



MARIANA DE REZENDE BONESIO

**DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAL À BASE DE
NiO/ δ -FeOOH PARA APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS:
UM ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL**

**LAVRAS – MG
2023**

MARIANA DE REZENDE BONESIO

**DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAL À BASE DE NiO/ δ -FeOOH PARA
APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS: UM ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química, para a obtenção do título de Doutora.

Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira
Prof.^a. Dra. Daiana Teixeira Mancini
Coorientadores

**LAVRAS – MG
2023**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Bonesio, Mariana de Rezende.

Desenvolvimento de nanomaterial à base de NiO/ δ -FeOOH
para aplicações fotocatalíticas: um estudo teórico e experimental /
Mariana de Rezende Bonesio. - 2022.

112 p.

Orientador(a): Teodorico de Castro Ramalho.

Coorientador(a): Francisco Guilherme Esteves Nogueira,
Daiana Teixeira Mancini.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. fotocatalise. 2. heterojunção. 3. ferroxita. I. Ramalho,
Teodorico de Castro. II. Nogueira, Francisco Guilherme Esteves.
III. Mancini, Daiana Teixeira. IV. Título.

MARIANA DE REZENDE BONESIO

DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAL À BASE DE NiO/ δ -FeOOH PARA APLICAÇÕES FOTOCATALÍTICAS: UM ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL

DEVELOPMENT OF NANOMATERIAL BASED ON NiO/ δ -FeOOH FOR PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS: A THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química, para a obtenção do título de Doutora.

APROVADA em 12 de dezembro de 2022.

Dr. Matheus Puggina de Freitas, UFLA

Dr. Luciano Sindra Virtuoso, UNIFAL-MG

Dr. Nelson Luís de Campos Domingues, UFGD

Dr. Rafael Farinassi Mendes, UFLA



Prof. Dr. Teodorico de Castro Ramalho
Orientador

Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira
Prof.^a. Dra. Daiana Teixeira Mancini
Coorientadores

**LAVRAS – MG
2023**

AGRADECIMENTOS

Pessoalmente, acho muito difícil agradecer em poucas linhas toda a ajuda que tive ao longo desse tempo, mas não pela gratidão em si, mas com receio de não ser justa o suficiente.

Primeiramente, agradeço a Deus e a Nossa Senhora Aparecida pelo dom da inteligência e por sempre renovar a minha esperança quando as coisas se complicavam.

À toda a minha (grande) família, em especial aos meus pais, Katinha e João, meu irmão, Pedro e à tia Helô, pelas palavras de confiança, incentivo e carinho em todos os momentos. Ao meu marido, Davidson, pelo amor, compreensão e parceria de todos os dias. Ao Rafa e à Laís, pelos momentos de leveza e alegria que a vida sempre pede.

A todos os meus amigos, meu muito obrigada pela amizade, pelos momentos de diversão e por me emprestarem seus olhos e ouvidos às minhas (muitas) lamentações. Yã, Dani, Ingrid, Érika, Marina e Luana, agradeço por estarem ao meu lado há tanto tempo.

Ao professor Teo, não tenho palavras suficientes para agradecer a orientação ao longo desses anos. Obrigada pela compreensão, humanidade, paciência e alegria com a qual me ensinou tanto nesse período, serei eternamente grata.

Compondo o trio da orientação, obrigada aos professores Guilherme e Daiana, pela parceria, por toda a imensa ajuda e apoio, aprendi muito com vocês também.

A todos os meus colegas do DQI, obrigada por compartilharem seus ensinamentos, pelos conselhos e pela amizade. Aos meus amigos técnicos, Xulita, Ana, Carol, Anelise, Rê, Lu, Liege, Lidi, Fran, Joalis, Ana Elis, Luan e Ana Cristina, agradeço por toda a ajuda, compreensão e apoio. Agradeço também aos professores dos Laboratórios de Catálise (Mário Guerreiro, Jonas, Iara e Walclée) e de Inorgânica (Malu, Fabiano e Jaqueline) por me permitirem utilizar seus equipamentos e materiais. Às meninas do laboratório de Catálise, Paloma, Pricila, Aline e Letícia, e ao pessoal da Era do Gelo, obrigada por tanta ajuda e paciência, vocês foram imprescindíveis. Agradeço ao professor Márcio, Coordenador do PPGMQ-MG, bem como ao pessoal da Secretaria Integrada, em especial à Jussara, por todo direcionamento e ajuda burocrática. Obrigada também à Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais.

Por fim, sou grata por todos àqueles que respeitam e que acreditam no poder transformador da educação, assim como no comprometimento da Ciência e das Universidades brasileiras com a população, muito obrigada!

"Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos." (Marie Curie)

RESUMO

Fotocatalisadores modificados pela formação de heterojunção entre os semicondutores que os formam são de grande interesse para aumentar a sua eficiência. Este trabalho propôs a obtenção de um novo fotocatalisador composto por δ -FeOOH, um óxi-hidróxido de ferro, e óxido de níquel, NiO. Os materiais FN5, FN10 e FN20, foram obtidos utilizando um moinho de bola, no qual misturou-se, respectivamente, 5, 10 e 20% de NiO puro, em relação à massa de δ -FeOOH. Os materiais e seus precursores foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-x, espectroscopia na região do infravermelho, área superficial, reflectância difusa na região de ultravioleta-visível, espectrometria de raios-x e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de alta resolução. Confirmou-se a obtenção de nanopartículas de NiO e de δ -FeOOH puros e que a moagem não alterou a estrutura dos respectivos precursores. Supõe-se que as nanopartículas de NiO ocuparam os mesoporos da δ -FeOOH e que os planos cristalográficos de ambos os semicondutores se sobrepuseram, formando uma heteroestrutura. Isso resultou em um novo arranjo das bandas eletrônicas, evidenciado pelo valor de *band gap*, especialmente para o FN20, de 2,40 eV, quando comparados aos dos precursores, 1,90 eV para δ -FeOOH e 3,65 eV para NiO. Os testes fotocatalíticos foram realizados lâmpadas LED de 25W e 8W, para a remoção do corante alaranjado de metila e o FN20 teve maior eficiência, cerca de 72% de remoção. Um estudo teórico do mecanismo de reação desse processo foi proposto pelo cálculo das posições das bandas de valência (BV) e de condução (BC), para a avaliação da movimentação das cargas. Os elétrons e lacunas transitam, da BC da δ -FeOOH para a BC do NiO e da BV do NiO, para a BV da δ -FeOOH, respectivamente. A partir dessas posições, admitiu-se que as reações de oxidação das moléculas de água para obtenção de radicais \bullet OH ocorreriam na superfície da δ -FeOOH e por meio de uma análise termodinâmica, que o processo seria energeticamente favorável. Partindo do material FN20, estudou-se a influência dos parâmetros experimentais luz, concentração e pH da solução e massa de fotocatalisador, em função da resposta de porcentagem de remoção do corante na presença e na ausência do agente oxidante peroximonosulfato, PMS. Por meio da metodologia de superfície de resposta, avaliou-se que o pH foi o parâmetro de maior significância independente em ambas as situações. O PMS, por sua vez, teve maior atuação no tempo de remoção do corante do que na eficiência, acelerando o processo quando presente.

Palavras-chave: Ferroxita. Heterojunção. Fotocatálise. Mecanoquímica. Peroximonosulfato.

ABSTRACT

Modified photocatalysts by heterojunction formation between semiconductors are of great interest in increasing their efficiency. This work proposed the obtaining of a new photocatalyst composed of δ -FeOOH, an iron oxide-hydroxide, and nickel oxide, NiO. The materials FN5, FN10 and FN20 were obtained using a ball mill, in which 5, 10 and 20% of pure NiO were mixed, respectively, in relation to the mass of δ -FeOOH. The materials and their precursors were characterized by x-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, BET surface area, diffuse reflectance in the ultraviolet-visible region, x-ray spectrometry and scanning and high-resolution transmission electron microscopy techniques. It was confirmed that pure NiO and δ -FeOOH nanoparticles were obtained and that the milling did not alter the structure of the respective precursors. It was assumed that the NiO nanoparticles occupied the δ -FeOOH mesopores and that the crystallographic planes of both semiconductors overlapped, forming a heterostructure. This resulted in a new arrangement of the electronic bands, evidenced by the band gap value, especially for FN20, of 2.40 eV, when compared to the precursors, 1.90 eV for δ -FeOOH and 3.65 eV for NiO. The photocatalytic tests were carried out with 25W and 8W LED lamps, for the removal of the methyl orange dye, and the FN20 was the most efficient, about 72% of removal. A theoretical study of the reaction mechanism of this process was proposed by calculating the positions of the valence (VB) and conduction bands (CB), for the evaluation of charge movement. Electrons and holes transitions occur from δ -FeOOH CB to the NiO CB and from the NiO VB to δ -FeOOH VB, respectively. From these positions, it was admitted that the oxidation reactions of water molecules to obtain \bullet OH radicals would occur on the surface of δ -FeOOH and through a thermodynamic analysis, that the process would be energetically favorable. Starting from the FN20, the influence of the experimental parameters light, concentration and pH of the solution and photocatalyst mass were studied, as a function of the percentage response of dye removal in the presence and absence of the oxidizing agent peroxymonosulfate, PMS. Through the response surface methodology, it was evaluated that the pH was the most significant parameter in both situations. PMS, in turn, had a greater effect on dye removal time than on efficiency, accelerating the process when present.

Keywords: Feroxyhyte. Heterojunction. Photocatalysis. Mechanochemistry. Peroxymonosulfate.

LISTA DE FIGURAS

PRIMEIRA PARTE

Figura 1 - Técnicas para a geração de radicais •OH.	19
Figura 2 - Desenvolvimento histórico da fotocatalise.	22
Figura 3 - Esquema de um semicondutor durante o processo de fotocatalise.	24
Figura 4 - Escala comparativa de <i>band gap</i> para diversos tipos de semicondutores.	25
Figura 5 - Estrutura da δ -FeOOH pelos eixos b e c.	28
Figura 6 - Estrutura de sal-gema do NiO.	30
Figura 7 - Diferentes tipos de estrutura <i>core-shell</i>	32
Figura 8 - As possíveis combinações entre semicondutores por heterojunção.	33
Figura 9 - Etapas do processo mecanoquímico.	34
Figura 10 - Estrutura do Ácido Peroximonosulfato, PMS.	36
Figura 11 - Proposta de mecanismo para o fotocatalisador FeVO ₄ /BiVO ₄	41
Figura 12 - Subdivisões da Química Computacional.	42
Figura 13 - Perspectiva de muitos corpos em comparação com a da DFT.	45
Figura 14 - Método de cálculo da metodologia ONIOM.	47
Figura 15 - Sistema obtido após a otimização por ONIOM.	48

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1

Figure 1. X-ray diffractograms of δ -FeOOH, NiO, FN5, FN10 and FN20.	74
Figure 2. The FTIR spectra of δ -FeOOH, NiO, FN5, FN10 and FN20.	75
Figure 3. Nitrogen adsorption–desorption isotherms and the corresponding pore size distribution curves (inset) of the a) pure δ -FeOOH and the b) FN20.	76
Figure 4. a) UV-Vis diffuses reflectance spectra and band gap of b) δ -FeOOH, c) NiO, d) FN5, e) FN10 and f) FN20.	78
Figure 5. SEM images of the studied materials a and b) δ -FeOOH, c) NiO, d) FN5, e) FN10 and f) FN20.	78
Figure 6. EDX mapping of Fe, Ni and O atoms for FN20.	79
Figure 7. HRTEM images of FN20 sample.	79
Figure 8. Adsorption (dark) and photodegradation (light) of MO (50 mg L ⁻¹) by δ -FeOOH, NiO, FN5, FN10 and FN20.	80
Figure 9. Determination of zero potential charge (pHzpc) for a) δ -FeOOH, b) NiO, c) FN5, d) FN10 and FN20.	82
Figure 10. Network structure and calculated values of the conduction and valence bands of a) δ -FeOOH and b) NiO.	83
Figure 11. Structures used in ONIOM calculations in which a) corresponds to δ -FeOOH and b) to NiO. The atoms highlighted were calculated at the HIGH level and the others, LOW.	84
Figure 12. Schematic band edge alignment of the δ -FeOOH/NiO heterostructure based on DFT/ONIOM calculations.	85

Figure 13. Thermodynamic analysis and water oxidation steps (1) original photocatalyst, (2) water adsorption and hole attack, (3) trapped hole, (4) •OH release, (5) water adsorption for photocatalysis continuity..... 86

ARTIGO 2

Fig. 1 - Pareto's chart obtained by factorial design (2⁴) for FN20 without PMS. 97

Fig. 2 - The surface response plot for MO removal efficiency (%) as a function of X1, X2, X3 and X4 effects for experiments without PMS..... 99

Fig. 3 - MO removal by PMS, light irradiation and FN20 alone. 101

Fig. 4 - Pareto's chart obtained by factorial design (2⁴) for FN20 with PMS. 102

Fig. 5 - The surface response plot for MO removal efficiency (%) as a function of X1, X2, X3 and X4 effects for experiments with PMS..... 104

LISTA DE TABELA

PRIMEIRA PARTE

Tabela 1 - Tecnologias estudadas na remoção de contaminantes em água.....	17
Tabela 2 - Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes.....	18
Tabela 3 - Óxidos, óxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro.....	26
Tabela 4 - Termos, interações e equações do hamiltoniano, H.....	44

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1

Table 1. Calculated mean particle diameter values in the specified hkl directions.....	74
Table 2. Comparison of the proposed method with the different report methods for potential pollutants removal.....	82

ARTIGO 2

Table 1 - Experiments matrix of 24 fractional factorial and results for MO removal.....	94
Table 2 - ANOVA from each independent variable of the factorial for experiments without PMS.....	97
Table 3 - Effects estimates from each independent variable of the factorial design 24 evaluated at 95% of the coefficient limit for experiments without PMS.....	98
Table 4 - ANOVA from each independent variable of the factorial for experiments with PMS.....	102
Table 5 - Effects estimates from each independent variable of the factorial design 24 evaluated at 95% of the coefficient limit for experiments with PMS.....	103
Table 6 - Comparison between experiments without and with PMS.....	105

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	12
1 INTRODUÇÃO	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 Processos Oxidativos Avançados	16
2.2 Fotocatálise heterogênea	21
2.2.1 Compostos de ferro	26
2.2.2 Compostos de Níquel	29
2.2.3 Modificação de fotocatalisadores	31
2.3 Obtenção de radicais	35
2.4 Parâmetros de operação	37
2.5 Estudos teóricos envolvendo fotocatalisadores	40
2.6 Química Computacional	41
2.6.1 Teoria do Funcional de Densidade	45
2.6.2 ONIOM	46
3 CONCLUSÕES	49
REFERÊNCIAS	50
SEGUNDA PARTE - ARTIGOS	66
ARTIGO 1: A SIMPLE METHODOLOGY FOR OBTAINING NOVEL HETEROJUNCTION PHOTOCATALYST NiO/δ-FeOOH: A THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY	67
ARTIGO 2: A RATIONAL AND COMPARATIVE STRATEGY FOR REMOTION OF METHYL ORANGE BY NiO/δ-FeOOH PHOTOCATALYST IN THE PRESENCE AND ABSENCE OF PMS ...	90
ANEXOS	110

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Os efeitos sentidos pela poluição de corpos aquáticos é uma questão bastante pertinente em todo o mundo. Apesar da existência de regulamentações acerca dos parâmetros de descarte de efluentes como, por exemplo, no Brasil, pela Resolução CONAMA nº 430/11 que trata dos parâmetros, condições, padrões e diretrizes para o lançamento de efluentes em corpos d'água, ainda é elevada a quantidade de poluentes provenientes de atividades industriais e agrícolas na água (AJITH et al., 2021; BRASIL, 2011). Esse tipo de problema levou diversos pesquisadores a buscar soluções que minimizem estas contaminações, focando no desenvolvimento de novas técnicas ou no aprimoramento de outras já consolidadas (REDDY et al., 2016). Dentre as diversas tecnologias para a remoção de poluentes, podem-se destacar os processos oxidativos avançados (POA), que se baseiam na geração de radicais altamente oxidantes, sendo o radical hidroxila, $\bullet\text{OH}$, o mais comum, para promover a degradação do poluente em questão (BETHI et al., 2016).

