UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAPÁ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
COORDENAÇÃO DO CURSO DE FÍSICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

INVESTIGANDO A RELAÇÃO ÓPTICO-ESTRUTURAL DE NANOCOMPÓSITOS BINÁRIOS A–Fe_2O_3/Fe_3O_4 SINTETIZADOS POR UMA ROTA SOL-GEL VERDE

MACAPÁ
2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAPÁ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
COORDENAÇÃO DO CURSO DE FÍSICA

AILA GIULIANA DA VEIGA BRANDÃO

Investigando a relação óptico-estrutural de nanocompósitos binários α–Fe_2O_3/Fe_3O_4 sintetizados por uma rota sol-gel verde

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Licenciatura Plena em Física da Universidade Federal do Amapá, como requisito para obtenção do grau de Licenciada em Física.

Orientador: Prof. Dr. Robert Saraiva Matos

MACAPÁ
2025

AILA GIULIANA DA VEIGA BRANDÃO

Investigando a relação óptico-estrutural de nanocompósitos binários α–Fe_2O_3/Fe_3O_4 sintetizados por uma rota sol-gel verde

Data da Defesa: 25/04/2025

Parecer da Banca: Aprovada

BANCA EXAMINADORA

gov.br Documento assinado digitalmente
ROBERT SARAIVA MATOS
Data: 25/04/2025 16:54:49-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Robert Saraiva Matos
Física/UNIFAP
Orientador

gov.br Documento assinado digitalmente
FABIO FURTADO LEITE
Data: 25/04/2025 17:36:54-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Fábio Furtado Leite
Física/UNIFAP
Membro da Banca

gov.br Documento assinado digitalmente
MARIO OMAR CALLA SALCEDO
Data: 25/04/2025 16:23:40-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Mario Omar Calla Salcedo
Física/UNIFAP
Membro da Banca

MACAPÁ

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Central/UNIFAP-Macapá-AP
Elaborado por Cristina Fernandes – CRB-2 / 1569

B817i Brandão, Aila Giulianna da Veiga.
Investigando a relação óptico-estrutural de nanocompósitos binários α-Fe_2O_3/Fe_3O_4 sintetizados por uma rota sol-gel verde / Aila Giulianna da Veiga Brandão. - Macapá, 2025.
1 recurso eletrônico.
60 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Amapá,

Coordenação do Curso de Licenciatura em Física, Macapá, 2025.
Orientador: Prof. Dr. Robert Saraiva Matos.
Coorientador: .

Modo de acesso: World Wide Web.

Formato de arquivo: Portable Document Format (PDF).

1. Óxidos de ferro. 2. Nanocompósitos. 3. Síntese verde. I. Matos, Robert Saraiva Matos, orientador. II. Universidade Federal do Amapá. III. Título.

CDD 23. ed. – 530.1

BRANDÃO, Aila Giulianna da Veiga. **Investigando a relação óptico-estrutural de nanocompósitos binários α-Fe_2O_3/Fe_3O_4 sintetizados por uma rota sol-gel verde.** Orientador: Prof. Dr. Robert Saraiva Matos. 2025. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Licenciatura em Física. Universidade Federal do Amapá, Macapá, 2025.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me conceder força, saúde e sabedoria ao longo desta jornada acadêmica. Sem Sua presença constante em minha vida, este trabalho não teria sido possível.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Robert Saraiva Matos, por todos os ensinamentos ao longo dessa jornada, pela paciência, compreensão e pelo apoio e inspiração para minha jornada acadêmica.

À minha mãe pela perseverança, apoio e amor incondicionais, graças a sua luta eu puder chegar até aqui

Aos meus amigos Msc. Daniel e Dra. Lorena pela colaboração e apoio nos momentos difíceis.

Aos colegas que, de alguma forma, contribuíram direta ou indiretamente para este projeto.

A todos que fizeram parte dessa conquista, meu muito obrigado

RESUMO

Este estudo investiga a síntese verde de nanocompósitos binários α-Fe_2O_3/Fe_3O_4 utilizando extrato hidroetanólico de *Maytenus rigida* como agente quelante. As nanopartículas foram sintetizadas por uma rota sol-gel, seguidas de calcinação a 400 ºC, 500 ºC e 600 ºC, e suas propriedades óptico-estruturais foram avaliadas. A difração de raios X revelou a presença de 36% de Fe_3O_4 e 64% de α-Fe_2O_3 a 400 ºC, variando para 21% de Fe_3O_4 e 79% de α-Fe_2O_3 a 600 ºC. O tamanho dos cristalitos de Fe_3O_4 aumentou de 58 nm a 251 nm, enquanto o de α-Fe_2O_3 cresceu de 227 nm a 659 nm com o aumento da temperatura. As análises de fotoluminescência (PL) mostraram que os nanocompósitos exibem emissões atribuídas a defeitos de vacâncias de oxigênio (V_O) e ferro (V_{Fe}), com picos de PL observados em 286 nm, 332 nm e 588 nm. O bandgap óptico, determinado por DRUV, variou de 3,4 eV a 4,0 eV, dependendo da temperatura de calcinação, indicando efeitos de confinamento quântico. Estes resultados destacam que o aumento da temperatura favorece o crescimento anisotrópico dos nanocristais e a formação de defeitos, impactando diretamente nas propriedades ópticas e luminescentes, com aplicações promissoras em sensores e dispositivos fotocatalíticos.

Palavras-chave: Óxidos de ferro, Nanocompósitos, Síntese verde, Fotoluminescência, Defeitos estruturais.

ABSTRACT

This study investigates the green synthesis of binary α-Fe_2O_3/Fe_3O_4 nanocomposites using hydroethanolic extract of *Maytenus rigida* as a chelating agent. The nanoparticles were synthesized via a sol-gel route, followed by calcination at 400 ºC, 500 ºC, and 600 ºC, and their optical and structural properties were evaluated. X-ray diffraction revealed the presence of 36% Fe_3O_4 and 64% α-Fe_2O_3 at 400 ºC, varying to 21% Fe_3O_4 and 79% α-Fe_2O_3 at 600 ºC. The crystallite size of Fe_3O_4 increased from 58 nm to 251 nm, while that of α-Fe_2O_3 grew from 227 nm to 659 nm with increasing temperature. Photoluminescence (PL) analyses showed that the nanocomposites exhibit emissions attributed to oxygen (V_O) and iron (V_{Fe}) vacancies, with PL peaks observed at 286 nm, 332 nm, and 588 nm. The optical bandgap, determined by DRUV, ranged from 3.4 eV to 4.0 eV, depending on the calcination temperature, indicating quantum confinement effects. These results highlight that the increase in temperature promotes anisotropic growth of nanocrystals and defect formation, directly impacting the optical and luminescent properties, with promising applications in sensors and photocatalytic devices.

Keywords: Iron oxides, Nanocomposites, Green synthesis, Photoluminescence, Structural defects.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina das fases (a) Magnetita (Fe_3O_4) e (b) Hematita (α–Fe_2O_3) 19

Figura 2. Esquema de funcionamento típico de um difratômetro. Disponível em: https://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/difratometros. Acesso em 14 de maio de 2024..... 21

Figura 3. Configuração típica da medição da fotoluminescência de uma amostra usando um espectrofotômetro. Adaptado a partir de https://www.ossila.com/pages/photoluminescence. Acesso em 03 de fevereiro de 2024.....25

Figura 4. Gráfico dos padrões de difração de raios X dos pós dos nanocompósitos α–Fe_2O_3/Fe_3O_4 calcinados a 400 (HM#400), 500 (HM#500) e 600 °C (HM#600) 29

Figura 5. Gráfico do padrão de difração de raios X, refinado usando o método de Rietfield, do nanocompósito α-Fe_2O_3/Fe_3O_4 calcinado a 400 °C (HM#400) 30

Figura 6. Gráfico do padrão de difração de raios X, refinado usando o método de Rietfield, do nanocompósito α-Fe_2O_3/Fe_3O_4 calcinado a 500 °C (HM#500) 30

Figura 7. Gráfico do padrão de difração de raios X, refinado usando o método de Rietfield, do nanocompósito α-Fe_2O_3/Fe_3O_4 calcinado a 600 °C (HM#600) 31

Figura 8. Morfologia estimada dos nanocristalitos em 2D e 3D da fase do α-Fe_2O_3 e Fe_3O_4 presentes no nanocompósito HM#400 37

Figura 9. Morfologia estimada dos nanocristalitos em 2D e 3D da fase do α-Fe_2O_3 e Fe_3O_4 presentes no nanocompósito HM#500 37

Figura 10. Morfologia estimada dos nanocristalitos em 2D e 3D da fase do α-Fe_2O_3 e Fe_3O_4 presentes no nanocompósito HM#600 38

Figura 11. Espectros de absorção óptica DRUV dos nanocompósitos, α–Fe_2O_3/Fe_3O_4 obtidos a temperatura ambiente 39

Figura 12. Gráfico de Tauc (gap indireto) obtido a partir dos espectros de DRUV/vis em temperatura ambiente dos nanocompósitos de α–Fe_2O_3/Fe_3O_4 40

Figura 13. Espectros deconvoluídos de PL dos nanocompósitos de α–Fe_2O_3/Fe_3O_4, excitados a λ = 240 nm 41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros cristalográficos refinados para a fase Fe_3O_4 31
Tabela 2. Parâmetros cristalográficos refinados para a fase α–Fe_2O_3 33
Tabela 3. Defeitos encontrados nos nanocompósitos α–Fe_2O_3/Fe_3O_4 determinados por fotoluminescência 43

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Combinação linear das funções Lorentziana e Gaussiana para representar perfis de difração 26

Equação 2. Convolução exata entre os perfis de Lorentz e Gauss 26

Equação 3. Modelo de anisotropia baseado em harmônicos esféricos para representar o alargamento de tamanho de cristalitos 27

Equação 4. Modelagem da anisotropia do alargamento da deformação utilizando série de potências dos índices de Miller 27

Equação 5. Transformação utilizada para extrair o coeficiente de absorção óptica a partir da refletância difusa 28

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX – Difração de Raios X

DRUV-vis – Reflectância Difusa no Ultravioleta Visível

PL – Fotoluminescência

HDMSO – Hexametildissiloxano

OCC – Ocupação de Sítio Atômico

Rwp – Fator de Ponderação dos Resíduos

Rexp – Fator de Expectativa dos Resíduos

RBragg – Fator de Bragg

ICSD – International Crystal Structure Database

SPH – Modelo Harmônico Esférico

Eg – Bandgap Óptico

NBE – Near Band Edge

MBE – Mid Bandgap Emission

LISTA DE SÍMBOLOS

a, b, c – Parâmetros de rede cristalina (Å)

D_{XRD} – Tamanho de cristalito (nm)

δ_D – Densidade de deslocamento (nm^{-1})

<ε> – Microdeformação média da rede

k – Constante de absorção no modelo de Kubelka-Munk

λ – Comprimento de onda (nm)

η – Parâmetro de mistura da função pseudo-Voigt

U, V, W – Parâmetros instrumentais da equação de Carletti

X, Y, Z – Coordenadas atômicas fracionárias no espaço cristalino

χ^2 – Índice de qualidade do refinamento

Φ – Função espectral de emissão

θ – Ângulo de difração (º)

Ω – Sólido ângulo ou fator geométrico

CB – Banda de condução

VB – Banda de valência

hv – Energia do fóton emitido (eV)

χf, χr – Estados intermediários de transição eletrônica

χg, χe – Estado fundamental e estado excitado

t_1g, e_g – Orbitais d em campo ligante octaédrico

t_1u, t_2g – Orbitais moleculares envolvidos em transições de campo cristalino

e_{CB}^- – Elétron na banda de condução

h_{VB}^+ – Lacuna na banda de valência

h_d^{++} – Lacuna profunda (nível de defeito)

O_i – Oxigênio intersticial

$O_d^{\dagger}$ – Oxigênio intersticial em estado excitado

V_O – Vacância de oxigênio

V_O^{++} – Vacância de oxigênio duplamente ionizada

V_{Fe} – Vacância de ferro

Fe_e^{3+} – Ferro em sítio intersticial

SD – Transição associada à densidade de estados

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....13
2. OBJETIVOS.....15
2.1. Geral.....15
2.2. Específicos.....15
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DE LITERATURA.....16
3.1. Síntese verde de materiais nanoestruturados 16
3.2. *Maytenus rígida* Mart.....17
3.3. Óxidos Semicondutores.....18
3.4. Hematita (α–Fe_2O_3) e Magnetita (Fe_3O_4) 19
3.5. Difração de raios X.....20
3.6. Refinamento de Rietveld.....22
3.7. Fotoluminescência (PL) 23
4. METODOLOGIA.....26
4.1. Síntese das nanopartículas.....26
4.2. Caracterização dos Nanocompósitos.....26
4.2.1. Difração de raios X (DRX) 26
4.2.2. Reflectância Difusa no Ultravioleta Visível (DRUV/vis).....27
4.2.3. Fotoluminescência (PL) 28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....28
5.1. Caracterização Estrutural..... 28
5.2. Absorção Óptica 38
5.3. Fotoluminescência.....41
6. CONCLUSÃO.....46
REFERÊNCIAS.....47

1. INTRODUÇÃO

A síntese verde de materiais nanocompósitos tem despertado crescente interesse devido aos seus potenciais aplicações em diversas áreas, como catálise, medicina e tecnologia de sensores [1]. Este método inovador destaca-se pelos benefícios ambientais, utilizando extratos de plantas como agentes quelantes. Uma planta endêmica no agreste sergipano *Maytenus rigida* Mart., conhecida popularmente como "Bom-Nome", destaca-se por sua rica composição química e propriedades medicinais [2, 3]. O extrato dessa espécie é reconhecido por seu potencial antioxidante e anti-inflamatório. Além disso, a presença de compostos bioativos, como triterpenos e flavonoides [4], confere ao extrato dessa planta propriedades terapêuticas que têm sido exploradas em diversas aplicações, incluindo a medicina tradicional [5]. A utilização do extrato hidroetanólico de *Maytenus rigida* como agente quelante em sínteses verdes pode destacar-se como uma abordagem sustentável e inovadora, integrando recursos naturais em processos científicos.

A motivação dessa pesquisa reside na busca por alternativas sustentáveis e eficientes na síntese de nanocompósitos hematita/magnetita (α-Fe_2O_3/Fe_3O_4). A utilização do extrato hidroetanólico de *Maytenus rigida* como agente quelante não apenas representa uma abordagem ecoamigável, mas também introduz elementos naturais que podem conferir propriedades singulares ao material resultante. Esse enfoque alinha-se com a crescente preocupação global com a sustentabilidade, promovendo a pesquisa de soluções inovadoras para os desafios contemporâneos.

Contextualmente, a síntese de nanocompósitos α-Fe_2O_3/Fe_3O_4 assume relevância devido às suas propriedades magnéticas, ópticas e estruturais únicas. A combinação de α-Fe_2O_3 e Fe_3O_4 em nanocompósitos tem potencial para melhorar significativamente o desempenho em diversas aplicações, como tratamento de águas contaminadas, diagnóstico médico e dispositivos eletrônicos [6]. Portanto, compreender as propriedades ópticas desses nanocompósitos é crucial para otimizar seu uso em aplicações específicas. Nesse sentido, a técnica de fotoluminescência é uma ferramenta analítica crucial no estudo de materiais, proporcionando informações valiosas sobre suas propriedades ópticas [7]. Essa abordagem envolve a emissão de luz por um material após ser excitado por radiação eletromagnética, revelando informações sobre a estrutura eletrônica e defeitos do material [8]. No contexto da pesquisa com nanocompósitos, como os α-Fe_2O_3/Fe_3O_4, a fotoluminescência é

empregada para investigar as interações eletrônicas, oferecendo uma compreensão mais aprofundada de suas propriedades optico-estruturais. Essa técnica é essencial para otimizar o desempenho dos materiais em aplicações específicas, como dispositivos eletrônicos avançados e processos oxidativos avançados.

A justificativa desta pesquisa fundamenta-se nos desafios enfrentados pela literatura atual em relação à síntese convencional de nanocompósitos. Métodos tradicionais muitas vezes envolvem o uso de agentes tóxicos e condições adversas, resultando em impactos negativos tanto ambientais quanto na qualidade do produto final [9]. A síntese verde proposta oferece uma alternativa promissora, mitigando esses desafios e abrindo caminho para o desenvolvimento de materiais mais sustentáveis e eficientes. Além disso, a α-Fe_2O_3 e a Fe_3O_4 são conhecidas por não exibirem propriedades fotoluminescentes [10]. Contudo a literatura existente tem reportado a luminescência nesses materiais quando eles são encontrados na forma nanoestruturada. Dessa forma, é crucial estudar suas propriedades fotoluminescentes antes de direcionar o material para uma possível aplicação.

