação**

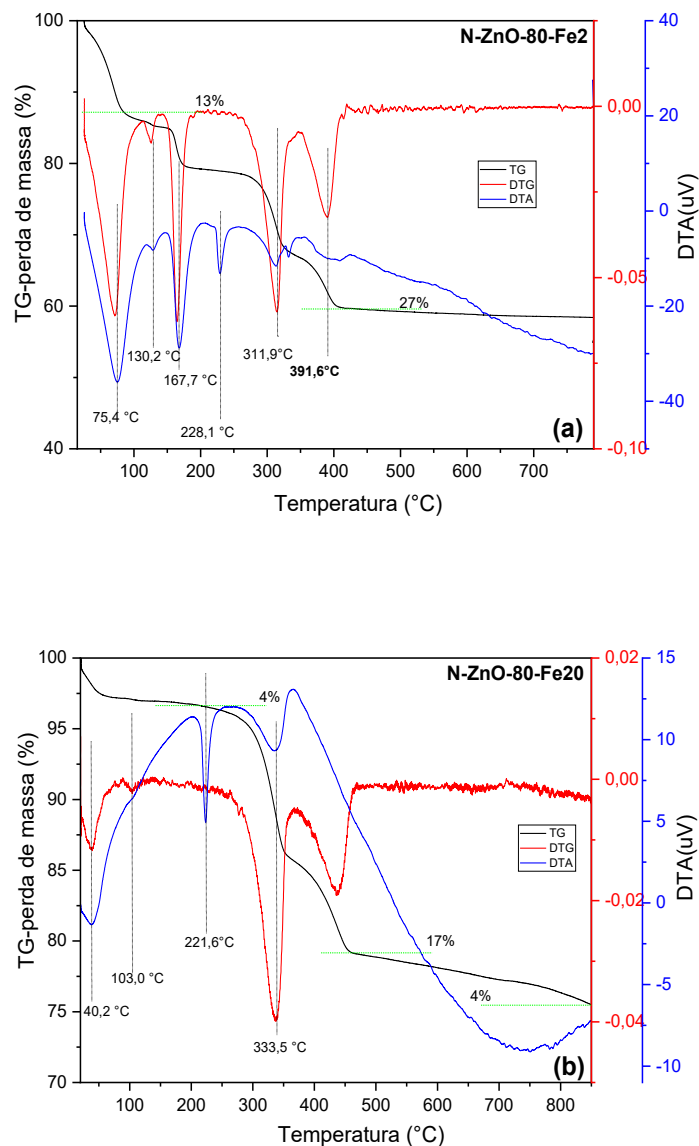
A maximização da eficiência do óxido de zinco ZnO como fotocatalisador pode ser alcançada por meio de diversas estratégias, como a dopagem com espécies metálicas e não metálicas, a formação de heterojunções com outros semicondutores e a indução de defeitos de superfície (Cervera-Gabalda; Zielińska-Jurek; Gómez-Polo, 2022).

A dopagem com Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> é realizada pela adição de sais de ferro durante a síntese e oferece diversas vantagens em comparação às propriedades do ZnO puro (Kim et al., 2025; Liu et al., 2020; Zyoud et al., 2024). Esses íons de ferro podem tanto substituir o íon zinco sem causar grandes distorções estruturais quanto favorecer a transferência de carga e a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina (Kim et al., 2025). Adicionalmente, a dopagem com íons de ferro pode induzir a diminuição do tamanho do cristalito, resultando em um aumento da área de superfície e, potencialmente, ampliando a absorção de luz na região visível (Duc et al., 2025; Kim et al., 2025). Outra alternativa amplamente adotada é a combinação de ZnO com diferentes óxidos de ferro para a formação de heteroestruturas. Essa abordagem é valorizada pelas propriedades magnéticas dos óxidos de ferro, sua elevada capacidade de adsorção, baixa toxicidade, baixo custo, estabilidade, boa dispersibilidade e facilidade de revestimento ou funcionalização para o tratamento de uma grande diversidade de poluentes (Makota et al., 2025; Prescilio et al., 2025). O objetivo dessa parte do trabalho é avaliar a influência da dopagem e da formação de heteroestruturas nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do óxido de zinco preparado usando o extrato da folha de dendê e aplicar os materiais obtidos na degradação fotocatalítica do antibiótico fluoroquinona norfloxacino de meio aquoso.

### 5.3.2 Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

As curvas de TG/DTA das amostras pré-calcinadas de óxido de zinco preparadas com nitrato de zinco em presença de diferentes concentrações de ferro (2% e 20%), denominadas N-ZnO-80-Fe2 e N-ZnO-80-Fe20 (Figura 47 ).

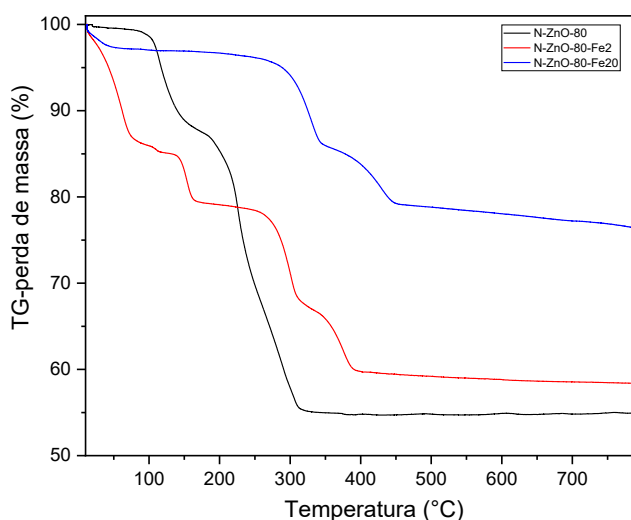
Figura 47: Curvas TG/DTA das amostras secas preparadas com adição de ferro: a) N-ZnO-80-Fe2 e b) N-ZnO-80-Fe20



Para amostra com 2% de ferro (Figura 47-a), a perda de massa inicial em torno de 13% até 100°C corresponde principalmente à perda de água adsorvida (Lamba et al., 2022; Riwayati

et al., 2024). Eventos térmicos simultâneos entre 120 e 400 °C fazem referência à decomposição da matéria orgânica do extrato e dos sais precursores nitrato e cloreto indicados pelos picos endotérmicos na curva de DTA. Nessa fase, a perda de massa é mais intensa. Acima de 400 °C a curva TG permanece praticamente inalterada e não é possível perceber nenhum evento térmico significativo, indicando a estabilidade térmica do material formado. Nenhum evento térmico em altas temperaturas foi significativamente observado, sugerindo que com essa concentração de ferro há produção de um material estável e com comportamento térmico muito próximo ao do ZnO puro. Para o precursor contendo 20% de ferro (Figura 47-b), eventos térmicos referentes à decomposição dos precursores nitrato e cloreto ocorrem a temperaturas mais elevadas. Acima de 600 °C, há uma perda de massa gradual que pode estar associada à decomposição de óxido de ferro formado na etapa anterior. As curvas TG das amostras com e sem adição de ferro antes da calcinação são apresentadas na Figura 48 e indicam menor perda de massa e maior estabilidade térmica dos precursores contendo ferro. É possível notar também que a presença do ferro reflete em estágios com maior perda de massa em temperaturas mais altas. Esse deslocamento dos eventos térmicos para a direita reflete uma maior resistência térmica dos materiais.

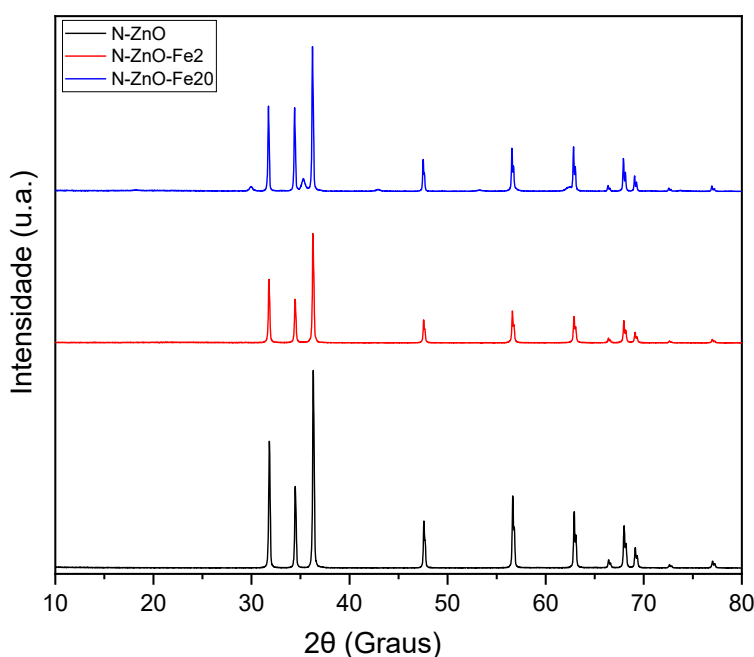
Figura 48: Curvas TG das amostras N-ZnO-80, N-ZnO-80-Fe2 e N-ZnO-80-Fe20



### 5.3.3 Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras sintetizadas com nitrato como precursor de zinco, com e sem adição de ferro, usando extrato da folha de dendê, após calcinação a 500 °C são apresentadas na Figura 49.

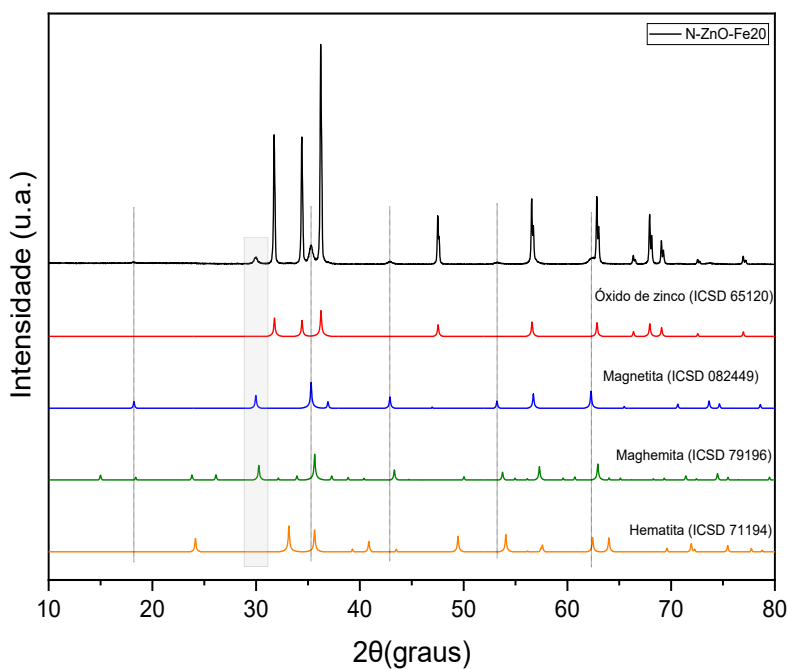
Figura 49: Difratomogramas das amostras de ZnO preparadas com e sem adição de ferro



Os resultados de difração de raios X das amostras calcinadas mostraram a formação de estruturas cristalinas referentes à fase wurtzita do ZnO com boa cristalinidade (ICSD-65120) com picos de difração  $2\theta$  em = 31,75 (100) 34,38 (002) 36,33 (101), 47,5 (102) 56,73 (110) 62,83 (103) 67,94 (112) ,69,26 (201) para a amostra N-ZnO. As amostras N-ZnO-Fe2 e N-ZnO-Fe20 apresentaram todos os picos referentes ao ZnO em fase wurtzita e a amostra N-ZnO-Fe20 também apresenta picos de difração em  $2\theta = 18,97^\circ$  (111),  $29,91^\circ$  (220),  $35,31^\circ$  (311),  $42,94^\circ$  (400),  $56,72^\circ$  (511),  $62,28^\circ$  (440) que podem corresponder à presença de magnetita (ICSD-082449) (Atla et al., 2018; (Ehsani et al., 2021). No entanto, sabe-se que o padrão de difração de raios X da magnetita se assemelha ao da maghemita (Figura 50) (Babay; Mhiri; Toumi, 2015; Hincapi et al., 2025).

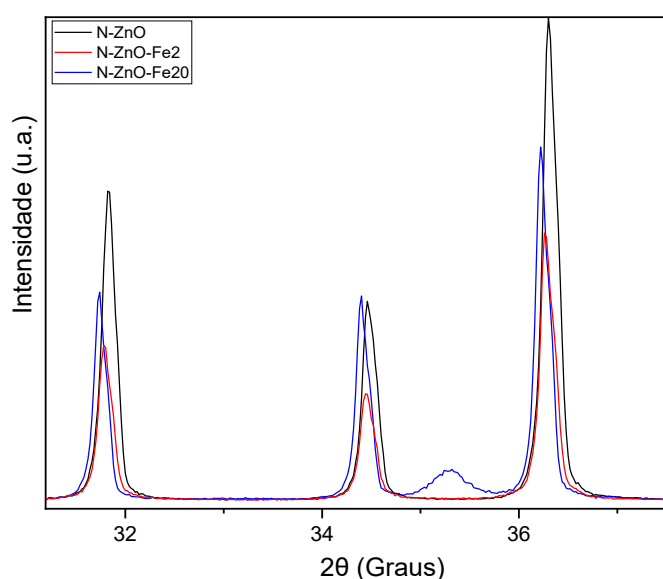
A síntese verde tem potencial de reduzir o uso de produtos químicos tóxicos. O extrato da palmeira é uma grande fonte de fitoquímicos. Grupos OH, COOH e NH<sub>2</sub> oriundos dos compostos identificados na análise do extrato da folha do dendezeiro podem mediar a formação dos óxidos (Darmawan et al., 2024; (Rini et al., 2024). Mohamed et al., (2023) sintetizaram nanopartículas de óxido de ferro a partir do precursor nitrato férrico e diferentes extratos de planta. A caracterização revelou que o principal componente das nanopartículas de ferro era a magnetita quando o extrato de cravo foi utilizado como um agente redutor para Fe<sup>3+</sup>. Quando extrato de café verde foi utilizado, as fases magnetita e hematita foram identificadas. Para os autores, os fitoquímicos presentes no extrato de cravo e no extrato de café verde podem atuar como agentes de redução durante o processo de síntese do óxido de ferro. Nesse estudo, diferentes classes químicas de compostos bioativos, como terpenos, alcaloides, ácidos graxos e compostos fenólicos, foram encontradas nos extratos da folha de dendezeiro investigados para exame fitoquímico através de CG-MS. Com isso, é possível sugerir que os fitoquímicos do extrato da folha de dendê agem como redutores de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, permitindo a formação de magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Figura 50: Difratomogramas da amostra N-ZnO-Fe20 e respectivos padrões



A Figura 51 mostra detalhes dos difratogramas das amostras N-ZnO, N-ZnO-Fe2 e N-ZnO-Fe20 na faixa de ângulo  $2\theta$  de  $31^\circ$  a  $37^\circ$ . É possível observar desvios dos picos para ângulos  $2\theta$  menores no difratograma de N-ZnO-Fe2 e em maior grau no difratograma da amostra N-ZnO-Fe20 (Figura 51). Esse deslocamento dos picos de difração para ângulos menores pode ser um indicativo da substituição de  $Zn^{2+}$  por  $Fe^{2+}$ , correspondendo ao aumento do volume da célula unitária em virtude do aumento do raio do cátion metálico de 88 pm ( $Zn^{2+}$ ) para 92 pm ( $Fe^{2+}$ ) (Dos Santos et al., 2025; Kumar et al., 2016). Isso sugere a substituição isomórfica de  $Zn^{2+}$  por  $Fe^{2+}$  na estrutura de óxido de zinco nas duas amostras. No caso da amostra N-ZnO-Fe20, há substituição até o limite de formação de solução sólida, quando começa segregar fase para formar o  $Fe_3O_4$ . Esses resultados são um forte indício da atuação dos fitoquímicos como agentes redutores.