Uma das grandes vantagens dos POA é a sua versatilidade, pois os radicais podem ser obtidos de diversas maneiras. As reações do tipo Fenton ocorrem com H_2O_2 na presença de íons Fe^{2+} com ou sem radiação. Outra opção são os processos sonoquímicos, que utilizam radiação ultrassônica. Os processos eletroquímicos são bastante aplicados em diversas áreas e a variedade de eletrodos existente é útil na geração dos radicais. Àqueles que envolvam algum tipo de radiação, visível e/ou UV, os chamados fotoquímicos, podem utilizar combinações de H_2O_2 , UV e O_3 na geração dos radicais ou ainda, na ativação de materiais semicondutores para produzirem $\bullet\text{OH}$, processo conhecido por fotocatalise heterogênea (MIKLOS et al., 2018).

A fotocatalise refere-se ao efeito sinérgico entre radiação e um catalisador, geralmente, um semicondutor. Na sua estrutura têm-se as bandas de valência, as bandas de condução e, entre elas, uma região de ocupação proibida chamada de *band gap*. Quando um semicondutor é irradiado na frequência adequada, os elétrons localizados na banda de valência são promovidos à banda de condução, gerando uma vacância na primeira e formando um par elétron/lacuna. Com isto, sítios de redução e de oxidação são obtidos, bem como os radicais de interesse. Em um fotocatalisador ideal, esse par de cargas ficaria bem separado por um tempo suficiente para a geração dos radicais. Porém, em muitos sistemas esta não é uma realidade; elétron e lacuna se recombinam rapidamente, afetando o desempenho do fotocatalisador (HAN et al., 2018). Este fenômeno acontece com vários tipos de semicondutores, como é o caso dos óxidos de ferro que, além das propriedades catalíticas, é de baixo custo, tem facilidade de obtenção e manuseio, atoxicidade e magnetismo, em alguns compostos, como é o caso da δ -

FeOOH (CHRISTOFORIDIS et al., 2016). Este óxi-hidróxido de ferro já vem sendo estudado em aplicações fotocatalíticas, uma vez que a sua faixa de absorção de radiação está na região do visível, porém a recombinação de cargas ainda é uma questão. Sendo assim, modificações que favoreçam a separação física destas cargas são de grande interesse (LIMA et al., 2015).

A formação de heterojunções entre semicondutores é uma solução inteligente capaz de resolver esse problema, pois, nesse tipo de estrutura, os elétrons excitados e as lacunas movimentam-se entre as bandas dos dois semicondutores que a formam (VEQUIZO; ZHANG; ICHIMURA, 2015). O estudo na obtenção destas heteroestruturas é diversificado e, uma maneira simples em formá-la é utilizando um moinho de bola, que diminui a geração de resíduos (GUO et al., 2016). Com o intuito de manter as propriedades magnéticas do material final, o outro semicondutor escolhido foi o NiO, cujas propriedades já são bastante estudadas no campo da fotocatalise (AHMAD; MAJID; DAR, 2018).

Embora amplamente estudados, os processos baseados apenas na degradação de poluentes pelos radicais $\cdot\text{OH}$ podem apresentar inconvenientes, uma vez que esse radical é instável e reage facilmente, se convertendo a hidroxila (KOHANTORABI et al., 2021). Sendo assim, a combinação da fotocatalise com técnicas de oxidação avançadas como a adição de ozônio, peróxido de hidrogênio, persulfato e peroximonosulfato têm resultado em grandes melhoras de performance. A sinergia dessa combinação eleva a quantidade de radicais hidroxila, além de adicionar outros radicais, como o sulfato, quando o PMS é utilizado, por exemplo (LIU et al., 2020).

O desenvolvimento de novos materiais e até a quantidade de radicais gerados são importantes, mas os parâmetros de operação que conduzirão o processo fotocatalítico também influenciam no resultado (RAJENDRAN et al., 2022). A fonte, intensidade e tempo de exposição à radiação, bem como a concentração e pH do meio, a quantidade de material, dentre outros fatores, podem elevar ou prejudicar o desempenho, sendo necessária uma avaliação metódica. A Quimiometria é uma ferramenta extremamente útil no planejamento experimental, otimização do processo, bem como na avaliação da influência e relação dos parâmetros na resposta final por meio da Metodologia de Superfície de Resposta (SOUZA et al., 2018).

Aliado aos procedimentos experimentais, a Química Computacional pode ser utilizada como aliada na elucidação de estruturas, mecanismos de reações, estudos biológicos, dentre outras aplicações (JENSEN, 2007). No caso da fotocatalise, ela pode ser aplicada na proposta do processo como um todo prevendo a movimentação das cargas, a posição dos semicondutores e suas bandas e nas suas contribuições para as reações como complemento teórico do sistema proposto (DOU et al., 2018).

O objetivo neste trabalho foi obter um novo material formado pela heterojunção entre o δ -FeOOH e o NiO a partir de uma metodologia simples, utilizando um moinho de bola, para a degradação de poluentes, como o corante alaranjado de metila. Também se objetivou o estudo do mecanismo fotocatalítico por cálculos teóricos e avaliação de alguns aspectos termodinâmicos da geração de radicais. Por meio da Quimiometria, buscou-se também avaliar a significância dos parâmetros pH, massa de material, concentração e pH da solução pela resposta da porcentagem de remoção de corante, na ausência e presença de PMS.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Processos Oxidativos Avançados

A questão da escassez da água é um problema global que aflige milhões de pessoas diariamente e que tende a crescer nas próximas décadas, inclusive nas regiões abundantes em água potável. Apesar do planeta ser majoritariamente composto por água, a maior parte não pode ser utilizada para fins cotidianos e questões como seca, má distribuição dos recursos e poluição são alguns fatores motivacionais na falta d'água doce à população (SHARMA et al., 2019).

Com o elevado crescimento das indústrias e da agricultura, aumentou, significativamente em todo o mundo, o despejo de dejetos nos corpos d'água, como pesticidas, fertilizantes, resíduos farmacêuticos, metais pesados, compostos orgânicos diversos, corantes e centenas de outras substâncias (DA SILVA, DOS SANTOS, 2017). A presença de corantes, por exemplo, é facilmente percebida na água (concentrações inferiores a 1 ppm já são perceptíveis) influenciando diretamente no crescimento das espécies aquáticas e na realização de fotossíntese, uma vez que absorvem e refletem a luz solar. Também podem resultar em efeitos crônicos ou agudos nos organismos, dependendo da sua concentração e grau de exposição (NATARAJAN, BAJAJ, TAYADE, 2018) . Alguns resíduos farmacêuticos como fármacos não esteroidais e anti-inflamatórias, antibióticos, bloqueadores beta, drogas antiepiléticas, antidepressivos, hormônios, anti-histamínicos e contrastes de raios-X também são outro problema, uma vez que muitos destes medicamentos são não biodegradáveis e persistentes ao meio (KANAKARAJU, GLASS, OELGEMÖLLER, 2018).

Nesse sentido, torna-se vital a diminuição da descarga de efluentes industriais sem tratamento e muitos campos de pesquisa têm focado em soluções eficientes que consigam eliminar ou minimizar a presença destas substâncias na água por meio do aprimoramento de técnicas já consolidadas, bem como no desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento da água. A Tabela 1 reúne diversas tecnologias estudadas para a remoção de diversos tipos de contaminantes.

Tabela 1 - Tecnologias estudadas na remoção de contaminantes em água.

Técnica	Contaminante	Referência
Sedimentação	Fósforo	(REN et al., 2020)
(Micro, nano, ultra) Filtração	Mercúrio	(URGUN-DEMIRTAS et al., 2012)
Osmose reversa		
Coagulação e filtração	Matéria Orgânica	(DENG et al., 2019)
Oxidação	Resíduo de indústria de cana de açúcar	(SAHU, 2019)
Eletroquímica		(KAZEMINEZHAD; MOSIVAND, 2017)
Eletro-oxidação	Cobre e Níquel	
Eletrocoagulação	Fluoreto	(BEN GRICH et al., 2019)
POA		
Foto-Fenton	Corante e pesticida	(SINGH et al., 2019)
Oxidação direta	Fármacos	(BANASCHIK et al., 2018)
Fotocatálise	Bisfenol A	(SHEKOOHIYAN et al., 2020)
O₃/H₂O₂/UV	Resíduo de indústria têxtil	(NADEEM; GUYER; DIZGE, 2017)
Biológica		
Tratamentos aeróbicos, anaeróbicos e combinação	Resíduo de carbonização de lodo de madeira e esgoto	(WEIDE; BRÜGGING; WETTER, 2019)
Adsorção	Arsênio (III)	(OTERO-GONZÁLEZ et al., 2020)

Fonte: Da autora (2023).

Dentre as tecnologias mencionadas, algumas como sedimentação, técnicas de filtração, coagulação e adsorção criam a poluição secundária uma vez que não degradam os contaminantes (LIN et al., 2017). Porém, as metodologias que compõem os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA), oferecem soluções para a eliminação de poluentes da água (SHARMA, AHMAD, FLORA, 2018).

Os POA são processos baseados na geração, *in situ*, de fortes oxidantes, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), cloro ($\text{Cl}\bullet$) e sulfato ($\bullet\text{SO}_4^{2-}$), sendo o primeiro o mais estudado. Esses radicais gerados são altamente reativos, não seletivos e possuem elevadas capacidades de oxidação para a mineralização de substâncias, como por exemplo, de compostos orgânicos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (KANAKARAJU, GLASS, OELGEMÖLLER, 2018).

Tabela 2 - Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes.

Espécie	E° (V)
Radical Hidroxila, $\bullet\text{OH}$	+2,80
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Hipoclorito, ClO^-	+1,43
Radical Peridroxil, $\text{HO}_2\cdot$	+1,42
Cloro, Cl_2	+1,36
Oxigênio, O_2	+1,23

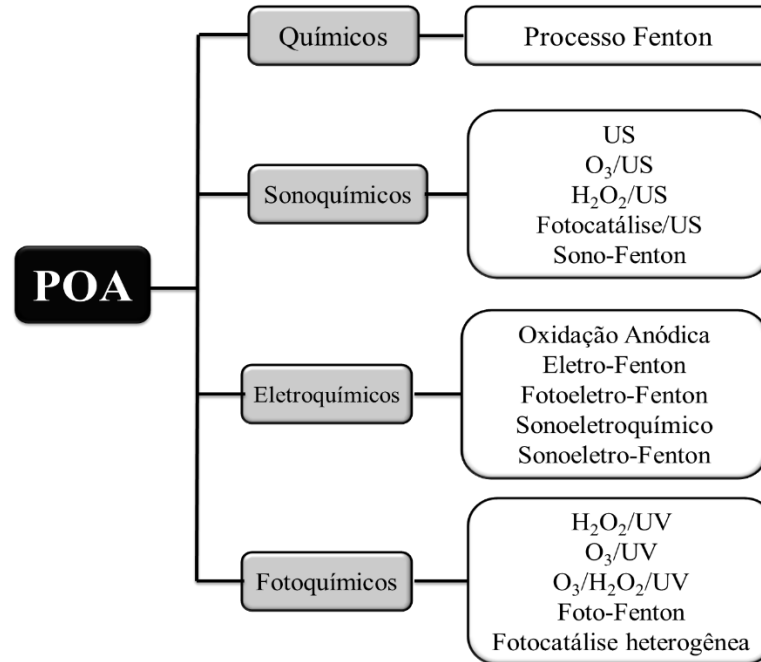
Fonte: (ARAÚJO et al., 2016).

A Tabela 2 apresenta os valores dos potenciais padrão de redução de espécies oxidantes. O valor do radical hidroxila destaca-se por ser o mais elevado, $E^{\circ} = +2,80$ V, e, possivelmente àquele que ofereceria maior eficiência.

A forma de geração destes radicais é o objeto de estudo de diversos trabalhos, podendo ocorrer pela aplicação de radiação UV ou visível, aplicação de agentes oxidantes fortes como ozônio (O_3) ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e suas combinações, além da possibilidade de utilizar técnicas de oxidação eletroquímica e/ou ultrassom e catalisadores (BETHI et al., 2016). Estas técnicas já são bem estabelecidas e operam em larga escala em tratamentos de água, entretanto, novas tecnologias surgem constantemente e questões como viabilidade de implementação, custos operacionais, sustentabilidade do processo e eficiência relativa precisam ser bem avaliadas para que possam ser utilizadas como alternativas aos métodos de POA comumente utilizados (MIKLOS et al., 2018).

Essa versatilidade na obtenção dos radicais hidroxila faz do método POA bastante popular, mas outra característica interessante é a capacidade em gerar intermediários menos tóxicos durante a degradação dos poluentes, em especial os orgânicos. Inclusive, quando comparados aos métodos de tratamento convencionais, os POA são mais eficientes no que diz respeito à degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes sem gerar resíduos secundários (BETHI et al., 2016; MAZIVILA et al., 2019). A Figura 1 reúne algumas das diversas tecnologias de POA mais difundidas e estudadas, como Fenton e foto-Fenton, fotocátalise heterogênea, sonólise e os processos fotoquímicos.