Portanto, esta pesquisa busca a combinação única da síntese verde com a análise abrangente das propriedades ópticas dos nanocompósitos α-Fe_2O_3/Fe_3O_4. A aplicação da fotoluminescência permitirá uma compreensão mais profunda das interações eletrônicas e dos defeitos estruturais, fornecendo insights valiosos para otimizar as propriedades do material. Além disso, as possíveis aplicações desses nanocompósitos em setores emergentes, têm o potencial de impactar positivamente diversas áreas, oferecendo soluções mais sustentáveis e eficazes para desafios contemporâneos.

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Estudar as propriedades optico-estruturais de nanopartículas de hematita sintetizadas usando extrato hidroetanólico de *Maytenus rigida* Mart. como agente quelante.

2.2. Específicos

- Sintetizar nanocompósitos do tipo α–Fe_2O_3/Fe_3O_4 usando a nova rota verde.
- Calcinar as nanopartículas usando diferentes temperaturas.
- Caracterizar a estrutura cristalina dos nanocompósitos obtidos.
- Determinar o bandgap e luminescência e discutir a sua relação com a temperatura de calcinação das nanopartículas presentes nos nanocompósitos.
- Investigar os defeitos estruturais presentes nos nanocompósitos.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Síntese verde de materiais nanoestruturados

A Síntese Verde de materiais nanoestruturados representa um avanço crucial na busca por métodos de produção mais sustentáveis e eficientes [11]. Ao integrar princípios teóricos e químicos com a riqueza da biodiversidade vegetal, essa abordagem oferece uma alternativa promissora para a obtenção de diversos tipos de materiais, incluindo os óxidos semicondutores para diversas aplicações [12, 13].

A base teórica da síntese verde está fundamentada na química verde, que busca reduzir os impactos ambientais e maximizar a eficiência dos processos químicos [14]. Nesse contexto, a utilização de compostos orgânicos provenientes de plantas se destaca como uma estratégia que alinha os objetivos de sustentabilidade com a inovação tecnológica [15]. Esses compostos, incluindo polifenóis, flavonoides e terpenoídes, não apenas servem como precursores para a síntese, mas também desempenham um papel essencial na modulação das propriedades dos materiais obtidos.

Quimicamente, a síntese verde envolve a utilização de métodos como o sol-gel, que se destaca pela sua versatilidade e baixo impacto ambiental [16]. No método sol-gel, os precursores metálicos são dispersos em uma solução contendo um agente quelante, formando um gel. Esse gel é então submetido a tratamentos térmicos controlados para promover a formação dos óxidos semicondutores desejados [17]. A presença de compostos orgânicos de plantas nesse processo pode influenciar a estrutura e as propriedades dos materiais resultantes, permitindo uma síntese mais controlada e eficiente [18]. A importância da síntese verde reside não apenas na sua abordagem sustentável, mas também nas aplicações potenciais dos materiais nanoestruturados obtidos. Esses materiais encontram aplicação em diversos campos, como eletrônica, fotônica, catálise e sensores, impulsionando a inovação em áreas cruciais para o desenvolvimento tecnológico [19].

Dentre os principais compostos orgânicos de plantas utilizados na síntese verde, destacam-se os polifenóis, como a epigalocatequina presente no chá verde, e os terpenoídes, como o limoneno encontrado em frutas cítricas [20]. Esses compostos e outros compostos, incluindo alcalóides, taninos, flavonóides, fenóis e proteínas possuem estruturas químicas distintas que podem influenciar as características dos materiais sintetizados, oferecendo novas possibilidades para a customização de

propriedades [21]. Dessa forma, a síntese verde de materiais nanoestruturados representa uma abordagem inovadora e sustentável, que combina aspectos teóricos e químicos para alcançar avanços significativos na fabricação de óxidos semicondutores. Com métodos como o sol-gel e o uso de compostos orgânicos de plantas, essa abordagem promete impulsionar a tecnologia de forma ecologicamente responsável e socialmente benéfica.

3.2. *Maytenus rigida* Mart.

A *Maytenus rigida* Mart., pertencente à família Celastraceae, é uma planta nativa da região tropical da América do Sul [22]. Conhecida popularmente como "bom nome" [23], essa espécie tem sido objeto de crescente interesse devido às propriedades medicinais de seus extratos [24]. Por outro lado, dada sua composição química, essa planta também pode ser usada para a síntese de materiais estruturados.

A composição química da *Maytenus rigida* é notavelmente rica e inclui diversos compostos bioativos. Entre os principais componentes estão os taninos, triterpenos e flavonoides [4]. Os taninos, conhecidos por suas propriedades antioxidantes, são responsáveis por grande parte das propriedades medicinais associadas à planta, principalmente a atividade antimicrobiana [25]. Os triterpenos e flavonoides, por sua vez, contribuem para a diversidade química da planta e ampliam seus potenciais aplicações.

Os taninos presentes na *Maytenus rigida* têm a capacidade de complexar íons metálicos, como os íons de ferro (Fe) [26]. Essa propriedade pode ser explorada na síntese de nanopartículas de óxidos de ferro, onde os taninos podem atuar como agentes quelantes, formando complexos estáveis com os íons metálicos. Essa interação desempenha um papel fundamental na nucleação e crescimento controlado das nanopartículas, resultando em materiais com tamanhos e formas bem definidos [27].

Além dos taninos, os triterpenos e flavonoides também podem participar do processo de síntese. Os triterpenos, com suas estruturas cíclicas, podem influenciar a morfologia das nanopartículas [28], enquanto os flavonoides, devido às suas propriedades redutoras, podem contribuir para a formação dos óxidos de ferro [29].

As propriedades físicas dos materiais sintetizados mediados pelo extrato da Maytenus rigida Mart. podem ser aprimoradas de várias maneiras. A presença dos compostos da planta na síntese não apenas confere estabilidade às nanopartículas, mas também pode conferir propriedades magnéticas únicas aos óxidos de ferro, tornando-os ideais para aplicações em campos como a medicina, catálise e remediação ambiental. Dessa forma, o extrato da planta Maytenus rigida Mart. surge como um agente quelante promissor na síntese de nanopartículas de óxidos de ferro. A riqueza de seus componentes químicos, como taninos, triterpenos e flavonoides, proporciona uma abordagem sustentável e eficiente para a obtenção de materiais nanoestruturados com propriedades físicas aprimoradas. Esse enfoque abre novas perspectivas para a interseção entre a botânica e a nanotecnologia, promovendo inovações em materiais avançados.

3.3. Óxidos Semicondutores

Os óxidos semicondutores têm desempenhado um papel crucial em diversas áreas, impulsionando inovações tecnológicas e apresentando aplicações promissoras em campos como eletrônica, fotônica, catálise e energias renováveis [1]. Sua importância reside na capacidade de combinar propriedades semicondutoras com características únicas, abrindo caminho para avanços significativos em várias frentes.

No âmbito dos óxidos semicondutores, os óxidos de ferro merecem destaque especial devido a suas propriedades singulares. Em particular, os óxidos de ferro, como a magnetita (Fe_3O_4) e a hematita (α–Fe_2O_3), ganham reconhecimento pela baixa toxicidade, absorção óptica e propriedades magnéticas [30]. Sua baixa toxicidade torna esses materiais mais seguros para aplicações em diversos setores, incluindo medicina e catálise [31].

A absorção óptica dos óxidos de ferro, especialmente na região do infravermelho próximo, oferece oportunidades valiosas para aplicações em sensores e dispositivos optoeletrônicos [32]. Além disso, a presença de propriedades magnéticas em alguns óxidos de ferro, como a magnetita, amplia seu potencial de aplicação em dispositivos magnéticos, armazenamento de dados e hipertermia magnética [33].

Um dos campos mais promissores para os óxidos semicondutores, incluindo os óxidos de ferro, é a fotocatálise. A capacidade desses materiais de absorver luz e

gerar pares de elétrons e buracos contribui para a degradação de poluentes orgânicos e inorgânicos em ambientes aquosos ou gasosos [34]. Os óxidos semicondutores, quando irradiados com luz, geram espécies reativas de oxigênio que oxidam e degradam compostos orgânicos, contribuindo para a descontaminação ambiental de maneira eficiente e sustentável [35].

A aplicação dos óxidos semicondutores na fotocatálise também se estende à produção de hidrogênio a partir da divisão da água [36]. Essa capacidade de utilizar a luz solar como fonte de energia para gerar combustíveis renováveis destaca o potencial desses materiais para impulsionar a transição para fontes de energia mais limpas e sustentáveis [37].

Em síntese, os óxidos semicondutores, com ênfase nos óxidos de ferro, desempenham um papel vital em avanços tecnológicos e aplicações ambientais. Sua versatilidade em propriedades magnéticas, baixa toxicidade e absorção óptica os torna candidatos ideais para uma ampla gama de aplicações. No contexto da fotocatálise, esses materiais emergem como ferramentas promissoras para abordar desafios ambientais, contribuindo para um futuro mais sustentável e inovador.

3.4. Hematita (α-Fe_2O_3) e Magnetita (Fe_3O_4)

A hematita (α–Fe_2O_3) tem sua estrutura cristalina determinada pelos sítios ocupados pelos ânions de oxigênio e pelos cátions de ferro em posições intersticiais, os quais podem assumir configurações octaédricas ou tetraédricas, conforme mostrado na Figura 1(a).

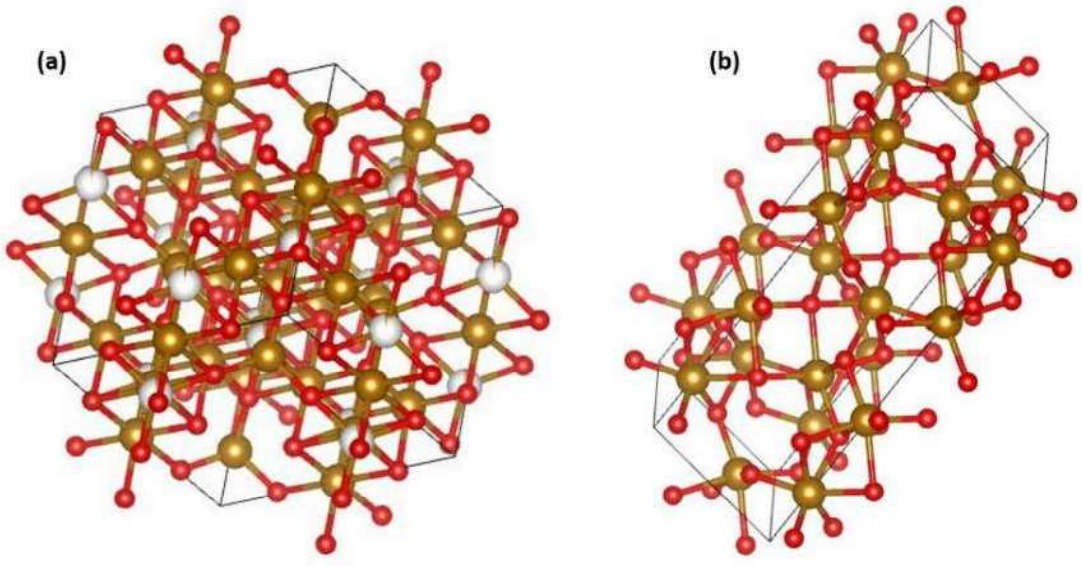

Figura 1. Estrutura cristalina das fases (a) Magnetita (Fe_3O_4) e (b) Hematita (α–Fe_2O_3).

O fraco comportamento magnético observado em nanopartículas de α–Fe_2O_3 se deve os orbitais 3d ocupados por quatro elétrons desemparelhados, apresentando se como o oxido de ferro termodinamicamente mais estável [38]. Sua energia de gap óptico pode variar entre 2.1 e 2.2 eV, o que a torna também um material interessante que pode atuar gerando portadores de carga e^-/h^+ úteis em processo de fotocatálise, principalmente na presença da luz UV [6].

Já a magnetita (Fe_3O_4) possui uma estrutura cristalina mais complexa, sendo composta por íons de ferro divalentes (Fe^{2+}) e trivalentes (Fe^{3+}), distribuídos entre os sítios octaédricos e tetraédricos, como pode ser visto na Figura 1(b). Essa peculiar organização confere à Fe_3O_4 propriedades magnéticas distintas, resultando em um comportamento ferromagnético a temperaturas abaixo da chamada temperatura de Curie. A Fe_3O_4, é conhecida por exibir um comportamento magnético mais forte do que a hematita, sendo um material ferromagnético. Ela possui um momento magnético líquido resultante da interação entre os momentos magnéticos dos íons de ferro, levando à formação de domínios magnéticos.

3.5. Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica poderosa e versátil que desempenha um papel fundamental na caracterização de materiais, proporcionando informações valiosas sobre a estrutura atômica e cristalina [39]. Essa técnica, que utiliza a propriedade ondulatória dos raios X para analisar padrões de difração, tornou-se uma ferramenta indispensável em diversos campos da ciência dos materiais, da física à química, e tem aplicações extensivas em áreas como a cristalografia, nanotecnologia e ciências biomoleculares.

A base teórica da difração de raios X reside na interação desses raios com a estrutura cristalina de um material [39]. Quando os raios X incidem em um cristal, os átomos dispostos de maneira ordenada causam interferência construtiva e destrutiva, resultando em padrões de difração característicos [40]. A análise desses padrões permite determinar a disposição dos átomos e a organização cristalina, revelando informações cruciais sobre as propriedades físicas e químicas do material em questão.

Existem diferentes métodos de difração de raios X, sendo a difração de pó e a difração de monocristal as abordagens mais comuns [41]. Na difração de pó, o

material é pulverizado, resultando em uma amostra composta por cristais orientados aleatoriamente [42]. Esse método é amplamente utilizado para analisar materiais policristalinos, sendo essencial em aplicações industriais e de pesquisa. Por outro lado, a difração de monocristal é empregada quando se deseja estudar materiais com uma única orientação cristalina, permitindo uma análise mais detalhada da estrutura [43]. No processo de medida de difração de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro de raios-X, um feixe de raios-X é direcionado para uma amostra, que pode ser um sólido cristalino ou um pó policristalino, e os raios-X difratados são registrados por um detector, como mostrado na Fig. 2. A interação dos raios-X com os átomos da amostra resulta na difração de acordo com a lei de Bragg, produzindo um padrão de difração característico. Esse padrão é analisado para determinar informações sobre a estrutura cristalina da amostra, como fase cristalina, orientação cristalina, tamanho do cristalito e presença de imperfeições.

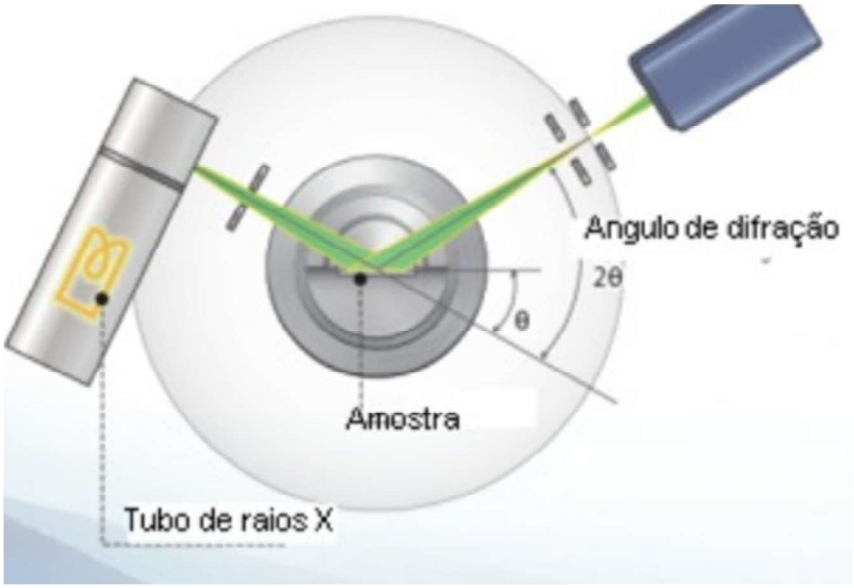

Figura 2. Esquema de funcionamento típico de um difratômetro. Disponível em: https://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/difratometros. Acesso em 14 de maio de 2024.

A difração de raios X é particularmente valiosa na determinação de estruturas cristalinas complexas, como aquelas encontradas em compostos inorgânicos, polímeros e biomoléculas [44]. Além disso, a técnica é amplamente utilizada na caracterização de nanomateriais, onde a escala nanométrica muitas vezes desafia outras técnicas de análise.

Na indústria, a difração de raios X desempenha um papel crucial no controle de qualidade de materiais, como ligas metálicas e cerâmicas [45]. Em pesquisas

acadêmicas, a técnica é aplicada no desenvolvimento de novos materiais, na compreensão de fenômenos físicos e na investigação de propriedades eletrônicas e magnéticas [40]. Assim, a difração de raios X é uma ferramenta essencial na análise estrutural de materiais, proporcionando uma visão profunda da disposição atômica em escalas microscópicas. Sua aplicação generalizada em diversos campos da ciência dos materiais destaca sua importância na busca contínua por novos conhecimentos e avanços tecnológicos.