Figura 51: Detalhes dos difratogramas das amostras sintetizadas com e sem óxido de ferro



O diâmetro médio de cristalitos foi calculado a partir dos dados de DRX usando a equação de Debye-Scherrer ( $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ ), onde  $\lambda$  é 0,154 nm,  $\beta$  é a largura a meia altura (FWHM) dos picos mais intensos ((100), (002) e (101)),  $\theta$  é o ângulo de difração e  $k$  é a constante de Scherrer (0,9, considerando partículas de forma esférica). O tamanho médio do cristalito foi calculado a partir da média aritmética dos valores de  $D$  obtidos para cada pico (100), (002) e (101) (Tabela 11).

Tabela 11: Tamanho do cristalito das amostras sintetizadas com e sem ferro a partir da folha de dendê

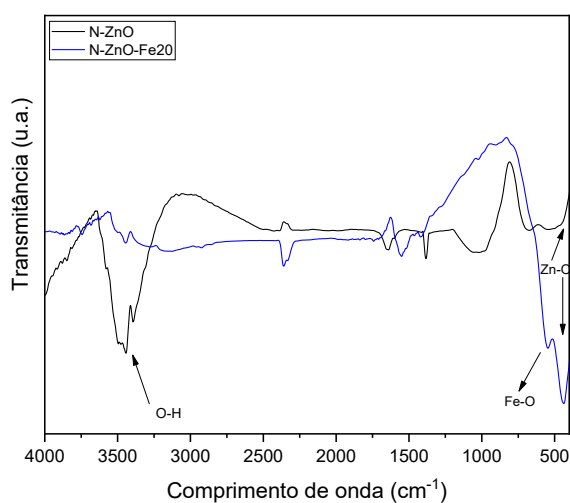
Amostra	Scherrer	Williamson–Hall	
	D (nm)	D (nm)	Deformação de rede ( $\times 10^{-3}$ )
N-ZnO	47,92	117,74	1,52
N-ZnO-Fe2	46,23	117,74	1,53
N-ZnO-Fe20	49,56	128,16	1,51

Os valores de diâmetro médio de cristalitos determinados pelos métodos de Scherrer e Williamson–Hall foram similares entre si. Quando comparados os valores entre os dois métodos, o método de Williamson–Hall apresentou valores maiores, como já observado nos resultados discutido nas Partes I e II desse trabalho, reforçando a importância de se considerar a contribuição da deformação no cálculo do tamanho de cristalito.

### 5.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi usada para avaliar as amostras de ZnO preparadas em presença de ferro. Os espectros de infravermelho são apresentados na Figura 52.

Figura 52: Espectros de FTIR das amostras N-ZnO e N-ZnO-Fe20

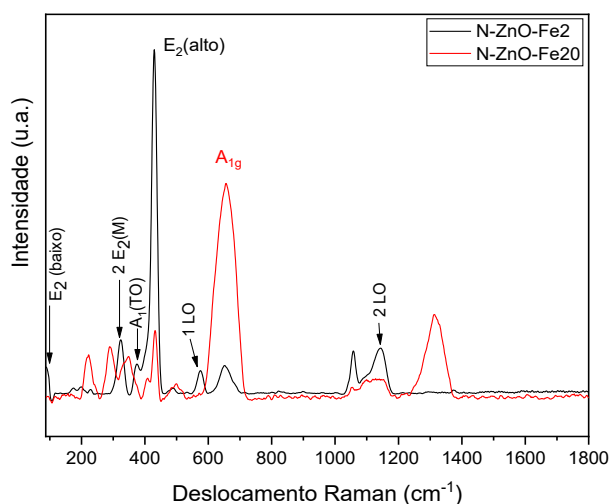


Foi observada uma banda de absorção próxima a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , característica da vibração de estiramento O-H da água adsorvida. As bandas na região  $400 - 600\text{ cm}^{-1}$  estão associadas aos óxidos metálicos (Albo et al., 2025; El et al., 2025). Na região entre  $500-600\text{ cm}^{-1}$  são encontradas bandas relacionadas às vibrações das ligações Fe-O (Samy et al., 2023; Tkachenko et al., 2024; Zheltova et al., 2023). Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras N-ZnO-Fe2 e N-ZnO-Fe20 não mostram evidências da presença de resíduos orgânicos oriundos do extrato.

### 5.3.5 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman na região entre  $100\text{ cm}^{-1}$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$  das amostras com adição de ferro são apresentados na Figura 53. É possível observar uma banda em aproximadamente  $660\text{ cm}^{-1}$  referente ao deslocamento Raman característico ao modo  $A_{1g}$  da magnetita. Além disso, o espectro de N-ZnO-Fe20 apresenta bandas em torno de  $219\text{ cm}^{-1}$ ,  $350\text{ cm}^{-1}$ ,  $282\text{ cm}^{-1}$  que segundo a literatura também são descritas para magnetita (Elshypany et al., 2021; Rugiel et al., 2024; Tkachenko et al., 2024). Entretanto, não foi possível observar nesse estudo a banda em  $700-720\text{ cm}^{-1}$  referente ao deslocamento Raman característico da magnetita (Hadadian et al., 2022; Lima et al., 2017; Moiseeva et al., 2024).

Figura 53: Espectros de Raman das amostras N-ZnO-Fe2 e N-ZnO-Fe20



Os modos de vibração  $2E_2(M)$ ,  $A_1(TO)$  e  $E_2(alto)$ , característicos de ZnO, são observados em ambas as amostras com ferro, com deslocamento e menor intensidade de picos

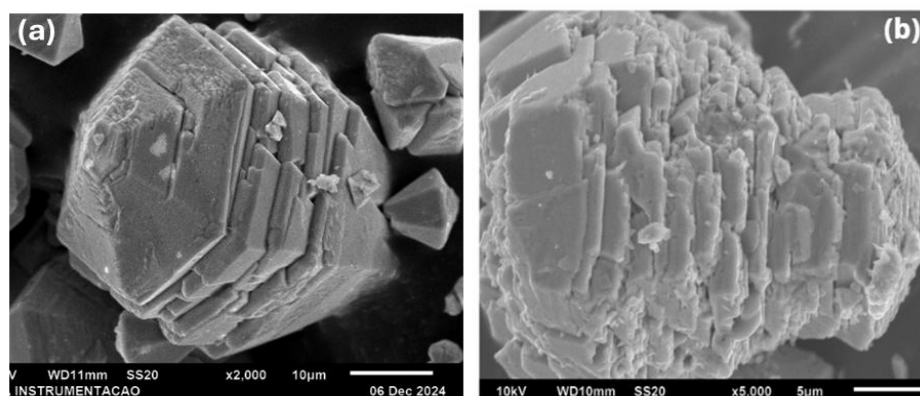
para a amostra N-ZnO-Fe20. A presença de nanopartículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pode resultar em uma mudança de frequência vibracional, responsável pelos desvios dos modos de vibração correspondentes ao ZnO (Elshypany et al., 2021). As intensidades das bandas relacionadas ao óxido de zinco nessa amostra também foram diminuídas, um indicativo dos defeitos estruturais e distorções de rede em virtude da inserção do óxido magnético em ZnO (Ramos et al., 2023).

A banda em  $1314\text{ cm}^{-1}$  na amostra N-ZnO-Fe20 é indicativo da presença do carbono desordenado, com defeitos estruturais e distorções (carbono  $\text{sp}^3$ ) (Albo et al., 2025; Boukhoubza et al., 2022; Rini et al., 2024), que pode estar relacionada à presença de material carbonáceo não estruturado.

### 5.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)/Mapeamento elementar

Microscopia eletrônica de varredura foi empregada para avaliar o impacto das diferentes concentrações de ferro na morfologia do óxido de zinco. As micrografias das amostras N-ZnO e N-ZnO-Fe2 são apresentadas nas Figura 54-a e Figura 54-b respectivamente. Os resultados mostram que a dopagem com 2% de ferro interferiu na morfologia piramidal de ZnO (N-ZnO-Fe2), surgindo estruturas com placas empilhadas. Isso sugere que para pequenas concentrações de ferro, o crescimento preferencial é de nucleação única, compatível com um processo de dopagem.

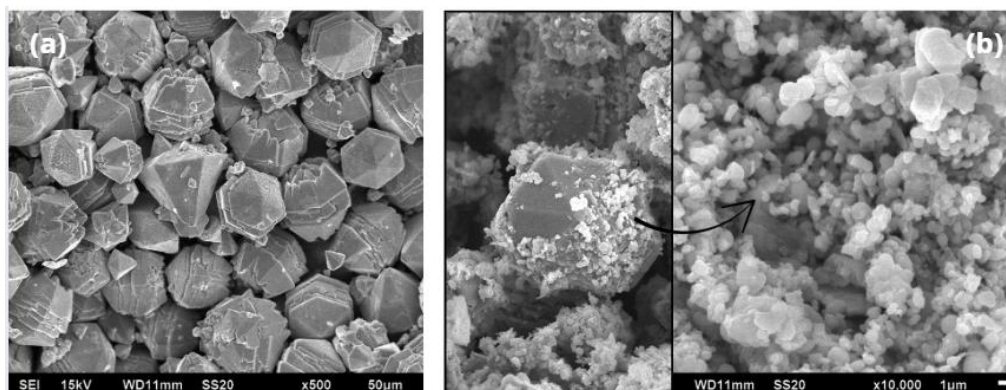
Figura 54: Imagens de MEV das amostras N-ZnO (a) e N-ZnO-Fe2 (b)



As micrografias das amostras N-ZnO e N-ZnO-Fe20 são apresentadas nas Figura 55-a e Figura 55-b, respectivamente. Para alta concentração de ferro (N-ZnO-Fe20), as imagens de MEV mostram a formação de pirâmides hexagonais de ZnO e aglomerados consistindo em

nanopartículas de morfologias variadas sobre as pirâmides. Isso sugere que nucleações individuais permitiram a formação das pirâmides de ZnO e as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aderidas à superfície.

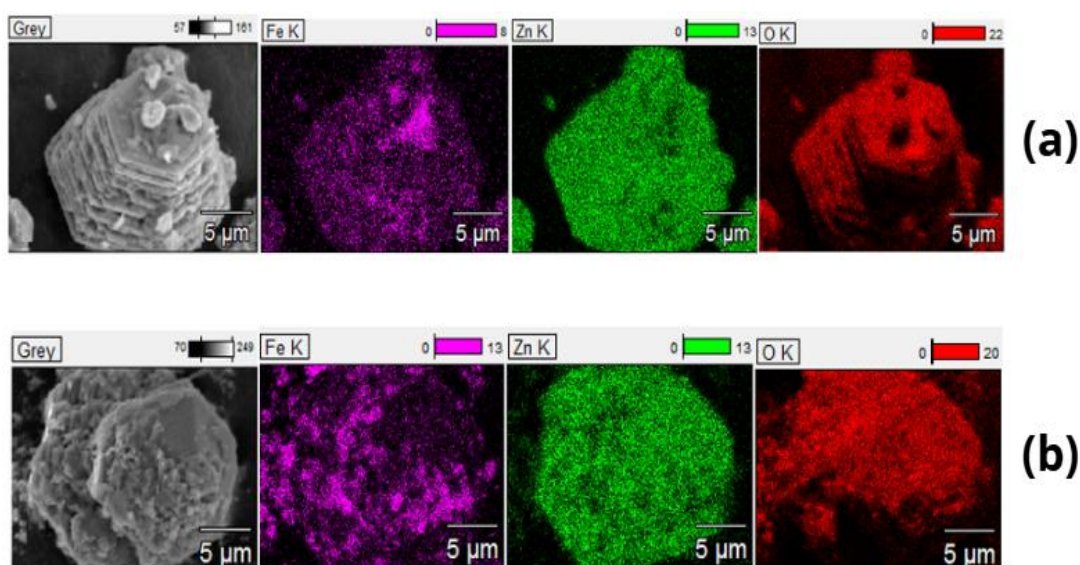
Figura 55: Imagens de MEV das amostras N-ZnO (a) e N-ZnO-Fe20 (b)



De acordo com as micrografias, as pirâmides hexagonais de ZnO atuaram como suporte, sobre as quais as partículas de magnetita foram depositadas.

O mapeamento elemental permitiu identificar a distribuição dos elementos presentes na superfície das amostras (Figura 56).

Figura 56: Mapeamento elemental das amostras N-ZnO-Fe2 (a) e N-ZnO-Fe20 (b)



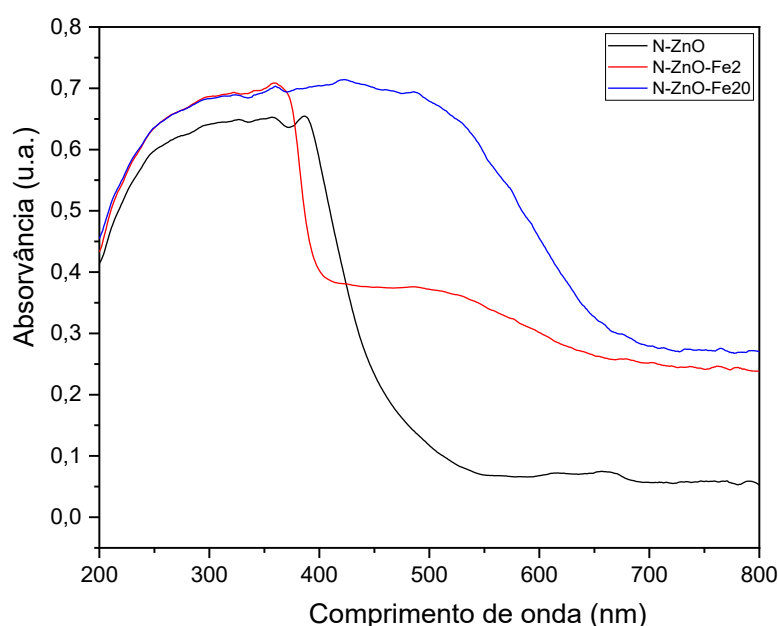
Os elementos Zinco (verde) e Oxigênio (vermelho) estão presentes em ambas as amostras, distribuídos de forma homogênea na superfície. Já o Ferro (roxo) concentra-se de

forma diferente nas duas amostras. Na amostra N-ZnO-Fe2 (Figura 56-a), o ferro se distribui de forma mais homogênea em toda a superfície das partículas, sugerindo tratar-se de uma dopagem, já na amostra N-ZnO-Fe20 (Figura 56-b), o ferro se concentra em regiões associadas às nanopartículas, sugerindo a formação de fase segregada.

### 5.3.7 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

A espectroscopia de refletância difusa UV-vis (DRS) tem sido usada para estudar as propriedades ópticas de semicondutores. Neste caso, foram registrados os espectros de absorção UV-vis das amostras obtidas para avaliar a influência das diferentes concentrações de ferro presentes nas amostras (Figura 57).