Figura 1 - Técnicas para a geração de radicais $\bullet\text{OH}$.



Legenda: Esquema simplificado das diferentes metodologias e técnicas dos Processos Oxidativos Avançados.

Fonte: Adaptado de (PIGNATELLO, OLIVEROS, MACKAY, 2006).

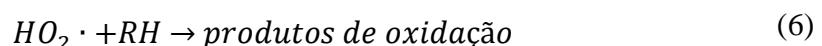
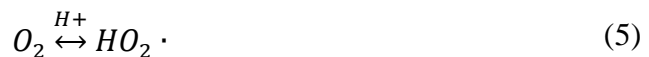
Especificadamente, dentre os POA químicos, as reações do tipo Fenton são as mais comuns e aplicadas. Nestas reações utiliza-se peróxido de hidrogênio na presença de íons Fe^{2+} para a geração dos radicais $\bullet\text{OH}$ na ausência ou presença de luz (que neste caso é chamada de foto-Fenton). O H_2O_2 é adicionado em excesso para que ocorra a oxidação dos íons Fe^{2+} a Fe^{3+} em alguns minutos e, estes cátions de Fe^{3+} acabam por gerar os radicais hidroxila a partir da decomposição do H_2O_2 (BETHI et al., 2016). Suas principais vantagens são a facilidade de operação, adição de substâncias químicas de baixo custo e ausência de uma fonte de energia. Porém, a faixa de pH na qual o processo ocorre é pequena, de 2,5 a 3,5, limitando a operação e custeando para manter o pH da solução. Além disto, os íons férricos formam precipitados facilmente, o que dificulta as reações e diminui a eficiência do processo (YUAN et al., 2019).

Os métodos de oxidação sonoquímicos correspondem à obtenção de radicais por meio de radiação ultrassônica, sendo que a necessidade de substâncias químicas é opcional. Essa técnica é baseada no efeito sinérgico da sonoquímica com a degradação eletroquímica com a geração de espécies altamente oxidantes. Para a obtenção dos radicais hidroxila são geradas bolhas acústicas por ultrassom. Neste caso, micro bolhas surgem, aumentando e diminuindo de tamanho continuamente até um tamanho médio, quando colapsam e explodem, gerando grande

quantidade de calor e sob elevada pressão, levando ao efeito de sonólise da água e gerando os radicais (SHESTAKOVA et al., 2016).

As técnicas eletroquímicas obtêm os radicais hidroxila por metodologias diretas ou indiretas envolvendo processos de oxidação na superfície ou no *bulk* da solução. Na do tipo indireta, há a formação de intermediários no ânodo que são os responsáveis pela degradação dos poluentes. Já nas diretas, a oxidação ocorre na superfície do eletrodo por conversão eletroquímica ou combustão eletroquímica. Dentre estas duas possibilidades, o indireto apresenta maior eficácia e facilidade de operação, mesmo com a necessidade de remoção de íons remanescentes e constante ajuste de pH (GAUTAM, KUMAR, LOKHANDWALA, 2019).

Nos processos fotoquímicos, a degradação dos poluentes pelos radicais ocorre, essencialmente, pela presença da radiação associada, ou não, a agentes oxidantes fortes, como O_3 , H_2O_2 e Fe^{2+} , ou então pela adição de fotocatalisadores, como por exemplo, TiO_2 . Estes processos são mais eficientes na completa mineralização dos poluentes do que àqueles que não utilizam luz, nos quais há o inconveniente da formação de intermediários mais tóxicos do que o produto inicial a ser decomposto (BETHI et al., 2016). Quando são utilizadas fontes de radiação, UV ou visível, as moléculas orgânicas absorvem sua radiação e essa energia é suficiente para excitá-las gerando os radicais hidroxila. As equações 1 a 6 descrevem as principais vias e o papel do elétron hidratado (e^-_{aq}) e do radical hidrogênio na produção de outros radicais que levam aos produtos de oxidação.



Comumente, associa-se a radicação ao H_2O_2 e/ou ao O_3 com aumento na quantidade de radicais $\bullet OH$ gerados e melhorias no processo, diminuindo problemas de transferência de massa e simplificando o procedimento operacional (SHARMA, AHMAD, FLORA, 2018). A adição

de radiação ao processo Fenton, é uma alternativa para a melhora na formação dos radicais, sendo que essa radiação pode ser tanto UV quanto visível. Essa adaptação também contribui na diminuição da quantidade de lodo, além de aumentar a velocidade das reações, contribuindo para a eficácia do processo (DA SILVA BRITO et al., 2019).

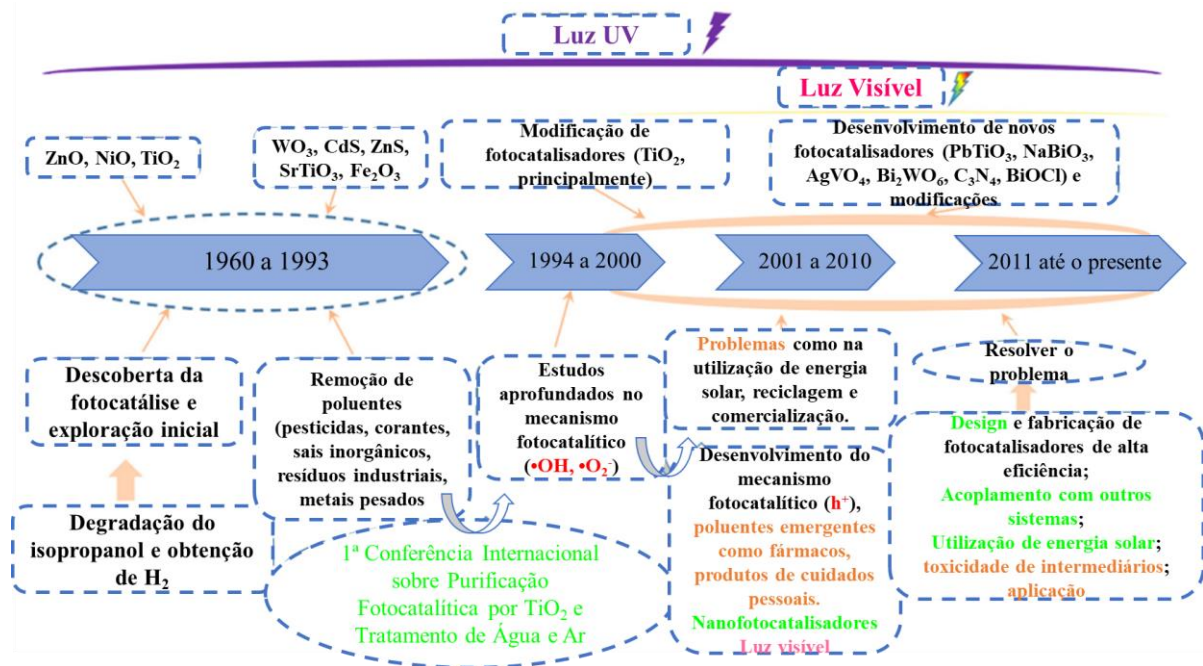
Ao associar a radiação a determinados tipos de materiais, como os semicondutores, esses atuam pela excitação dos seus fótons para a produção de pares elétron/vacância. A geração de radicais hidroxila se dá na interface sólido/solução e, à esta técnica deu-se o nome de fotocatalise heterogênea, hoje, largamente conhecida e explorada (BETHI et al., 2016) .

2.2 Fotocatálise heterogênea

A técnica da fotocatalise heterogênea já é conhecida desde a década de 1970 com o desenvolvimento de pesquisas baseadas em células foto eletroquímicas para a produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando à conversão de energia solar em química. A partir de então, foram vários os trabalhos tentando desvendar os processos fotocatalíticos que envolviam a oxidação da água e de íons inorgânicos, quando materiais semicondutores eram irradiados por luz (NOGUEIRA, JARDIM, 1998). A Figura 2 resume em uma linha do tempo o desenvolvimento histórico da fotocatalise, de acordo com a análise feita por Long e colaboradores (LONG et al., 2020).

No ano de 1969, Muller descobriu que houve degradação de isopropanol pelo ZnO sob a luz UV, demonstrando o potencial da fotocatalise na degradação de substâncias orgânicas na água (MÜLLER, STEINBACH, 1970). A partir daí, outros semicondutores também foram estudados para a degradação de diversas substâncias poluentes e, Fujishima e Honda descobriram a geração de hidrogênio a partir da água utilizando eletrodos de TiO₂ sob radiação UV, um método de obtenção de energia química bastante atrativo (FUJISHIMA, HONDA, 1972).

Figura 2 - Desenvolvimento histórico da fotocatalíse.



Fonte: Adaptado de (LONG et al., 2020).

No período de 1994-2000, os estudos acerca do mecanismo fotocatalítico, do desenvolvimento das teorias de bandas dos semicondutores, técnicas de caracterização mais avançadas se intensificaram, além do início das modificações dos semicondutores (LONG et al., 2020). A questão das espécies ativas no processo de degradação do poluente também foi objeto de estudo, uma vez que se imaginava que apenas o radical hidroxila e o radical superóxido eram os envolvidos. Porém, em 1994, Carraway e colaboradores verificaram que as lacunas também participavam ativamente do mecanismo (CARRAWAY, HOFFMAN, HOFFMANN, 1994).

Para a próxima era, de 2001 a 2011, os estudos da fotocatalíse foram marcados pelo desenvolvimento da nanotecnologia, introduzida pela obtenção de nano-fotocatalisadores com propriedades e eficiência superiores. Nesse período, as técnicas de modificação se intensificaram, como a modificação da morfologia dos semicondutores e a obtenção das heterojunções e os primeiros estudos com luz visível (LONG et al., 2020).

Nesse sentido, a partir de 2011 até os dias atuais, tem-se focado na utilização de luz visível como fonte mais econômica de radiação, bem como na reutilização dos semicondutores. Com o aumento nos estudos do mecanismo e da estrutura de bandas dos semicondutores, a obtenção de materiais desenvolvidos sob demanda específica tem-se destacado, porém, ainda são muitos os desafios voltados para a aplicabilidade (LONG et al., 2020).

Grande parte dos estudos de fotocatalíse está voltada para a remediação ambiental pela

decomposição dos poluentes pelos radicais $\bullet\text{OH}$ gerados, mas também para a obtenção combustíveis por meio de reações com a água (*water splitting*), resultando em H_2 , e também partindo de CO_2 para a obtenção de CH_4 (TAN, GOH, ISMAIL, 2015; WANG et al., 2018). Estes estudos exploram diferentes tipos de materiais com potencialidades fotocatalíticas, bem como suas características, propriedades, limitações e modificações na sua forma de atuação para os mais diversos tipos de aplicações.

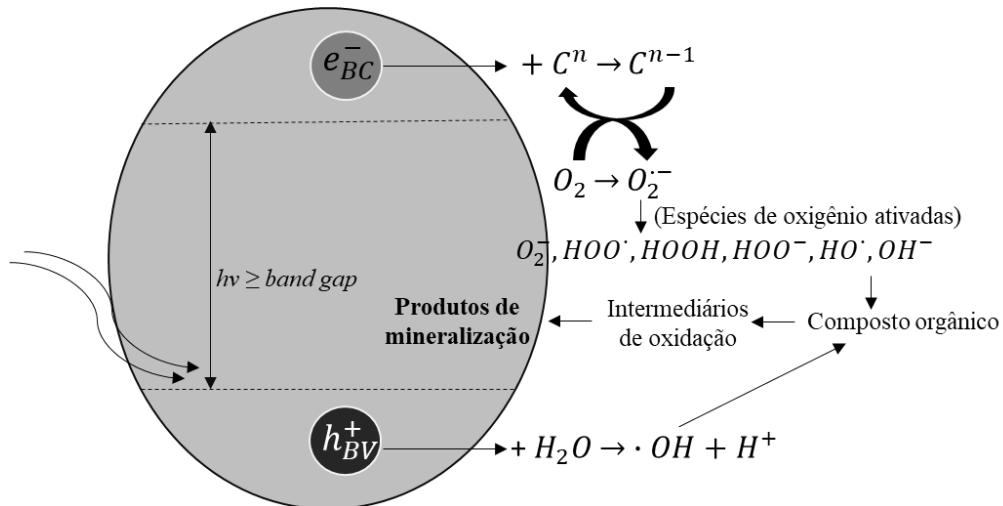
Preferencialmente, semicondutores como TiO_2 , SnO_2 , SiO_2 , CeO_2 , ZnO , WO_3 , ZrO_2 , GaP e CdS são escolhidos como fotocatalisadores por possuírem estruturas nas quais a sobreposição dos orbitais atômicos ocorre por toda a sua extensão, resultando em uma configuração de estados deslocalizados muito próximos entre si. Essa característica leva à formação de bandas preenchidas de menor energia, as de valência (BV), e as vazias, porém, mais energéticas, as bandas de condução (BC). Entre estas bandas estão intervalos de energia sem estados eletrônicos permitidos, ou seja, regiões nas quais os elétrons não podem estar localizados e cada um destes intervalos é chamado de *gap* (MARQUES, STUMBO, CANELA, 2017).

Outro aspecto a ser observado no semicondutor diz respeito à mobilidade de suas cargas e eles podem ser divididos em dois tipos, semicondutores do tipo n ou do tipo p. Nos semicondutores do tipo n, as cargas com maior mobilidade correspondem aos elétrons e, nos do tipo p, as lacunas, sendo que esse tipo de propriedade está relacionada com a estrutura do sólido (ANITHA, BANERJEE, JOO, 2015). Por exemplo, no TiO_2 à temperatura ambiente, existe uma tendência de deficiência de oxigênio o que introduz um excesso de elétrons no material e o semicondutor é, então, classificado como do tipo n (WANG et al., 2015). No caso dos semicondutores tipo p, como o NiO , as vacâncias nos orbitais 3d para Ni^{2+} promovem a migração dos elétrons com a formação de Ni^{3+} e consequente difusão de cátions Ni^{2+} , resultando na existência de mais lacunas na estrutura do cristal (MOLAEI, BAYATI, NARAYAN, 2013).