3.6. Refinamento de Rietveld

O refinamento de Rietveld é uma técnica avançada de análise estrutural que se tornou uma ferramenta essencial na caracterização de materiais cristalinos por difração de raios X. Desenvolvida por Hugo Rietveld na década de 1960 [46], essa abordagem revolucionou a maneira como os cientistas interpretam os dados de difração e refinam modelos estruturais, proporcionando uma visão mais precisa e abrangente das estruturas cristalinas [47].

A técnica de refinamento de Rietveld é aplicada principalmente em difração de pó, onde os raios X incidem sobre uma amostra pulverizada [48]. A principal inovação do método reside na capacidade de ajustar parâmetros estruturais, como posições atômicas e fatores de ocupação, para otimizar a concordância entre os padrões de difração observados experimentalmente e os calculados teoricamente a partir de um modelo estrutural inicial [49].

O processo de refinamento de Rietveld envolve a minimização de uma função de mérito que compara os dados experimentais e os calculados [50]. Esse ajuste iterativo é realizado por meio de algoritmos numéricos sofisticados, resultando em uma convergência para uma solução que descreve de maneira otimizada a estrutura cristalina do material em estudo [51].

A técnica é particularmente valiosa na análise de materiais complexos, como compostos intermetálicos, zeólitos e estruturas desordenadas [52]. O refinamento de Rietveld supera as limitações de técnicas mais simples, permitindo a inclusão de parâmetros refináveis para acomodar imperfeições na estrutura cristalina, como desordens, defeitos e anisotropias térmicas [53].

Uma aplicação notável do refinamento de Rietveld é na determinação precisa de parâmetros cristalográficos, como distâncias interatômicas, ângulos de ligação e

deslocamentos térmicos [54]. Essa precisão é fundamental para entender propriedades físicas e químicas dos materiais, tais como condutividade elétrica, propriedades magnéticas e comportamento térmico.

Além disso, o refinamento de Rietveld é uma ferramenta essencial para o estudo de materiais em condições extremas, como altas pressões ou temperaturas [55]. Essa capacidade de análise estrutural em ambientes extremos amplia o escopo de investigações científicas e tecnológicas, permitindo o encontro de informações valiosas em situações em que as propriedades materiais podem ser drasticamente alteradas.

As rotinas computacionais e funções disponíveis para essa técnica estão disponíveis gratuitamente em algumas interfaces gráficas independentes desenvolvidas por pesquisadores ao redor do mundo, a exemplo do pacote FullProf [56]. Esta suíte de aplicativos fornece uma ampla faixa de funções e métodos que podem facilitar o ajuste teórico em um procedimento de refinamento de Rietveld. O refinamento emprega uma abordagem de minimização de quadrados mínimos, a qual, assim como qualquer estratégia de busca local, pode facilmente ser capturada por mínimos falsos [56]. Ademais, a correlação entre os parâmetros do modelo ou um ponto de partida inadequado pode prontamente ocasionar divergências nos estágios iniciais do processo refinado [56].

Em síntese, o refinamento de Rietveld representa um avanço significativo na análise estrutural de materiais cristalinos. Sua aplicação em difração de pó proporciona uma compreensão mais profunda e precisa das estruturas, permitindo avanços substanciais na pesquisa de novos materiais, no controle de qualidade industrial e no entendimento de fenômenos físicos complexos. Essa técnica continua a desempenhar um papel crucial na exploração das fronteiras da ciência dos materiais, contribuindo para o avanço contínuo da nossa compreensão das propriedades e comportamentos dos sólidos cristalinos.

3.7. FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

A fotoluminescência é um fenômeno óptico fundamental que desempenha um papel crucial em uma ampla gama de áreas, desde a física de materiais até aplicações em dispositivos optoeletrônicos e bioquímica. Nesse sentido, a fotoluminescência diz respeito à emissão de luz por um material após ser excitado por luz incidente ou outro

tipo de energia. Assim, envolve os caminhos de recombinação radiativa de portadores de carga, que são essenciais para entendermos a origem e as características da emissão luminosa no material em questão [57]. Este fenômeno é comumente observado em semicondutores, materiais orgânicos, e compostos químicos. A interação entre a luz incidente e o material resulta na excitação de elétrons para estados de energia mais elevados, seguida pela recombinação destes elétrons com lacunas de energia, emitindo luz com uma frequência característica [58].

Os principais mecanismos envolvidos na fotoluminescência são a fluorescência e a fosforescência. Na fluorescência, a emissão de luz ocorre instantaneamente após a excitação, enquanto na fosforescência, a emissão ocorre com um atraso significativo após a excitação, devido à presença de estados de energia intermediários. A fotoluminescência pode ser descrita teoricamente por meio de diversos modelos, dependendo das características do material em questão. Para materiais semicondutores, o modelo de recombinação de portadores de carga é frequentemente utilizado. Este modelo considera a recombinação de elétrons e lacunas sob a influência de diferentes processos, como recombinação radiativa e não-radiativa. A taxa de recombinação radiativa pode ser expressa pela fórmula de Shockley-Read-Hall [59]. Além disso, a fotoluminescência em materiais orgânicos é frequentemente modelada utilizando o formalismo de Marcus, que considera a transferência de carga entre moléculas [60].

A fotoluminescência tem uma ampla gama de aplicações em dispositivos optoeletrônicos [61]. Diversas técnicas experimentais são utilizadas para caracterizar a fotoluminescência em materiais. Uma das mais comuns é a espectroscopia de fotoluminescência, que envolve a medição da intensidade da luz emitida em função da energia ou comprimento de onda [62]. Em uma análise de fotoluminescência obtida por um espectrofotômetro (Fig. 3), os fótons de alta energia provenientes da fonte de excitação estimulam os elétrons presentes na amostra, impulsionando-os para estados de energia superiores. Na maioria das amostras luminescentes, a luz é então reemitida praticamente instantaneamente na forma de fótons de baixa energia. Para isolar essa luz emitida do pico de excitação, é comum filtrá-la através de um filtro específico. Em seguida, um espectrômetro é empregado para detectar os fótons emitidos, seja por meio de uma fibra óptica ou diretamente pelo feixe luminoso. O

resultado da análise é um gráfico da intensidade do sinal PL *versus* comprimento de onda que traz as informações sobre as emissões permitidas para o material.

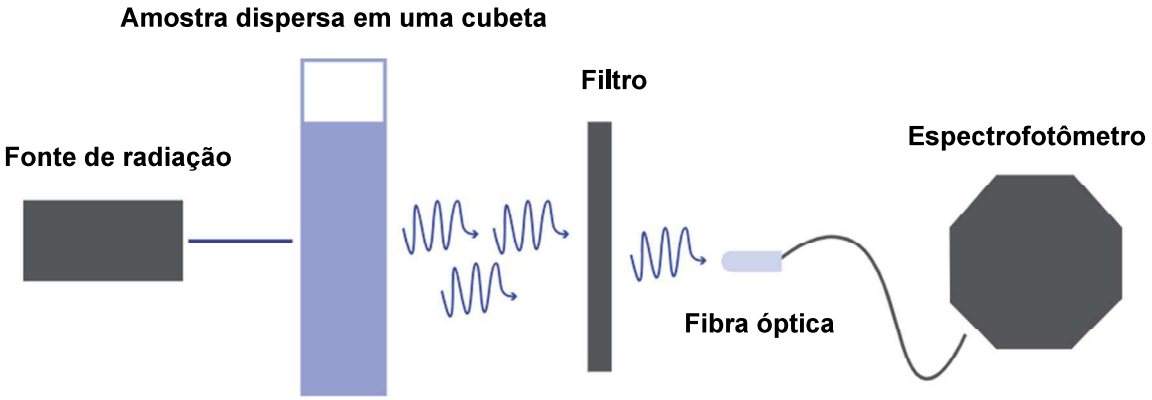

Figura 3. Configuração típica da medição da fotoluminescência de uma amostra usando um espectrofotômetro. Adaptado a partir de https://www.ossila.com/pages/photoluminescence. Acesso em 03 de fevereiro de 2024.

Portanto, a fotoluminescência é um fenômeno óptico fundamental que possui uma base teórica bem estabelecida, sendo amplamente estudado no contexto da ciência dos materiais e da física do estado sólido. O estudo da fotoluminescência é essencial para compreender de maneira aprofundada as propriedades ópticas intrínsecas dos materiais, especialmente em sistemas semicondutores, nanoestruturados ou contendo centros de defeito. Além de sua importância como ferramenta analítica em laboratórios de pesquisa, a fotoluminescência apresenta aplicações práticas em diversos campos tecnológicos e industriais. Na área da eletrônica e optoeletrônica, é empregada no desenvolvimento de LEDs, displays, sensores ópticos e células solares. Na medicina e bioquímica, técnicas baseadas em fotoluminescência são utilizadas em biossensores, marcadores fluorescentes para diagnóstico e rastreamento de moléculas em tecidos biológicos. Seu uso se estende ainda ao controle de qualidade de materiais, à engenharia de novos dispositivos fotônicos e ao desenvolvimento de materiais luminescentes para aplicações ambientais. Dessa forma, a fotoluminescência consolida-se como uma técnica versátil e poderosa, essencial para o avanço da ciência e da tecnologia em múltiplas áreas do conhecimento.

4. METODOLOGIA

4.1. Síntese das nanopartículas

Inicialmente uma solução contendo 1% de Hexamethyldisiloxane (HDMSO) (162,38 g/mol, > 98%, Sigma Aldrich) foi preparada visando a dissolução do extrato de Maytenus rigida, que foi nomeado como solução I. Depois disso, 1 g do pó do extrato de Maytenus rigida foi dissolvido em 50 mL da solução I e mantido sob agitação magnética a temperatura ambiente até a completa dissolução do extrato, para preparar uma solução com concentração de 20 g/L, que foi nomeada como solução II. Subsequentemente, 5 g de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ foi dissolvido na solução II e mantido sob agitação magnética a temperatura ambiente por 10 min. A solução resultante foi mantida em estufa a 100 ºC por 24 h para secagem do xerogel, que foi então calcinado a 400 (HM#400), 500 (HM#500) e 600 (HM#600) ºC para a obtenção dos nanocompósitos de α-Fe_2O_3/Fe_3O_4.

4.2. Caracterização dos Nanocompósitos

4.2.1. Difração de raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X (DRX) dos nanocompósitos α-Fe_2O_3/Fe_3O_4 foram realizadas em um difratômetro de feixe divergente (Empyrean, PANalytical) equipado com tubo de raios X de Cu selado (Kα1 = 1,5418 Å). Tal equipamento é equipado com goniômetro θ–θ; filtro metálico de ferro; e um detector de área PIXel3D 2 x 2 com um comprimento ativo de 2θ = 3,3473° (255 canais ativos). As condições do instrumento foram as seguintes: faixa de 2θ = 20°–80°; 40 kV e 40 mA; tamanho do passo 2θ = 0,01° e tempo por passo de 20 s; 1/2° fenda divergente e 1° anti–espalhamento; tamanho da amostra irradiada de 10 mm; e centrifugação da amostra com 2 rotações por segundo.

O refinamento de Rietveld de todos os padrões de DRX foi realizado usando uma função pseudo–Voigt modificada por Thompson–Cox–Hastings implementada no programa Fullprof [56]. A função pseudo-Voigt ($\Omega_5(x)$) (Eq. (1)) constitui uma estimativa da função Voigt ($V(x)$) (Eq. (2)), sendo definida como a convolução de uma Lorentziana ($L(x)$) e uma Gaussiana ($G(x)$) [63].

$$\Omega_5(x) = pV(x) = \eta L'(x) + (1-\eta)G'(x), \text{ onde } 0 < \eta < 1 \quad (1)$$

$$V(x) = L(x) \otimes G(x) = \int_{-\infty}^{\infty} L(x-u)G(u)du \quad (2)$$

onde a expressão $pV(x)$ é uma função aproximada que substitui os dois parâmetros de forma H_L e H_G, associados com as funções Lorentzianas $L(x)$ e Gaussianas $G(x)$, respectivamente, pelo par (η, H), sendo η um parâmetro de forma e H a largura a meia altura do pico. Essa função representa uma combinação linear de uma função Lorentziana (L′) e uma Gaussiana (G′), ambas com valor de H. Uma função de resolução instrumental para efeitos de alargamento foi obtida usando um padrão de LaB_6 (NIST/SRM 660) ajustando o perfil dos picos com o software WinPlotr. Adicionalmente, a variação angular da largura a meia altura (H) foi investigada mediante a aplicação da fórmula de Cagliotti [64]. A anisotropia do perfil de ampliação de tamanho foi representada por meio de um modelo harmônico esférico (SPH), conforme definido pela Eq. (3) [65].

$$\beta_{hkl} = \frac{\lambda}{D_{hkl}\cos\theta} = \frac{\lambda}{cos\,\theta}\sum_{lmp} a_{lmp} y_{lmp}(\Theta_{hkl}\Phi_{hkl}) \quad (3)$$

onde, β_{hk} foi tratado como a amplitude integral da reflexão (hkl). Além disso, os termos $y_{lmp}(\Theta_{hkl}\Phi_{hk})$ representam harmônicos esféricos reais, em que os argumentos Θ_{hkl} e Φ_{hkl} correspondem aos ângulos polares e azimutais, respectivamente, do vetor $[hkl]$ em relação a um referencial cristalográfico cartesiano. Os coeficientes a_{lmp} são refináveis e dependentes da classe Laue, sendo que, no presente caso, a estrutura pertence ao grupo Laue R-3c. Dessa forma, o tamanho aparente de cristalito (D) ao longo de cada vetor de rede recíproca e a microdeformação da rede foram obtidos através do refinamento dos coeficientes a_{lmp}, enquanto os parâmetros $(U, V, W)_{instr}$ foram predeterminados utilizando o arquivo de resolução. Por fim, a anisotropia do alargamento da deformação foi modelada pela variância de uma forma quártica M_{hkl} no espaço recíproco, conforme expresso na Eq. (4) [65], onde o número de coeficientes SHKL refinados depende da simetria cristalina.

$$\sigma^2(M_{hk}) = \sum_{HKL\{H+K+L\}} S_{HKL} h^H k^K l^L \quad (4)$$

4.2.2. Reflectância Difusa no Ultravioleta Visível (DRUV/vis)

As propriedades de absorção de luz das nanopartículas foram analisadas utilizando espectroscopia ultravioleta-visível de refletância difusa (DRUV-vis). O equipamento utilizado foi um espectrômetro Ocean Optics HR2000, operando na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. O bandgap óptico das nanopartículas foi determinado a partir dos dados de absorção obtidos por DRUV-vis, utilizando o

modelo de Kubelka-Munk [66]. Este modelo é particularmente útil para a análise de materiais em forma de pó ou filmes finos, onde a refletância difusa predomina sobre a transmitância. O fator de Kubelka-Munk, $F(R_\infty)$, foi calculado usando a Eq. (5):

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (5)$$

Onde R_∞ é a refletância da amostra em relação a um fundo de referência idealmente refletor. Para determinar o bandgap óptico E_g, a relação entre $F(R_\infty)$ e a energia do fóton hv foi analisada. O valor de E_g foi obtido a partir da extrapolação da região linear da curva $[F(R_\infty) \cdot hv]^{1/n}$ versus hv para a interceptação com o eixo da energia, onde n é um fator dependente do tipo de transição eletrônica (direta ou indireta). Para transições diretas permitidas, $n = 2$, enquanto para transições indiretas, $n = 1/2$. Como ambas α–Fe_2O_3 e Fe_3O_4 possuem bandgap indiretos, os valores de bandgap foram então determinados através da análise gráfica, plotando $[F(R_\infty) \cdot hv]^{1/2}$ versus hv, identificando o ponto de interseção da linha linear ajustada com o eixo da energia.

4.2.3. Fotoluminescência (PL)

A natureza defeituosa das nanopartículas de α–Fe_2O_3 e Fe_3O_4 presentes nos nanocompósitos foi investigada por meio de espectros de fluorescência. Para isso, foi utilizado um espectrofluorímetro Jasco, modelo FP-8600, com excitação na faixa de 200 a 800 nm, largura de banda de excitação de 2.5 nm, tempo de resposta de 1 s, intervalo de dados de 1 nm e velocidade de varredura de 200 nm/min.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização Estrutural

A Fig. 4 mostra os padrões de DRX dos nanocompositos α–Fe_2O_3/Fe_3O_4 obtidos a diferentes temperaturas de calcinação, explicitamente 400 (HM#400), 500 (HM#500) e 600 °C (HM#600), usando extrato hidroetanólico de *Maytenus rigida* como agente quelante. Foi observado formação de duas fases α–Fe_2O_3 e Fe_3O_4 para as três temperaturas de calcinação usadas. A identificação das fases α–Fe_2O_3 e Fe_3O_4 foi confirmada pelas fichas ICSD#024791 (α–Fe_2O_3) e ICSD#159969 (Fe_3O_4), respectivamente. A fase Fe_3O_4 cristaliza em uma estrutura cúbica do tipo espinélio atribuída ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$, apresentando os planos cristalográficos {220}, {311}, {400}, {511} e {440}. Por outro lado, α–Fe_2O_3 cristaliza em uma estrutura

romboédrica–trigonal atribuída ao grupo espacial R–3c, com planos evidentes incluindo {012}, {104}, {110}, {113}, {202}, {024}, {116}, {122}, {214}, {300}, {208}, {119}, {220} e {036}. O pó calcinado a 400 ºC apresentou composição de 36% de Fe_3O_4 e 64% de α–Fe_2O_3 (HM#400). A 500 ºC a composição foi de 30% de Fe_3O_4 e 70% de α–Fe_2O_3 (HM#500), enquanto que a 600 ºC foi de 21% de Fe_3O_4 e 79% de α–Fe_2O_3 (HM#600). A variação no percentual da fase majoritária α–Fe_2O_3 pode ser observada pela discrepância de intensidades do pico característico situado em torno de 33,1° (2θ) referente ao plano (104). Esta variação dependente da temperatura indica que um aumento na temperatura facilita a conversão de Fe_3O_4 em nanopartículas de α-Fe_2O_3.