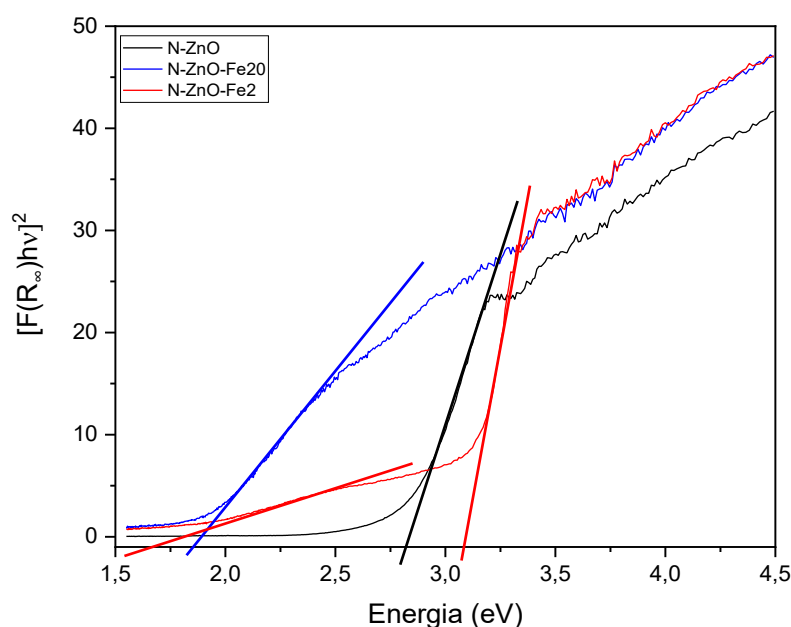
Figura 57: Espectros de reflectância difusa UV-Vis das amostras N-ZnO, N-ZnO-Fe2 e N-ZnO-Fe20



A equação de Tauc (Equação 1) foi utilizada para interpretar os dados de DRS com o intuito de determinar as energias de *band gap* das amostras (Figura 58). O valor de *band gap* obtido pela extrapolação da tangente à faixa linear do gráfico de Tauc da amostra N-ZnO-Fe20 foi de 1,80 eV. A diminuição acentuada no valor de *band gap* é resultado da hibridização das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ancoradas na superfície das pirâmides de ZnO. O gráfico de Tauc para

a amostra N-ZnO-Fe<sub>2</sub> apresentou duas estruturas de absorção; a primeira com baixa intensidade tem limiar de absorção em 1,6 eV, associada à presença do ferro, e a segunda em 3,04 eV é compatível com ZnO. O óxido de zinco dopado com ferro apresentou maior absorção de luz visível acima de 400 nm comparado ao ZnO puro, entretanto, o composto formado da combinação de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em pirâmides hexagonais de ZnO teve maior aumento na capacidade de absorção de luz visível, indicando que esse material pode ser utilizado como um fotocatalisador em ampla faixa de radiação (Figura 57).

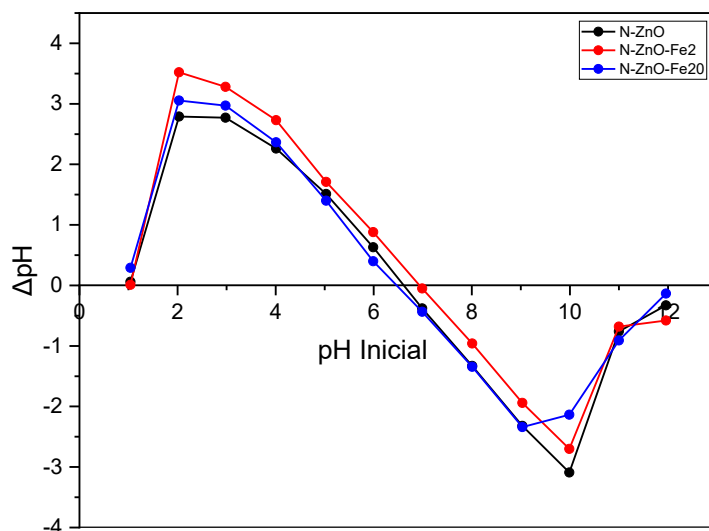
Figura 58: Gráficos de Tauc das amostras N-ZnO, N-ZnO-Fe<sub>2</sub> e N-ZnO-Fe<sub>20</sub>



### 5.3.8 Ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>)

O pH de ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) é um fator relevante para avaliar as interações eletrostáticas entre as espécies presentes na solução e a superfície do fotocatalisador. O método de adsorção foi empregado para avaliar a natureza das cargas superficiais nas amostras N-ZnO, N-ZnO-Fe<sub>2</sub> e N-ZnO-Fe<sub>20</sub> (Figura 58). O estudo das cargas superficiais de óxidos metálicos suspensos em meio aquoso é um fator relevante para a fotocatalise, uma vez que avalia a atração ou repulsão eletrostática entre as espécies presentes na solução e a superfície do fotocatalisador. Os valores de pH de carga zero foram identificados em pH 6,8 para amostra N-ZnO, em pH 7,0 para a amostra N-ZnO-Fe<sub>2</sub> e em pH 6,3 para a amostra N-ZnO-Fe<sub>20</sub>.

Figura 59: pH de carga zero das amostras N-ZnO, N-ZnO-Fe2 e N-ZnO-Fe20



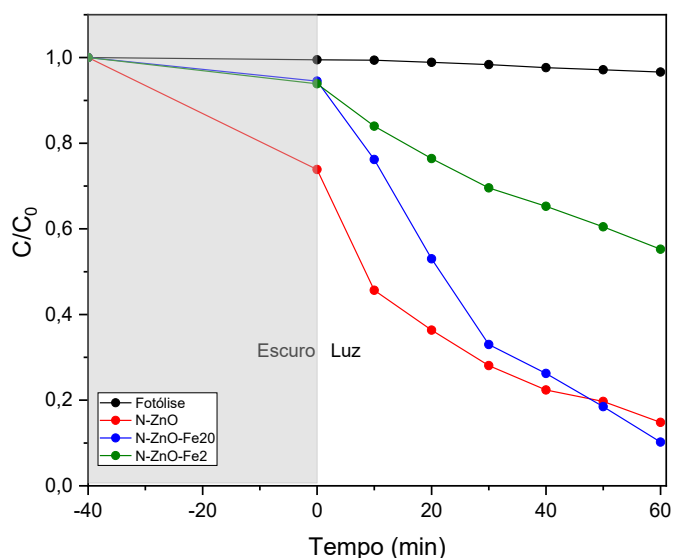
### 5.3.9 Testes Fotocatalíticos

As amostras N-ZnO-Fe2 e N-ZnO-Fe20 foram testadas como fotocatalisadores na degradação fotocatalítica do norfloxacino. Os testes foram realizados empregando 50,0 mg do fotocatalisador alvo e um teste de referência sem fotocatalisador, em solução de norfloxacino 10,0 mg L<sup>-1</sup>. Antes do início da irradiação, o sistema fotocatalisador/solução foi mantido no escuro sob agitação constante durante 40 minutos para que o equilíbrio de adsorção seja estabelecido. Neste ponto, a lâmpada foi ligada e alíquotas da solução foram coletadas em intervalos de 10 minutos para análise. As amostras da solução foram filtradas e as absorvâncias foram registradas em um espectrofotômetro UV-vis.

A Figura 60 mostra as curvas cinéticas de degradação de norfloxacino para N-ZnO, N-ZnO-Fe2 e N-ZnO-Fe20. Os resultados indicam que norfloxacino não é degradado por fotólise durante o período de exposição à luz na ausência de fotocatalisador. Na presença de fotocatalisador N-ZnO é observada a maior queda na concentração do antibiótico no escuro, indicando que há maior adsorção de NFO e que a presença de ferro diminui a capacidade adsorptiva do óxido de zinco. Quando iluminada, as amostras de óxido de zinco foram fotocataliticamente ativas na degradação de NFO com aproximadamente 40% de eficiência de degradação em uma hora de irradiação na presença de fotocatalisador N-ZnO-Fe2 e

aproximadamente 90% de eficiência de degradação em apenas uma hora de irradiação na presença de fotocatalisador N-ZnO-Fe20.

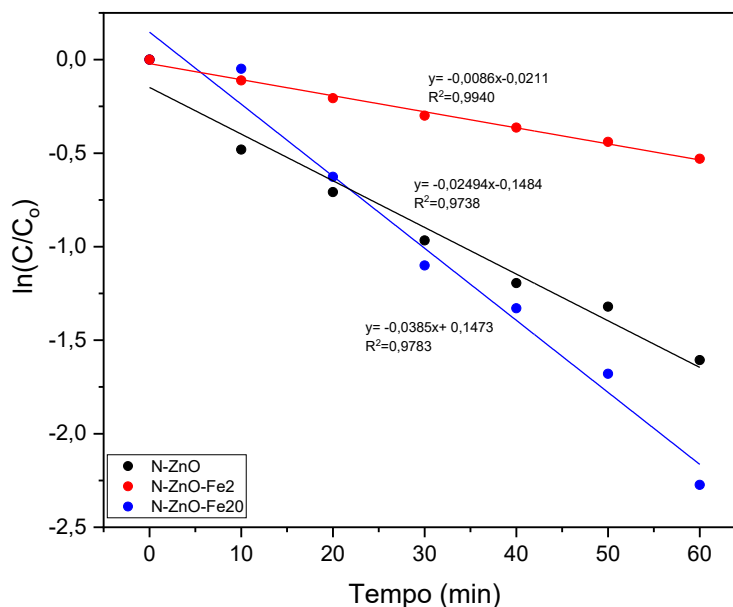
Figura 60: Curvas cinéticas de degradação fotocatalítica de norfloxacino empregando os fotocatalisadores N-ZnO, N-ZnO-Fe2 e N-ZnO-Fe20 e contribuição de fotólise e adsorção.



A Figura 61 mostra a curva cinéticas linearizadas durante o período de 60 minutos de irradiação com e sem os fotocatalisadores, onde  $C_0$  é a concentração inicial do norfloxacino e  $C$  é a concentração num dado intervalo de tempo.

As curvas cinéticas linearizadas indicam um bom ajuste à lei cinética de pseudo-primeira ordem para os três fotocatalisadores, com valores de  $R^2$  dos gráficos  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo maiores que 0,95 (Figura 61). As constantes cinéticas aparentes estimadas a partir dos coeficientes angulares das retas foram de  $8,60 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $2,49 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , e  $3,85 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente, para N-ZnO-Fe2, N-ZnO, e N-ZnO-Fe20, confirmando melhor desempenho do compósito na degradação do norfloxacina.

Figura 61: Curvas cinéticas linearizadas para N-ZnO, N-ZnO-Fe2 e N-ZnO-Fe20



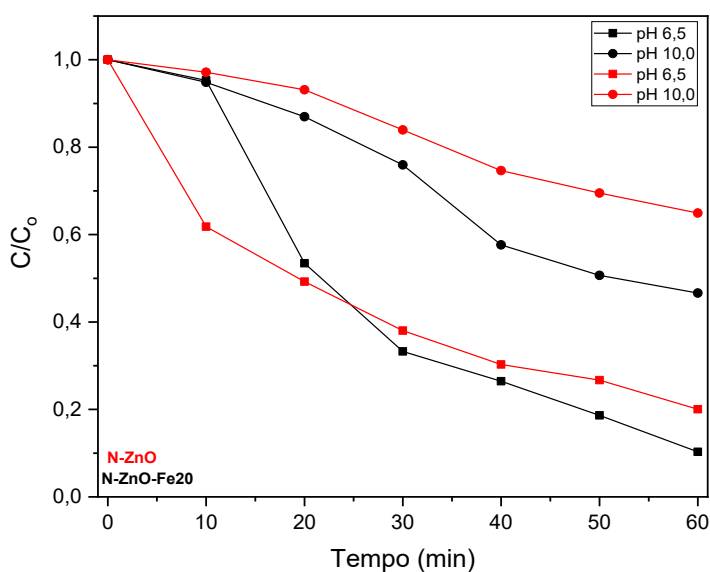
A influência do pH do meio foi investigada para a amostra de melhor desempenho fotocatalítico na degradação de NFO, N-ZnO-Fe20, e os resultados comparados com os da amostra N-ZnO (Figura 62).

O pH da solução de norfloxacino ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi ajustado em 6,5 e 10,0 usando solução de ácido clorídrico  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e solução de hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Norfloxacino apresenta valores de  $pK_{a1} = 6,1$  e  $pK_{a2} = 8,6$ , que estão relacionados ao grupo carboxílico e ao anel piperazinil. Em  $pH < pK_{a1}$ , a espécie predominante de NFO é catiônica, enquanto para  $pH > pK_{a2}$  é aniônica. A espécie dominante é zwitteriônica quando  $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$  (Adnan et al., 2025).

Os resultados de degradação em pH alcalino para amostra N-ZnO-Fe20 ( $pH_{PCZ} = 6,3$ ) indicaram aproximadamente 53,3% de eficiência de degradação. Nessas condições, a carga na superfície do catalisador e na solução do antibiótico dificulta a adsorção em virtude de forças repulsivas. De acordo com os resultados, a degradação foi mais eficaz em pH 6,5. Ambientes muito ácidos ou muito básicos podem favorecer à repulsão eletrostática entre NFO e a superfície do ZnO. Entretanto, ocorre adsorção entre NFO (zwitteriônica) e os óxidos formados

na síntese verde atribuído à superfície carregada positivamente do fotocatalisadores em pH neutro. Outros trabalhos já indicaram que ambientes neutros são mais favoráveis para degradação de NFO em meio aquoso (Bhargawa et al., 2025);(Leite et al., 2024).

Figura 62: Influência do pH na degradação fotocatalítica de norfloxacino empregando os fotocatalisadores N-ZnO e N-ZnO-Fe20



A influência de diferentes espécies reativas na degradação de norfloxacino foi investigada pela condução de testes fotocatalíticos em presença de agentes de capturas nos quais metanol ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ), p-benzoquinona ( $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e sal de sódio do ácido etilenodiamino tetracético-EDTA ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) foram usados para suprimir os radicais hidroxil, ânion superóxido e lacunas, respectivamente (Figura 63).

Para a amostra N-ZnO, é possível inferir que todas as espécies exercem forte influência no processo de degradação fotocatalítico de NFO (Figura 63-a). Para a amostra N-ZnO-Fe20 (Figura 63-b), a adição de p-benzoquinona diminuiu a eficiência de degradação de NFO de 90% para 56%. A adição de EDTA e metanol reduziu a eficiência de degradação de NFO para 40% e 28 %, respectivamente, indicando que a espécie  $\bullet\text{OH}$  é mais ativa na degradação fotocatalítica de NFO. As curvas cinéticas linearizadas dos testes fotocatalíticos em presença dos agentes de captura mostram uma diminuição nas constantes cinéticas aparentes e estão em concordância com a equação cinética de pseudo-primeira ordem (Figura 64). A diminuição das constantes

cinéticas aparentes confirma a maior inibição de espécies reativas pelo reagente metanol no composto, indicando maior contribuição de radicais hidroxil na degradação de NFO pelo fotocatalisador N-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Figura 63: Testes fotocatalíticos em presença dos agentes de captura p-benzoquinona, metanol e EDTA:

a) N-ZnO e b) N-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

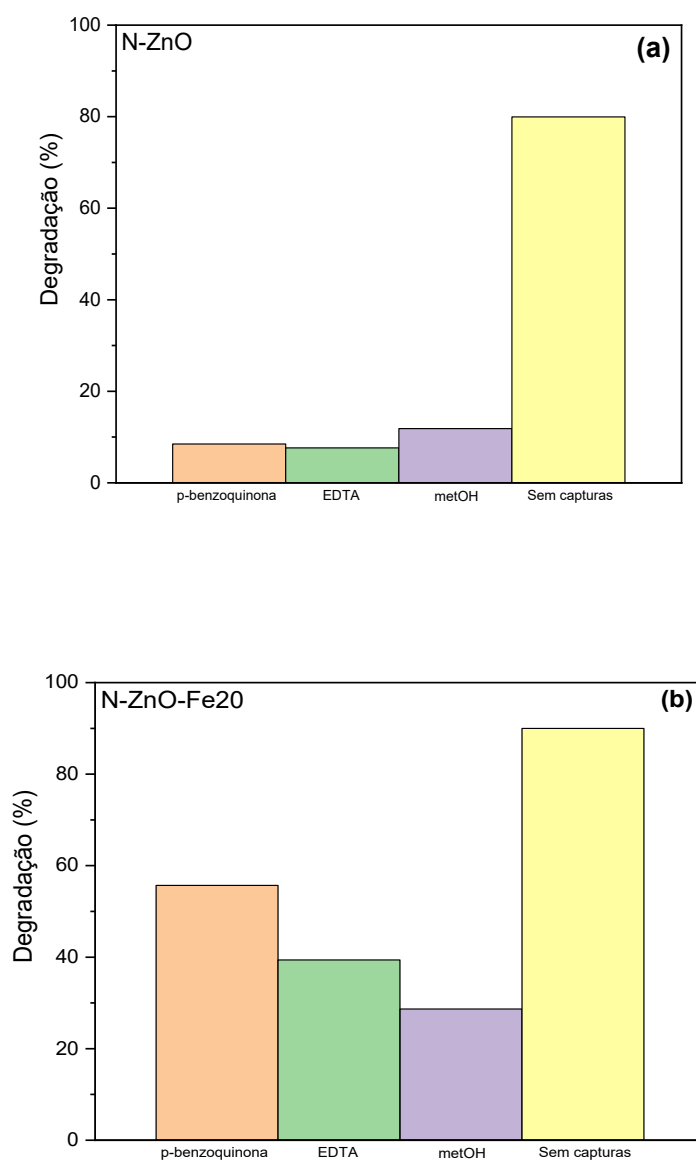
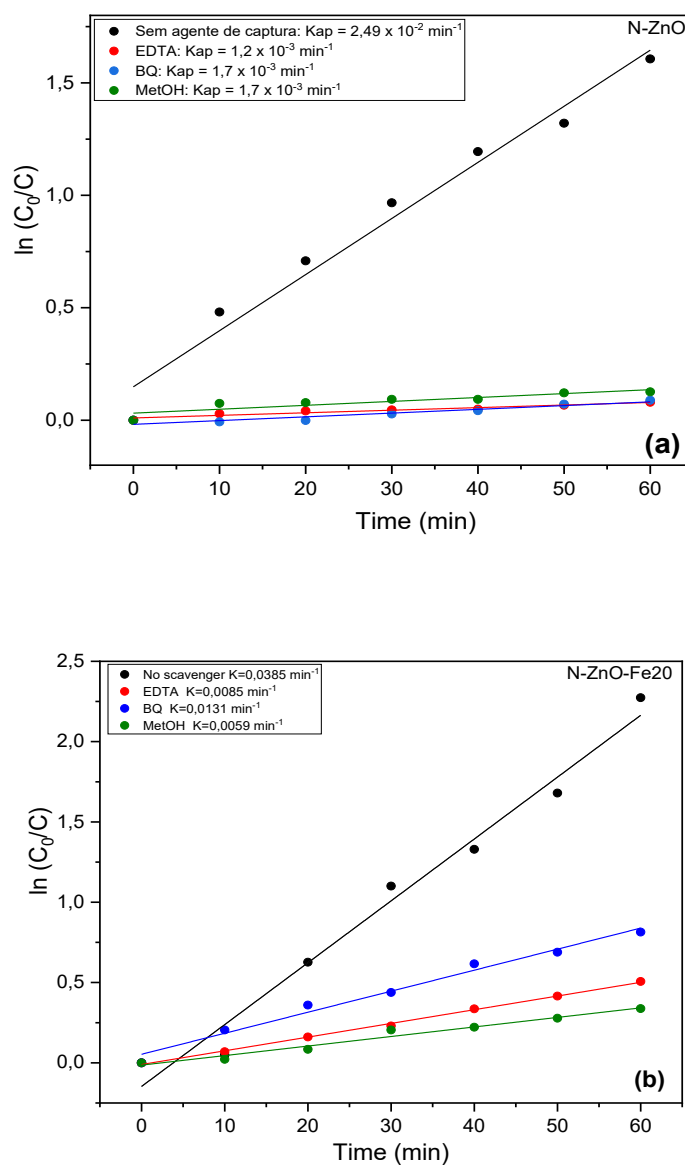


Figura 64: Curvas cinéticas linearizadas dos testes fotocatalíticos em presença dos agentes de captura p-benzoquinona, metanol e EDTA: a) N-ZnO e b) N-ZnO-Fe20



A identificação dos produtos intermediários da degradação fotocatalítica de norfloxacino foi feita utilizando UHPLC-HRMS e os resultados foram mostrados na Tabela 9. Os intermediários I350 ( $m/z = 350,1150$ ), I322 ( $m/z = 322,1194$ ), I279 ( $m/z = 279,0772$ ) e I251 ( $m/z = 251,0826$ ) foram identificados nos tempos T30 e T60 para N-ZnO-Fe20. A ausência do intermediário I336 ( $m/z = 336,1350$ ) pode indicar que a rota 1 é a via preferencial

para degradação de NFO ou que, em apenas 30 minutos de teste fotocatalítico, a abertura oxidativa do anel tenha produzido o intermediário I322 ( $m/z = 322,1194$ ), conforme descrito no item 5.2.10.

Na rota 1 o caminho de degradação inicia-se com reações no anel piperazínico mediadas por espécies reativas de oxigênio. Os testes de captura para degradação de norfloxacinol utilizando N-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como fotocatalisador apresentaram maior inibição de degradação com metanol, indicando que o radical hidroxil é a espécie principal no processo fotocatalítico. A concentração residual do norfloxacinol nas amostras coletadas no tempo 30 min e no tempo 60 min foi estimada e os resultados são apresentados na Tabela 12, que confirmam a maior degradação do antibiótico em apenas 60 minutos de reação utilizando o compósito como fotocatalisador.

Tabela 12: Concentração residual do norfloxacinol nas amostras N-ZnO e N-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coletadas no tempo 30 e no tempo 60

Teste fotocatalítico	Área	Concentração ng mL <sup>-1</sup>	Experimental m/z	Teórico m/z	Erro (ppm)
<b>N-ZnO- T30</b>	207525	18,1	320,1400	320,1405	-1,56
<b>N-ZnO - T60</b>	24279	2,1	Baixa intensidade	320,1405	-
<b>N-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- T30</b>	28954	2,5	Baixa intensidade	320,1405	-
<b>N-ZnO -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- T60</b>	19380	1,7	Baixa intensidade	320,1405	-
<b>Padrão 200 ng mL<sup>-1</sup></b>	2293232	200	320,1404	320,1405	-0,31

### 5.3.10 Conclusões parciais

Neste trabalho, foi avaliada a influência da concentração de ferro na síntese do óxido de zinco empregando o extrato da folha de dendê. Baixa concentração de ferro resultou em óxido de zinco dopado (N-ZnO-Fe<sub>2</sub>) e alta concentração deu origem ao compósito magnético ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (N-ZnO-Fe<sub>20</sub>). A caracterização magnética é necessária para confirmar a formação da magnetita. Os valores de band gap das amostras estão abaixo do valor encontrado na literatura para o ZnO puro, indicando que tanto a dopagem com ferro quanto a hibridização com magnetita resultaram na sensibilização das amostras à luz visível. A análise morfológica indicou a formação de nanopartículas de magnetita dispersas nas pirâmides hexagonais de ZnO, no caso do compósito, e placas empilhadas na amostra de ZnO dopada com ferro. Os testes fotocatalíticos indicam que a amostra dopada com ferro (N-ZnO-Fe<sub>2</sub>) tem atividade fotocatalítica diminuída em relação ao óxido de zinco puro (N-ZnO), mas o compósito demonstrou maior fotocatividade, com aproximadamente 90% do antibiótico degradado em apenas 60 minutos. Os radicais •OH contribuíram mais significativamente para a degradação de norfloxacino seguidos das lacunas (h<sup>+</sup>). Conclui-se que o trabalho forneceu um método simples e ecologicamente correto para sintetizar materiais baseados em óxido de zinco e ferro usando resíduo da indústria do dendezeiro. A síntese verde apresenta baixo custo e permitiu produzir fotocatalisador com boa eficiência fotocatalítica

## 6. CONSIDERAÇÕES GERAIS

### 6.1 Conclusão

Neste estudo, óxido de zinco foi sintetizado com sucesso usando um método de síntese verde por meio do extrato da folha do dendezeiro para degradação fotocatalítica do antibiótico norfloxacino em meio aquoso.

Diferentes classes químicas de compostos bioativos como terpenos, alcaloides, ácidos graxos e compostos fenólicos foram encontrados nos extratos da folha de dendezeiro. Os fitoquímicos presentes no extrato e a temperatura de calcinação demonstraram ser fatores decisivos nas características microestruturais e morfológicas do ZnO. Os resultados obtidos confirmaram a viabilidade de preparar óxido de zinco (ZnO) de baixo custo e com propriedades adequadas ao objetivo do trabalho. O método de síntese simples e ecologicamente correto empregado nesse trabalho foi bem-sucedido para preparar pirâmides hexagonais de ZnO usando resíduo da indústria do dendezeiro.

O tipo de precursor (nitrato e acetato) e o ajuste do pH foram as chaves para avaliar propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do óxido de zinco (ZnO). Com isso, foi possível sintetizar materiais de diferentes tamanhos, apresentando estruturas diversas, como esferas, hastes e pirâmides hexagonais. A análise estrutural mostrou que há formação de wurtzita de ZnO e que os valores de *band gap* das amostras estão abaixo do valor encontrado na literatura para o ZnO.

Neste trabalho, avaliamos com sucesso a influência dos fitoquímicos na formação do material dopado N-ZnO-Fe<sub>2</sub> e no compósito N-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do óxido de zinco preparado a partir do extrato da folha de dendê. A análise morfológica indicou a formação de nanopartículas de magnetita dispersas nas pirâmides hexagonais de ZnO. Os resultados mostraram que a absorção de luz na faixa visível é melhorada pela adição de ferro, tanto como dopante quanto na forma de compósito com Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Os testes fotocatalíticos indicaram que, de todas as amostras testadas, a mais ativa foi o compósito ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, com aproximadamente 90% do antibiótico norfloxacino degradado em apenas 60 minutos. É possível inferir que todas as espécies reativas geradas ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  e  $\text{h}^+$ ) com a irradiação do fotocatalisador podem exercer forte influência no processo de degradação

fotocatalítico de NFO, entretanto, as espécies reativas de oxigênio contribuíram mais significativamente para degradação de norfloxacino.

## 6.2 Perspectivas Futuras

- Fazer a caracterização magnética das amostras contendo ferro
- Sintetizar ZnO a partir de outros resíduos da indústria do dendê (estipes, cachos vazios, fibras e cascas).
- Avaliar diferentes concentrações dos extratos na morfologia do ZnO
- Avaliar a utilização de resíduos de importantes culturas da Bahia, como manga (Extrato da folha e aproveitamento da fibra) e café (extrato da palha e da folha do café)
- Avaliar a dopagem com boro no óxido de zinco sintetizado por diferentes precursores
- Testar outras variáveis nos testes fotocatalíticos (concentração de NFO e massa do semicondutor)
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados na degradação fotocatalítica de outros antibióticos

## 4.3 Repercussão do Trabalho

### ARTIGO

- Green synthesis of zinc oxide using oil palm leaf extract for the photocatalytic degradation of amoxicillin – *Waste and Biomass Valorization*

### TRABALHO APRESENTADO EM EVENTO

- SBPMAT 2025

## 7. REFERÊNCIAS

- ABDELHAMID, H. N. Zinc hydroxide nitrate nanosheets conversion into hierarchical zeolitic imidazolate frameworks nanocomposite and their application for CO<sub>2</sub> sorption. **Materials Today Chemistry**, v. 15, p. 100222, 2020.
- ADNAN *et al.* Visible light induced photocatalytic degradation of norfloxacin using xC-TiO<sub>2</sub>. **Heliyon**, v. 11, n. 1, p. e41320, 2025.
- AFIFAH, Aunie *et al.* Deep eutectic solvent as simultaneous supporting electrolyte and structure-directing agent in electrosynthesis of ZnO for enhanced visible-light chlorophenol degradation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 422, n. January, p. 126956, 2025.
- AHMADI, Seyed Javad *et al.* Optimization study on formation and decomposition of zinc hydroxynitrates to pure zinc oxide nanoparticles in supercritical water. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 4, p. 1448–1454, 2013.
- AKANDA, Md. Rajibul; HASAN, Md. Foysal; AL-AMIN, Md. Green Synthesis and Characterization of ZnO Nanoparticles Using Brunfelsia americana Leaf Extract: Isotherm, Kinetics, Thermodynamic Insights and Reusability into Malachite Green Dye Removal from Aqueous Solutions. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 55, n. August 2025, p. 11–23, 2025.
- ALBO, Mahmood A. *et al.* Enhanced adsorption, anticancer and antibacterial potentials of Pontederia crassipes L. extract mediated ecofriendly synthesized ZnO / biochar nanohybrid. v. 171, n. November 2024, 2025.
- ALDUHAISH, Osamah *et al.* Integrating AgFeO<sub>2</sub> and Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I to establish an S-scheme heterojunction with significantly boosted norfloxacin photocatalytic degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 456, n. May, p. 115835, 2024.
- ALEGRÍA, Matías *et al.* Copper doped hybrid 2D ZnO-stearic acid nanocomposite for boosting photocatalytic degradation of organic pollutants under simulated solar light. **Ceramics International**, v. 50, n. May, p. 41866–41878, 2024.
- ALVARADO, José Alberto *et al.* New approach in effective and reproducible green synthesis of pure ZnO nanoparticles using lemon juice with less solvent and without strong base chemical precursor. **Ceramics International**, v. 51, n. 13, p. 18348–18355, 2025.
- ÁLVAREZ-CHIMAL, Rafael *et al.* Green synthesis of ZnO nanoparticles using a Dysphania ambrosioides extract. Structural characterization and antibacterial properties. **Materials Science and Engineering C**, v. 118, n. August 2020, p. 111540, 2021.
- AMIR FAIZ, M. S. *et al.* Low cost and green approach in the reduction of graphene oxide (GO) using palm oil leaves extract for potential in industrial applications. **Results in Physics**, v. 16, n. October 2019, p. 102954, 2020.
- AMIRUDDIN, R.; KUMAR, M. C. Santhos. Enhanced visible emission from vertically aligned ZnO nanostructures by aqueous chemical growth process. **Journal of Luminescence**, v. 155, p. 149–155, 2014a.
- AMIRUDDIN, R.; KUMAR, M. C. Santhos. Epitaxial growth of vertically aligned highly conducting ZnO nanowires by modified aqueous chemical growth process. **Ceramics International**, v. 40, n. 7 PART B, p. 11283–11290, 2014b.
- ANANTHAKRISHNAN, Rajakumar; GOSWAMI, Karan. Deciphering the effect of calcination temperature on

crystallinity, morphology, oxygen vacancy and photocatalytic activity of bi-phasic ZnO/ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterostructured nanomaterials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 327, n. July, p. 129792, 2024.

ANI, I. J. *et al.* Adsorption–photocatalysis synergy of reusable mesoporous TiO<sub>2</sub>–ZnO for photocatalytic degradation of doxycycline antibiotic. **Heliyon**, v. 10, n. 9, p. e30531, 2024.

ANSARI, Arhama T. A.; MUKHERJI, Soumyo; MUKHERJI, Suparna. Enhanced visible-light photocatalysis of a binary mixture of antibiotics using a low-dose of TiO<sub>2</sub> – ZnO nanocomposite. **Environmental Research**, v. 282, n. June, p. 122083, 2025.

ARAÚJO, Edgar Alves *et al.* Synthesis, growth mechanism, optical properties and catalytic activity of ZnO microcrystals obtained via hydrothermal processing. **RSC Advances**, v. 7, n. 39, p. 24263–24281, 2017.

ARIZAGA, Gregorio Guadalupe Carbajal *et al.* Chemical modification of zinc hydroxide nitrate and Zn-Al-layered double hydroxide with dicarboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 320, n. 1, p. 168–176, 2008.

ARUMUGAM, Manikandan *et al.* Green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using *Syzygium cumini*: Potential multifaceted applications on antioxidants, cytotoxic and as nanonutrient for the growth of *Sesamum indicum*. **Environmental Technology and Innovation**, v. 23, p. 101653, 2021.

ASSEFA, Atnafu Guadie *et al.* Biosynthesis and characterization of ZnO NPs using aqueous extract of *Zehneria scabra* L. leaf for comparing antibacterial activities and the efficacies of antioxidant activities. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 52, n. November 2024, p. 40–47, 2025.

ATLA, Shashi B. *et al.* Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO magnetite core shell and its application in photocatalysis using sunlight. **Materials Chemistry and Physics**, v. 216, n. October 2015, p. 380–386, 2018.

BABAY, Salem; MHIRI, Tahar; TOUMI, Mouhamed. Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by one-step coprecipitation route. **Journal of Molecular Structure**, v. 1085, p. 286–293, 2015.