Durante o processo de fotocatalise, o fotocatalisador absorve a energia luminosa correspondente ao *band gap* do semicondutor, excitando os elétrons (e^-) que estão na BV para a BC o que resulta em lacunas (h^+) na BV. A formação de cargas provenientes dos pares elétron/lacuna é passível de migração para a superfície do material gerando sítios oxidantes e redutores. A Figura 3 ilustra representativamente um semicondutor e suas bandas que possuem moléculas de água adsorvidas na sua superfície e as equações 7 a 12, as reações envolvidas para um semicondutor C. Os elétrons excitados podem reagir com o oxigênio (O_2), um excelente acceptor de elétrons, formando o ânion superóxido (O_2^-), o qual pode reagir para formar espécies de oxigênio ativadas. As lacunas participam de reações de oxidação das moléculas de H_2O

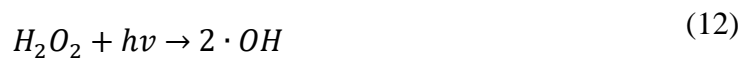
adsorvidas na superfície do semicondutor, gerando os radicais hidroxila. Estes, por sua vez, reagem fortemente com moléculas orgânicas, degradando-as. Na ausência de moléculas na superfície do fotocatalisador, os pares de elétrons e lacunas se recombinam (PANG et al., 2016).

Figura 3 - Esquema de um semicondutor durante o processo de fotocatalise.



Legenda: Esquema ilustrativo do processo de fotocatalise, no qual BV corresponde à banda de valência e BC à banda de condução.

Fonte: Adaptado de (WETCHAKUN, WETCHAKUN, SAKULSERMSUK, 2019).

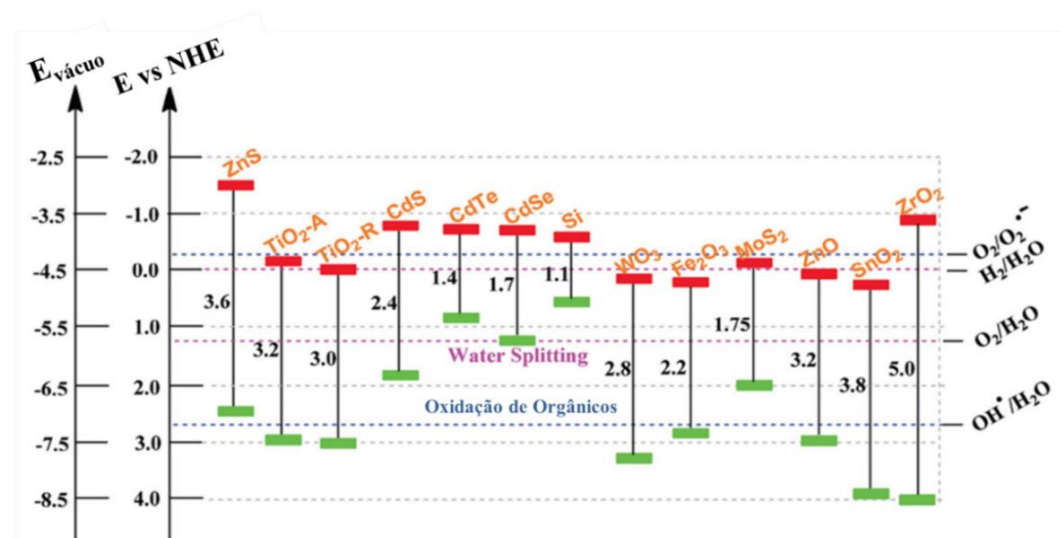


Dentre os semicondutores mencionados, o TiO_2 é um dos mais conhecidos e utilizados como fotocatalisador (ONG, NG, MOHAMMAD, 2018; SAMOKHVALOV, 2017). Trata-se de um material cerâmico que pode se apresentar nas formas anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbica). Dentre estas, a fase anatase é a mais importante, uma vez que é a dominante nos cristais nanométricos, além de ser àquela que possui maior tempo de recombinação elétron-lacuna, conferindo um melhor desempenho nos processos de transferência de carga para as reações de oxirredução que ocorrem na sua superfície

(ALBUQUERQUE, SANTOS, SAMBRANO, 2014). Entretanto, com o elevado valor de *band gap* de 3,2 eV, a sua capacidade de adsorção compreende faixas de radiação inferiores a 380 nm, cobrindo apenas 5% do espectro solar, que vai de cerca de 100 a 3000 nm, limitando a sua aplicabilidade sob radiação solar (RAMASAMI et al., 2016). Na tentativa de contornar esta questão e elevar a sua eficiência, maneiras de modifica-lo por meio de técnicas de dopagem (MADHAVI; KONDAIAH; G., 2018), acoplamento de semicondutores (TAN, GOH, ISMAIL, 2015), formação de compósitos (YOUSEFI-MOHAMMADI, MOVAHEDI, SALAVATI, 2018), deposição e recobrimento (MAHESH, KUO, 2015), utilização de material de suporte (MERG, ROSSETT, 2010), dentre outras são estudadas.

Em decorrência disso, outros semicondutores têm sido explorados, principalmente aqueles que apresentem valores de *band gap* que atuem em faixas da radiação visível e/ou com menores taxas de recombinação elétron/lacuna. A Figura 4 mostra alguns semicondutores e seus respectivos valores de *band gap*.

Figura 4 - Escala comparativa de *band gap* para diversos tipos de semicondutores.



Legenda: Valores de *band gap*, bandas de valência e condução dos semicondutores mais comuns em escala potencial (V) e eletrodo normal de hidrogênio, NHE, no vácuo.

Fonte: Adaptado de (WANG et al., 2017).

Como pode ser observado, há uma diversidade de semicondutores a serem escolhidos a depender da faixa de absorção de radiação. Os óxidos de ferro, por exemplo, são semicondutores que apresentam valores de *band gap* que absorvem energia na região do visível e que, ao contrário do que acontece para o TiO₂, relata-se a capacidade de adsorção de cerca de 40% do espectro solar. Entretanto, esse baixo valor de *band gap* facilita a recombinação das cargas. Outros semicondutores como o NiO, por exemplo, operam na região do UV, mas com

taxas de recombinação um pouco menores. Portanto, deve-se avaliar outros fatores como propriedades intrínsecas dos semicondutores, a morfologia dos cristais, os tamanhos de partículas, formação de aglomerados quando em suspensão, fases cristalinas, cristalinidade dentre outros parâmetros estruturais (PANG et al., 2016).

2.2.1 Compostos de ferro

Os óxidos de ferro estão presentes naturalmente em toda a crosta terrestre, mas também são possíveis de serem sintetizados em laboratório. São conhecidas 16 formas entre óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de ferro (Tabela 3).

Tabela 3 - Óxidos, óxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro.

Óxidos	Óxi-hidróxidos e hidróxidos
Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Goethita $\alpha\text{-FeOOH}$
Magnetita Fe_3O_4	Lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$
Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$
$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Schwertmannita $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z.n\text{H}_2\text{O}$
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\delta\text{-FeOOH}$
Wustita FeO	Feroxyhita $\delta'\text{-FeOOH}$
	Alta pressão FeOOH
	Ferrihidrita $\text{Fe}_5\text{HO}_8.4\text{H}_2\text{O}$
	Bernalita $\text{Fe}(\text{OH})_3$
	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
	Green Rust $\text{Fe}_x\text{III}\text{Fe}_y\text{II}(\text{OH})_{3x+2y-z}(\text{A}^-)_z$;
	$\text{A}^- = \text{Cl}^-; \text{SO}_4^{2-}$

Fonte: Adaptado de (CORNELL, SCHWERTMANN, 2003).

Basicamente, a sua composição é de Fe ligado à O e/ou OH com o átomo de Fe, na maioria dos compostos, no estado trivalente (exceto em FeO, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e Fe_3O_4). A estrutura consiste no empacotamento fechado de ânions, usualmente hexagonal ou cúbico, nos quais os interstícios são parcialmente preenchidos por Fe(II) ou Fe(III), predominantemente coordenado octaedricamente, mas também tetraedricamente (CORNELL SCHWERTMANN, 2003).

A utilização de óxidos de ferro em diversos campos de estudo já é bastante disseminada, uma vez que possuem baixa toxicidade, inércia química e biocompatibilidade. Além destas características, a sua abundância e distribuição geográfica impulsionou os estudos que

empregam os óxidos de ferro na sua forma natural (TIAN et al., 2017; WANG et al., 2020). Apesar de apresentarem bons resultados como adsorventes (AREDES, KLEIN, PAWLIK, 2013) e catalisadores (MECHAKRA et al., 2016), a área superficial dos compostos naturais costumam ser bem menores do que a dos sintéticos, afetando a sua performance (GIMÉNEZ et al., 2007).

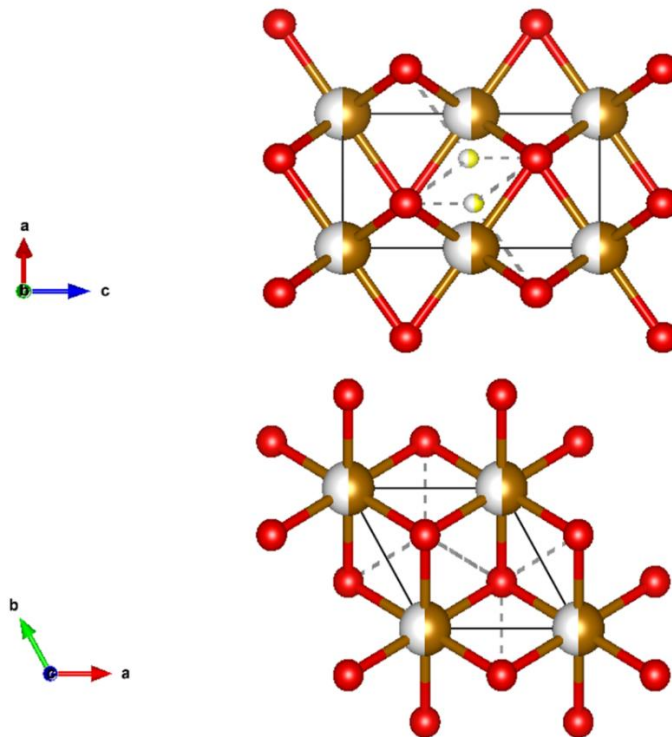
Com isto e aliado ao desenvolvimento e melhoria de rotas sintéticas, as propriedades dos óxidos de ferro podem ser maximizadas, como é o caso daqueles na escala nanométrica de alta razão entre área superficial e volume e superparamagnetismo, sendo frequente a sua aplicação na biotecnologia, biomédica, catálise, dentre outras áreas (CHAGAS et al., 2013; IRAM et al., 2010; KHEDR, ABDEL HALIM, SOLIMAN, 2009; SILVA, PINEDA, BERGAMASCO, 2015; XU, et al., 2012; YAZDANI, FATTAHI, AZIZI, 2016).

Dentre os óxidos de ferro, a hematita, magnetita e maghemita são os mais conhecidos, sendo que os dois últimos possuem propriedades ferro e ferrimagnéticas, respectivamente. Além disto, possuem baixa toxicidade e facilidade de preparação, sendo utilizadas em áreas biomédicas e biotecnológicas, por exemplo, e, no campo da fotocatalise são atrativas pela capacidade em absorver radiações nas regiões do visível (MISHRA et al., 2016; OLIVEIRA, FABRIS, PEREIRA, 2013; STEFAN et al., 2016).

Os estudos dos óxi-hidróxidos de ferro, por sua vez, são, na sua grande maioria, voltados, principalmente, para a goethita, α -FeOOH, mas também para as suas fases β -FeOOH, γ -FeOOH e δ -FeOOH, sendo que esta última é a única que possui propriedades magnéticas. Apesar disto, a δ -FeOOH ainda é a menos explorada (CHAGAS et al., 2013; LIU, CHEN, FROST, 2014).

Quando está na sua forma mineral é representado por δ' -FeOOH e na sintética por δ -FeOOH, mas o nome de ferroxita é empregado para ambos. Apresenta-se como um pó marrom avermelhado bastante fino e de baixa cristalinidade, que pode ser melhorada quando sintetizado (CORNELL, SCHWERTMANN, 2003). Geralmente, a sua estrutura é descrita como sendo semelhante à da hematita; uma rede hexagonal compacta, como apresentado na Figura 5. Drits et al (DRITS, SAKHAROV, MANCEAU, 1993) propuseram um modelo cristalino para a ferroxita a partir daqueles propostos por Francombe (FRANCOMBE, ROOKSBY, 1959), e Patrat et al, (PATRAT et al., 1983), no qual a menor unidade estrutural é descrita como trigonal (de grupo espacial $P3m1$, $a = 0,295\text{nm}$ e $c = 0,456\text{ nm}$) com uma rede formada por camadas ABAB hexagonais de ânions e com os átomos de ferro localizados nos sítios octaédricos (SESTU et al., 2015).

Figura 5 - Estrutura da δ -FeOOH pelos eixos b e c.



Legenda: Os átomos de Fe, O e H estão representados pelas bolas marrons, vermelhas e amarelas, respectivamente, e os traços representam as ligações.

Fonte: Adaptado de (PATRAT et al., 1983).

Como mencionado, a δ -FeOOH é magnética e essa propriedade deve-se à ocupação desigual de dois sítios octaédricos na sua estrutura, o que induz à magnetização espontânea e bastante significativa, quando está em temperatura ambiente (NISHIDA et al., 2016). Este comportamento somado à baixa toxicidade, biocompatibilidade e comportamento semicondutor permitem que a δ -FeOOH possa ser aplicada na obtenção de dispositivos spintrônicos (CHAGAS et al., 2013) e na área médica (AMIRI, SALAVATI-NIASARI, AKBARI, 2019). Além disto, a obtenção da δ -FeOOH pode ser realizada seguindo uma metodologia simples e reprodutível, resultando em um material cristalino, de tamanho de partícula pequeno, elevada área superficial e com tamanhos de poros limitados, o que faz da ferroxita um material candidato a aplicações na área da catálise e adsorção (FARIA et al., 2014).

Silva e colaboradores desenvolveram um trabalho no qual a δ -FeOOH atua como fotocatalisador para a degradação de Rodamina B, um corante utilizado na indústria têxtil. Porém, os autores evidenciam que a δ -FeOOH pura é um fotocatalisador pouco eficiente, uma vez que a sua taxa de recombinação elétron-lacuna é elevada. Na tentativa de melhorar esta eficiência, as reações fotocatalíticas ocorreram na presença de H_2O_2 , que pode ser oxidado a $\cdot\text{O}_2^-$ e/ou reduzido a $\cdot\text{OH}$ sendo este último o majoritário. Chegou-se à conclusão de que o H_2O_2

atua de forma a retardar as recombinações das cargas e elevar a formação de radicais $\bullet\text{OH}$, levando ao aumento na eficiência de degradação do corante (DA SILVA, et al., 2017).