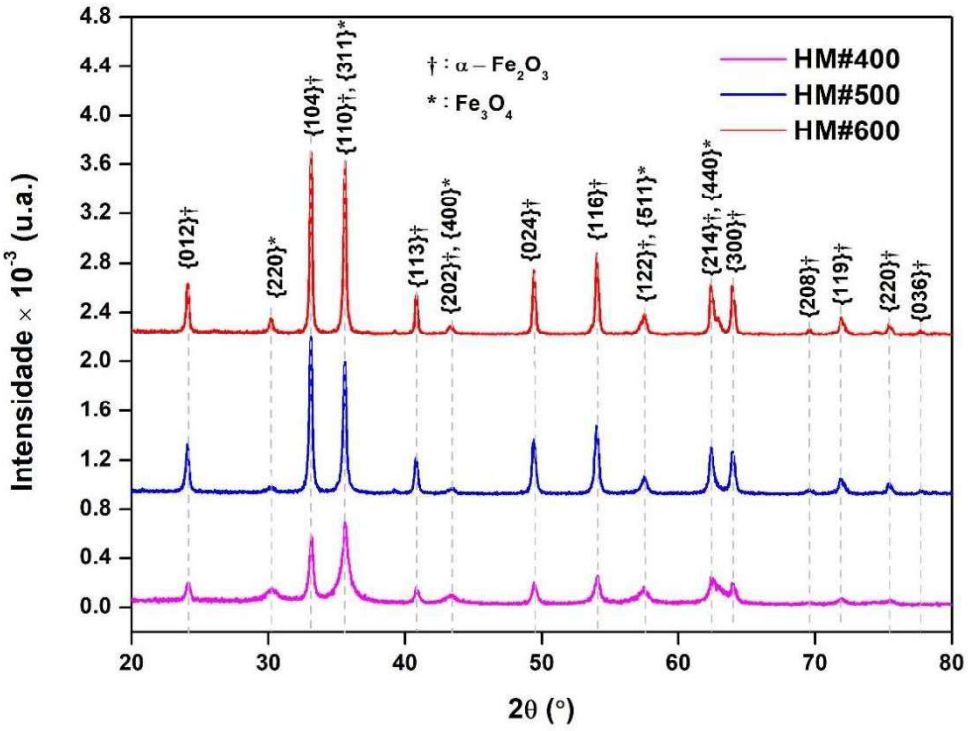

Figura 4. Gráfico dos padrões de difração de raios X dos pós dos nanocompósitos α–Fe_2O_3/Fe_3O_4 calcinados a 400 (HM#400), 500 (HM#500) e 600 °C (HM#600).

Visando entender como a variação da temperatura de calcinação influencia a estrutura dos nanocompósitos sintetizados, os parâmetros estruturais de ambos das três amostras foram exaustivamente refinados, usando refinamento de Rietveld, cujos resultados são exibidos nas Figuras (5)–(7). Os refinamentos foram inicialmente conduzidos a partir das fichas ICSD#024791 e ICSD##159969, a partir dos grupos espaciais R–3c (estrutura trigonal) para α–Fe_2O_3 e Fd$\underline{3}$m (estrutura cúbica) para Fe_3O_4, respectivamente.

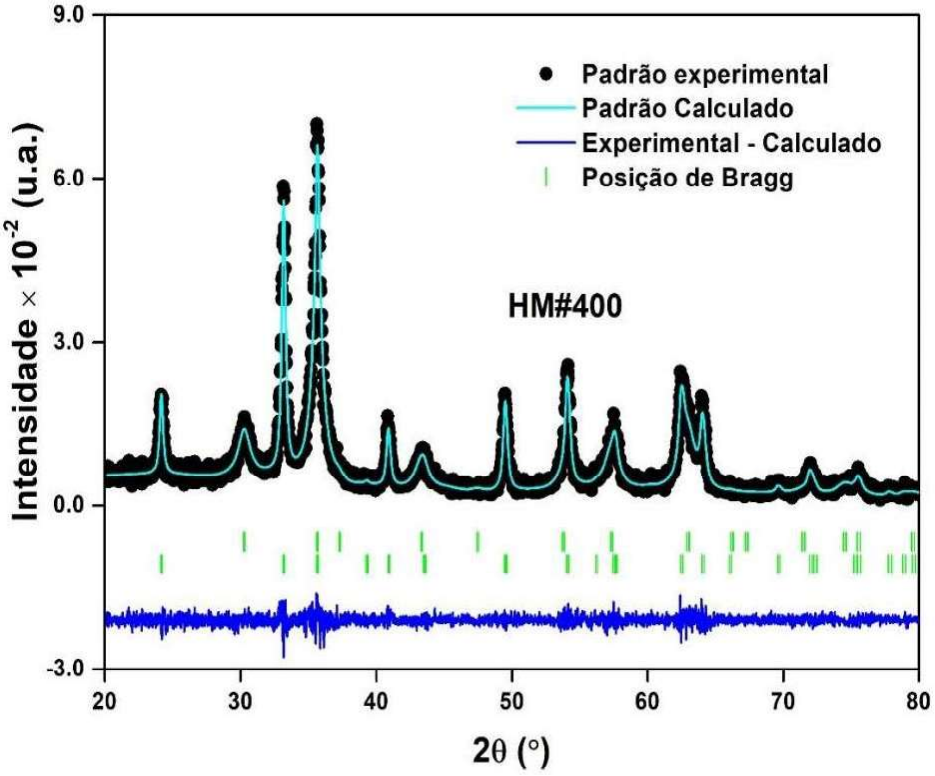

Figura 5. Gráfico do padrão de difração de raios X, refinado usando o método de Rietfield, do nanocompósito α-Fe_2O_3/Fe_3O_4 calcinado a 400 °C (HM#400).

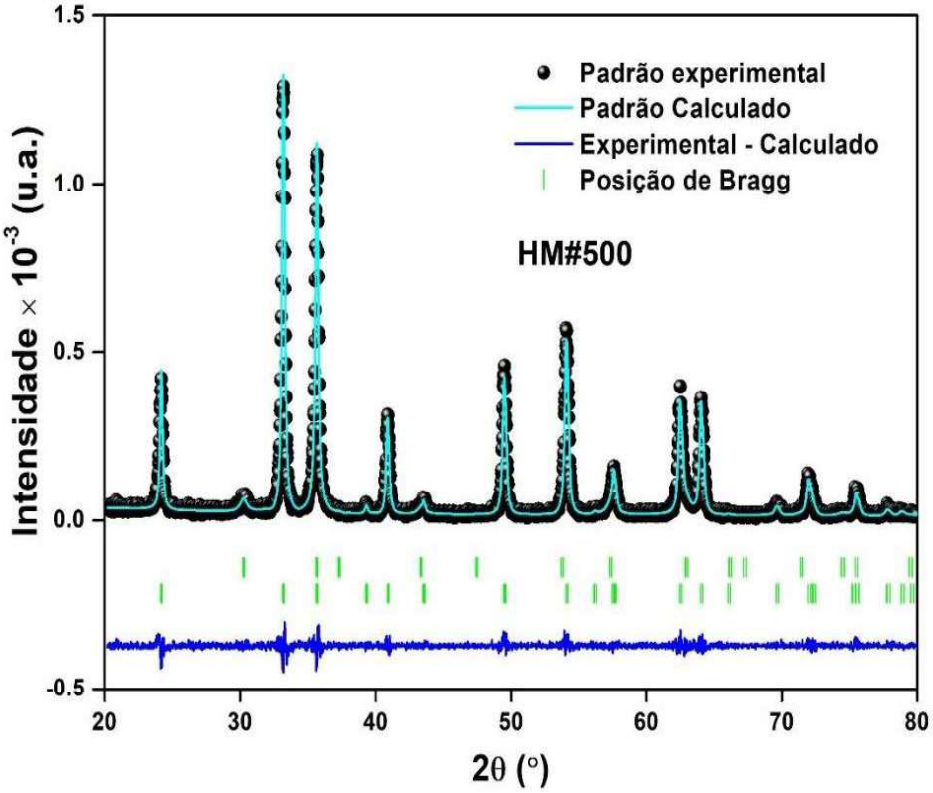

Figura 6. Gráfico do padrão de difração de raios X, refinado usando o método de Rietfield, do nanocompósito α-Fe_2O_3/Fe_3O_4 calcinado a 500 °C (HM#500).

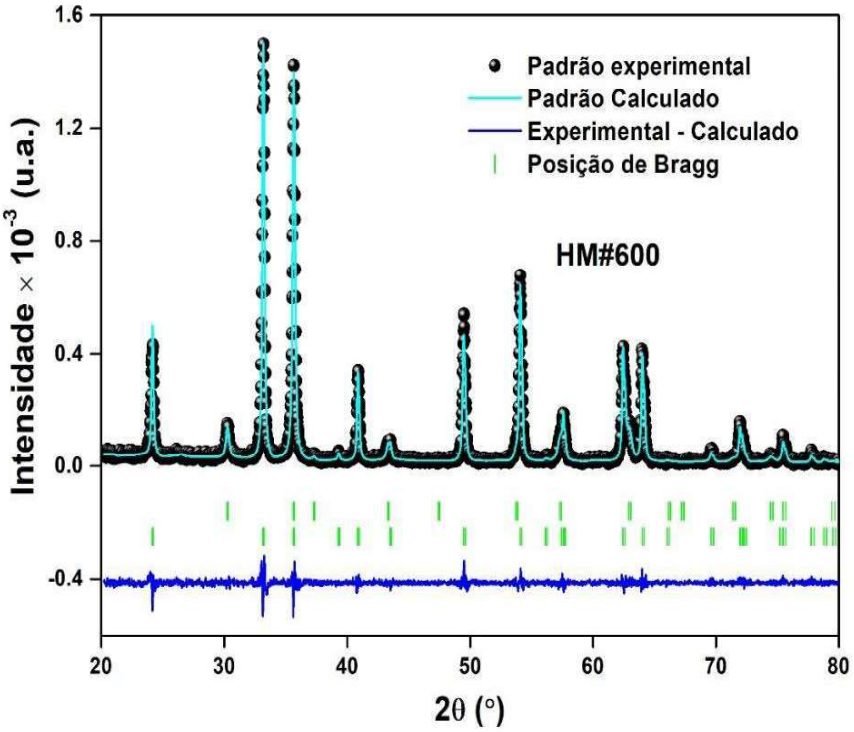

Figura 7. Gráfico do padrão de difração de raios X, refinado usando o método de Rietfield, do nanocompósito α-Fe_2O_3/Fe_3O_4 calcinado a 600 °C (HM#600).

Os resultados dos parâmetros cristalográficos dos nanocompósitos refinados pelo método de Rietveld são mostrados nas Tabelas (1)–(2). Como pode ser visto o refinamento estrutural de Rietfield exibiu ajustes confiáveis, onde o principal fator de qualidade χ^2 do ajuste foi sempre menor do que 1,55. Além disso, a excelente concordância entre as reflexões observadas e calculadas, evidenciadas pelos baixos fatores de Bragg (R_{Bragg}) e RF (RF_{Factor}) [67], confirmam a eficácia do modelo cristalográfico. Os resultados revelam que, dentro da fase Fe_3O_4, somente as posições X, Y e Z do íon oxigênio (O^{2-}) foram parâmetros refináveis entre as posições atômicas. Observou-se um deslocamento notável de X, Y e Z de O^{2-} conforme a temperatura aumentou de 400 ºC (HM#400) para 600 ºC (HM#600), evidenciando uma variação de $\Delta_{x,y,z}$ = 0,00583 Å (Tabela 1). Na fase α–Fe_2O_3, por outro lado, as posições refináveis foram identificadas como X do O^{2-} e Z do Fe^{3+}, ambas sofrendo deslocamentos para valores menores com o aumento da temperatura de calcinação (Tabela 2). Esses deslocamentos foram quantificados como Δ_x = -0,00132 Å e Δ_z = -0,00469 Å, respectivamente. Esses resultados apontam para o fato de que o aumento da temperatura de calcinação induz distorções em todos os sítios atômicos de ambas as fases dos nanocompósitos.

Tabela 1. Parâmetros cristalográficos refinados para a fase Fe_3O_4.

Parâmetro	Amostras		
	HM#400	**HM#500**	**HM#600**
	Fatores de Qualidade do Refinamento		
R_{wp}	19.5	18.1	19.5
R_{exp}	12.0	13.2	13.1
χ^2	1.05	1.13	1.27
	Magnetita (Fe_3O_4)		
***	Fatores de Qualidade Específicos para a Fase Fe_3O_4		
R_{Bragg}	2.97	5.85	5.74
RF_{Factor}	2.37	4.95	4.65
***	Posições Atômicas de Fe^{3+} (Sitio Octaédrico)		
X (Å)	1/8	1/8	1/8
Y (Å)	1/8	1/8	1/8
Z (Å)	1/8	1/8	1/8
OCC	0.02020(4)	0.04125(2)	0.04125(3)
***	Posições Atômicas de Fe^{2+} (Sitio Octaédrico)		
X (Å)	1/2	1/2	1/2
Y (Å)	1/2	1/2	1/2
Z (Å)	1/2	1/2	1/2
OCC	0.03989(2)	0.07098(3)	0.06938(1)
***	Posições Atômicas de Fe^{3+} (Sítio Tetraédrico)		
X (Å)	3/8	3/8	3/8
Y (Å)	3/8	3/8	3/8
Z (Å)	3/8	3/8	3/8
OCC	0.00042	0.00042	0.00042
***	Posições Atômicas de O^{2-}		
X (Å)	0.24492(1)	0.24424(3)	0.25075(1)
Y (Å)	0.24492(1)	0.24424(3)	0.25075(1)
Z (Å)	0.24492(1)	0.24424(3)	0.25075(1)
OCC	0.08172(3)	0.15918(5)	0.16574 (2)
***	Parâmetros de Ligação		
CL [Fe1-O1] (Å)	1,734(12)	1,72(4)	1,88(17)
CL [Fe2-O1] (Å)	2,13(12)	2,14(4)	2,08(17)
CL [Fe3-O1] (Å)	1,88(12)	1,90(4)	1,73(19)
AL [O1-Fe1-O1] (°)	109,5(8)	109,5(12)	109,5(11)
AL [O1-Fe2-O1] (°)	92,3(5)	92,7(13)	89,5(10)
AL [O1-Fe3-O1] (°)	109,5(4)	109(3)	109,5(11)
***	Constantes de Rede		
a = b = c (Å)	8.3497(2)	8.35326(6)	8.35022(3)
Cell volume ($Å^3$)	582.11(2)	582.86(3)	582.22(1)
***	Parâmetros Microestruturais		
D_{XRD} (nm)	5,8(1)	11,4(3)	25,1(1)
$<\varepsilon>$	19,4(1)	15,8(1)	10,1(2)
δ_D (nm^{-1})	0,172414	0,087719	0,039841

Tabela 2. Parâmetros cristalográficos refinados para a fase α–Fe_2O_3.