BACAKSIZ, E. *et al.* The effects of zinc nitrate, zinc acetate and zinc chloride precursors on investigation of structural and optical properties of ZnO thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 466, n. 1–2, p. 447–450, 2008.

BASAK, Shatarupa *et al.* Phase variation of manganese oxide in the MnO@ZnO nanocomposite with calcination temperature and its effect on structural and biological activities. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 1–12, 2023.

BEHERA, Meerambika *et al.* Maghemite/ZnO nanocomposites: A highly efficient, reusable and non-noble metal catalyst for reduction of 4-nitrophenol. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 8, p. 2905–2915, 2021a.

BEHERA, Sanjib Kumar *et al.* Soil and leaf potassium, calcium and magnesium in oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) plantations grown on three different soils of India: Status, stoichiometry and relations. **Industrial Crops and Products**, v. 168, n. April, p. 113589, 2021b.

BELÉN PEREZ ADASSUS, M.; SPETTER, Carla V.; LASSALLE, Verónica L. Biofabrication of ZnO nanoparticles from *Sarcocornia ambigua* as novel natural source: A comparative analysis regarding traditional chemical preparation and insights on their photocatalytic activity. **Journal of Molecular Structure**, v. 1256, 2022.

BEVERINA, M. *et al.* Spectroscopic characterization (Raman and infrared) of *Aloe maculata* from the north Argentina region. **Vibrational Spectroscopy**, v. 122, n. April, 2022.

BHAKYALATHA, M. *et al.* ZnO nanostructures for biosensing applications: Recent advances, challenges, and

- future perspectives. **Microchemical Journal**, v. 213, n. February, 2025.
- BHARGAWA, Bharat *et al.* Optimized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composites for visible-light-driven sonophotocatalysis in norfloxacin removal. **Environmental Research**, v. 278, n. February, 2025.
- BHUVANA, L. *et al.* Phyto-mediated synthesis of ZnO nanoparticles using papaya (*Carica papaya*) leaf extract: Impact on germination, vigour and enzymatic dynamics in green gram. **Next Materials**, v. 9, n. June, p. 101065, 2025.
- BISWICK, Timothy *et al.* The role of anhydrous zinc nitrate in the thermal decomposition of the zinc hydroxy nitrates Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and ZnOHNO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 4, p. 1171–1179, 2007.
- BOUKHOUBZA, Issam *et al.* Electrochemical Deposition of ZnO Nanowires on CVD-Graphene/Copper Substrates. **Nanomaterials**, v. 12, n. 16, 2022.
- BUDIMAN, Faisal *et al.* Ecohydrology & Hydrobiology Strengthening oil pollution monitoring system in aquatic environment through development of IoT-based Oil-Water Separator Device. **Ecohydrology & Hydrobiology**, v. 24, n. 3, p. 617–623, 2024.
- BUJALDÓN, Roger *et al.* Attuning doped ZnO-based composites for an effective light-driven mineralization of pharmaceuticals via PMS activation. **Chemosphere**, v. 357, n. March, 2024.
- BULUT, Cafer. Assessment of heavy metal pollution and quality in lake water and sediment by various index methods and GIS : A case study in Beys. v. 192, n. May, 2023.
- CABRERA-REINA, Alejandro *et al.* TiO<sub>2</sub> photocatalysis under natural solar radiation for the degradation of the carbapenem antibiotics imipenem and meropenem in aqueous solutions at pilot plant scale. **Water Research**, v. 166, 2019.
- CAHINO, Arthur Marinho *et al.* Characterization and evaluation of ZnO/CuO catalyst in the degradation of methylene blue using solar radiation. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 13628–13636, 2019.
- CAI, Wanling *et al.* Enhance removal of norfloxacin from water by metal-organic framework-stabilized zero-valent iron nanoparticles. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 177, n. March, p. 114346, 2025.
- CAO, Ruochen *et al.* Solar-driven photocatalysis for recycling and upcycling plastics. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 341, n. September 2023, p. 123357, 2024.
- CERVERA-GABALDA, Laura; ZIELIŃSKA-JUREK, Anna; GÓMEZ-POLO, Cristina. Tuning the photocatalytic performance through magnetization in Co-Zn ferrite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 560, n. March, p. 0–9, 2022.
- CHANDRAMOULI, K. *et al.* Synthesis, structural and antibacterial activity of pure, Fe doped, and glucose capped ZnO nanoparticles. **Surfaces and Interfaces**, v. 26, n. November 2020, p. 101327, 2021.
- CHEN, Xiangping *et al.* Self-activation of Ferro-chemistry based advanced oxidation process towards in-situ recycling of spent LiFePO<sub>4</sub> batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 471, n. April, p. 144343, 2023a.
- CHEN, Xiaoqian *et al.* Towards removal of PPCPs by advanced oxidation processes: A review. **Results in Engineering**, v. 20, n. August, p. 101496, 2023b.
- CHOI, Joonghoon *et al.* Facet-selective morphology-controlled remote epitaxy of ZnO microcrystals via wet chemical synthesis. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 1–11, 2021.
- CICILIATI, Mariani A. *et al.* Fe-doped ZnO nanoparticles: Synthesis by a modified sol-gel method and

- characterization. **Materials Letters**, v. 159, p. 84–86, 2015.
- DARMAWAN, Mahardika Yoga *et al.* Novel green synthesis approach of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MSN/Ag nanocomposite using moringa oleifera extract for magnetic hyperthermia applications. **Current Applied Physics**, v. 68, n. October, p. 242–256, 2024.
- DEHGHAN, Samaneh *et al.* Visible-light-driven photocatalytic degradation of Metalaxyl by reduced graphene oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO ternary nanohybrid: Influential factors, mechanism and toxicity bioassay. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 375, n. January, p. 280–292, 2019.
- DETTLAFF, Anna *et al.* Sp<sup>2</sup>-Rich Dendrite-Like Carbon Nanowalls As Effective Electrode for Environmental Monitoring of Explosive Nitroaromatic. **Chemical Engineering Journal**, v. 493, n. March, 2024.
- DIAS, Isabela M. *et al.* Degradation of antibiotic amoxicillin from pharmaceutical industry wastewater into a continuous flow reactor using supercritical water gasification. **Water Research**, v. 234, n. December 2022, 2023.
- DONG, Xiuxiu *et al.* Cubic zinc hydroxide nitrate cavity and its lasing action. **Optik**, v. 252, n. December 2021, p. 168472, 2022.
- DOS SANTOS, Adenilson F. *et al.* The effect of iron oxide synergism on the structural and magnetic properties of iron-doped ZnO. **Next Materials**, v. 9, n. July, p. 101047, 2025.
- DRESSELHAUS, M. S. *et al.* Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using Raman spectroscopy. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1932, p. 5355–5377, 2010.
- DUAN, Yinli *et al.* Morphology engineering of ZnO nanostructures for enhanced photocatalytic efficiency of In(OH)<sub>3</sub>/ZnO nanocomposite. **Applied Surface Science**, v. 535, n. May 2020, p. 147657, 2021.
- DUC, Trinh *et al.* Structural, optical, magnetic, and photocatalytic properties of multi-transition metal (Ni, Cu, Co, Fe)-doped ZnO nanomaterials. **Materials Letters**, v. 399, n. April, p. 139014, 2025.
- EHSANI, Parandis *et al.* Green fabrication of ZnO/magnetite-based nanocomposite - using Salvia officinalis extract with antibacterial properties enhanced infected full-thickness wound. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 628, n. June, p. 127362, 2021.
- EL, Doha *et al.* Green synthesis of ZnO using olives leaf extract: Parameters optimization and its application on adsorption and photocatalytic degradation of direct red 80. **Ceramics International**, v. 51, n. 10, p. 13152–13163, 2025.
- ELSHYPANY, Rania *et al.* Elaboration of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO nanocomposite with highly performance photocatalytic activity for degradation methylene blue under visible light irradiation. **Environmental Technology and Innovation**, v. 23, p. 101710, 2021.
- ERIKSSON, L.; LOUËR, D.; WERNER, P. E. Crystal structure determination and rietveld refinement of Zn(OH)(NO<sub>3</sub>) · H<sub>2</sub>O. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 81, n. 1, p. 9–20, 1989.
- ERUM, Javaria Khayaban E. *et al.* Recent progress in Zr-MOFs for antibiotic adsorption and photocatalysis. **Separation and Purification Technology**, v. 363, n. P2, p. 132138, 2025.
- FENG, Ling *et al.* Highly synergistic degradation of norfloxacin and outstanding elimination of antibiotic-resistant elements by a combined electro-Fenton/peracetic acid process under mild conditions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 2, p. 116153, 2025.
- FERREIRA, Davi S. *et al.* Synthesis of hematite (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles using Syzygium cumini extract:

Photodegradation of norfloxacin and enhanced recyclability. **Materials Chemistry and Physics**, v. 332, n. October 2024, 2025.

G, Bharath; BANAT, Fawzi; ABU HAIJA, Mohammad. Photoelectrochemical advanced oxidation processes for simultaneous removal of antibiotics and heavy metal ions in wastewater using 2D-on-2D WS<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heteronanostructures. **Environmental Pollution**, v. 339, n. September, p. 122753, 2023.

GAO, Jiaheng *et al.* Nano-blade structured hematite/magnetite heterojunction with ZnO cocatalyst and plasmon Au adornment for improvement in solar water splitting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1037, n. March, p. 182416, 2025.

GAUR, Jyoti *et al.* CTAB-crafted ZnO nanostructures for environmental remediation and pathogen control. **Scientific Reports**, v. 14, n. 1, p. 1–22, 2024.

GERLING, L. A.; LÓPEZ-GUAJARDO, E.; MONTESINOS-CASTELLANOS, A. Distribution of Zn<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>x–2y species and morphology of ZnO microflowers. **Materials Letters**, v. 204, p. 165–168, 2017.

GUBITOSA, Jennifer *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering Another way to valorize by-products : Coffee silver skin for removing the antibiotic norfloxacin from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 3, p. 116285, 2025.

GUIMARÃES, Denise Oliveira; DA SILVA MOMESSO, Luciano; PUPO, Mônica Tallarico. Antibióticos: Importância terapêutica e perspectivas para a descoberta e desenvolvimento de novos agentes. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 667–679, 2010.

GURTLER, Joshua B.; GIBSON, Kristen E. Irrigation water and contamination of fresh produce with bacterial foodborne pathogens. **Current Opinion in Food Science**, v. 47, p. 100889, 2022.

HAJI, Banaz Shahab *et al.* Green synthesis of ZnO nanoparticles using Citrullus lanatus fruit extract and their potential for microwave absorption. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 43, n. June, p. 101502, 2025.

HAN, Hao *et al.* Efficient biotransformation of norfloxacin by Castellaniella defragrans HL-1: Kinetics, pathways, toxicity assessment, and genomic insights. **Journal of Hazardous Materials**, v. 495, n. May, 2025.

HEMACHANDRA, S. C. S. M.; SEWWANDI, B. G. N. Environmental Nanotechnology , Monitoring & Management Application of water pollution and heavy metal pollution indices to evaluate the water quality in St . Sebastian Canal , Colombo , Sri Lanka. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 20, n. February, p. 100790, 2023.

HEZAM, Abdo *et al.* Heterogeneous growth mechanism of ZnO nanostructures and the effects of their morphology on optical and photocatalytic properties. **CrystEngComm**, v. 19, n. 24, p. 3299–3312, 2017.

HIMABINDU, B. *et al.* Structure based photocatalytic efficiency and optical properties of ZnO nanoparticles modified by annealing including Williamson-Hall microstructural investigation. **Materials Science and Engineering: B**, v. 296, n. June, p. 116666, 2023.

HINCAPI, Gina *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering Selective photo-Fenton oxidation of glycerol to dihydroxyacetone over magnetite – maghemite catalyst. v. 13, n. July, 2025.

HU, Simeng *et al.* BDD electrode pulsed alternating electrochemical oxidation of sulfamethazine in antibiotic wastewater: Process optimization and degradation mechanism. **Environmental Research**, v. 275, n. March, p. 121375, 2025.

HUANG, Zhaoxin *et al.* Photocatalytic degradation of norfloxacin antibiotic by a novel Cu-ZnO/BiOI/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

double Z-type heterojunction: Performance, mechanism insight and toxicity assessment. **Separation and Purification Technology**, v. 356, n. PB, p. 129959, 2025.

HUONG, Le Minh *et al.* Green synthesis of carbon-doped zinc oxide using *Garcinia mangostana* peel extract: Characterization, photocatalytic degradation, and hydrogen peroxide production. **Journal of Cleaner Production**, v. 392, n. September 2022, p. 136269, 2023.

HUSSEIN, Heba; IBRAHIM, S. S.; KHAIRY, Sherif A. Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Hibiscus sabdariffa* L: Rapid Pb<sup>2+</sup> ion removal, photocatalytic degradation of methylene blue, and biomedical applications. **Journal of Water Process Engineering**, v. 69, n. November 2024, 2025.

IBGE. **Produção de Dendê**. , 2023.

ILVES, V. G. *et al.* Properties of Ag-maghemite nanocomposite synthesized by radiation-chemical method. v. 1038, n. April, 2025.

ISHAK, Sahar *et al.* Effects of antibiotics and metals on meiofauna assessed through taxon/functional and modeling tools: a case study of amoxicillin and copper. **Marine Pollution Bulletin**, v. 216, n. April, p. 118022, 2025.

ISHAQ, Muhammad Tayyab *et al.* One-pot greener synthesis of zinc oxide nanoflowers using potato, cauliflower, and pea peel extract with antibacterial application. **Chemical Physics Letters**, v. 810, n. July 2022, p. 140186, 2023.

IVANOV, K. I. *et al.* Synthesis and stability of zinc hydroxide nitrate nanoparticles. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 49, p. 225–230, 2017.

JAFARZADEH, Alireza; SHEIBANI, Saeed. Ag-modified, Fe, and Cu-doped ZnO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite photocatalyst with enhanced activity toward degradation of pollutant and hydrogen evolution. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 44, n. March, 2025.

JAMIL, Huma; FAIZAN, Muhammad. Facile synthesis of ZnO nanoparticles using *Nigella Sativa* extract and its role as catalyst in production of bio-oil and degradation of methylene blue dye. **Heliyon**, v. 10, n. 16, p. e35828, 2024.

JAPIĆ, Dajana *et al.* The impact of nano-milling on porous ZnO prepared from layered zinc hydroxide nitrate and zinc hydroxide carbonate. **Materials Research Bulletin**, v. 60, n. 1, p. 738–745, 2014.

JASIM, Shaymaa H.; AL-ASADI, Ahmed S. Graphene oxide/zinc-aluminum double layered hydroxide nanocomposite for hybrid supercapacitor. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 709, n. P1, p. 136113, 2025.

JAVED, Mohsin *et al.* Engineering the nanostructure of iron-doped ZnO for the construction of Fe-ZnO/SGCN nanocomposites to enhance the spatial charge separation and their potential applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 299, n. November 2023, p. 117020, 2024.

JOGA, Suri Babu *et al.* Green synthesis of Carbon dot-Copper Oxide nanocomposite using *Millingtonia Hortensis* leaf extract: Characterization and antimicrobial studies. **Materials Research Bulletin**, v. 194, n. August 2025, p. 113749, 2026.

JOSE, Lolly Maria *et al.* Adsorption and photocatalytic activity of biosynthesized ZnO nanoparticles using *Aloe Vera* leaf extract. **Nano Express**, v. 2, n. 1, p. 0–15, 2021.