Como apontado, apesar das propriedades e da versatilidade da $\delta\text{-FeOOH}$, as rápidas taxas de recombinação elétron-lacuna apresentam dificuldades na sua aplicação. Nesses casos, é frequente a associação com outro semicondutor que ofereça um caminho adicional ao movimento das cargas, impedindo que elas retornem à origem. Assim, uma maior quantidade de radicais oxidantes pode ser formada e a performance final do material é mais eficiente. Na literatura, encontram-se diversos tipos de associações de semicondutores, incluindo na família dos óxi-hidróxidos de ferro, com FeS_2 (GUO, 2020), Fe_2O_3 (DING et al., 2014), Mo:BiVO_4 (YU et al., 2015), WO_3 (LHERMITTE, GARRET VERWER, BARTLETT, 2016), dentre outros, porém ainda não foram relatados fotocatalisadores de ferroxita com NiO .

Recentemente, outros trabalhos com $\delta\text{-FeOOH}$ vêm sendo desenvolvido pelo nosso grupo nos últimos anos, seja obtendo um nanocompósito de $\delta\text{-FeOOH}$ e o polímero poli(metilmetacrilato) (CORRÊA et al., 2016), estudos teóricos para a aplicação da $\delta\text{-FeOOH}$ associada a um complexo como agente de contraste para Ressonância Magnética por Imagem (GONÇALVES et al., 2015), na aplicação da $\delta\text{-FeOOH}$ dopada com Nb para atuar como um catalisador bifuncional (LACERDA et al., 2021) e outros (DE MOURA et al., 2021; TAVARES et al., 2020; TAVARES et al., 2018).

2.2.2 Compostos de Níquel

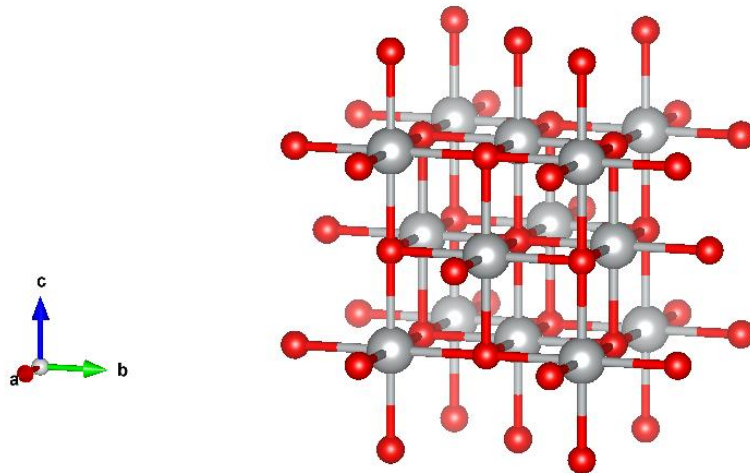
Recentemente, o emprego de compostos de níquel como Ni metálico, NiO , Ni(OH)_2 , Ni_2O_3 e NiOOH tem sido explorado em reações catalíticas, uma vez que se fez necessária a busca por materiais cada vez mais econômicos (LEONG et al., 2016; WANG et al., 2020; XIE et al., 2022). Quando comparado aos metais nobres, por exemplo, Pt , Ag , Au e Pd , os compostos de metais de transição, como Ni e Cu , apresentam resultados tão bons quanto (MELIÁN et al., 2014). Especificadamente os compostos de Ni , apresentam propriedades ópticas promissoras e capacidade em diminuir as taxas de recombinações de cargas (DU, LU, 2014; KWAK et al., 2015).

Em grande parte dos trabalhos encontrados na literatura, os compostos Ni são utilizados com o objetivo de melhorar a eficiência das reações para a obtenção de H_2 sendo que a sua atuação já foi demonstrada em estudos nesta área (CHIOU, KUMAR, WU, 2009; PENG et al., 2017). A sua utilização em trabalhos voltados para a remediação ambiental também é presente para o tratamento de diversas substâncias. Leong e sua equipe trabalharam com TiO_2 , na fase

rutilo, depositado com Ni(OH)_2 para a degradação do antibiótico tetraciclina em água. Após o teste fotocatalítico comparativo entre o material de estudo e TiO_2 comercial foram observadas eficiências de 76% e 57%, respectivamente (LEONG et al., 2016).

O óxido de níquel, NiO , é classificado como sendo de estrutura de sal-gema, adotando a estrutura do NaCl , com os íons Ni^{2+} ocupando as posições de intersticiais octaédricas e os íons O^{2-} posicionados como em uma célula cúbica de face centrada (CFC), como ilustrado na Figura 6 (ALNARABIJI et al., 2019). Devido a aspectos como estabilidade térmica e química, natureza ambientalmente benigna, baixo custo e facilidade de obtenção, possui diversas aplicações como na obtenção de filmes transparentes, sensores a gás, catodos de baterias alcalinas, células solares sensibilizadas por corantes, fotocatalise, refletem sua versatilidade no campo da Ciência dos Materiais. Além disto, nanopartículas de NiO apresentam diferentes comportamentos magnéticos, como superparamagnetismo, super-antiferromagnetismo e ferromagnetismo, dependendo do tamanho e forma de partículas e rota sintética (KATE, KHALATE, DEOKATE, 2018; SUGANYA et al., 2018).

Figura 6 - Estrutura de sal-gema do NiO .



Legenda: Os átomos de Ni e O estão representados pelas bolas cinzas e vermelhas, respectivamente, e os traços representam as ligações.

Fonte: Adaptado de (KATE, KHALATE, DEOKATE, 2018).

Considera-se o NiO um semicondutor do tipo p, de boas propriedades ópticas e catalíticas e *band gap* estável, porém de valor elevado (3,5 - 4,0 eV), o que, praticamente o impede de ser usado sozinho como fotocatalisador na região do visível (SHERLY et al., 2016). Tendo em vista a melhoria na sua aplicabilidade sob a incidência de luz solar e/ou visível, é possível encontrar trabalhos nos quais o NiO é combinado com outro semicondutor, como PbS (SUGANYA et al., 2018) e CuO (SENOBARI, NEZAMZADEH-EJHIEH, 2018), por

exemplo, sempre buscando melhores resultados de atividade fotocatalítica.

2.2.3 Modificação de fotocatalisadores

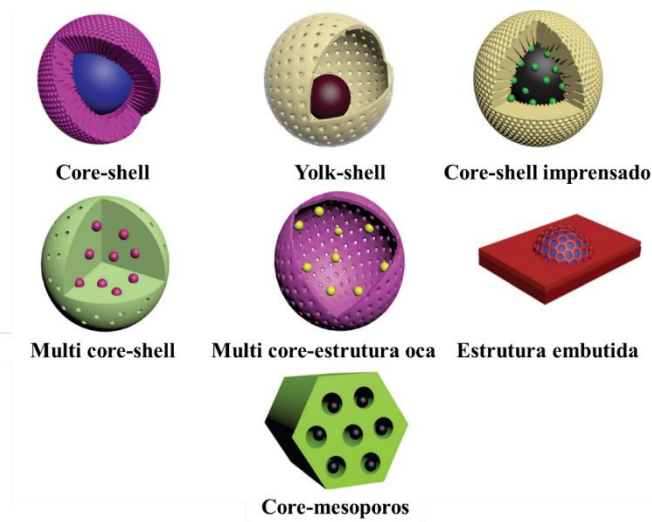
Apesar da variedade de semicondutores disponíveis, suas limitações afetam consideravelmente o seu desempenho. As elevadas taxas de recombinação das cargas, por exemplo, impedem que os radicais $\bullet\text{OH}$ sejam formados para a efetiva degradação de um composto, problema este, difícil de ser controlado, por se tratar de uma característica do material (BARAKAT, 2011). Outro fator inerente ao semicondutor, é o valor do seu *band gap*, que pode ser pequeno o suficiente para favorecer esta recombinação e diminuir sua eficiência, ou ser grande o suficiente para cobrir apenas faixas ultravioletas, limitando a sua atividade no espectro solar (DELSOUZ KHAKI et al., 2018). A corrosão do material pela incidência da luz também é um fator prejudicial ao processo da fotocatalise (STELO et al., 2020). Estes vieses impulsionaram os estudos de maneira a contornar estas características e, conseqüentemente, melhorar a atividade dos semicondutores (CAO et al., 2016; ZHANG et al., 2019).

As estratégias são voltadas para a modificação do semicondutor, como nano-estruturação, acoplamento de semicondutores, dopagem com diversos elementos e modificações de superfícies com cocatalisadores (Pt, Au, Ni, dentre outros) (BASNET et al., 2021; KARIMI-NAZARABAD, AHMADZADEH, GOHARSHADI, 2021; ZHANG et al., 2017). Sabe-se, por exemplo, que as alterações estruturais como tamanho e morfologia do próprio semicondutor podem afetar a sua eficiência facilitando ou dificultando o transporte dos elétrons foto excitados. A técnica da dopagem incorpora diferentes elementos na estrutura do semicondutor, pela substituição de seus elementos por outros. Esta é uma estratégia bastante utilizada e eficiente, uma vez que melhora o transporte dos elétrons pelas bandas, possibilitando maior geração de radicais $\bullet\text{OH}$. Porém, podem ocorrer centros de recombinação de elétrons, reduzindo a sua mobilidade e diminuindo a eficiência. Alterações na superfície também melhoram a questão da separação das cargas e a presença de uma interface composta por diferentes substâncias gera um gradiente de potencial inerente. Este gradiente facilita a separação e, conseqüentemente, a mobilidade das mesmas, como o deslocamento do elétron fotoexcitado na banda de condução indo para a região catalítica (SWAIN et al., 2018; YANG et al., 2017).

A técnica de obtenção da estrutura *core-shell* vem se destacando por apresentar baixa toxicidade e propriedades químicas resultantes do contato superfície-interface. Nesta configuração, um dos materiais está no interior (o *core*) e o outro no exterior (o *shell*), sendo

que pelo menos um esteja em escala nanométrica, cujo termo foi originalmente pensado para esféricas concêntricas. Porém, o crescimento no interesse desta configuração levou a expressão a incluir outros tipos de formas, como representado na Figura 7 (DAS et al., 2020). O objetivo, neste caso, é gerar um novo material em sinergia com as propriedades daquele no *core* e no *shell* (HU, LIN, HU, 2019; KIRAN BABU, RAMI REDDY, 2020). Chang et al obteve um fotocatalisador de nanoestrutura *core-shell* composto por Cu e ZnO e o aplicaram para a degradação de corante azul de metileno. A aplicação do core-shell em vista das nanopartículas puras de cobre, ZnO e TiO₂, que já é muito conhecido e empregado, foi bastante eficiente (CHANG et al., 2016)

Figura 7 - Diferentes tipos de estrutura *core-shell*.



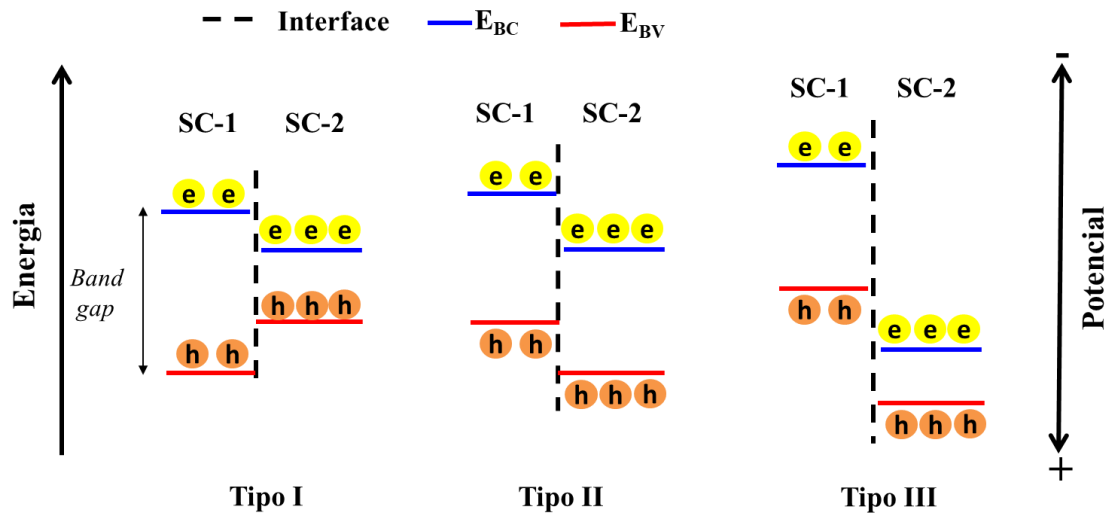
Legenda: Representação das diversas estruturas do tipo *core-shell* que podem ser obtidas.
Fonte: Adaptado de (DAS et al., 2020).

A heterojunção consiste na união física de dois semicondutores diferentes que resulta em uma configuração de energia de bandas única, o qual pode ser manipulado para a obtenção de materiais com um funcionamento determinado (STELO et al., 2020). A formação de uma heterojunção bem definida entre dois semicondutores cujas estruturas de bandas eletrônicas combinem entre si é uma opção interessante, uma vez que suprime a recombinação dos elétrons fotogerados com suas vacâncias, resultando no aumento da estabilidade, atividade e eficiência do fotocatalisador (YANG et al., 2014).

Estas heterojunções podem ser formadas pela combinação de um semicondutor com um metal, formando uma junção de Schottky, ou pela junção de dois ou mais semicondutores, que podem ser do tipo p-p, n-n ou n-p, de acordo com o tipo de semicondutor utilizado, sendo que os do tipo p possuem as lacunas como portadoras de carga majoritárias e os elétrons nos do tipo

n (ZHANG, JARONIEC, 2018). A Figura 8 exemplifica os possíveis alinhamentos de dois semicondutores unidos por uma heterojunção.

Figura 8 - As possíveis combinações entre semicondutores por heterojunção.