Parâmetro	AMOSTRAS		
	HM#400	**HM#500**	**HM#600**
	Fatores de Qualidade do Refinamento		
R_{wp}	19.5	18.1	19.5
R_{exp}	12.0	13.2	13.1
χ^2	1.05	1.13	1.27
	Hematite (α–Fe_2O_3)		
***	Fatores de Qualidade Específicos para a Fase α–Fe_2O_3		
R_{Bragg}	2.03	2.35	2.81
RF_{Factor}	2.12	2.64	3.14
***	Posições Atômicas de Fe^{3+}		
X (Å)	0	0	0
Y (Å)	0	0	0
Z (Å)	0,35601(4)	0,35528(5)	0,35541(7)
OCC	0,31218(3)	0,31308(2)	0,31521(6)
***	Posições Atômicas de O^{2-}		
X (Å)	0,30711(1)	0,30775(2)	0,30579(5)
Y (Å)	0	0	0
Z (Å)	1/4	1/4	1/4
OCC	0,5	0,5	0,5
***	Parâmetros de Ligação		
CL [Fe1-O1] (Å)	1,936(4)	1,939(3)	1,943(3)
AL [O1-Fe1-O1] (°)	90,30(17)	90,31(9)	90,49(10)
***	Constantes de Rede		
a = b (Å)	5.03339(1)	5.03372(4)	5.03441(5)
c (Å)	13.75177(3)	13.75044(3)	13.74766(1)
Cell volume ($Å^3$)	301.72(4)	301.73(1)	301.76(1)
***	Parâmetros Microestruturais		
D_{XRD} (nm)	22,7(2)	38,8(3)	65,9(5)
<ε>	8,9(2)	8,6(1)	5,9(1)
δ_D (nm^{-1})	0,044053	0,025773	0,015175

Essa distorção na estrutura cristalina, de maneira notável, resulta em modificações na fração de sítios ocupados (OCC) pelas espécies químicas Fe e O. A este respeito é possível observar que a OCC de Fe^{3+} (no sítio octaédrico) e Fe^{2+} (no sítio tetraédrico) aumentaram, enquanto a OCC de O^{2-} diminuiu em todos os sítios para a fase Fe_3O_4. De forma semelhante, a OCC de Fe_{3+} (no sítio octaédrico) para a fase α–Fe_2O_3 também apresentou aumento, ao passo que a OCC de O_{2-} permaneceu constante para essa fase. Esses resultados sugerem que o aumento da temperatura de calcinação exerce uma influência significativa na estrutura cristalina dos

nanocompósitos, impactando diretamente na ocupação dos sítios atômicos, o que pode ditar a variação das propriedades físicas dos materiais resultantes.

Notadamente, a alteração nas posições atômicas ao longo da estrutura cristalina de ambas as fases influenciou as distâncias e ângulos de ligação entre as espécies químicas. Na fase Fe_3O_4, observou-se um aumento de Δ_{CL} = +0,15 Å, de HM#400 para HM#600 no sítio octaédrico ocupado por Fe^{3+}. Em contrapartida, os sítios tetraédricos ocupados por Fe^{3+} e o octaédrico ocupado por Fe^{2+} apresentaram variação negativa de Δ_{CL} = -0,05 e Δ_{CL} = -0,15 Å, respectivamente. Estes resultados evidenciam que as maiores variações nas distâncias entre as espécies Fe e O ocorreram nos sítios octaédricos. Quanto à fase α–Fe_2O_3, verificou-se uma variação negativa de Δ_{CL} = -0,00469 para a ligação entre as espécies Fe^{3+} e O^{2-}. Apesar disso, os valores encontrados para as distâncias entre Fe e O assemelham-se a outros reportados na literatura [68, 69]. Em relação à fase principal (α–Fe_2O_3), Newville [70] argumenta que a distância esperada entre as espécies Fe^{3+} e O^{2-} é de 1,759 Å, um valor significativamente inferior aos encontrados em todas as amostras. Essas distorções na rede de ambas as fases podem ser atribuídas aos defeitos gerados na rede durante o crescimento anisotrópico das nanopartículas.

Esses distintos arranjos atômicos também influenciaram outros parâmetros estruturais. Na fase Fe_3O_4, o menor volume de célula foi observado na amostra HM#400, enquanto o maior valor foi registrado na amostra HM#500, representando uma pequena variação de ΔV = +0,75 $Å^3$. Por sua vez, a fase α–Fe_2O_3 apresentou um leve aumento no volume da célula da amostra HM#400 para HM#600, resultando em uma variação positiva de ΔV = +0,04 $Å^3$. Esse comportamento indica que na estrutura cúbica de Fe_3O_4 ocorreu uma expansão da rede de 400 para 500 ºC, influenciada pelo crescimento dos parâmetros de rede a = b = c. Os valores dos parâmetros de rede relatados para essa fase são similares aos encontrados por diferentes métodos, como co-precipitação [71, 72], sol-gel [73] e outras abordagens ecológicas [74–76]. Por outro lado, a estrutura trigonal de α–Fe_2O_3 apresenta uma expansão menor, porém progressiva, de sua rede, principalmente devido ao aumento de a = b de 400 ºC para 600 ºC. Esses parâmetros são maiores, porém consistentes com outros valores anteriormente relatados [68, 77] e ainda similares aos obtidos por Robić et al. [78].

Portanto, o refinamento de Rietfield mostrou que as linhas de difração de raios-X das nanopartículas de ambas as fases apresentaram um aumento não

uniforme. Isso sugere que os diferentes domínios cristalográficos possuem uma orientação preferencial, sendo substancialmente anisotrópicos, ditadas por uma mínima da microdeformação da rede. Na presente pesquisa a anisotropia do alargamento de tamanho foi determinada pelo modelo dos harmônicos esféricos. A este respeito, o tamanho de cristalito (D_{DRX}) de ambas as fases aumentou quando as amostras foram calcinadas de 400 para 600 ºC, o que também é coerente com a expansão da rede observada. Para a fase Fe_3O_4, a variação no aumento de D_{DRX} foi de ΔD_{DRX} = 19,3 nm, enquanto que para a fase α–Fe_2O_3 a variação foi de ΔD_{DRX} = 43,2 nm, mostrando que a maior variação ocorreu para a hematita. Isso indica que o aumento da temperatura de calcinação promove um crescimento anisotrópico das nanopartículas ditado pela expansão da rede de ambas as fases. Além disso, é possível notar que os cristais da fase majoritária cresceram duas vezes mais do que a fase minoritária, o que pode ser devido ao aumento de sua concentração de 400 para 600 ºC. Os resultados encontrados para o tamanho de cristalito neste trabalho são consistentes com outros similares já reportados na literatura, tanto para Fe_3O_4 (6,16 nm [79], ~ 8 nm [73] e ~10 nm [80]) quanto para α–Fe_2O_3 (~20 nm [81, 82], 31,5 nm [83]). Contudo, há outros trabalhos que empregaram métodos verdes para a síntese de nanopartículas de ambas as fases e que reportam valores maiores do que os encontrados na presente pesquisa, como por exemplo, *Eucalyptus globulus* (50 - 80 nm) [84] e extrato de folhas de Eucalipto (40 - 80 nm) [85]. Isso mostra que o presente método verde, mediado pelo uso de *Maytenus rigida* como agente quelante, é eficiente para sintetizar nanopartículas de Fe_3O_4 e α–Fe_2O_3 com tamanhos não superiores a ~22 e ~66 nm, respectivamente.

Notavelmente, a variação substancial nos tamanhos de cristalito das nanopartículas de ambas as fases também impactou o microestresse da rede ($\langle\varepsilon\rangle$). Para ambas as fases, $\langle\varepsilon\rangle$ diminuiu à medida que a temperatura de calcinação aumentou de 400 para 600 ºC, indicando variações máximas de $\Delta\langle\varepsilon\rangle$ = -9,4 (Fe_3O_4) e $\Delta\langle\varepsilon\rangle$ = -3 (α–Fe_2O_3). Notavelmente, a amostra com cristais menores (HM#400) possui mais defeitos devido à presença de mais contornos de grão, resultando em um maior valor de $\langle\varepsilon\rangle$ e de sua densidade de deslocamento (δ_D). A δ_D quantifica a densidade de deslocamentos dentro de uma rede cristalina. Os deslocamentos são defeitos de linha na estrutura cristalina onde há uma perturbação da ordem cristalina perfeita, os quais podem afetar significativamente as propriedades mecânicas dos

materiais. Devido à sua dependência com o tamanho de cristalito, é evidente que δ_D é maior para a amostra mais defeituosa (HM#400), fenômeno observado para ambas as fases.

As formas dos cristalitos previstas pelo modelo SPH, relacionadas às propriedades de simetria das distribuições dos centros de dispersão em domínios cristalinos das nanopartículas de Fe_3O_4 e α–Fe_2O_3, são apresentadas nas Figs. (8)-(10).

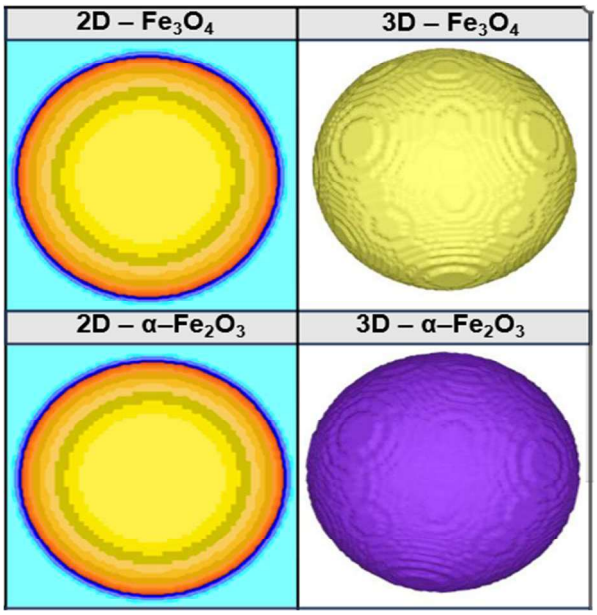

Figura 8. Morfologia estimada dos nanocristalitos em 2D e 3D da fase do α-Fe_2O_3 e Fe_3O_4 presentes no nanocompósito HM#400.

Utilizando o pacote GFourier, incluído na suíte de pacotes do Fullprof, foi possível determinar a forma bidimensional dos nanocristalitos. Os resultados indicam que os cristais projetados exibem características de crescimento distintas. Como pode ser observado, a amostra HM#400 exibiu nanocristais com morfologia esférica (Fig. 8), visível tanto nas imagens 2D quanto nas 3D para ambas as fases. Por outro lado, após a calcinação a 500 ºC (HM#500), os nanocristais da fase Fe_3O_4 cresceram e assumiram uma morfologia semelhante a uma cruz (Fig. 9), enquanto os nanocristais de α–Fe_2O_3 exibiram uma forma anisotrópica irregular. A evolução da morfologia dos nanocristais persistiu até 600 ºC (Fig. 10), onde os nanocristalitos assumem uma forma semelhante à de uma noz para a fase Fe_3O_4. Contudo, a fase α–Fe_2O_3 apresentou uma morfologia ainda mais anisotrópica para essa amostra. Alguns trabalhos reportados anteriormente mostram que mimetizar formas encontradas na natureza além das simetrias esperadas [86, 87]. Analisando e comprando esses

resultados é possível notar que a expansão da rede de ambas as fases está correlacionada com o aumento e modificação da morfologia dos nanocristais, indicando que a temperatura de calcinação é um fator chave para o crescimento e formação da morfologia dos cristais de ambas as fases.

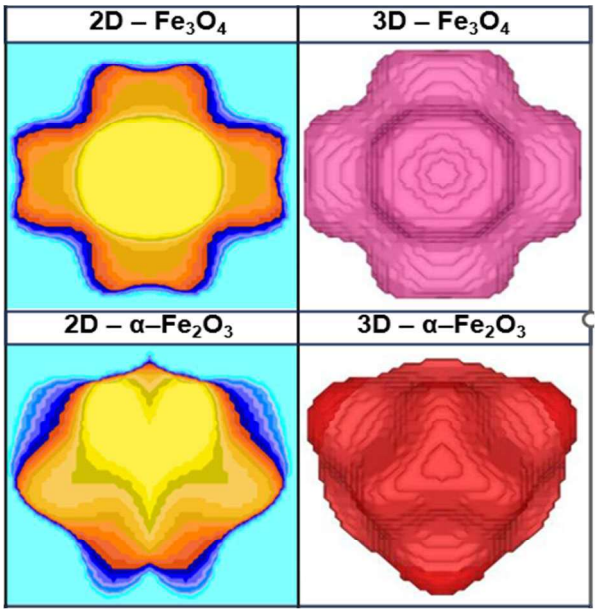

Figura 9. Morfologia estimada dos nanocristalitos em 2D e 3D da fase do α-Fe_2O_3 e Fe_3O_4 presentes no nanocompósito HM#500.

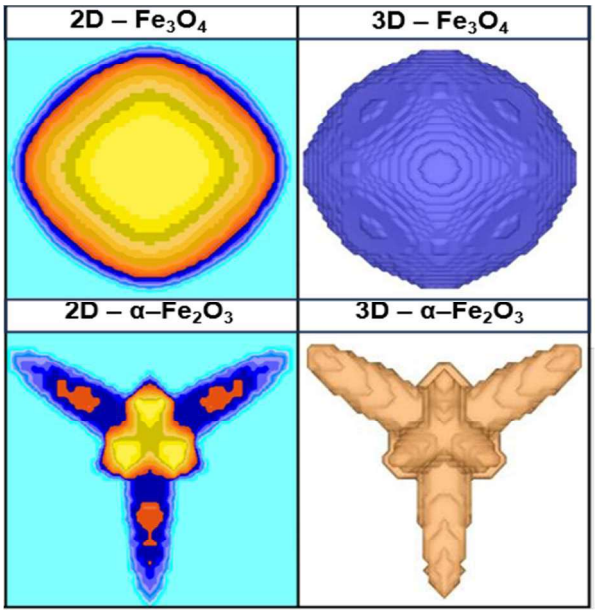

Figura 10. Morfologia estimada dos nanocristalitos em 2D e 3D da fase do α-Fe_2O_3 e Fe_3O_4 presentes no nanocompósito HM#600.

5.2. Absorção Óptica

Como visto na analise estrutural, os nanopós são compostos não somente de α–Fe_2O_3, mas também de Fe_3O_4. A caracterização óptica dos nanocompósitos aqui

realizada e discutida demonstra a correlação entre as propriedades estruturais e ópticas dos nanocompósitos. Além disso, oferece um direcionamento para as sus potenciais aplicações. A partir dessas analises, que desempenham um papel crucial na determinação da capacidade dos nanopós de absorver luz e gerar portadores de carga elétrons/buracos $(e^{-}|h^{+})$, é possível indicar a melhor area de aplicação dos nanomateriais. A presente análise se concentra em análises espectroscópicas de DRUV e PL.

As curvas de DRUV na Fig. 11 mostram uma banda baixa (α) atribuída à transferência de carga ($O_{2p} \rightarrow Fe_{3d}$) e uma banda alta (β) atribuída a transições do campo ligante eletrônico dos orbitais Fe_{3d} ($t_{2g} \rightarrow e_g$). É esperado que essas transições ocorram tanto nos sítios octaédricos quanto tetraédricos em Fe_3O_4, bem como nos sítios octaédricos em cristais de α–Fe_2O_3. Distintas morfologias e tamanhos de partículas das nanopartículas de α–Fe_2O_3 e Fe_3O_4 são atribuídas como os principais fatores responsáveis pelas diferentes características observadas nas curvas de absorção de DRUV dos nanocompósitos. Esses resultados indicam que os nanocompósitos α–Fe_2O_3/Fe_3O_4 possuem propriedades ópticas únicas que diferem substancialmente das suas contrapartes em escala volumosa. A presença de dois tipos de transições eletrônicas (carga e campo ligante) observadas nas curvas de DRUV sugere que a combinação de diferentes fases cristalinas (α–Fe_2O_3 e Fe_3O_4) e morfologias de partículas exerce um papel significativo no comportamento óptico dos nanomateriais.

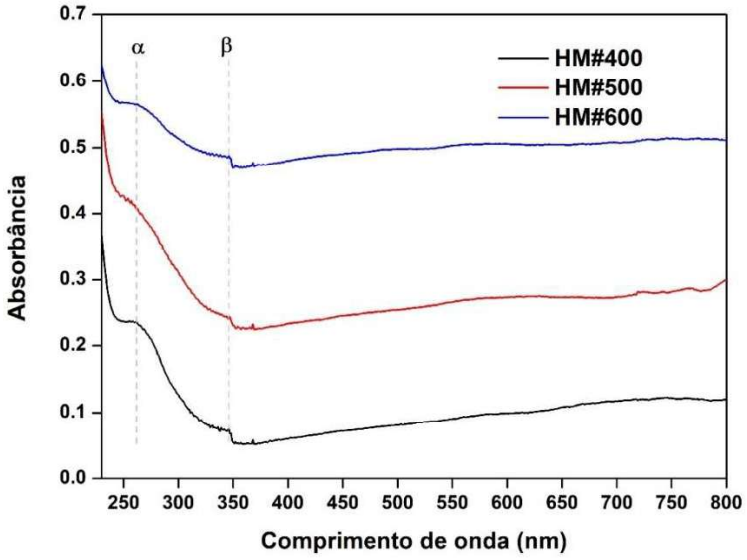

Figura 11. Espectros de absorção óptica DRUV dos nanocompósitos, α–Fe_2O_3/Fe_3O_4 obtidos a temperatura ambiente.