KAAWASH, Nabeel M. S. *et al.* Enhanced UV photodetection properties of nanostructured ZnO films synthesized

- via spray pyrolysis using different zinc precursors. **Optical Materials**, v. 166, n. April, p. 117201, 2025.
- KAMARAJAN, G. *et al.* Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Acalypha indica* leaf extract and their photocatalyst degradation and antibacterial activity. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 99, n. 10, p. 100695, 2022.
- KANNOLLI, Amrutesh *et al.* In-depth study of zinc nanoferrite particles at different calcination temperatures and their behavior in the presence of electric and magnetic fields. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 584, n. July, p. 171079, 2023.
- KARTHIKEYAN, C. *et al.* Recent advances in semiconductor metal oxides with enhanced methods for solar photocatalytic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 828, p. 154281, 2020.
- KATUBI, Khadijah Mohammed Saleh *et al.* The correlation of bandgap with the crystallite size using the quantum confinement effect for wastewater treatment. **Desalination and Water Treatment**, v. 322, n. December 2024, p. 101115, 2025.
- KAUR, Varinder *et al.* Extraction, quantification and characterization of lignin extracted from bamboo biomass. **Materials Today: Proceedings**, n. xxx, 2022.
- KAVITHA, A. *et al.* A mini review on plant-mediated zinc oxide nanoparticles and their antibacterial potency. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 48, n. January, p. 102654, 2023.
- KHAO, Tsholofelo *et al.* Fabrication of ZnO nanoparticles using marula (*Sclerocarya birrea*) leaf extract for catalytic degradation of rhodamine 6 G and methylene blue dyes under UV light irradiation. **Next Materials**, v. 7, n. April 2024, p. 100366, 2025.
- KHOMUTINNIKOVA, L. L. *et al.* Structure design of Sn,Fe-doped ZnO composites for the enhancement of their photocatalytic activity. **Materials Science and Engineering: B**, v. 321, n. June, p. 118528, 2025.
- KIM, Seungkyu *et al.* Enhanced photoelectrochemical glycerol oxidation and hydrogen production using Fe-doped ZnS/ZnO nanowire heterostructures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 127, n. February, p. 384–393, 2025.
- KOIKI, Babatunde A.; AROTIBA, Omotayo A. Applied Catalysis O : Open Harnessing the photoelectrochemical properties of BiSI nanorods towards the degradation of norfloxacin in water. **Applied Catalysis O: Open**, v. 206, n. April, p. 207059, 2025.
- KULLYAKOOL, Saifon *et al.* Alternatingly stacked 2D/2D hybrid via preferential intercalation of nitrate ions between layered double hydroxide and graphene oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 296, n. December 2022, p. 127203, 2023.
- KUMAR, Mohit; MISHRA, P. K.; UPADHYAY, S. N. Thermal degradation of rice husk: Effect of pre-treatment on kinetic and thermodynamic parameters. **Fuel**, v. 268, n. January, 2020.
- KUMAR, Santosh *et al.* Effect of Al and Fe doping in ZnO on magnetic and magneto-Transport properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 419, p. 68–73, 2016.
- KUSDIANTO, K. *et al.* Synergistic Effect of Calcination Temperature and Silver Doping on Photocatalytic Performance of ZnO Material. **Materials**, v. 18, n. 14, p. 1–17, 2025.
- KWAME, Emmanuel *et al.* Heliyon Water pollution control and revitalization using advanced technologies : Uncovering artificial intelligence options towards environmental health protection , sustainability and water security. **Heliyon**, v. 9, n. 7, p. e18170, 2023.

- LAMBA, Priyanka *et al.* Simple and rapid eco-friendly synthesis of NiO/RGO nanocomposites using guava leaf extract and their physicochemical characterization. **Materials Today: Proceedings**, v. 68, p. 2705–2714, 2022.
- LAXMAN, Karthik *et al.* Supported versus colloidal zinc oxide for advanced oxidation processes. **Applied Surface Science**, v. 411, p. 285–290, 2017.
- LE, Thi Thu Huong *et al.* Stixis scandens leaf extract-loading ZnO nanoparticles for porcine epidemic diarrhea virus (PEDV) treatment. **RSC Advances**, v. 14, n. 13, p. 8779–8789, 2024.
- LEE, Kian Mun; ABDULLAH, Abdul Halim. Synthesis and characterization of zinc oxide/maghemite nanocomposites: Influence of heat treatment on photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 30, p. 298–306, 2015.
- LEITE, Ramon Resende *et al.* Sustainable photocatalytic degradation of antibiotic norfloxacin using microfibrillated cellulose@ZnO nanocomposites. **Chemosphere**, v. 369, n. November, 2024.
- LI, Jijia *et al.* Journal of Environmental Chemical Engineering Constructing aloe-emodin / FeOOH organic-inorganic heterojunction for synergetic photocatalysis-Fenton eliminating antibiotic pollutants. v. 11, n. December 2022, 2023a.
- LI, Quanwei *et al.* Adsorption performance and mechanism of methyl orange by layered zinc hydroxide nitrate improved through flame spray pyrolysis method. **Materials and Design**, v. 224, p. 111296, 2022.
- LI, Xian *et al.* Degradation of norfloxacin in a heterogeneous electro-Fenton like system coupled with sodium chloride as the electrolyte. **Chemical Engineering Journal**, v. 473, n. July, p. 145202, 2023b.
- LI, Zesheng; YU, Changlin. **Photocatalysis energy conversion and environmental protection**. [S.l.]: Nanostructured Materials, 2024.
- LIN, Chih Cheng; LI, Yuan Yao. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 1, p. 334–337, 2009.
- LITHI, Israt Jahan *et al.* A review on the green synthesis of metal (Ag, Cu, and Au) and metal oxide (ZnO, MgO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and TiO<sub>2</sub>) nanoparticles using plant extracts for developing antimicrobial properties. **Nanoscale Advances**, v. 7, n. 9, p. 2446–2473, 2025.
- LIU, Ruidi *et al.* Effect of Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> ratio on photocatalytic activities of Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O nanoparticles fabricated by the auto combustion method. **Ceramics International**, v. 46, n. 1, p. 1–7, 2020.
- LIU, Shaokai *et al.* Norfloxacin inhibited the growth, development and reproduction of *Grapholita molesta* by reducing the abundance of Enterobacteriaceae bacteria in the guts of larva and ovaries of female moth. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 298, n. May, p. 118322, 2025.
- LÓPEZ, Jorge *et al.* Preparation of a new green magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>-P25 photocatalyst for solar advanced oxidation processes in water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, 2023.
- LU, Guang *et al.* Enhanced Degradation of Norfloxacin Under Visible Light by S-Scheme Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Heterojunctions. **Molecules**, v. 29, n. 21, p. 1–13, 2024.
- LU, Tongbin *et al.* Photocatalysis-self-Fenton system over edge covalently modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with high mineralization of persistent organic pollutants. **Environmental Research**, v. 222, 2023.
- MADESHWARAN, Karthik; VENKATACHALAM, Ramasubramanian. Green synthesis of bimetallic ZnO–CuO nanoparticles using *Annona muricata* L. extract: Investigation of antimicrobial, antioxidant, and anticancer properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 140, n. June, p. 454–467, 2024.

- MAJNIS, Mohd Fadhil *et al.* How can heteroatoms boost the performance of photoactive nanomaterials for wastewater purification? **Journal of Environmental Management**, v. 366, n. April, p. 121808, 2024.
- MAKOTA, Oksana *et al.* Magnetically enhanced Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO@Bi<sub>2</sub>O<sub>2.7</sub> composites for efficient UV and visible light photodegradation of methyl orange and ofloxacin. **Chemosphere**, v. 377, n. April, 2025.
- MAMBA, G. *et al.* Evidence for the degradation of an emerging pollutant by a mechanism involving iso-energetic charge transfer under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 233, n. January, p. 175–183, 2018.
- MANDANG, T.; SINAMBELA, R.; PANDIANURAGA, N. R. Physical and mechanical characteristics of oil palm leaf and fruits bunch stalks for bio-mulching. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 196, n. 1, 2018.
- MANORANJITHAM, R. *et al.* Natural fuel assisted biogenic synthesis of ZnO nanoparticles: Evaluation of crystallite size, optical band gap and gas sensing ability. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1018, n. November 2024, p. 179232, 2025.
- MARISSA, P. *et al.* Functionalization methods for ZnO nanoparticles with citric acid and their effect on the antimicrobial activity. *Journal of Materials*, v. 50, n. May, p. 42195–42206, 2024.
- MASJEDI-ARANI, Maryam; SALAVATI-NIASARI, Masoud. Metal (Mn, Co, Ni and Cu) doped ZnO-Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub> nanocomposites: Green sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic activity. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, n. 3, p. 197–204, 2017.
- MATSUMOTO, Ryo *et al.* Journal of Electron Spectroscopy and Reproducibility of XPS analysis for film thickness of SiO<sub>2</sub> / Si by active Shirley method. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 207, p. 55–59, 2016.
- MOEZZI, Amir *et al.* On the thermal decomposition of zinc hydroxide nitrate, Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 286, n. 3, p. 121311, 2020.
- MOHAMED, Abdelrahman *et al.* Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles for the removal of heavy metals (Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup>) from aqueous solutions with Antimicrobial Investigation. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 1–30, 2023.
- MOHAMED RIYAS, Z. *et al.* Green synthesis and biomedical behavior of Mg-doped ZnO nanoparticle using leaf extract of Ficus religiosa. **Ceramics International**, v. 48, n. 17, p. 24619–24628, 2022.
- MOHAN, Harshavardhan *et al.* Enhanced visible light-driven photocatalysis of iron-oxide/titania composite: Norfloxacin degradation mechanism and toxicity study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 412, n. January, p. 125330, 2021.
- MOHSIN, Muhammad *et al.* Iron-doped zinc oxide for photocatalyzed degradation of humic acid from municipal wastewater. **Applied Materials Today**, v. 23, p. 101047, 2021.
- MONTERO-MUNÓZ, M. *et al.* Growth and formation mechanism of shape-selective preparation of ZnO structures: Correlation of structural, vibrational and optical properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 14, p. 7329–7339, 2020.
- MUHAMMAD, Nadeem *et al.* Ion chromatography coupled with fluorescence/UV detector: A comprehensive review of its applications in pesticides and pharmaceutical drug analysis. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 3, p. 102972, 2021.

- NIKITHA, M.; SOWNDHARYA, S.; MEENAKSHI, S. Assessment of visible light sensitive La-doped BiOBr/ZnO for the effective degradation of malachite green dye. **Journal of Water Process Engineering**, v. 63, n. May, p. 105571, 2024.
- OUATTARA, Nangouban *et al.* Anti-Toxoplasma gondii screening of eight species used in Côte d'Ivoire, and bio-guided isolation of three previously undescribed nor-sesquiterpenoids and one benzyl glycoside from Elaeis guineensis leaves. **Phytochemistry**, v. 234, n. September 2024, 2025.
- OYEKUNLE, Ifeoluwa P. *et al.* Harnessing adsorption for efficient and eco-friendly removal of amoxicillin from wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 70, n. December 2024, p. 106936, 2025.
- PANCHAKEAW, Atchawadee *et al.* Improved photocatalytic activity of magnetically separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO photocatalyst for complete sunlight-active removal of tetracycline antibiotic. **Chemical Physics Letters**, v. 862, n. January, p. 141868, 2025.
- PANICKER, Lata. Spectroscopic and computational investigations of isostructural phase transitions in urea 4-carboxyanilinium nitrate having trapped disordered-nitrate ions. **Journal of Molecular Structure**, v. 1320, n. July 2024, p. 139627, 2025.
- PATIL, Sarjerao C. *et al.* Calcination temperatures influence the chemo-resistive gas sensing properties of biogenic zinc oxide nanoparticles with antibacterial activity. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 153, n. November 2022, p. 110847, 2023.
- PHAM, Phu-quan *et al.* Synaptic behavior in analog memristors based on green-synthesized ZnO nanoparticles. **Ceramics International**, v. 50, n. 16, p. 28480–28489, 2024.
- PINTO, Rodrigo B.; PERALTA-ZAMORA, Patricio; WYPYCH, Fernando. Fabrication of ZnO-Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> nanocomposite from zinc hydroxide nitrate and its photocatalytic efficiency. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, n. 3, p. 46–52, 2018.
- PODIA, Mohit; TRIPATHI, Awnish Kumar. Role of shallow donor defects in inducing broad visible photoluminescence in ZnO thin film. **Journal of Luminescence**, v. 280, n. August 2024, p. 121083, 2025.
- PREMKUMAR, Viswanathapuri Karunanithi *et al.* Influence of ZnO hexagonal pyramid nanostructures for highly sensitive and selective NO<sub>2</sub> gas sensor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 994, n. August 2023, p. 174625, 2024.
- PRESCILIO, Isabella C. *et al.* Biosynthesis of enhanced magnetic iron Oxide@ZnO nanocomposites with incorporated Ni species for the photodegradation of dyes. **Applied Surface Science**, v. 702, n. April, p. 163385, 2025.
- PRONIN, Igor A. *et al.* Photocatalytic degradation of paracetamol on ZnO powders: Investigating the effect grain size. **Vacuum**, v. 238, n. April, p. 114340, 2025.
- QIAN, Jin *et al.* Insights into norfloxacin biodegradation and the fate of antibiotics resistance genes associated with sulfur-driven autotrophic denitrification. **Chemical Engineering Journal**, v. 516, n. October 2024, 2025.
- RAHMAN, Md Atikur *et al.* Morphological effect of green and chemically synthesized nano-ZnO for evaluation of antimicrobial and photo-catalytic activity. **Journal of Molecular Structure**, v. 1334, n. February, p. 141822, 2025.
- RAMOS, Pierre G. *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B employing transition metal (Fe, Cu, Co) doped ZnO/rGO nanostructures synthesized by electrospinning-hydrothermal technique. **Journal of**

**Alloys and Compounds**, v. 966, n. February, 2023.

RANJITHKUMAR, B. *et al.* Natural honey (*Mellifera*) assisted combustion synthesis of ZnO, Ag-ZnO and Fe-ZnO nanoparticles for ethanol gas sensor applications. **Ceramics International**, v. 50, n. 16, p. 27679–27688, 2024.

REDJILI, Selma *et al.* Green Innovation: Multifunctional Zinc Oxide Nanoparticles Synthesized Using *Quercus robur* for Photocatalytic Performance, Environmental, and Antimicrobial Applications. **Catalysts**, v. 15, n. 3, p. 1–35, 2025.

REVILLA, Claudia *et al.* Enhancing antibiotic degradation via photocatalysis and hydrodynamic cavitation using TiO<sub>2</sub> catalyst supported on aluminum sludge. **Environmental Technology and Innovation**, v. 37, 2025.

RHOUMA, F. I. H. *et al.* The structure and photoluminescence of a ZnO phosphor synthesized by the sol gel method under praseodymium doping. **RSC Advances**, v. 9, n. 9, p. 5205–5217, 2019.

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

RIWAYATI, Indah *et al.* Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Cosmos caudatus*: Effects of calcination temperature and precursor type on photocatalytic and antimicrobial activities. **Results in Engineering**, v. 24, n. December, p. 103594, 2024.

ROCHA, Angela Machado; SILVA, Marcelo Santana. Indicação Geográfica para o Dendê da Bahia: uma possibilidade Geographical Indication for the Bahia Oil: a possibility. p. 648–663, 2020.

RODRIGUEZ-MOZAZ, Sara *et al.* Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment. **Environment International**, v. 140, n. December 2019, p. 105733, 2020.

ROTTE, Naresh Kumar *et al.* Morphological features and photoluminescence of ZnO and ZnO decorated S,N-doped few-layered graphene (ZnO-S, N-FLGs). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 174, n. October 2022, p. 111175, 2023.

ROZALI, Nurul Liyana *et al.* Identification of amines, amino and organic acids in oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) spear leaf using GC- and LC/Q-TOF MS metabolomics platforms. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 37, n. September, p. 102165, 2021.

RUIZ, Christhy V.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, Enrique; GIRALDO, Oscar. Structural Analysis and Conduction Mechanisms in Polycrystalline Zinc Hydroxide Nitrate. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 15, p. 9067–9078, 2018.

SADEZKY, A. *et al.* Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. **Carbon**, v. 43, n. 8, p. 1731–1742, 2005.

SAHOO, Abhisek; KUMAR, Sachin; MOHANTY, Kaustubha. Kinetic and thermodynamic analysis of *Putranjiva roxburghii* (*putranjiva*) and *Cassia fistula* (*amaltas*) non-edible oilseeds using thermogravimetric analyzer. **Renewable Energy**, v. 165, p. 261–277, 2021.