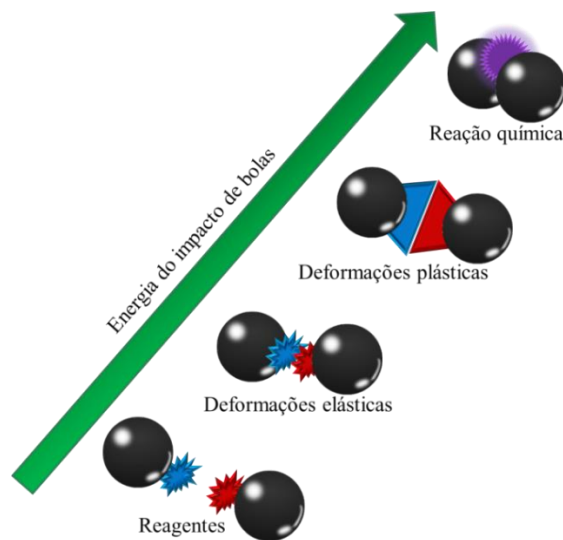


Os elétrons e vacâncias transportam-se, respectivamente, para a BC menos negativa e para a BV menos positiva em uma heterojunção. As posições das bandas diferem em cada um dos tipos, resultando em performances distintas do fotocatalisador final. No tipo I, por exemplo, os elétrons e lacunas acumulam-se no semicondutor com menor *band gap* (SC-2) e, portanto, eles são mais propensos a se recombinarem, diminuindo a eficiência das reações. No caso do tipo II, pelo contrário, as cargas ficam mais separadas nos dois semicondutores, há tempo suficiente para a geração dos radicais e, conseqüentemente, melhora no desempenho fotocatalítico. Isso não é observado no tipo III, uma vez que a movimentação de cargas de um semicondutor para outro não ocorre caracterizando a não formação da heterojunção. O resultado é a falta de atividade fotocatalítica (ZHANG, JARONIEC, 2018).

Wang e colaboradores desenvolveram um fotocatalisador obtido pela heterojunção entre o TiO_2 , um semicondutor do tipo n de larga aplicabilidade, com o NiO, do tipo n, de propriedades catalíticas, elétricas e magnéticas. O objetivo de estudar a remoção de rejeitos da indústria de papel foi alcançado com eficiência de cerca de 98,1% e a justificativa proposta foi a de que a formação da heterojunção facilitou o movimento dos elétrons e lacunas em direções diferentes, evitando, portanto, a sua recombinação, o que aumenta a quantidade de radicais $\bullet\text{OH}$ formados para a degradação do poluente (WANG et al., 2018).

A obtenção da heterojunção pode ocorrer por diferentes métodos, como a eletrodeposição potencioestática (VEQUIZO, ZHANG, ICHIMURA, 2015), precipitação assistida por ultrassom (YAN et al., 2014), precipitação líquida simples (WU et al., 2017), método hidrotérmico assistido por coprecipitação (WU et al., 2012), dentre outros. Porém, grande parte destes métodos leva um tempo considerável de síntese, encarecimento do processo pelo emprego de determinados reagentes, geração de resíduos não ecológicos e, em alguns casos, baixo rendimento (YANG et al., 2018). A modificação de um fotocatalisador pode ocorrer também por meio da ativação mecânica da sua superfície, como ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Etapas do processo mecanoquímico.



Fonte: Adaptado de (XU et al., 2015).

A reação ilustrada é chamada de mecanoquímica, na qual a energia necessária que induz as deformações elásticas e plásticas para que as reações químicas ocorram, vem na forma de moagem e a principal vantagem está na eficiência de preparo de materiais funcionais sem grande formação de resíduos (LI et al., 2020; XU et al., 2015). Tendo isto em vista, diversos trabalhos relatam fotocatalisadores eficientes obtidos por processos mecanoquímicos, e também em outros campos, como na obtenção de medicamentos na escala nanométrica (CAO et al., 2019), melhoramento de materiais como, por exemplo, grafite (MENDOZA-DUARTE et al., 2020), vidros (TSUJIOKA et al., 2021) e baterias (MIAO et al., 2021), na área de metalurgia (ASHTARI, POURGHAHRAMANI, 2015; WANG et al., 2019), de gestão de resíduos (LI et al., 2017; ZHANG, ZHANG, YAO, 2017), dentre outras.

Li e colaboradores, sintetizaram um fotocatalisador heteroestruturado à base de ZnS e Zn-Al por meio do método mecanoquímico, reagindo hidrato de hidróxido de carbonato de

zinco, hidróxido de alumínio e hidrato de sulfeto de sódio em um moinho de bolas alterando as massas das substâncias. O material heteroestruturado obteve resultado de degradação de Rodamina B de cerca de 94%, sugerindo que o método de obtenção foi eficiente (LI et al., 2017).

Utilizando-se dessa premissa ecológica, técnicas simples de moagem por um moinho de bolas também oferecem uma alternativa na obtenção de fotocatalisadores heteroestruturados. Encontram-se trabalhos nos quais o uso do moinho de bolas introduz defeitos e novos sítios ativos que aumentariam a estabilidade e a atividade dos materiais obtidos por essa técnica (WEI et al., 2020). Guo e colaboradores obtiveram um fotocatalisador de g-C₃N₄ e Bi₄Ti₃O₁₂ utilizando um moinho de bolas, variando proporção de precursores e tempo de moagem, e concluíram que o material final era mais eficiente do que os iniciais, uma vez que a heterojunção do tipo p-n foi obtida (GUO et al., 2016).

São inúmeras as possibilidades de combinações de semicondutores, rotas sintéticas e metodologias de obtenção de fotocatalisadores novos e/ou melhorados. Como descrito anteriormente, os compostos δ -FeOOH (LI et al., 2022) e NiO (KHATRI, RANA, 2020) já são bastante estudados em diversos campos, incluindo o da catálise. Ambos possuem vantagens e desvantagens consideráveis, principalmente no que diz respeito às aplicações como fotocatalisador e, juntos, poderiam oferecer uma nova performance de degradação de substâncias. Além do fotocatalisador, outro aspecto a ser observado é o processo em si. Os radicais \bullet OH são os mais estudados e utilizados, porém, apesar da sua capacidade oxidativa poderosa, são radicais extremamente instáveis na água que, facilmente se decompõem em hidroxilas (ZHAO et al., 2018) e, nesse sentido, os estudos que combinam a fotocatalise com outras fontes de obtenção de radicais, têm aumentado recentemente.

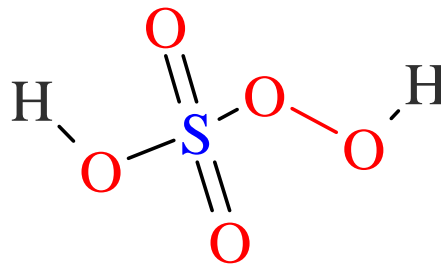
2.3 Obtenção de radicais

Apesar dos bons resultados da fotocatalise heterogênea na degradação e remoção de diversos tipos de contaminantes, ainda há espaço para melhorias no processo, particularmente no que se diz respeito a poluentes recalcitrantes (LIU et al., 2020). Para tal, pode-se combinar a fotocatalise com outras técnicas avançadas de oxidação, como com ozônio (O₃) (RIVAS, BELTRÁN, ENCINAS, 2012), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (SHEKOOHIYAN et al., 2020), reagentes Fenton (LI et al., 2022), persulfato (S₂O₈²⁻) (JOHN et al., 2021) e peroximonosulfato (HSO₅⁻, PMS) (ZHANG et al., 2022), com resultados superiores. Dentre estes, o PMS tem demonstrado um resultado muito promissor quando combinado à fotocatalise

(KOHANTORABI et al., 2021).

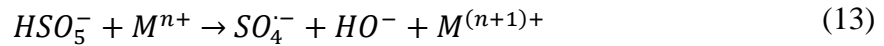
Os radicais $\bullet\text{OH}$ possuem um bom potencial de oxidação de 2,8 V, porém, os POA baseados na degradação, unicamente por $\bullet\text{OH}$, enfrentam restrições significativas de instabilidade, limitações na degradação de íons carbonatos/bicarbonatos, além de ser dependente do pH do meio, que deve ser ácido, para uma geração eficaz dos radicais (HASIJA et al., 2021). Por sua vez, o PMS é considerado um bom oxidante devido à sua elevada estabilidade, facilidade de ativação e de operação em uma grande faixa de pH. Aliado a isto, devido à sua estrutura assimétrica (Figura 10), pode gerar radicais $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{SO}_4^-$ (radical sulfato) com elevados potenciais redox, 1,8 a 2,7 V e 2,5 a 3,1 V vs. NHE, respectivamente (KOHANTORABI et al., 2021).

Figura 10 - Estrutura do Ácido Peroximonosulfato, PMS.



Fonte: Da autora (2023).

Para a produção de radicais pelo PMS, o mesmo deve ser ativado pela transmissão de elétrons ou de energia, resultando na quebra da ligação peróxi O-O, gerando, portanto, o radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ além de outras espécies, como, por exemplo, $\bullet\text{OH}$. As formas de ativação são diversas, como por aquecimento, irradiação UV, ultrassom, catalisadores à base de metais de transição ou carbocatalisadores (WANG et al., 2022). Dentre essas, a ativação por catalisadores compostos por íons de metais de transição (M^{n+}) é bastante popular devido à baixa complexidade e economia na configuração final do reator, quando comparado com os outros métodos. Nessa ativação do PMS, os íons M^{n+} serão convertidos a estados de oxidação mais elevados ($\text{M}^{(n+1)+}$), porém a redução a M^{n+} é um passo crucial, que não ocorre naturalmente. A ativação por luz UV e/ou visível também é bem eficiente na produção de radicais $\text{SO}_4^{\bullet-}$ e $\bullet\text{OH}$ e, sendo assim, a combinação da fotocatalise com a oxidação do PMS é promissora, propondo uma sinergia dos sistemas, cujo provável mecanismo seguiria as equações 13 a 16.



Nessa associação, o fotoelétron gerado pela excitação do semicondutor (C) é capturado pelo $M^{(n+1)+}$ que, ao participar da conversão para M^{n+} é inibido de se recombinar com a uma lacuna. Os íons OH^- gerados também contribuem para a eficiência do processo, pois podem servir de fonte para a obtenção de $\cdot OH$, além de manter o estável o pH do meio (GUO et al., 2021; KOHANTORABI et al., 2021).

Semicondutores à base de ferro são interessantes, uma vez que são materiais de baixo custo e não poluentes. Porém, tanto os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} quanto os seus óxidos, possuem baixa eficiência na obtenção dos radicais sulfato, pois, a redução de Fe^{3+} pelo persulfato é termodinamicamente desfavorável e os íons Fe^{2+} reagem fortemente para transformar os radicais em íons sulfato (FENG et al., 2020). Uma estratégia é a utilização de luz para acelerar a regeneração de Fe^{2+} , especialmente, a luz solar, que além de contribuir para o processo, diminui custos de operação (FANG et al., 2022).

Zhang e colaboradores avaliaram o efeito dessa combinação na degradação de ciprofloxacina (CIP) (ZHANG et al., 2022). Inicialmente, foram estudadas as ações individuais de PMS e luz visível e da combinação PMS + luz visível, com cerca de 20% de degradação de CIP. Nos sistemas com o fotocatalisador (Fe_2O_3/TiO_2 /diatomita) + visível e do fotocatalisador + PMS, as porcentagens degradadas foram de 50 e 49%, respectivamente, em 90 min. Porém, quando o fotocatalisador foi combinado tanto com a ação da luz visível quanto com PMS, os níveis de remoção de CIP alcançaram 88%, no mesmo intervalo de tempo, evidenciando a sinergia deste tipo de sistema combinado. Segundo os autores, o sucesso do processo estaria relacionado com uma transferência adequada das cargas fotogeradas pela interface do fotocatalisador, contribuindo tanto para a separação espacial das cargas, quanto para a ativação do PMS pela conversão de Fe(III) para Fe(II), além de sítios ativos bem expostos ao CIP e à elevada presença de OH^- .

2.4 Parâmetros de operação

Além da escolha do fotocatalisador, os fatores experimentais como tempo de irradiação, intensidade da luz, massa de material, concentração e pH da solução, temperatura, dentre outros, influenciam diretamente no desempenho fotocatalítico final (EMILIO, MAGALLANES, LITTER, 2007). Khaki e colaboradores avaliaram cinco parâmetros experimentais, pH inicial, intensidade da luz irradiada, concentração inicial de corante, concentração de catalisador e tempo de reação, a fim de avaliar a foto-atividade do fotocatalisador Cu-TiO₂/ZnO para a degradação de alaranjado de metila e de azul de metileno. Ao final do experimento, as condições ótimas dos parâmetros as quais houve a maior porcentagem de corante removida foram determinadas, alcançando 85,45% e 73,20% para alaranjado de metila e azul de metileno, respectivamente (DELSOUZ KHAKI et al., 2018).

Em se tratando de fotocatalise, a influência da radiação no processo é crucial, uma vez que é a responsável pela ativação dos semicondutores. É preciso levar em consideração a fonte de radiação, a irradiação total, fluxo de fótons, tempo e a homogeneidade da distribuição da luz no reator, bem como na viabilidade do consumo de energia envolvido, em relação à eficiência fotocatalítica (ENESCA, ISAC, 2020). Espera-se, por exemplo, que uma maior quantidade de luz incidente sobre o sistema resulte em melhores resultados, pois ocorreria uma maior excitação de elétrons da camada de valência e, conseqüentemente, aumento nos pares elétron/lacuna, o que reduziria a recombinação a patamares quase insignificantes (KHATAEE, FATHINIA, JOO, 2013). Porém, convém uma avaliação rigorosa tanto da quantidade de radiação, quanto do tempo de exposição, pois, em excesso podem gerar gastos desnecessários.

Assim como para a luz, a massa de fotocatalisador utilizada deve ser examinada com atenção. Até um certo limite, quanto maior a massa, maior a quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do material para promover a degradação das moléculas alvo. Porém, além deste volume, a aglomeração do sólido devido às interações entre as partículas do catalisador reduzem a área superficial disponível, diminuindo a absorção de luz pelos sítios ativos e reduzindo a eficiência fotocatalítica (LI et al., 2016). Outro fator relacionado à grande quantidade de material é a dificuldade na penetração da luz na solução, prejudicando o sistema (GHASEMI, YOUNESI, ZINATIZADEH, 2016; JABBAR, ESMAIL EBRAHIM, 2022).

Observar as condições nas quais a reação ocorre, também é de grande importância para a eficiência do processo. O pH da solução está diretamente relacionado com a superfície do fotocatalisador, uma vez que dita se ela está carregada, positiva ou negativamente. A carga superficial é definida como a diferença de potencial elétrico entre a superfície do catalisador e o meio e o ponto no qual essa carga é nula é chamado de ponto de carga zero (pH_{pcz}), tornando o fotocatalisador menos atrativo a moléculas de corante, por exemplo. Quando o pH do meio é

menor do que o pH_{pcz} , significa que as reações de protonação são favorecidas e que a superfície do catalisador está positivamente carregada, e quando o pH do meio é maior do que o pH_{pcz} , a superfície está negativamente carregada (DELSOUZ KHAKI et al., 2018). Tendo isso em mente, deve-se avaliar qual pH favorece o processo, considerando o pH_{pcz} e a carga da molécula de estudo.