O bandgap óptico (E_g) dos nanocompósitos foi determinado usando a função de Kubelka-Munk e mostra dependência da temperatura, com uma diminuição observada conforme a temperatura de calcinação aumenta de 400 ºC (HM#400) para 600 ºC (HM#600), conforme pode ser visto na Fig. 12. Os valores de E_g observados (3,4–4 eV) são ligeiramente maiores do que os de cerâmicas volumosas tanto para cristais de α–Fe_2O_3 (2,1–2,2 eV) quanto de Fe_3O_4 (1,8 eV) [88, 89], mas ainda são menores do que os valores encontrados em outras pesquisas publicadas anteriormente, por exemplo, 5–5,5 eV [90] e 4,2–4,8 eV [91]. Os altos valores de E_g são atribuídos a uma combinação de fatores, incluindo efeitos de tamanho quântico, forma de partículas e efeitos de superfície [90, 92, 93].

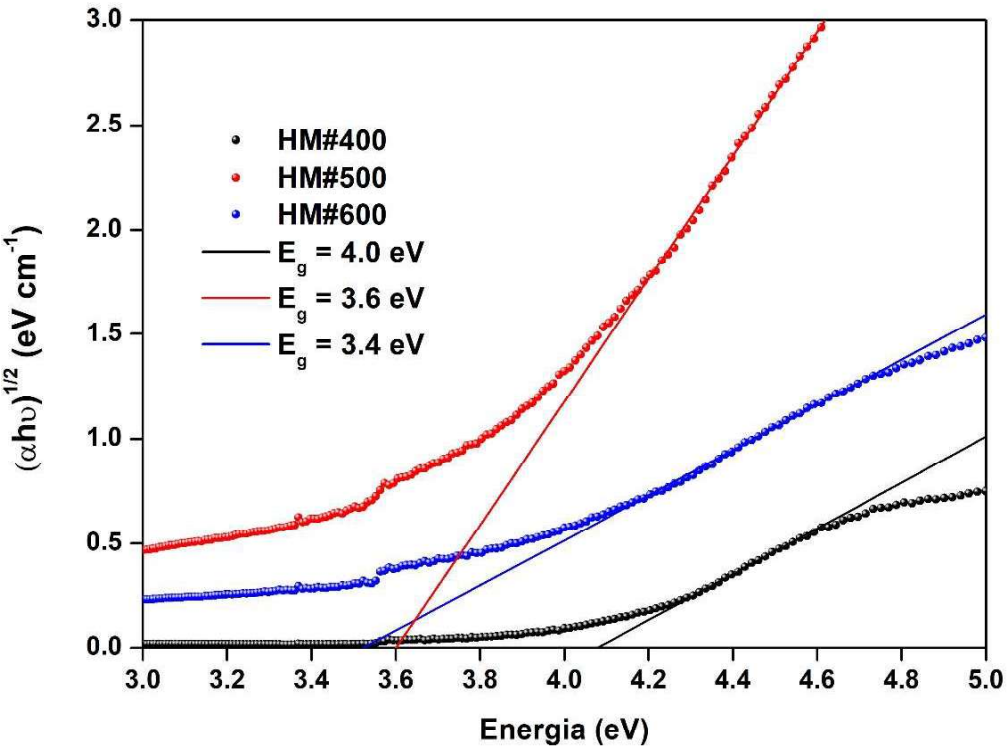

Figura 12. Gráfico de Tauc (gap indireto) obtido a partir dos espectros de DRUV/vis em temperatura ambiente dos nanocompósitos de α–Fe_2O_3/Fe_3O_4.

Esses fenômenos são particularmente pronunciados em nanopartículas, onde tanto a forma quanto o tamanho desempenham papéis cruciais na determinação da energia do bandgap. Efeitos de tamanho quântico surgem do confinamento dos portadores de carga dentro das nanopartículas, levando a níveis de energia discretos e influenciando o bandgap [94]. Além disso, variações no tamanho das partículas também contribuem para os efeitos de superfície, decorrentes da maior razão superfície-volume em nanopartículas [95], o que influencia ainda mais a energia do

bandgap. A diminuição do bandgap com o aumento da temperatura de calcinação, observada entre as amostras HM#400 e HM#600, está em linha com o comportamento esperado de nanomateriais. Esse fenômeno pode ser atribuído a efeitos de tamanho quântico, que resultam no confinamento dos portadores de carga dentro das nanopartículas. Nanopartículas menores, especialmente abaixo de um certo limite crítico, apresentam discretização dos níveis de energia, levando a valores de bandgap mais altos. Além disso, o aumento da razão superfície-volume em nanopartículas amplifica os efeitos de superfície, influenciando ainda mais o valor de E_g. Esses efeitos estão em consonância com observações anteriores na literatura sobre nanopartículas de óxidos de ferro.

5.3. Fotoluminescência

De acordo com a literatura, os bulks de α–Fe_2O_3 e Fe_3O_4 geralmente não apresentam luminescência à temperatura ambiente devido aos seus fortes caminhos de recombinação não-radiativos, estruturas eletrônicas de transições d-d proibidas e relaxamentos magnéticos [96–98]. No entanto, efeitos de tamanho quântico e de forma sustentam as propriedades luminescentes em óxidos de ferro nanoestruturados sob fotoexcitação [99–102]. Assim, foi investigado as propriedades luminescentes dos nanocompósitos α–Fe_2O_3/Fe_3O_4 sob excitação a 240 nm e temperatura ambiente, conforme mostrado nas Figs. 13(a)–(c). Os espectros PL largos foram deconvoluídos usando uma função Gaussiana, revelando vários subpicos correspondentes a emissões de diferentes transições ópticas e defeitos estruturais, conforme mostrado na Tab. 3. A emissão centrada em 286 nm (3,34 eV) é consistentemente observada para todos os nanocompósitos e é atribuída a transições de um estado fundamental gerade (t_{1g}) para um estado excitado gerade (e_g), associado à absorção de banda média (MBE) na borda da banda em α–Fe_2O_3 cristalina [103, 104]. Os subpicos variando de 314 a 318 nm (3,90–3,94 eV) estão ligados à absorção de borda próxima (NBE) em cristais de Fe_3O_4 e surgem devido à recombinação de éxcitons livres (χ_f) [105], onde éxcitons (pares elétron-buraco ligados) se formam e então se recombinam (χ_r) por meio de um processo exciton-exciton. A emissão em 376 nm (3,32 eV) é observada apenas nas amostras HM#400 e HM#600 e é atribuída a emissões de éxcitons [106] em cristais de α–Fe_2O_3. Essa transição óptica ocorre quando um éxciton no estado fundamental (χ_g) absorve energia, transita para um estado excitado (χ_e) e

emite um fóton, tipicamente devido a uma emissão da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Essas amostras compartilham ainda a mesma emissão em 392 nm (3,16 eV), que pode ser atribuída tanto à absorção NBE quanto à recombinação de buracos (h^+) gerados por fótons com um estado de carga de defeito específico (h_d^+) [66, 104].

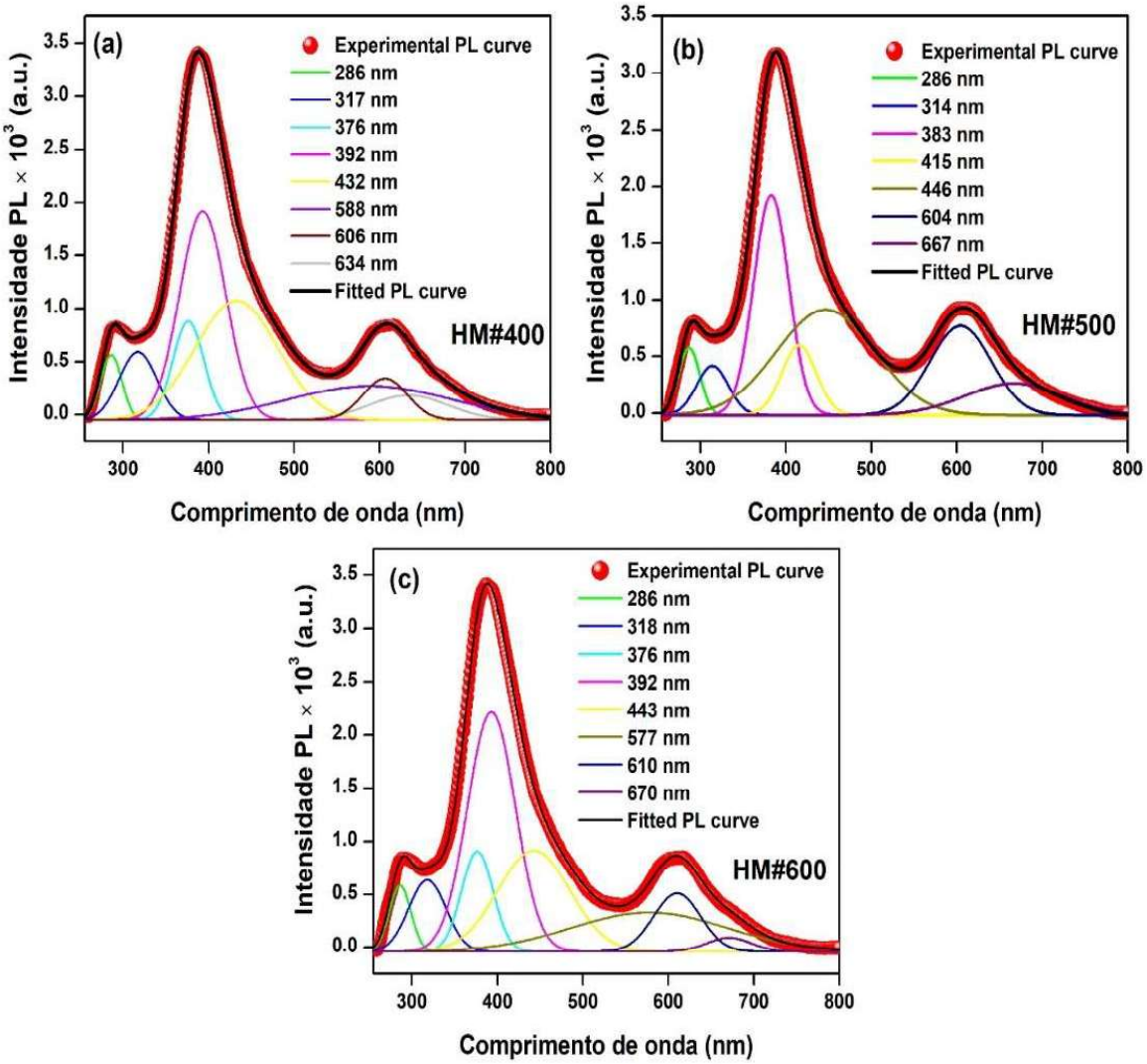

Figura 13. Espectros deconvoluídos de PL dos nanocompósitos de α–Fe_2O_3/Fe_3O_4, excitados a λ = 240 nm.

O pico em 383 nm (3,21 eV) surge de transições de estados spin alto não gerados ligados ($t_{1u}\uparrow$) para estados spin baixo gerados ligados ($t_{2g}\downarrow$) em cristais de α–Fe_2O_3 e é observado apenas na amostra HM#400. Essa transição é tipicamente atribuída à absorção NBE e vacâncias de oxigênio (V_O) [99, 107]. Da mesma forma, essa amostra mostra uma emissão azul em 415 nm (2,99 eV), que pode ser atribuída à transição de estados de spin alto $e_g\uparrow$ para estados de spin baixo $e_g\downarrow$ permitidos por

V_O ou defeitos nativos de oxigênio intersticial (O_i) [30, 97, 108] em nanocristais de α–Fe_2O_3.

Tabela 3. Defeitos encontrados nos nanocompósitos α–Fe_2O_3/Fe_3O_4 determinados por fotoluminescência. Os acrônimos são definidos da seguinte forma: NE (nível de energia), TO (transições ópticas) e DE (defeito estrutural).

Amostra	NE (eV)	TO	DE	Material	Referências
HM#400	4.34	$t_{1g} \rightarrow e_g$	MBE	α–Fe_2O_3	[103, 104]
	3.91	$\chi_{f1} + \chi_{f2} \rightarrow \chi_{r1} + \chi_{r2} + hv_{NBE}$	NBE	Fe_3O_4	[105]
	3.32	$\chi_g \rightarrow \chi_e + hv$	$VB \rightarrow CB$	α–Fe_2O_3	[106]
	3.16	$h_d^+ + e^- \rightarrow hv_{h^+}$	NBE, h^+	α–Fe_2O_3	[66, 104]
	2.87	$e_{CB}^- + V_O \rightarrow D^\dagger$	V_O	α–Fe_2O_3	[105, 109]
	2.14	$Fe_e^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + hv$	V_O	α–Fe_2O_3	[97, 110]
	2.06	$O_i^\dagger + h_{VB}^+ \rightarrow O_i + hv$	O_i	Fe_3O_4	[105]
	1.95	$6A_1 \rightarrow 4T_1$	V_O	α–Fe_2O_3	[111]
HM#500	4.34	$t_{1g} \rightarrow e_g$	MBE	α–Fe_2O_3	[103, 104]
	3.94	$\chi_{f1} + \chi_{f2} \rightarrow \chi_{r1} + \chi_{r2} + hv$	NBE	Fe_3O_4	[105]
	3.21	$6t_{1u} \uparrow \rightarrow 2t_{2g} \downarrow$	NBE, V_O	α–Fe_2O_3	[99, 107]
	2.99	$3e_g \uparrow \rightarrow 3e_g \downarrow$	V_O, O_i	α–Fe_2O_3	[30, 97, 108]
	2.78	$e_{CB}^- + h_{VB}^+ \rightarrow \chi$	V_O, V_O^{++}	α–Fe_2O_3, Fe_3O_4	[112, 113]
	2.05	$O_i^\dagger + h_{VB}^+ \rightarrow O_i + hv$	O_i	Fe_3O_4	[105]
	1.86	$V_{Fe} \rightarrow VB\ (SD)$	V_{Fe}	α–Fe_2O_3	[98]
HM#600	4.34	$t_{1g} \rightarrow e_g$	MBE	α–Fe_2O_3	[103, 104]
	3.90	$\chi_{f1} + \chi_{f2} \rightarrow \chi_{r1} + \chi_{r2} + hv$	NBE	Fe_3O_4	[105]
	3.32	$\chi_g \rightarrow \chi_e + hv$	$VB \rightarrow CB$	α–Fe_2O_3	[106]
	3.16	$h_d^+ + e^- \rightarrow hv_{h^+}$	NBE, h^+	α–Fe_2O_3	[66, 104]
	2.80	$e_{CB}^- + h_{VB}^+ \rightarrow \chi$	V_O, V_O^{++}	α–Fe_2O_3, Fe_3O_4	[112, 113]
	2.10	$Fe_e^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + hv$	V_O	α–Fe_2O_3	[97, 110]
	2.03	$O_i^\dagger + h_{VB}^+ \rightarrow O_i + hv$	O_i	Fe_3O_4	[105]
	1.85	$V_{Fe} \rightarrow VB\ (SD)$	V_{Fe}	α–Fe_2O_3	[98]

A amostra HM#400 exibe ainda uma emissão azul em 432 nm (2,87 eV) devido à excitação de um elétron da VB para o CB, que é então aprisionado por um V_O [105, 109], criando um estado de defeito ($D^\dagger$) em nanocristais de α–Fe_2O_3. No entanto, a emissão azul em 446 nm (2,80 eV) em HM#500 e 443 nm (2,78 eV) em

HM#600 surge de defeitos V_O e V_O^{++} [112, 113] em ambos cristais de α–Fe_2O_3 e Fe_3O_4. Essa emissão está frequentemente associada à emissão de éxcitons, onde um elétron do CB (e_{CB}^-) e um buraco do h_{VB}^+ formam um éxciton (χ) [112].

As amostras HM#400 e HM#600 também compartilham emissões amarelas em 588 nm (2,14 eV) e 577 nm (2,10 eV), respectivamente, que têm origem em transições eletrônicas dentro dos íons Fe^{3+} em nanocristais de α–Fe_2O_3. Essas transições são influenciadas pelo campo ligante criado pelos V_O circundantes [97, 110] e geralmente envolvem os orbitais d dos íons Fe^{3+}. As amostras apresentam ainda emissões alaranjadas em 606 nm (2,06 eV) em HM#400, 604 nm (2,05 eV) em HM#500 e 610 nm (2,03 eV) em HM#600. Tais emissões surgem da recombinação de um e_{CB}^- aprisionado na BC com um h_{VB}^+ na BV, dentro de um estado de defeito de oxigênio intersticial ($O_i^{\dagger}$), resultando em defeitos O_i [105] em nanocristais de Fe_3O_4.

A emissão vermelha em 634 nm (1,95 eV), observada apenas na amostra HM#400, é frequentemente atribuída a defeitos V_O [111] em nanocristais de α–Fe_2O_3. Essa emissão surge de transições $^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ dentro de sítios Fe^{3+}, correspondendo a um elétron movendo-se dos orbitais de energia mais baixa (t_{2g}) para os orbitais de energia mais alta (e_g). De fato, em materiais contendo íons de metais de transição como Fe^{3+}, a presença de ligantes leva à divisão dos orbitais d. Assim, em um campo ligante octaédrico, os orbitais d dividem-se em orbitais t_{2g} e e_g.