SAMADI, Hasti; MOHGADAM, Reza Zarei; SHAHRAKI, Mehran Gholipour. Green synthesis of ZnO nanoparticles, photocatalyst activity and its biomedical applications: A review. **Materials Chemistry and Physics**, v. 345, n. December 2024, p. 131161, 2025.

- SAMAR, Sadiya; KUMAR, Ashok; KUMAR, Pravin. Green synthesis of ZnO nano-crystals using *Chenopodium album* L. Leaf extract, their characterizations and antibacterial activities. **Materials Science and Engineering: B**, v. 299, n. July 2023, p. 117005, 2024.
- SAMY, Mahmoud *et al.* Heterogeneous activation of persulfate by a novel nano-magnetite/ZnO/activated carbon nanohybrid for carbofuran degradation: Toxicity assessment, water matrices, degradation mechanism and radical and non-radical pathways. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 169, n. November 2022, p. 337–351, 2023.
- SANTAMARÍA, L. *et al.* Synthesis of high-surface-area C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> deposited on halloysite-derived silica nanotubes: Enhanced visible light degradation of norfloxacin. **Catalysis Today**, v. 432, n. February, 2024.
- SANTANA COSTA, José Arnaldo; PARANHOS, Caio Marcio. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. **Journal of Cleaner Production**, v. 192, p. 688–697, 2018.
- SAPUTRA, Iwan Syahjoko *et al.* Effect of secondary metabolites from several leaf extracts on the green synthesized-ZnO nanoparticles. **Vacuum**, v. 227, n. June, p. 113434, 2024.
- SARAVANAN, K. *et al.* Low cost magnetically reuses ZnO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles towards photocatalytic behavior of methyl orange degradation. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 102, n. 7, p. 101748, 2025.
- SARVOTHAMAN, Varaha P. *et al.* Is cavitation a truly sensible choice for intensifying photocatalytic oxidation processes? – Implications on phenol degradation using ZnO photocatalysts. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 99, n. August, 2023.
- SASIDHARAN, Sreenivasan; LOGESWARAN, Selvarasoo; LATHA, Lachimanan Yoga. Wound healing activity of *Elaeis guineensis* leaf extract ointment. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 1, p. 336–347, 2012.
- SEDEFOGLU, Nazmi. Green synthesis of ZnO nanoparticles by *Myrtus communis* plant extract with investigation of effect of precursor, calcination temperature and study of photocatalytic performance. **Ceramics International**, v. 50, n. 6, p. 9884–9895, 2024.
- SEKAR, Karthick *et al.* Control of ZnO nanowires growth in flexible perovskite solar cells: A mini-review. **Heliyon**, v. 10, n. 3, 2024.
- SELVANATHAN, Vidhya *et al.* Synthesis, characterization, and preliminary in vitro antibacterial evaluation of ZnO nanoparticles derived from soursop (*Annona muricata* L.) leaf extract as a green reducing agent. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 20, p. 2931–2941, 2022.
- SHAN, Shirui; LV, Zhenwei; WU, Honglin. A novel readily recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/loofah biochar composite for efficient degradation of organic pollutants under visible light. **Materials Science and Engineering: B**, v. 303, n. February, p. 117272, 2024.
- SHARMA, Vandana *et al.* The effect of calcination temperatures on the structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles and their influence on the photocatalytic degradation of leather dye. **Chemical Physics Impact**, v. 6, n. March, p. 100196, 2023.
- SHINDE, Sujata R.; SHINDE, Vandana P. Liquefied petroleum gas sensing performance of solochemically synthesized ZnO nanorods: Role of precursors and fractal analysis. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 345, n. August, p. 113800, 2022.
- SIAHSAHLAN, Mahnaz *et al.* Optical characteristics and stability of ZnO-NPs / Graphene composites for visible

- light-driven hydrogen generation. **Ceramics International**, v. 51, n. 8, p. 10806–10816, 2025.
- SILVA, Raphael Lucas de Sousa e.; FRANCO, A. Raman spectroscopy study of structural disorder degree of ZnO ceramics. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 119, n. July, p. 105227, 2020.
- SILVA, Thalles E. M. *et al.* Hierarchical structure of 3D ZnO experimentally designed to achieve high performance in the sertraline photocatalysis in natural waters. **Chemical Engineering Journal**, v. 475, n. September, p. 146235, 2023.
- SINGH, Diksha *et al.* Biogenic synthesis of CuO/ZnO nanocomposite from Bauhinia variegata flower extract for highly sensitive electrochemical detection of vitamin B2. **Biomaterials Advances**, v. 161, n. February, p. 213898, 2024.
- SINGH, Manohar *et al.* Room temperature photoluminescence and spectroscopic ellipsometry of reactive co-sputtered Cu-doped ZnO thin films. **Optik**, v. 257, n. November 2021, p. 168860, 2022.
- SINGH, Rajeev *et al.* Production and efficiency advancement of functional biochar from lignocellulosic waste to remove antibiotic contamination for waste water remediation: A review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 314, n. December 2024, p. 118046, 2025.
- SINGH, Rajnish Kumar *et al.* Pyrolysis of banana leaves biomass: Physico-chemical characterization, thermal decomposition behavior, kinetic and thermodynamic analyses. **Bioresource Technology**, v. 310, n. March, p. 123464, 2020.
- SINGSUMPHAN, Kittiyaporn *et al.* Low-voltage electrophoretic deposition of silver nanoparticles on ZnO nanorods thin films for enhanced visible-light photocatalysis. **Optik**, v. 322, n. December 2024, p. 172179, 2025.
- SIVA KUMAR, S.; RANGA RAO, V.; NAGESWARA RAO, G. Effect of morphology, crystallite size and optical band gap on photocatalytic activity of ZnO nanostructures for decolorization of R6G. **Materials Today: Proceedings**, v. 62, p. 5494–5502, 2022.
- SMAJLAGI, A. *et al.* Role of synthesis temperature in the formation of ZnO nanoparticles via the Sol-Gel process. **Journal of Materials Research**, v. 650, n. August 2024, 2025.
- SMITH, Siwaporn Meejoo *et al.* Synergistic effects between acidity and the crystalline phases of thermally activated layered Zn hydroxide nitrate on the methanolysis of acidic soybean oils. **Heliyon**, v. 9, n. 4, p. e15330, 2023.
- SOARES, A. S. *et al.* Nanotubes/nanorods-like structures of La-doped ZnO for degradation of Methylene Blue and Ciprofloxacin. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 447, n. September 2023, 2024.
- SUBRAMANIAN, Harinee; KRISHNAN, Muthukumar; MAHALINGAM, Ashok. Photocatalytic dye degradation and photoexcited anti-microbial activities of green zinc oxide nanoparticles synthesized: Via Sargassum muticum extracts. **RSC Advances**, v. 12, n. 2, p. 985–997, 2022.
- SULISTIARINI, Riski; HELMI, Helmi; NARSA, Angga Cipta. Elaeis guineensis Jacq. leaves are a potential biomass for herbal medicine resources: A mini review. **Journal of Applied Pharmaceutical Science**, v. 12, n. 10, p. 147–155, 2022.
- SUN, Siao *et al.* Tracing surface water pollution in China 's supply chain. v. 624, n. February, 2023.
- SURENTHIRAN, S. *et al.* Biogenic synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles via moringa oleifera seed extract: Photocatalytic and biological activity for textile dye degradation. **Journal of the Indian Chemical Society**, v.

101, n. 10, p. 101302, 2024.

THANG, Nguyen Quoc *et al.* High-efficient photocatalytic degradation of commercial drugs for pharmaceutical wastewater treatment prospects: A case study of Ag/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO nanocomposite materials. **Chemosphere**, v. 282, n. March, p. 130971, 2021.

TKACHENKO, Dmitry *et al.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO Core-Shell Nanoparticles—a novel facile fabricated magnetically separable photocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 672, n. July, p. 160873, 2024.

TOLOMAN, Dana *et al.* Morphological impact on the supercapacitive performance of nanostructured ZnO electrodes. **Ceramics International**, v. 51, n. 1, p. 353–365, 2025.

TOW, Wai Kit *et al.* Flavonoid composition and pharmacological properties of *elaeis guineensis* jacq. Leaf extracts: A systematic review. **Pharmaceuticals**, v. 14, n. 10, p. 1–20, 2021.

TZEMPELIKOU, E. *et al.* Pollution status determination using trace metals and organic contaminants of the water column in coastal areas of the Red Sea and the Gulf of Aqaba : A baseline assessment. **Marine Pollution Bulletin**, v. 194, n. PB, p. 115379, 2023.

ULKER, Gorkem; PENLIK, Yunus; GORDUK, Semih. Synthesis, characterization and investigation of photocatalytic activity of ZnO Nanoparticles from *Tilia Tomentosa* (silverly linden) plant by green synthesis method. **Journal of Molecular Structure**, v. 1344, n. August 2024, p. 142929, 2025.

VALA, Mayur *et al.* Phyllanthus emblica fruit extract assisted green synthesis of ZnO nanoparticles: Thermal, vibrational, optical and electrical properties. **Materials Today: Proceedings**, v. 76, p. 579–584, 2022.

VASANTHARAJ, Seerangaraj *et al.* Enhanced photocatalytic degradation of water pollutants using bio-green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105772, 2021.

VERMA, Lahur Mani *et al.* Phase controlled green synthesis of wurtzite (P63mc) ZnO nanoparticles: interplay of green ligands with precursor anions, anisotropy and photocatalysis. **Nanoscale Advances**, v. 6, n. 1, p. 155–169, 2023.

VOLLEBREGT, S. *et al.* Influence of the growth temperature on the first and second-order Raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers. **Carbon**, v. 50, n. 10, p. 3542–3554, 2012.

WANG, Lin *et al.* Mechanistic insights into norfloxacin removal in a novel riboflavin-mediated nanoscale zero-valent iron/peracetic acid system: Synergistic radical and non-radical pathways. **Journal of Hazardous Materials**, v. 497, n. August, p. 139715, 2025a.

WANG, Weilai *et al.* Recent advances in application of polypyrrole nanomaterial in water pollution control. **Separation and Purification Technology**, v. 330, n. PA, p. 125265, 2024.

WANG, Yuanping *et al.* A survey of antibiotic contamination in tap water and associated health risks in China ☆. **Environmental Pollution**, v. 382, n. November 2024, p. 126739, 2025b.

WEN, Jun *et al.* High-temperature-mixing hydrothermal synthesis of ZnO nanocrystals with wide growth window. **Current Applied Physics**, v. 14, n. 3, p. 359–365, 2014.

WOLF, Matthew W.; SASIDHARANPILLAI, Swaroop; TREMAINE, Peter R. Determination of the Ionization Constant of the Hydroxyl Group of Glycolic Acid from 5 to 45 °C by Raman Spectroscopy. **Journal of Solution Chemistry**, v. 53, n. 1, p. 126–143, 2024.

WU X-P, YANG M-Y, ZHOU Z-J, *et al.* Photocatalysis. *In: Theoretical and Computational Photochemistry.*

[S.l.: S.n.]. p. 387–415.

WU, Yan *et al.* Natural hematite ore composited with ZnO nanoneedles for energy applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 137, n. October 2016, p. 178–183, 2018.

XAVIOUR, Joel *et al.* Sustainability action of bimetallic Ag / ZnO nanoparticles using *Hylocereus costaricensis* stem extract. p. 3077–3089, 2024.

YANG, Sen *et al.* Synergistic removal of sulfamethoxazole from groundwater by biological manganese oxides and microorganisms. **Separation and Purification Technology**, v. 376, n. P3, p. 134098, 2025a.

YANG, Wen Zhu *et al.* Tailoring ultra-small ZnO nanoparticles through cobalt doping to enhance photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. **RSC Advances**, v. 15, n. 15, p. 11934–11941, 2025b.

YU, Hongbin *et al.* Photocatalytic degradation of malathion in aqueous solution using an Au-Pd-TiO<sub>2</sub> nanotube film. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 753–758, 2010.

ZAIN, Mohamad Shazeli Che *et al.* Nanoemulsion of flavonoid-enriched oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) leaf extract enhances wound healing in zebrafish. **Phytotherapy Plus**, v. 1, n. 4, p. 100124, 2021.

ZHA, Yuxin *et al.* Visible-light-response Fe-doped BiOCl microspheres with efficient photocatalysis-Fenton degradation of antibiotics. **Journal of Water Process Engineering**, v. 67, n. July, p. 106225, 2024.

ZHANG, Jian *et al.* Degradation of norfloxacin by magnetic recyclable Z-scheme heterojunctions CoWO<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalysts. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1014, n. November 2024, p. 178740, 2025a.

ZHANG, Jian *et al.* Degradation of norfloxacin by highly magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> loaded 0D-CQDS activated PMS: Mechanistic analysis and environmental impacts. **Separation and Purification Technology**, v. 362, n. P3, p. 131989, 2025b.

ZHANG, Peng *et al.* Insights into the role of defects on the Raman spectroscopy of carbon nanotube and biomass-derived carbon. **Carbon**, v. 222, n. February, p. 118998, 2024.

ZHANG, Songsong; DONG, Yong; QI, Guoli. TG-GC-MS study of pyrolysis characteristics and kinetic analysis during different kinds of biomass. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 30, p. 11171–11179, 2023.

ZHELTOVA, Viktoriia *et al.* Magnetite core and ZnO shell – What is in between and how does it affect on nanoparticles properties? **Applied Surface Science**, v. 641, n. August, p. 158530, 2023.

ZHENG, Siyuan *et al.* Ag/FeMgOx composite-modified granular activated carbon for efficient norfloxacin removal and antibiotic resistance gene suppression. **Separation and Purification Technology**, v. 374, n. May, p. 133685, 2025.

ZHOU, Shi Lin *et al.* ZnO nanoflowers photocatalysis of norfloxacin: Effect of triangular silver nanoplates and water matrix on degradation rates. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 328, p. 97–104, 2016.

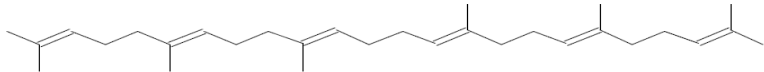
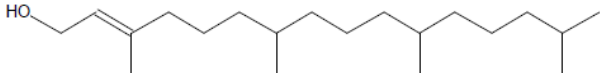
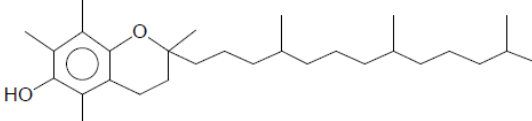
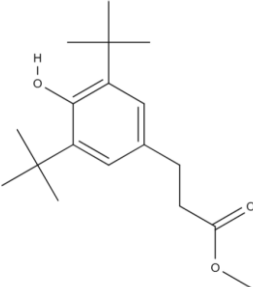
ZHOU, Xi *et al.* Formation of ZnO hexagonal micro-pyramids: A successful control of the exposed polar surfaces with the assistance of an ionic liquid. **Chemical Communications**, v. 1, n. 44, p. 5572–5574, 2005.

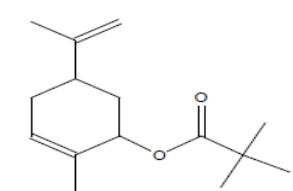
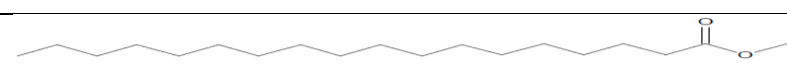
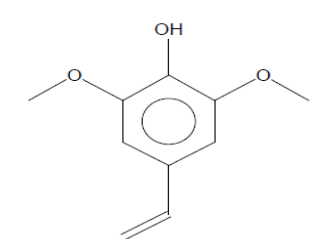
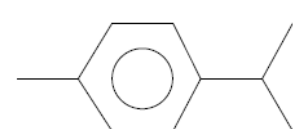
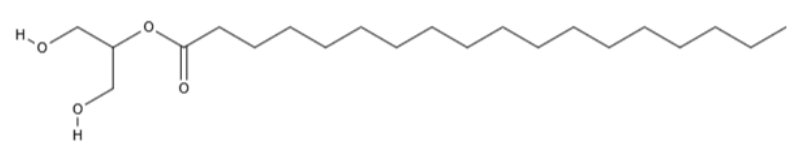
ZHU, Haonan *et al.* Constructing Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microflowers with p-n heterojunction structure for visible-light-induced degradation of norfloxacin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 13, n. 1, p. 115259, 2025.