A concentração inicial do poluente é outra condição do meio que deve ser observada. Em concentrações elevadas, muitas moléculas de poluente são adsorvidas na superfície do fotocatalisador, saturando-a e diminuindo o número de fótons que alcançam, efetivamente, a superfície do material. Consequentemente, menos radicais serão formados e a eficiência da fotocatalise diminui (JABBAR, ESMAIL EBRAHIM, 2022).

Com isto, deve-se avaliar corretamente quais parâmetros são os mais importantes e quais são os determinantes em obter a melhor resposta para o processo. O/a pesquisador(a) pode escolher a análise univariada, na qual um fator é escolhido como variável por vez, sendo aplicado ao conjunto de dados para a sua otimização. Porém, em conjuntos com diversas variáveis, o tempo de análise pode ser longo e pode ocorrer a dispersão das variáveis na resposta final (CAZETTA, SPESSATO, ALMEIDA, 2021). A opção de análise multivariada, entretanto, tem sido largamente empregada, uma vez que pode descrever as interações entre variáveis múltiplas.

A denominação para as análises multivariadas aplicadas aos processos químicos é Quimiometria, que pode ser utilizada em diversos tipos de abordagem, como na performance de otimizações (SILVA et al., 2020), análises exploratórias (TRAWIŃSKI, SKIBIŃSKI, SZYMAŃSKI, 2018), calibração e resolução de curvas (POURASIL et al., 2022). Dentre as ferramentas utilizadas nessas análises, a metodologia de superfície de resposta (MSR) é uma das mais utilizadas. A MSR consiste em um conjunto matemático e métodos estatísticos multivariados, que permitem avaliar as condições experimentais relacionadas à resposta a partir do modelo obtido. Essa metodologia tem vantagens interessantes na otimização de procedimentos, no estudo das variáveis significativas ao processo e às suas interações, permitindo a determinação das condições apropriadas para obter as melhores respostas com o mínimo de experimentos possível (SOUZA et al., 2018), sendo utilizado tanto na avaliação da síntese de fotocatalisadores (TZVETKOV et al., 2019), quanto no processo fotocatalítico (TAVARES et al., 2020).

No trabalho de Gomes Júnior e colaboradores, (GOMES JÚNIOR et al., 2017), a Quimiometria foi utilizada para o estudo da degradação de fipronil por TiO_2 P25, avaliando as influências de três variáveis: pH da solução, tempo e concentração de fotocatalisador. Pelas

análises de design fatorial e MSR, chegou-se à conclusão de que os valores de pH não eram significativos na degradação do fipronil e que os valores otimizados para a concentração de TiO_2 e de tempo de reação eram de $79,4 \text{ mg L}^{-1}$ e $66,3 \text{ min}$, respectivamente, com 90,9% de degradação do inseticida.

A fotocatalise heterogênea pode ser estudada por diversas óticas. O desenvolvimento do fotocatalisador é uma grande área, que envolve desde a escolha do semicondutor, podendo ser obtido por inúmeras rotas, bem como na sua manipulação afim de obter o melhor desempenho. O processo também é alvo de estudos, tanto na combinação da fotocatalise com outros processos na obtenção de mais radicais, quanto na otimização dos parâmetros que impulsionam a reação, bem como na interação entre si. Uma outra via de estudos consiste na elucidação do mecanismo por meio de cálculos teóricos e da Química Computacional, uma vez que certas propriedades físico-químicas são de difícil avaliação experimentalmente (TANG et al., 2022).

2.5 Estudos teóricos envolvendo fotocatalisadores

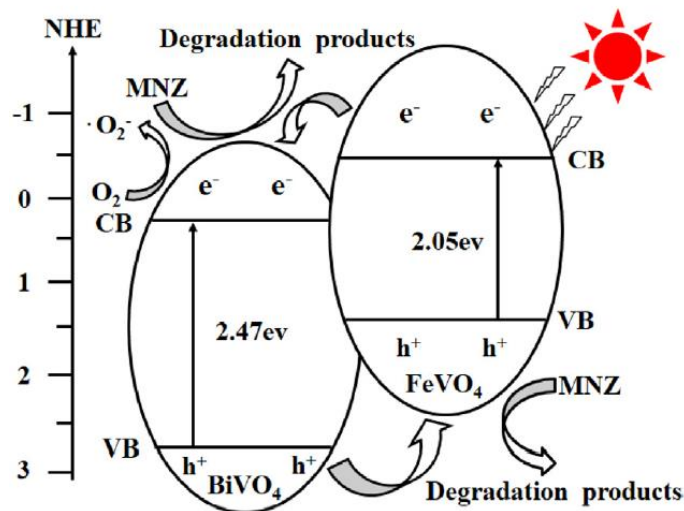
A Química Computacional tem se mostrado uma grande aliada no desenvolvimento de novos materiais. No caso dos fotocatalisadores, os cálculos podem ser usados para investigar vários aspectos, como o processo de absorção da luz, o transporte dos elétrons/cavidades do meio para a superfície do fotocatalisador, o alinhamento de bandas dos semicondutores e a superfície na qual ocorrem as reações de oxidação e redução. Estes são os mais estudados e, utilizando os métodos e modelos adequados, os cálculos podem ser bastante úteis no melhoramento da performance fotocatalítica (ETACHERI et al., 2015).

No estudo teórico de fotocatalisadores costumam-se estudar diversas propriedades, como a estrutura geométrica, o alinhamento das bandas e das suas bordas, estruturas eletrônicas, massa efetiva, absorção óptica e adsorção de moléculas para o estudo do processo fotocatalítico. Zhang e colaboradores fizeram estes estudos para heteroestruturas de MoS_2/CdS com o objetivo de elucidar a natureza do *water splitting* deste fotocatalisador com variações na superfície de contato sob irradiação de luz. Os resultados obtidos foram conclusivos no sentido de compreender este processo, uma vez que o resultado de todos os cálculos contribui para isto (ZHANG et al., 2019).

Outro tipo de cálculo que pode auxiliar na compreensão do processo fotocatalítico é o que visa investigar o mecanismo de excitação de elétrons e formação das vacâncias no fotocatalisador. Li e colaboradores sintetizaram um fotocatalisador de $\text{BiVO}_4/\text{FeVO}_4$ com a formação de uma heterojunção entre eles. Por meio dos espectros de reflectância difusa na

região do UV-vis obtiveram os valores de *band gap* para os dois fotocatalisadores. Os cálculos teóricos, por sua vez, resultaram em valores de *band gap* próximos aos experimentais e ainda forneceram os valores de bandas de condução e valência para ambos. Assim, o mecanismo de transferência de elétrons e vacâncias pôde ser proposto, como mostrado na Figura 11 (LI et al., 2015).

Figura 11 - Proposta de mecanismo para o fotocatalisador FeVO₄/BiVO₄.



Legenda: No esquema de fotocatalise acima, CB e VB correspondem às bandas de condução e valência, respectivamente e MNZ, metronidazol.

Fonte: (LI et al., 2015).

Neste caso, os elétrons fotogerados são transferidos de FeVO₄ para BiVO₄, o que diminui a densidade de elétrons na banda de valência do BiVO₄, favorecendo as vacâncias. De maneira similar, a introdução do BiVO₄ diminui os elétrons híbridos na banda de condução do FeVO₄ e isso favorece a transferência de elétrons da banda de condução para a superfície do FeVO₄, reduzindo as recombinações elétron-vacância.

A Química Computacional por si já é uma ferramenta valiosa e consolidada em diversos estudos. Ela oferece diversas possibilidades para atingir todos os tipos de sistemas químicos, incluindo os de sólidos (OLIVEIRA et al., 2019; PACCHIONI, 2015). Neste contexto, a teoria e o experimental podem aliar-se para obter uma vasta gama de informações que, independentemente um do outro, não seriam obtidas.

2.6 Química Computacional

No âmbito da Química existe grande preocupação em relação à geração e destinação de resíduos provenientes de experimentos e estes fatores, aliados a questões econômicas, trazem aos estudos teóricos bastante atração por parte dos pesquisadores. Porém, isto não faz da teoria uma substituta do experimental, mas sim, complementar. Podem-se aliar estudos teóricos aos práticos de três formas: *post facto*, quando a teoria é utilizada para tirar ambiguidades que ainda permanecem dos resultados experimentais, teoria e prática aplicados concomitantemente para o design e progresso do experimento e, por último, a teoria pode ser utilizada na previsão de propriedades particularmente difíceis, perigosas ou onerosas de se medir experimentalmente (CRAMER, 2004).

O bom trabalho realizado por químicos teóricos envolve grande conhecimento das metodologias de cálculos necessárias para se alcançar o resultado com maior acurácia e menor custo possível. Os constantes avanços tecnológicos de software e hardware permitem diversas possibilidades de processamento dos mais diversos tipos de cálculos de Modelagem Molecular. A Figura 12 é um esquema que resume como a Química Computacional é dividida.

Figura 12 - Subdivisões da Química Computacional.

Química Computacional			
Método	Fundamentação	Vantagem Desvantagem	Exemplos
Mecânica Molecular	Clássica	Rapidez Desconsidera elétrons	UFF, MM2, MMP2
Semi-Empírica	Quântica e experimental	Bons resultados para grandes sistemas Dificuldade de correção	Huckel, PM3, AM1
Mecânica Quântica	Quântica	Acurácia Complexidade de cálculos	HF, MPn, CI, DFT

Fonte: Da autora (2023).

Basicamente, trata-se de três grandes metodologias de cálculo, aquela baseada nos conceitos da Mecânica Clássica, chamada de Mecânica Molecular (MM), as baseadas na Mecânica Quântica e os métodos semi-empíricos, baseados no mesmo formalismo dos métodos *ab initio*, porém contam com o ajuste de parâmetros baseados em resultados experimentais.

O método da Mecânica Molecular representa os cálculos teóricos clássicos e uma das causas da sua popularidade é a rapidez na avaliação de sistemas moleculares complexos. As aproximações e suposições simplificadas que podem ser utilizadas neste método permitem a sua aplicação nos mais diversos tipos de sistema, desde moléculas de baixo peso molecular, como hidrocarbonetos, grandes sistemas biomoleculares, como proteínas e ácidos nucleicos ou materiais que possuam milhares de átomos (POLTEV, 2012).

Os métodos semi-empírico e quântico baseiam-se no formalismo dos métodos *ab initio*, no qual um modelo de função de onda é selecionado para os cálculos, que são feitos sem simplificação. A obtenção da energia e função de onda do estado fundamental implica custo computacional bastante alto por envolver a resolução de um grande número de integrais de dois corpos (BARREIRO et al., 1997). Estas equações são referentes à teoria de Hartree-Fock, na qual, primeiramente Hartree propôs uma outra forma de tratar átomos multieletrônicos, diferentemente da equação proposta por Schrödinger, em 1926. Utilizando de aproximações e do método variacional, Hartree chegou a uma equação para um átomo ou molécula de múltiplos elétrons, a qual continha, em parte, a interação de todos os elétrons e a solução para ela baseava-se no método autoconsistente. Neste método, são escolhidos conjuntos de funções iniciais para o cálculo de um potencial médio e, na posse deste potencial, novos conjuntos de funções são obtidos e isso ocorre até que o valor da energia não varie mais. Porém, o método de Hartree não considerava a antissimetria da função de onda exigida pelo Princípio da Exclusão de Pauli. Fock a adicionou por meio do determinante de Slater e o método passou a ser chamado de método Hartree-Fock (ANTUNES et al., 1999; CRAMER, 2004).

Com isto, os métodos semi-empíricos apresentam-se como versões simplificadas dos métodos de Hartree-Fock com a utilização de dados empíricos para aprimorar os resultados, diminuindo a demanda computacional. Esta denominação refere-se essencialmente a sua estrutura, pois o método está fundamentado, em algum nível, pela teoria *ab initio* e em outro, por dados experimentais (BARREIRO et al., 1997).

Por sua vez, a Mecânica Quântica, MQ, é voltada para a fundamentação quântica e a equação de Schrödinger (14) é o elemento central. A sua resolução conduz a um conjunto de funções de onda e energias correspondentes aos estados dos elétrons permitidos no átomo. Porém, para sistemas moleculares, esta equação não possui uma solução analítica e utiliza-se a aproximação de Born-Oppenheimer.

$$\hat{H}(r, R)\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (14)$$

Na qual $R = (R_1, R_2, R_3\dots)$ se referem às coordenadas nucleares e $r = (r_1, r_2, r_3\dots)$ às coordenadas eletrônicas.

A equação 15 apresenta o hamiltoniano, H , que contém os termos de energia cinética dos núcleos e elétrons e os termos de interações eletrostáticas entre eles e cada termo tem sua própria expressão, conforme a Tabela 4.

$$\hat{H} = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee} \quad (15)$$

Na qual, N corresponde aos termos relacionados ao núcleo, e e , aos elétrons.

Tabela 4 - Termos, interações e equações do hamiltoniano, H .		
Termo	Interação	Equação*
T_N	Energia cinética nuclear	$T_N = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$
T_e	Energia cinética eletrônica	$T_e = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2$
V_{Ne}	Energia potencial núcleo-elétron	$V_{Ne} = - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{ R_A - r_i }$
V_{NN}	Energia potencial entre os núcleos	$V_{NN} = \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{ R_A - R_B }$
V_{ee}	Energia potencial entre os elétrons	$V_{ee} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{ r_i - r_j }$

*Termos em unidades atômicas.

Fonte: Da autora (2023).

Com a aproximação de Born-Oppenheimer, pode-se desprezar a energia cinética do núcleo, T_N , considerado fixo, dada as diferenças de velocidade de movimento quando comparados aos elétrons, e considerar a energia potencial entre os núcleos, V_{NN} , constante. Com isto, pode-se separar a equação de Schroedinger independente do tempo em duas partes, a relacionada aos núcleos, e a outra, aos elétrons. A equação relacionada aos elétrons permite a descrição dos movimentos dos elétrons para uma dada configuração nuclear, resultando em valores de energia no estado eletrônico de interesse. O hamiltoniano eletrônico está descrito na equação 16.