Finalmente, as emissões vermelhas em 667 nm (1,86 eV) em HM#500 e 670 nm (1,85 eV) em HM#600 são principalmente atribuídas a defeitos de vacâncias de ferro (V_{Fe}) [98] em nanocristais de α–Fe_2O_3. Esses defeitos podem também levar a defeitos de superfície, introduzindo estados eletrônicos adicionais dentro do gap de banda. Elétrons aprisionados nesses locais de defeito podem recombinar-se com buracos na banda de valência, contribuindo para os picos de fotoluminescência observados. Portanto, é evidente que apenas temperaturas de calcinação mais altas produzem nanocompósitos α–Fe_2O_3/Fe_3O_4 ricos em defeitos de V_O, V_O^{++} e V_{Fe}, o que provavelmente está ligado ao crescimento anisotrópico das nanopartículas, como demonstrado no estudo da estrutura cristalina dos nanocompositos. Essas diferenças destacam o impacto da temperatura de calcinação na formação dos defeitos estruturais e nas propriedades luminescentes dos nanocompósitos.

As propriedades luminescentes observadas, particularmente as emissões atribuídas a transições de éxcitons, reforçam a importância dos efeitos de tamanho e

forma na modificação das propriedades ópticas de nanomateriais. Em materiais volumosos de α–Fe_2O_3 e Fe_3O_4, as emissões luminescentes são inibidas devido aos fortes caminhos de recombinação não-radiativa e às transições eletrônicas d–d proibidas. No entanto, no caso dos nanocompósitos aqui estudados, os efeitos de confinamento quântico, aliados à presença de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio e defeitos de ferro, possibilitam a ocorrência de emissões ópticas significativas. Em particular, as emissões observadas na faixa do UV e visível estão fortemente associadas à presença de defeitos como vacâncias de oxigênio (V_O) e vacâncias de ferro (V_{Fe}). Esses defeitos, induzidos pelas diferentes temperaturas de calcinação, alteram os níveis de energia disponíveis para transições eletrônicas, explicando a variação nos picos de PL entre as amostras HM#400, HM#500 e HM#600. As altas temperaturas de calcinação promovem o crescimento anisotrópico das nanopartículas, resultando em uma maior concentração de defeitos de vacância e, consequentemente, em emissões ópticas mais pronunciadas. Esses resultados sugerem que os nanocompósitos α–Fe_2O_3/Fe_3O_4 têm potencial para serem explorados em aplicações que requerem materiais com propriedades luminescentes ajustáveis, como sensores ópticos, fotocatálise e dispositivos optoeletrônicos. Além disso, o controle da temperatura de calcinação oferece um meio eficaz de ajustar as propriedades ópticas e estruturais dos nanomateriais, permitindo otimizar seu desempenho para aplicações específicas.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstra a relevância da rota de síntese verde na produção de nanocompósitos binários α-Fe_2O_3/Fe_3O_4, demonstrando que o uso do extrato hidroetanólico de *Maytenus rigida* como agente quelante oferece uma abordagem ecologicamente sustentável e eficaz. As propriedades estruturais e ópticas dos nanocompósitos revelaram uma correlação significativa com as condições de calcinação, onde a temperatura desempenhou um papel central na modificação da composição de fases, morfologia, tamanho de cristalito e presença de defeitos estruturais. Os resultados obtidos a partir de técnicas de caracterização como DRUV e PL mostraram que o aumento da temperatura de calcinação favoreceu a conversão progressiva de Fe_3O_4 para α-Fe_2O_3, resultando em cristais de hematita com maior tamanho e menor microdeformação. Isso, por sua vez, influenciou diretamente as propriedades ópticas dos nanocompósitos, especialmente na redução do bandgap e no aumento da intensidade de emissões fotoluminescentes, atribuídas a defeitos de vacância de oxigênio e ferro. A presença desses defeitos, aliada aos efeitos de confinamento quântico observados, destaca a capacidade dos nanocompósitos de gerar luminescência, fenômeno incomum em materiais volumosos de α-Fe_2O_3 e Fe_3O_4. Assim, o controle das propriedades estruturais e ópticas através da variação da temperatura de síntese abre caminho para aplicações tecnológicas, como em sensores ópticos e dispositivos fotocatalíticos. Portanto, esses nanocompósitos possuem um grande potencial para exploração em diferentes áreas, e o desenvolvimento de novas abordagens ecoeficientes continuará a promover avanços na ciência dos materiais.

REFERÊNCIAS

1. Shaheen, S., Saeed, Z., Ahmad, A., Pervaiz, M., Younas, U., Mahmood Khan, R. R., … Rajendran, S. (2023). Green synthesis of graphene-based metal nanocomposite for electro and photocatalytic activity; recent advancement and future prospective. *Chemosphere*, *311*, 136982. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136982
2. Estevam, C. S., Cavalcanti, A. M., Cambui, É. V. F., Araújo Neto, V., Leopoldo, P. T. G., Fernandes, R. P. M., … Sant'Ana, A. E. G. (2009). Perfil fitoquímico e ensaio microbiológico dos extratos da entrecasca de Maytenus rigida Mart. (Celastraceae). *Revista Brasileira de Farmacognosia*, *19*(1b), 299–303. https://doi.org/10.1590/S0102-695X2009000200020
3. Lima, A. P., Leite, ; N S, Camargo, ; E A, Estevam, ; C S, Pantaleão, ; S M, Fernandes, ; R P M, … Thomazzi, ; S M. (2010). Avaliação da atividade cicatrizante do extrato etanólico da casca da Maytenus rigida Mart. (Celastracea). *Scientia Plena*, *6*(3), 2010. Retrieved from https://www.scientiaplena.org.br/sp/article/view/138
4. Santos, V., Souza, M., Batista, L., Silva, B. ., Lima, M. ., Souza, A. M. ., … Catão, R. M. . (2011). Avaliação da atividade antimicrobiana de Maytenus rigida Mart. (Celastraceae). *Revista Brasileira de Plantas Medicinais*, *13*(1), 68–72. https://doi.org/10.1590/S1516-05722011000100010
5. Tavares, M. dos S., Reis, I. A. de O., & Santos, S. B. (2019). Elaboração de Microemulsão da Planta Maytenus Rigida Mart. (Celastraceae) com Atividade Antimicótica. *Interfaces Científicas - Saúde e Ambiente*, *8*(1), 29–42. https://doi.org/10.17564/2316-3798.2019v8n1p29-42
6. Huang, Z., Lin, Y., Xiang, X., Rodríguez-Córdoba, W., McDonald, K. J., Hagen, K. S., … Lian, T. (2012). In situ probe of photocarrier dynamics in water-splitting hematite (α-Fe2O3) electrodes. *Energy & Environmental Science*, *5*(10), 8923. https://doi.org/10.1039/c2ee22681b
7. Cavalcante, L. S., Sczancoski, J. C., Varela, J. A., Longo, E., Andrés, J., & Rout, S. K. (2012). Photoluminescence Properties of Nanocrystals. *Journal of Nanomaterials*, *2012*, 1–2. https://doi.org/10.1155/2012/681594
8. Brittain, H. G. (2006). *Spectroscopy of Pharmaceutical Solids*. (H. G. Brittain,

Ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9780849361333

9. Duan, H., Wang, D., & Li, Y. (2015). Green chemistry for nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, *44*(16), 5778–5792. https://doi.org/10.1039/C4CS00363B
10. Sharma, A., Nagraik, R., Sharma, S., Sharma, G., Pandey, S., Azizov, S., … Kumar, D. (2022). Green synthesis of ZnO nanoparticles using Ficus palmata: Antioxidant, antibacterial and antidiabetic studies. *Results in Chemistry*, *4*, 100509. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100509
11. Ciambelli, P., La Guardia, G., & Vitale, L. (2020). Nanotechnology for green materials and processes (pp. 97–116). https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64337-7.00007-0
12. Rana, A., Yadav, K., & Jagadevan, S. (2020). A comprehensive review on green synthesis of nature-inspired metal nanoparticles: Mechanism, application and toxicity. *Journal of Cleaner Production*, *272*, 122880. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122880
13. Tilahun Bekele, E., Gonfa, B. A., & Sabir, F. K. (2021). Use of Different Natural Products to Control Growth of Titanium Oxide Nanoparticles in Green Solvent Emulsion, Characterization, and Their Photocatalytic Application. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, *2021*, 1–17. https://doi.org/10.1155/2021/6626313
14. Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.*, *39*(1), 301–312. https://doi.org/10.1039/B918763B
15. Mulvihill, M. J., Beach, E. S., Zimmerman, J. B., & Anastas, P. T. (2011). Green Chemistry and Green Engineering: A Framework for Sustainable Technology Development. *Annual Review of Environment and Resources*, *36*(1), 271–293. https://doi.org/10.1146/annurev-environ-032009-095500
16. Gonçalves, R. A., Toledo, R. P., Joshi, N., & Berengue, O. M. (2021). Green Synthesis and Applications of ZnO and TiO2 Nanostructures. *Molecules*, *26*(8), 2236. https://doi.org/10.3390/molecules26082236
17. Kiskira, K., Papirio, S., Mascolo, M. C., Fourdrin, C., Pechaud, Y., van Hullebusch, E. D., & Esposito, G. (2019). Mineral characterization of the biogenic Fe(III)(hydr)oxides produced during Fe(II)-driven denitrification with Cu, Ni and Zn. *Science of The Total Environment*, *687*, 401–412. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.107

18. Chan, Y. Y., Pang, Y. L., Lim, S., & Chong, W. C. (2021). Facile green synthesis of ZnO nanoparticles using natural-based materials: Properties, mechanism, surface modification and application. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(4), 105417. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105417
19. Dadkhah, M., & Tulliani, J.-M. (2022). Green Synthesis of Metal Oxides Semiconductors for Gas Sensing Applications. *Sensors*, *22*(13), 4669. https://doi.org/10.3390/s22134669
20. Lizárraga-Velázquez, C. E., Leyva-López, N., Hernández, C., Gutiérrez-Grijalva, E. P., Salazar-Leyva, J. A., Osuna-Ruíz, I., … Ávalos-Soriano, A. (2020). Antioxidant Molecules from Plant Waste: Extraction Techniques and Biological Properties. *Processes*, *8*(12), 1566. https://doi.org/10.3390/pr8121566
21. Yousaf, Z., & Saleh, N. (2018). Advanced Concept of Green Synthesis of Metallic Nanoparticles by Reducing Phytochemicals. In *Nanobotany* (pp. 17–36). Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-77119-9_2
22. Biral, L., Simmons, M. P., Smidt, E. C., Tembrock, L. R., Bolson, M., Archer, R. H., & Lombardi, J. A. (2017). Systematics of New World Maytenus (Celastraceae) and a New Delimitation of the Genus. *Systematic Botany*, *42*(4), 680–693. https://doi.org/10.1600/036364417X696456
23. Carriconde, C. (2004). Bom nome, Maytenus rigida, Mart. *De volta às raízes*, *19*, 1–2.
24. Domingues, F. N., Oliveira, M. D. S., Siqueira, G. R., Roth, A. P. T. P., Santos, J., & Mota, D. A. (2011). Estabilidade aeróbia, pH e dinâmica de desenvolvimento de microrganismos da cana-de-açúcar in natura hidrolisada com cal virgem. *Revista Brasileira de Zootecnia*, *40*(4), 715–719. https://doi.org/10.1590/s1516-35982011000400003
25. Paiva, I. M. de, Steinberg, R. da S., Lula, I. S., Souza-Fagundes, E. M. de, Mendes, T. de O., Bell, M. J. V., … Neumann, E. (2016). Lactobacillus kefiranofaciens and Lactobacillus satsumensis isolated from Brazilian kefir grains produce alpha-glucans that are potentially suitable for food applications. *LWT - Food Science and Technology*, *72*, 390–398. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.05.010
26. Karamać, M. (2009). Chelation of Cu(II), Zn(II), and Fe(II) by Tannin Constituents of Selected Edible Nuts. *International Journal of Molecular Sciences*, *10*(12),

5485–5497. https://doi.org/10.3390/ijms10125485

27. Wang, S., McGuirk, C. M., D'Aquino, A., Mason, J. A., & Mirkin, C. A. (2018). Metal–Organic Framework Nanoparticles. *Advanced Materials*, *30*(37). https://doi.org/10.1002/adma.201800202

28. Milan, A., Mioc, A., Prodea, A., Mioc, M., Buzatu, R., Ghiulai, R., … Şoica, C. (2022). The Optimized Delivery of Triterpenes by Liposomal Nanoformulations: Overcoming the Challenges. *International Journal of Molecular Sciences*, *23*(3), 1140. https://doi.org/10.3390/ijms23031140

29. Kejík, Z., Kaplánek, R., Masařík, M., Babula, P., Matkowski, A., Filipenský, P., … Jakubek, M. (2021). Iron Complexes of Flavonoids-Antioxidant Capacity and Beyond. *International Journal of Molecular Sciences*, *22*(2), 646. https://doi.org/10.3390/ijms22020646

30. Deepthi, S., Vidya, Y. S., Manjunatha, H. C., Sridhar, K. N., Manjunatha, S., Munirathnam, R., & Ganesh, T. (2023). Comparison of cytotoxic and photoluminescence properties between Fe2O3 and Fe3O4. *Inorganic Chemistry Communications*, *156*, 111101. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111101

31. Tuček, J., Kemp, K. C., Kim, K. S., & Zbořil, R. (2014). Iron-Oxide-Supported Nanocarbon in Lithium-Ion Batteries, Medical, Catalytic, and Environmental Applications. *ACS Nano*, *8*(8), 7571–7612. https://doi.org/10.1021/nn501836x

32. Hameed, S., El-Khatib, S., Olson, K. P., Yu, B., Williams, T. J., Hong, T., … Greven, M. (2021). Nature of the ferromagnetic-antiferromagnetic transition in Y1-xLaTiO3. *Physical Review B*, *104*(2), 024410. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.024410

33. Ajinkya, N., Yu, X., Kaithal, P., Luo, H., Somani, P., & Ramakrishna, S. (2020). Magnetic Iron Oxide Nanoparticle (IONP) Synthesis to Applications: Present and Future. *Materials*, *13*(20), 4644. https://doi.org/10.3390/ma13204644

34. Zhu, D., & Zhou, Q. (2019). Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *12*, 100255. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100255

35. Prakruthi, K., Ujwal, M. P., Yashas, S. R., Mahesh, B., Kumara Swamy, N., & Shivaraju, H. P. (2022). Recent advances in photocatalytic remediation of emerging organic pollutants using semiconducting metal oxides: an overview.

Environmental Science and Pollution Research, *29*(4), 4930–4957. https://doi.org/10.1007/s11356-021-17361-1

36. Hisatomi, T., Kubota, J., & Domen, K. (2014). Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, *43*(22), 7520–7535. https://doi.org/10.1039/C3CS60378D
37. Liras, M., Barawi, M., & de la Peña O'Shea, V. A. (2019). Hybrid materials based on conjugated polymers and inorganic semiconductors as photocatalysts: from environmental to energy applications. *Chemical Society Reviews*, *48*(22), 5454–5487. https://doi.org/10.1039/C9CS00377K
38. Fabris, osé D. (2013). *Fotocatalizadores heterogêneos magnéticos baseados em óxidos de ferro para produção de hidrogênio via fotólise da água ou para oxidação de compostos orgânicos*. Universidade Federal de Minas Gerais.
39. Giannini, C., Ladisa, M., Altamura, D., Siliqi, D., Sibillano, T., & De Caro, L. (2016). X-ray Diffraction: A Powerful Technique for the Multiple-Length-Scale Structural Analysis of Nanomaterials. *Crystals*, *6*(8), 87. https://doi.org/10.3390/cryst6080087
40. Ali, A., Chiang, Y. W., & Santos, R. M. (2022). X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. *Minerals*, *12*(2), 205. https://doi.org/10.3390/min12020205
41. Harris, K. D. M., Tremayne, M., & Kariuki, B. M. (2001). Contemporary Advances in the Use of Powder X-Ray Diffraction for Structure Determination. *Angewandte Chemie International Edition*, *40*(9), 1626–1651. https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010504)40:9<1626::AID-ANIE16260>3.0.CO;2-7
42. Jenkins, R., Fawcett, T. G., Smith, D. K., Visser, J. W., Morris, M. C., & Frevel, L. K. (1986). JCPDS — International Centre for Diffraction Data Sample Preparation Methods in X-Ray Powder Diffraction. *Powder Diffraction*, *1*(2), 51–63. https://doi.org/10.1017/S0885715600011581
43. Harris, K. D. M., & Tremayne, M. (1996). Crystal Structure Determination from Powder Diffraction Data. *Chemistry of Materials*, *8*(11), 2554–2570. https://doi.org/10.1021/cm960218d
44. Das, R., Ali, M. E., & Hamid, S. B. A. (2014). Current applications of x-ray powder diffraction - A review. *Reviews on Advanced Materials Science*, *38*(2), 95–109.