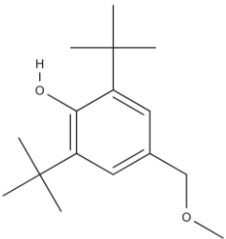
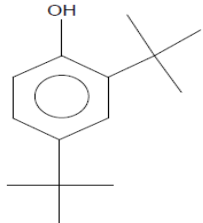
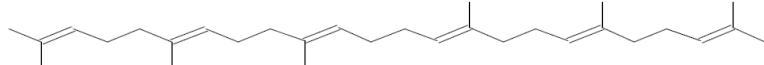
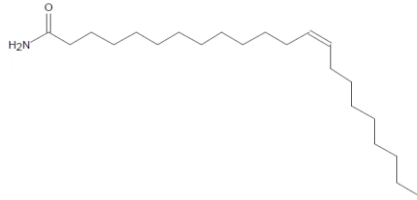
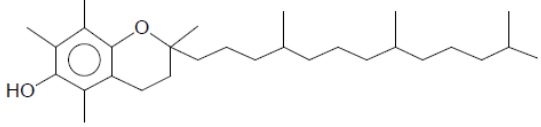
ZYOD, Samer H. *et al.* Superior photocatalytic degradation of pharmaceuticals and antimicrobial Features of iron-doped zinc oxide sub-microparticles synthesized via laser-assisted chemical bath technique. **Results in Engineering**, v. 24, n. August, p. 102875, 2024.

## 9. APÊNDICE

Tabela T1: Principais compostos fitoquímicos presente nas folhas de dendezeiro identificados por CG/MS

Fitoquímico	Extrato	Tempo de retenção	Área	Estrutura Química
Esqualeno	MET	29,15	7775888798	
Fitol	MET	23,58	419475633	
dl- $\alpha$ -Tocoferol	MET	31,16	381045854	
Ácido benzenopropanóico, 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-, éster metílico	MET	22,04	69663480	

Limonen-6-ol	MET	8,28	112757601	
Estearato de metila	MET	23,71	74295764	
Fenol, 4-etenil-2,6-dimetoxi	MET	17,97	3428474	
p-cimeno	MET	7,83	64471506	
Ácido octadecanóico, éster 2-hidroxi-1- (hidroximetil)etílico	MET	28,36	17023093	

Fenol, 2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-(metoximetil)-	MET	20,1	118397788	
2,4-Di-terc-butilfenol	MET	17,31	172466728	
Esqualeno	DCM	29,15	7775888798	
13-Docosenamida	DCM	28,80	1221413512	
dl- $\alpha$ -Tocoferol	DCM	31,17	548097127	

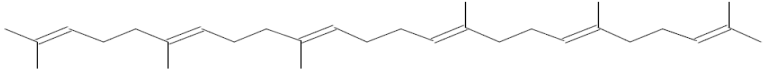
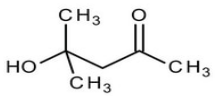
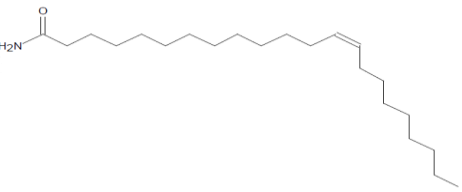
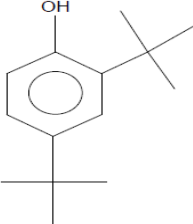
Esqualeno	ACET	29,15	3078223796	
2-Pentanona, 4-hidroxi-4-metil	ACET	2,66	9920790504	
13-Docosenamida	ACET	28,82	566728464	
2,4-Di-terc-butilfenol	ACET	17,30	326424154	

Figura F1: Cromatograma do extrato da folha do dendezeiro em metanol obtido na condição otimizada por GC-MS

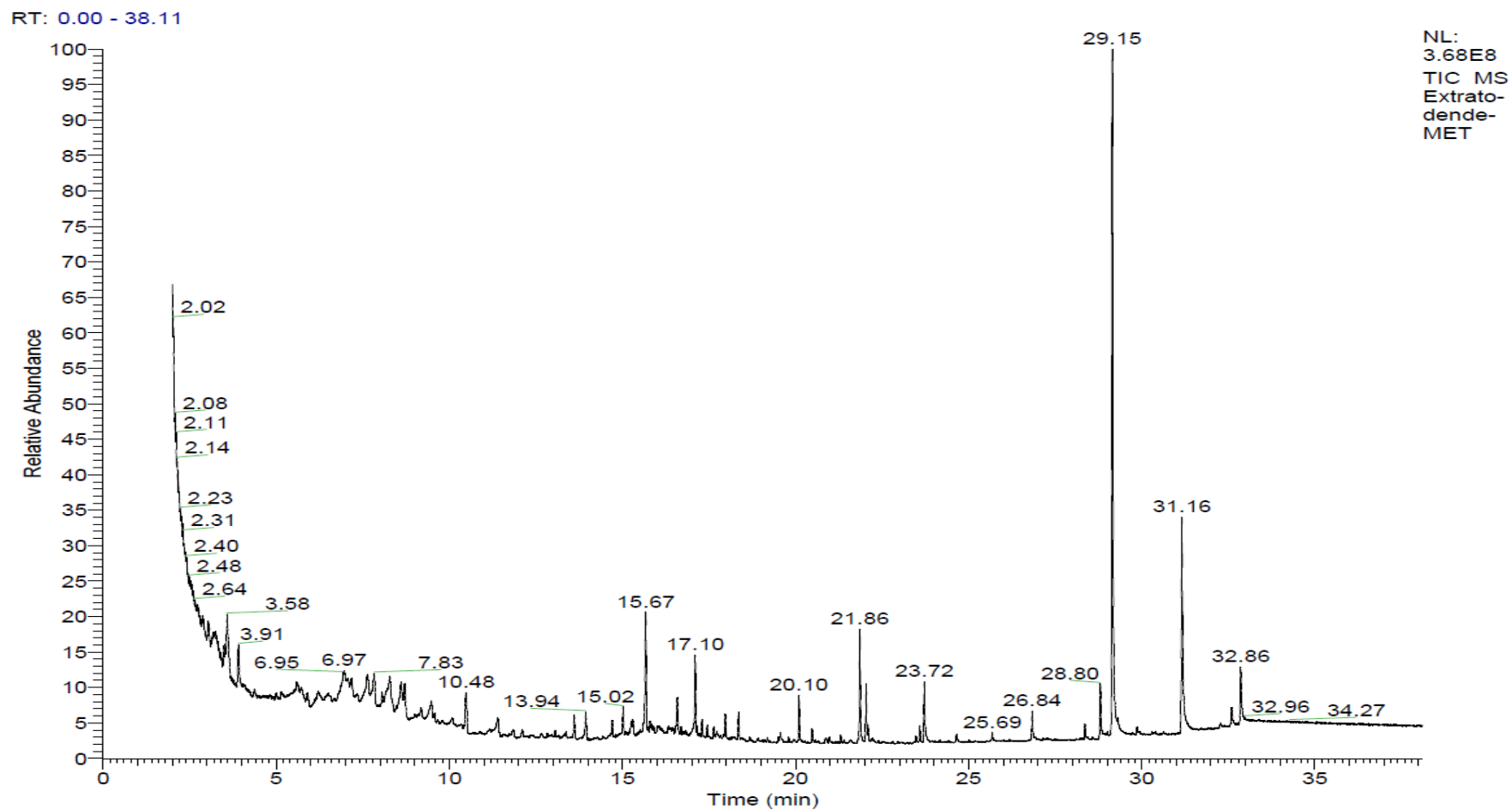


Figura F2: Cromatograma do extrato da folha do dendezeiro em diclorometano obtido na condição otimizada por GC-MS

RT: 2.29 - 38.08

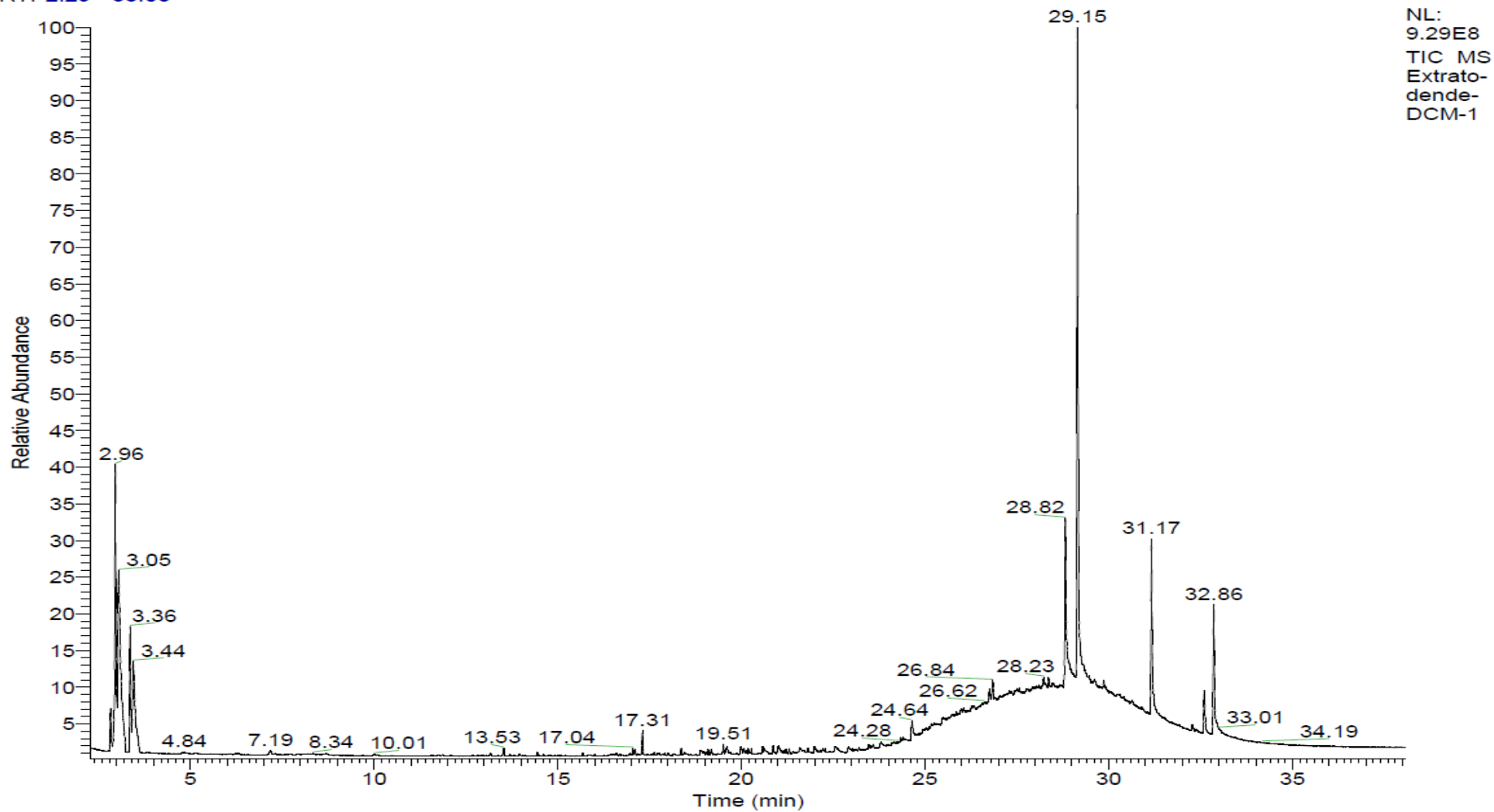
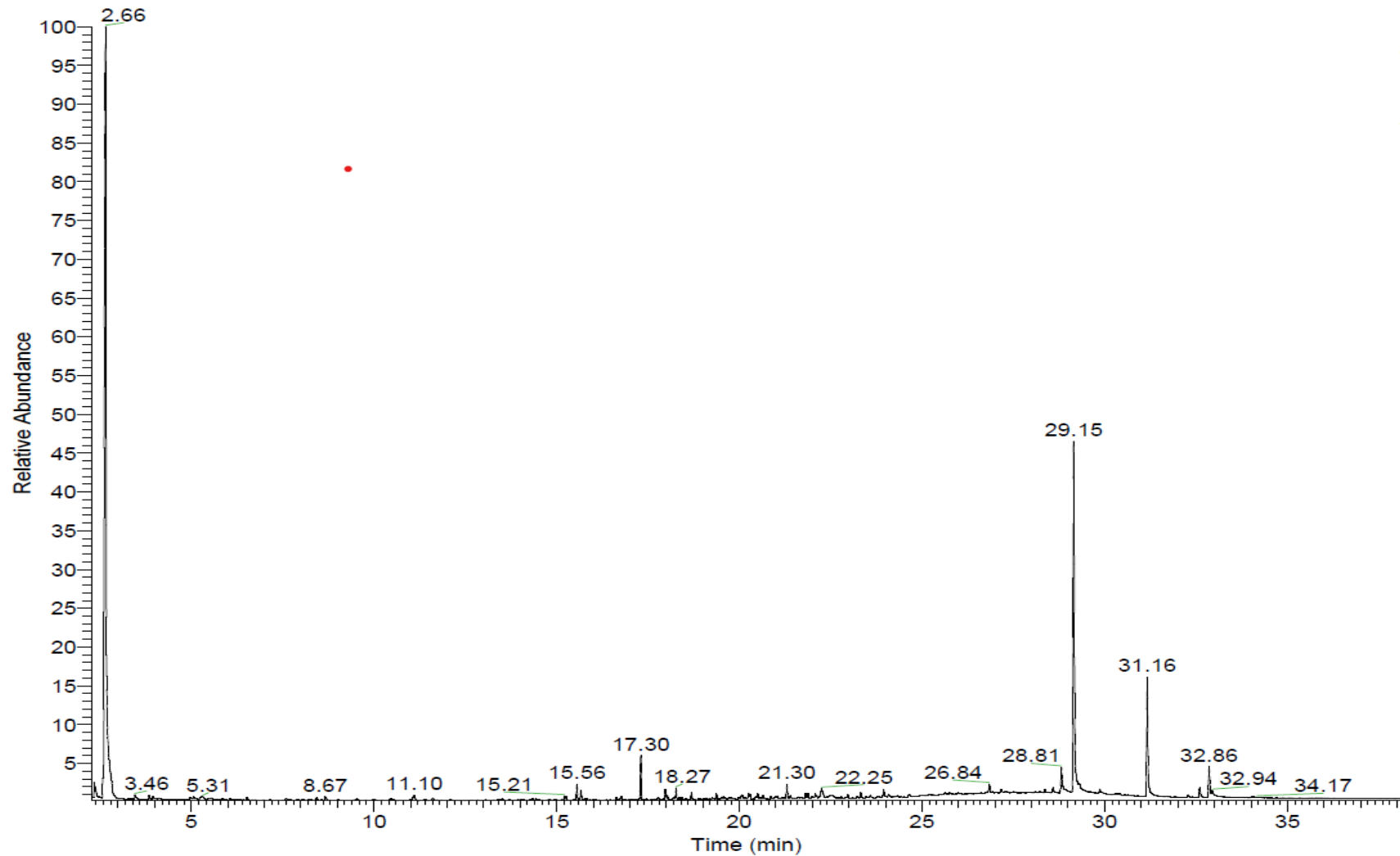


Figura F3: Cromatograma do extrato da folha do dendezeiro em acetona obtido na condição otimizada por GC-MS

RT: 2.29 - 38.08



NL:  
3.30E9  
TIC MS  
Extrato-  
dende-  
ACET-2