45. Bunaciu, A. A., Udriştioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, *45*(4), 289–299. https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616
46. Runčevski, T., & Brown, C. M. (2021). The Rietveld Refinement Method: Half of a Century Anniversary. *Crystal Growth & Design*, *21*(9), 4821–4822. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00854
47. Etter, M., & Dinnebier, R. E. (2014). A Century of Powder Diffraction: a Brief History. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, *640*(15), 3015–3028. https://doi.org/10.1002/zaac.201400526
48. T., C., de Lima, J. C., & B., P. (2012). The Quantification of Crystalline Phases in Materials: Applications of Rietveld Method. In *Sintering - Methods and Products*. InTech. https://doi.org/10.5772/34400
49. Heimann, R. (2016). X-Ray Powder Diffraction (XRPD). In A. Hunt (Ed.), *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis* (pp. 326–341). Oxford University Press. https://doi.org/10.1093/oxfordhb/9780199681532.013.19
50. Altomare, A., Capitelli, F., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., & Rizzi, R. (2018). The Rietveld Refinement in the EXPO Software: A Powerful Tool at the End of the Elaborate Crystal Structure Solution Pathway. *Crystals*, *8*(5), 203. https://doi.org/10.3390/cryst8050203
51. Toby, B. H. (2019). Rietveld refinement (pp. 465–472). https://doi.org/10.1107/97809553602060000962
52. Billinge, S. J. L., & Kanatzidis, M. G. (2004). Beyond crystallography: the study of disorder, nanocrystallinity and crystallographically challenged materials with pair distribution functions. *Chemical Communications*, (7), 749. https://doi.org/10.1039/b309577k
53. Altomare, A., Cuocci, C., Gatta, G. D., Moliterni, A., & Rizzi, R. (2017). Methods of crystallography: powder X-ray diffraction. In *Mineralogical Crystallography* (pp. 79–138). Mineralogical Society of Great Britain & Ireland. https://doi.org/10.1180/EMU-notes.19.3
54. Post, D. L. B. and J. E. (1989). *Modern Powder Diffraction*. (D. L. Bish & J. E. Post, Eds.). De Gruyter. https://doi.org/10.1515/9781501509018
55. Ahmad Para, T., & Kanti Sarkar, S. (2021). Challenges in Rietveld Refinement and Structure Visualization in Ceramics. In *Advanced Ceramic Materials*.

IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.96065

56. Rodríguez-Carvajal, J. (2001). *Recent developments of the program FULLPROF*. *International Union of Crystallography Newsletter*.

57. Tavares, B. G. M. (2017, October 18). *Estudo de processos de recombinação em poços quânticos múltiplos de GaAs/AlGaAs*. Universidade de São Paulo, São Carlos. Retrieved from http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-29092017-111541/

58. Nirmal, M., & Brus, L. (1999). Luminescence Photophysics in Semiconductor Nanocrystals. *Accounts of Chemical Research*, *32*(5), 407–414. https://doi.org/10.1021/ar9700320

59. Debuf, D., Shrivastava, Y., & Dunn, A. (2002). General analytic solution to the Shockley-Read-Hall rate equations with a single-level defect. *Physical Review B*, *65*(24), 245211. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.245211

60. Shuai, Z., Li, W., Ren, J., Jiang, Y., & Geng, H. (2020). Applying Marcus theory to describe the carrier transports in organic semiconductors: Limitations and beyond. *The Journal of Chemical Physics*, *153*(8). https://doi.org/10.1063/5.0018312

61. Kalyani, N. T., Swart, H., & Dhoble, S. J. (2017). Evolution of Luminescent Materials for Organic Light-Emitting Diodes. In *Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)* (pp. 65–86). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101213-0.00003-5

62. Gfroerer, T. H. (2000). Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Wiley. https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2510

63. Rodríguez-Carvajal, J. (2000). *An introduction to the program FullProf*.

64. Caglioti, G., Paoletti, A., & Ricci, F. P. (1958). Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, *3*(4), 223–228. https://doi.org/10.1016/0369-643X(58)90029-X

65. Rodríquez-Carvajal, J., & Roisnel, T. (2004). Line Broadening Analysis Using FullProf*: Determination of Microstructural Properties. *Materials Science Forum*, *443–444*, 123–126. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.443-444.123

66. Matos, R. S., Monteiro, M. D. S., Silva, R. S., Macêdo, M. A., Paz, S. P. A.,

Angélica, R. S., … Ferreira, N. S. (2022). Novel Amapá latex-mediated synthesis of defective α-Fe2O3 nanoparticles with enhanced ferromagnetism and sunlight photocatalytic activity. *Ceramics International*. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.164

67. Toby, B. H. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, *21*(1), 67–70. https://doi.org/10.1154/1.2179804
68. Sharma, D., Ledwani, L., Mehrotra, T., Kumar, N., Pervaiz, N., & Kumar, R. (2020). Biosynthesis of hematite nanoparticles using Rheum emodi and their antimicrobial and anticancerous effects in vitro. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, *206*, 111841. https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2020.111841
69. Han, Q., Liu, Z., Xu, Y., & Zhang, H. (2007). Synthesis and magnetic properties of single-crystalline magnetite nanowires. *Journal of Crystal Growth*, *307*(2), 483–489. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.07.020
70. Newville, M. (2005). Using Bond Valence Sums as Restraints in XAFS Analysis. *Physica Scripta*, 159. https://doi.org/10.1238/Physica.Topical.115a00159
71. Thapa, D., Palkar, V. ., Kurup, M. ., & Malik, S. . (2004). Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route. *Materials Letters*, *58*(21), 2692–2694. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.03.045
72. Petcharoen, K., & Sirivat, A. (2012). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering: B*, *177*(5), 421–427. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.003
73. Lemine, O. M., Omri, K., Zhang, B., El Mir, L., Sajieddine, M., Alyamani, A., & Bououdina, M. (2012). Sol–gel synthesis of 8nm magnetite (Fe3O4) nanoparticles and their magnetic properties. *Superlattices and Microstructures*, *52*(4), 793–799. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.07.009
74. Shahwan, T., Abu Sirriah, S., Nairat, M., Boyacı, E., Eroğlu, A. E., Scott, T. B., & Hallam, K. R. (2011). Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*, *172*(1), 258–266. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.103
75. Venkateswarlu, S., Rao, Y. S., Balaji, T., Prathima, B., & Jyothi, N. V. V. (2013). Biogenic synthesis of Fe3O4 magnetic nanoparticles using plantain peel extract.

Materials Letters, *100*, 241–244. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.03.018

76. Aisida, S. O., Ugwu, K., Akpa, P. A., Nwanya, A. C., Nwankwo, U., Bashir, A. K. H., … Ezema, F. I. (2021). Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles capped with Moringa Oleifera: The mechanisms of formation effects on the optical, structural, magnetic and morphological properties. *Materials Today: Proceedings*, *36*, 214–218. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.167
77. Maiti, D., Aravindan, V., Madhavi, S., & Sujatha Devi, P. (2015). Electrochemical performance of hematite nanoparticles derived from spherical maghemite and elongated goethite particles. *Journal of Power Sources*, *276*, 291–298. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.097
78. Robić, M., Ristić, M., Marciuš, M., Krehula, S., & Musić, S. (2020). Synthesis and properties of nanostructured Cr-doped hematite fibres. *Chemical Papers*, *74*(12), 4345–4353. https://doi.org/10.1007/s11696-020-01247-6
79. Razack, S. A., Suresh, A., Sriram, S., Ramakrishnan, G., Sadanandham, S., Veerasamy, M., … Sahadevan, R. (2020). Green synthesis of iron oxide nanoparticles using Hibiscus rosa-sinensis for fortifying wheat biscuits. *SN Applied Sciences*, *2*(5), 898. https://doi.org/10.1007/s42452-020-2477-x
80. Thakur, S., & Karak, N. (2014). One-step approach to prepare magnetic iron oxide/reduced graphene oxide nanohybrid for efficient organic and inorganic pollutants removal. *Materials Chemistry and Physics*, *144*(3), 425–432. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.01.015
81. Kuang, Y., Wang, Q., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2013). Heterogeneous Fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, *410*, 67–73. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.020
82. Wang, T., Jin, X., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2014). Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. *Science of The Total Environment*, *466–467*, 210–213. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.022
83. Wang, Z., Fang, C., & Megharaj, M. (2014). Characterization of Iron–Polyphenol Nanoparticles Synthesized by Three Plant Extracts and Their Fenton Oxidation of Azo Dye. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *2*(4), 1022–1025.

https://doi.org/10.1021/sc500021n

84. Madhavi, V., Prasad, T. N. V. K. V., Reddy, A. V. B., Ravindra Reddy, B., & Madhavi, G. (2013). Application of phytogenic zerovalent iron nanoparticles in the adsorption of hexavalent chromium. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *116*, 17–25. https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.06.045

85. Wang, Z. (2013). Iron Complex Nanoparticles Synthesized by Eucalyptus Leaves. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *1*(12), 1551–1554. https://doi.org/10.1021/sc400174a

86. Matos, R. S., Attah-Baah, J. M., Monteiro, M. D. S., Costa, B. F. O., Mâcedo, M. A., Da Paz, S. P. A., … Ferreira, N. S. (2022). Evaluation of the Photocatalytic Activity of Distinctive-Shaped ZnO Nanocrystals Synthesized Using Latex of Different Plants Native to the Amazon Rainforest. *Nanomaterials*, *12*(16), 2889. https://doi.org/10.3390/nano12162889

87. Santos, C., Attah-Baah, J. M., Junior, R. S. S., Mâcedo, M. A., Rezende, M. V. S., Matos, R. S., … Ferreira, N. S. (2023). Insights into the Fe3+ Doping Effects on the Structure and Electron Distribution of Cr2O3 Nanoparticles. *Nanomaterials*, *13*(6), 980. https://doi.org/10.3390/nano13060980

88. Popov, N., Ristić, M., Bošković, M., Perović, M., Musić, S., Stanković, D., & Krehula, S. (2022). Influence of Sn doping on the structural, magnetic, optical and photocatalytic properties of hematite (α-Fe2O3) nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *161*, 110372. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110372

89. Tahir, M., Fakhar-e-Alam, M., Atif, M., Mustafa, G., & Ali, Z. (2023). Investigation of optical, electrical and magnetic properties of hematite α-Fe2O3 nanoparticles via sol-gel and co-precipitation method. *Journal of King Saud University - Science*, *35*(5), 102695. https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102695

90. El-Diasty, F., El-Sayed, H. M., El-Hosiny, F. I., & Ismail, M. I. M. (2009). Complex susceptibility analysis of magneto-fluids: Optical band gap and surface studies on the nanomagnetite-based particles. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, *13*(1–2), 28–34. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2008.09.002

91. Sanad, M. M. S., Farahat, M. M., El-Hout, S. I., & El-Sheikh, S. M. (2021).

Preparation and characterization of magnetic photocatalyst from the banded iron formation for effective photodegradation of methylene blue under UV and visible illumination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(2), 105127. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105127

92. Thielsch, R., Böhme, T., Reiche, R., Schläfer, D., Bauer, H.-D., & Böttcher, H. (1998). Quantum-size effects of PbS nanocrystallites in evaporated composite films. *Nanostructured Materials*, *10*(2), 131–149. https://doi.org/10.1016/S0965-9773(98)00056-7
93. Deotale, A. J., & Nandedkar, R. V. (2016). Correlation between Particle Size, Strain and Band Gap of Iron Oxide Nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, *3*(6), 2069–2076. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.110
94. Smith, A. M., & Nie, S. (2010). Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering. *Accounts of Chemical Research*, *43*(2), 190–200. https://doi.org/10.1021/ar9001069
95. Abdullah, B. J. (2022). Size effect of band gap in semiconductor nanocrystals and nanostructures from density functional theory within HSE06. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *137*, 106214. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106214
96. Tsuda, N., Nasu, K., Yanase, A., & Siratori, K. (1991). *Electronic Conduction in Oxide, Springer Series in Solid State Science* (Vol. 94). Berlin: Springer-Vedag.
97. Mathevula, L. E., Noto, L. L., Mothudi, B. M., Chithambo, M., & Dhlamini, M. S. (2017). Structural and optical properties of sol-gel derived α-Fe2O3 nanoparticles. *Journal of Luminescence*, *192*, 879–887. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.07.055
98. Rufus, A., N., S., & Philip, D. (2016). Synthesis of biogenic hematite (α-Fe2O3) nanoparticles for antibacterial and nanofluid applications. *RSC Advances*, *6*(96), 94206–94217. https://doi.org/10.1039/C6RA20240C
99. Ling, Y., Wheeler, D. A., Zhang, J. Z., & Li, Y. (2013). Optical Properties and Applications of Hematite (α-Fe 2 O 3) Nanostructures. In *One-Dimensional Nanostructures* (pp. 167–184). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. https://doi.org/10.1002/9781118310342.ch8
100. Kumar, S., Kumar, A., Malhotra, T., & Verma, S. (2022). Characterization of structural, optical and photocatalytic properties of silver modified hematite (α-

FeO) nanocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, *904*, 164006. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164006

101. Rahmani, M. B., Ghasemi, E., & Rezaii, F. (2020). Synthesis of Wormlike α-Fe2O3 Nanostructure: Characterization and Antibacterial Application. *Journal of Electronic Materials*, *49*(10), 6087–6095. https://doi.org/10.1007/s11664-020-08351-z
102. Wei, X., Man, B., Xue, C., Chen, C., & Liu, M. (2006). Blue Luminescent Center and Ultraviolet-Emission Dependence of ZnO Films Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, *45*(11), 8586–8591. https://doi.org/10.1143/JJAP.45.8586
103. Justus, J. S., Roy, S. D. D., & Raj, A. M. E. (2016). Influence of Lanthanum Doping on the Structural and Optical Properties of Hematite Nanopowders. *Journal of Applied Science and Engineering Methodology*, *2*(3), 272–277.
104. Chaves, N. O., Lima, L. S., Monteiro, M. D. S., Sobrinho, R. A. L., Ferreira, N. S., Ramos, G. Q., … Matos, R. S. (2024). Associating Physical and Photocatalytic Properties of Recyclable and Reusable Blast Furnace Dust Waste. *Materials*, *17*(4), 818. https://doi.org/10.3390/ma17040818
105. Manikandan, A., Vijaya, J. J., Mary, J. A., Kennedy, L. J., & Dinesh, A. (2014). Structural, optical and magnetic properties of Fe3O4 nanoparticles prepared by a facile microwave combustion method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *20*(4), 2077–2085. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.035
106. Lassoued, A., Dkhil, B., Gadri, A., & Ammar, S. (2017). Control of the shape and size of iron oxide (α-Fe2O3) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. *Results in Physics*, *7*, 3007–3015. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.066
107. Yang, X., Jin, B., Yu, L., Zhu, F., Xu, Y., & Liu, R. (2021). Preparation and characterization of magnetic α-Fe 2 O 3 /Fe 3 O 4 heteroplasmon nanorods via the ethanol solution combustion process of ferric nitrate. *Materials Research Express*, *8*(2), 025011. https://doi.org/10.1088/2053-1591/abe3c3
108. Marzouk, M. A., Abo-Naf, S. M., Zayed, H. A., & Hassan, N. S. (2016). Photoluminescence and semiconducting behavior of Fe, Co, Ni and Cu implanted in heavy metal oxide glasses. *Journal of Materials Research and Technology*, *5*(3), 226–233. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.11.003

109. Narayanan, S., Vijaya, J. J., Adinaveen, T., Bououdina, M., & Kennedy, L. J. (2015). Synthesis of α-Fe2O3 Sphere/Rod-Like Nanostructure via Simple Surfactant-Free Precipitation Route: Optical Properties and Formation Mechanism. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *15*(6), 4558–4566. https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9614
110. Rufus, A., Sreeju, N., & Philip, D. (2019). Size tunable biosynthesis and luminescence quenching of nanostructured hematite (α-Fe2O3) for catalytic degradation of organic pollutants. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *124*, 221–234. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.09.026
111. Abedi, S. P., Rahmani, M. B., & Rezaii, F. (2023). α-Fe 2 O 3 thin films deposited by a facile spray pyrolysis technique for enhanced ethanol sensing. *Physica Scripta*, *98*(5), 055901. https://doi.org/10.1088/1402-4896/acc6a0
112. Lassoued, A., Lassoued, M. S., Dkhil, B., Ammar, S., & Gadri, A. (2018). Synthesis, photoluminescence and Magnetic properties of iron oxide (α-Fe2O3) nanoparticles through precipitation or hydrothermal methods. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, *101*, 212–219. https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.04.009
113. Fareed, S. S., Mythili, N., Vijayaprasath, G., Murugan, R., Mohaideen, H. M., Chandramohan, R., & Ravi, G. (2017). Properties of SILAR deposited magnetite (Fe3O4) thin films: effect of bath temperatures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *28*(13), 9450–9455. https://doi.org/10.1007/s10854-017-6687-y