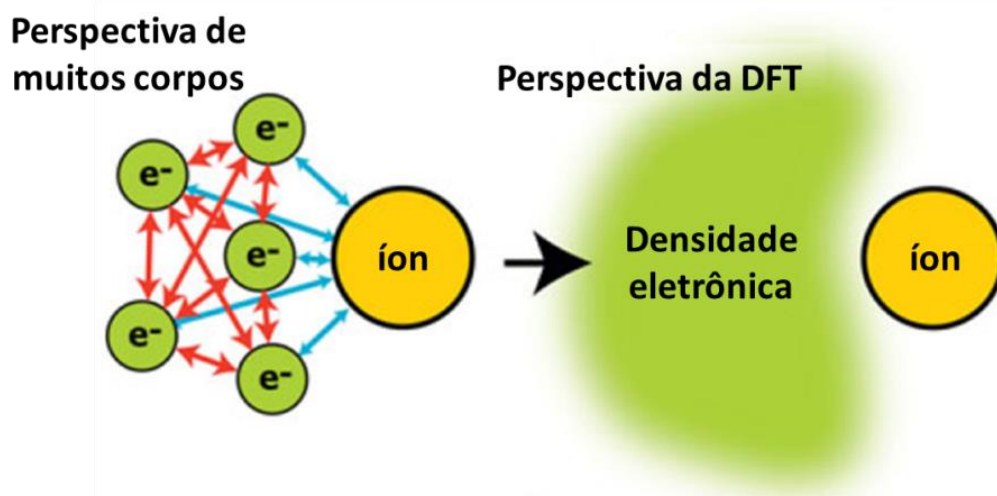
$$H_{ele} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (16)$$

Quando aplicada ao átomo de hidrogênio, o termo da energia potencial do elétron, V_e , não aparece no hamiltoniano eletrônico, pois se considera a energia cinética do elétron para um núcleo fixo e as interações núcleo e elétron. Assim, a equação de Schroedinger pode ser resolvida para este átomo, mas quando se lida com sistemas maiores, são necessárias outras aproximações para o cálculo. E, apesar da equação do hamiltoniano ter sido simplificada, a sua resolução é ainda bastante desafiadora.

2.6.1 Teoria do Funcional de Densidade

Embora a equação do hamiltoniano (equação 16) tenha tido redução nos seus termos, ela ainda é de difícil resolução. Ao pensar numa perspectiva de muitos corpos, ou seja, na qual cada elétron é tratado individualmente no espaço, cada qual em uma coordenada x, y, z , a função de onda de cada elétron depende destas três coordenadas. Isso significa dizer que, em um sistema de N elétrons, a função de onda depende de $3N$ coordenadas, resultando em limitações computacionais. Sendo assim, em 1964, Hohenberg e Kohn mostraram que era possível obter valores de energia do estado fundamental em função da densidade eletrônica, ρ , que independe do número de elétrons e toda ela depende apenas das suas coordenadas x, y e z . A Figura 13 ilustra as perspectivas de muitos corpos e da teoria do funcional de densidade, DFT (*Density Functional Theory*) (LUSK; MATTSSON, 2011).

Figura 13 - Perspectiva de muitos corpos em comparação com a da DFT.



Fonte: Adaptado de (LUSK; MATTSSON, 2011).

Com a simplificação da DFT foi possível adicionar os efeitos de correlação eletrônica, que traz informações de energia importantes para o sistema, mas cuja presença não ocorre para métodos baseados em função de onda devido ao custo computacional. Para sistemas pequenos, o chamado coeficiente de troca e correlação, XC (*exchange-correlation*) pode, a princípio, ser obtido com exatidão, mas o custo é extremamente alto. Assim, a contribuição do XC é obtida por meio de aproximações (BURKE, 2012).

A aproximação da densidade local, LDA (*local density approximation*) é a mais simples e ficou popular para cálculos de sólidos entre 1970 e 1980. Ela descreve bem sistemas nos quais a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme, porém utiliza apenas o valor local da densidade eletrônica para estimar o valor de XC. Já os funcionais da aproximação do gradiente generalizado, GGA (*generalized gradient approximation*) é mais acurado por incorporar o gradiente da densidade eletrônica nos cálculos. A GGA adicionada dos termos densidade de energia cinética ou o Laplaciano da densidade eletrônica é chamada de meta-GGA, que além de fornecerem resultados precisos, são rápidos. Por volta de 1990 começaram a surgir os híbridos, como por exemplo, o B3LYP, um dos funcionais mais populares na Química que é a junção da aproximação GGA na qual uma fração foi substituída por outra de Hartree-Fock (BECKE, 2014; BURKE, 2012; LUSK, MATTSSON, 2011).

Dentre as metodologias de Mecânica Quântica, a DFT é a mais utilizada para estudos de estrutura eletrônica em sistemas compostos por muitos átomos, como é o caso dos sólidos (GONZALEZ CARMONA et al., 2014). Entretanto, o seu custo computacional ainda é elevado dependendo do caso a ser tratado e uma solução para isto é utilizar métodos híbridos, como os do tipo ONIOM.

2.6.2 ONIOM

Embora o desenvolvimento dos cálculos de Mecânica Quântica tenha elevado a acurácia e as possibilidades de cálculos, a sua demanda computacional ainda é muito elevada em grandes sistemas, mesmo ao trabalhar com aproximações. Buscaram-se então alternativas que diminuíssem o custo computacional, sem afetar negativamente os resultados, e isto levou aos chamados métodos híbridos. De maneira geral, em um método híbrido divide-se o sistema em regiões que serão tratadas com metodologias mais acuradas e outras, menos (CHUNG et al., 2015).

O primeiro método híbrido foi o QM/MM, que envolve a separação do sistema em regiões QM (mecânica quântica), e MM e a energia é determinada parcialmente por cálculos

de estrutura eletrônica da mecânica quântica, e parte pelos campos de força da MM. Estas partes são definidas de acordo com os átomos que as compõem; naquelas em que os átomos e interações são parametrizados e considerados simples, os cálculos são governados pela MM e, nas partes mais difíceis e custosas, pela QM. Entretanto, o método QM/MM é aplicado para duas camadas apenas e métodos mais sofisticados e abrangentes foram surgindo. O IMOMM (*Integrated Molecular Orbital + Molecular Mechanics*) é o primeiro de uma nova geração de métodos híbridos que utiliza da teoria dos orbitais moleculares, não limitados à mecânica quântica, necessariamente, associada aos cálculos de MM. O sistema em questão é o chamado “real” e, a partir dele define-se o “modelo” que é o objeto de cálculo (BRAGA, MORGON, 2006).

O próximo método a ser desenvolvido reuniria a ideia dos seus antecessores, porém acrescidos de versatilidade. Trata-se do ONIOM (*Our own n-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics*), que pode, para um mesmo sistema, tratar diferentes regiões de um mesmo sistema com níveis baixos, intermediários e altos de acurácia (Figura 14). A relação de um nível com o outro segue uma lógica própria e, ao final dos cálculos, independentemente do método utilizado nas regiões, os resultados dos níveis são integrados e a sua extrapolação fornece valores de energia bem precisos sobre todo o sistema (BRAGA, MORGON, 2006; CHUNG et al., 2015).

Figura 14 - Método de cálculo da metodologia ONIOM.

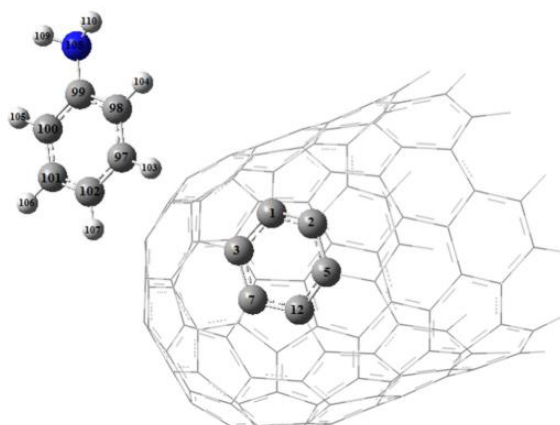


Fonte: Adaptado de (KARADAKOV, MOROKUMA, 2000).

O método ONIOM pode ser utilizado em diversos tipos de sistemas químicos, bioquímicos e inorgânicos que possuam uma região de interesse localizada em uma determinada parte da molécula real (BRAGA, MORGON, 2006). A área de pesquisas em

materiais envolve grandes quantidades de átomos, incluindo metais de transição que possuem grande número de elétrons, e a utilização de métodos ONIOM é uma opção bastante viável nestes casos. Abedini e colaboradores estudaram a cinética e os mecanismos de adsorção da anilina em nanotubos de carbono de parede única utilizando ONIOM (B3LYP/6-31G(d):UFF). Em seu estudo, definiram-se seis átomos de carbono mais a molécula de anilina a serem tratadas por alto nível de cálculo, e o restante da estrutura, de baixo nível, como mostra a Figura 15

Figura 15 - Sistema obtido após a otimização por ONIOM.



Legenda: No esquema representado, as regiões de traços foram tratadas como baixo nível e as de bola, como alto nível.

Fonte: (ABEDINI, IZADYAR, NAKHAIPOUR, 2015).

3 CONCLUSÕES

O campo de estudo da fotocatalise é bastante amplo, podendo ser explorado de diversas maneiras, como no desenvolvimento do fotocatalisador, na busca por melhorias da sua operação, na otimização das condições experimentais visando o melhor desempenho, nos estudos do mecanismo fotocatalítico, dentre outras possibilidades.

Por meio de metodologias simples de síntese foi obtido um novo tipo de fotocatalisador magnético à base de δ -FeOOH e NiO. Variando-se a proporção de NiO em relação à massa de δ -FeOOH observou-se que a quantidade de óxido de níquel adicionada influencia nas propriedades ópticas, devido à mudança no *band gap* do material FN20, e na eficiência de descoloração do corante sob incidência de luz na faixa do visível, superior àquela para os compostos puros. A microscopia de transmissão de alta resolução confirmou a formação da heterojunção pelo encontro dos planos cristalográficos da δ -FeOOH e do NiO.

Por meio de cálculos teóricos, foi possível propor um mecanismo do processo fotocatalítico a partir das posições das bandas de condução e de valência de ambos os semicondutores. Os elétrons foto gerados saem da banda de condução da δ -FeOOH para a respectiva banda do NiO e, similarmente, o mesmo ocorre para as lacunas, que se deslocam da banda de valência do NiO para a da δ -FeOOH. Essa mudança no caminho percorrido pelas cargas é o que permite a sua separação espacial, diminuindo a recombinação das mesmas e, conseqüentemente, aumentando a eficiência do processo. A análise termodinâmica da formação dos radicais \bullet OH pela oxidação das moléculas de água na superfície do fotocatalisador mostrou-se favorável energeticamente.

Buscando melhorias no processo em si, também, foi proposta a combinação da fotocatalise com uma substância fortemente oxidante, o PMS. Por meio da metodologia de superfície de resposta, avaliou-se que o pH foi o parâmetro com maior significância independente e que, as condições de otimização (sem PMS: X1 = concentração 20 ppm, X2 = massa 20 mg, X3 = pH 5.9 e X4 = 25 W (ou 78W) e com PMS: X1 = concentração 20 ppm, X2 = massa 10 mg, X3 = pH 5.9 e X4 = 25 W) mostraram 63, 71 e 62% de remoção do corante, indicando que bons resultados podem ser alcançados com certa economia. Nessas condições, o PMS foi influente no tempo inicial da remoção do alaranjado de metila, mais rápida do que na sua ausência.

REFERÊNCIAS

ABEDINI, M.; IZADYAR, M.; NAKHAIPOUR, A. Different aspects of single wall carbon nanotube functionalization by aniline adsorption; quantum mechanics/molecular mechanics study. **Journal of Nano Research**, v. 32, p. 1–16, 2015.

AHMAD, J.; MAJID, K.; DAR, M. A. Controlled synthesis of p-type NiO/n-type GO nanocomposite with enhanced photocatalytic activity and study of temperature effect on the photocatalytic activity of the nanocomposite. **Applied Surface Science**, v. 457, p. 417–426, 2018.

AJITH, M. P. et al. Recent innovations of nanotechnology in water treatment: A comprehensive review. **Bioresource Technology**, v. 342, September, p. 126000, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126000>.

ALBUQUERQUE, A. R.; SANTOS, I. M. G.; SAMBRANO, J. R. Propriedades estruturais e eletrônicas de nanofilmes de TiO₂ anatase: Cálculos B3LYP-D* em sistemas periódicos bidimensionais. **Química Nova**, v. 37, n. 8, p. 1318–1323, 2014.

ALNARABIJI, M. S. et al. Comprehensive review of structured binary Ni-NiO catalyst: Synthesis, characterization and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114, p. 109326, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109326>.

AMIRI, M.; SALAVATI-NIASARI, M.; AKBARI, A. Magnetic nanocarriers: Evolution of spinel ferrites for medical applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 265, p. 29–44, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.01.003>.

ANITHA, V. C.; BANERJEE, A. N.; JOO, S. W. Recent developments in TiO₂ as n- and p-type transparent semiconductors: synthesis, modification, properties, and energy-related applications. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 23, p. 7495–7536, 2015.

ANTUNES, A. et al. Método de Hartree-Fock: Dois Exemplos Analiticamente Solúveis. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 21, n. 2, p. 221, 1999.

ARAÚJO, K. S. de et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, p. 387–401, 2016.

AREDES, S.; KLEIN, B.; PAWLIK, M. The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. **Journal of Cleaner Production**, v. 60, p. 71–76, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.01.029>.

ASHTARI, P.; POURGHASHRAMANI, P. Selective mechanochemical alkaline leaching of zinc from zinc plant residue. **Hydrometallurgy**, v. 156, p. 165–172, 2015.

BANASCHIK, R. et al. Degradation and intermediates of diclofenac as instructive example for decomposition of recalcitrant pharmaceuticals by hydroxyl radicals generated with pulsed corona plasma in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 342, p. 651–660, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.08.058>.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 361–377, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>.

BARREIRO, E. J. et al. Modelagem Molecular: Uma Ferramenta para o Planejamento Racional de Fármacos em Química Medicinal. **Química Nova**, v. 20, n. 3, p. 300–310, 1997.

BASNET, P. et al. Visible light facilitated degradation of alternate dye solutions by highly reusable Mn-ZnO nano-photocatalyst. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 867, p. 158870, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158870>.

BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 18, p. 1-17, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.4869598>

BEN GRICH, N. et al. Fluoride removal from water by electrocoagulation: Effect of the type of water and the experimental parameters. **Electrochimica Acta**, v. 316, p. 257–265, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.130>.

BETHI, B. et al. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 109, p. 178–189, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2016.08.016>.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Cálculos teóricos de afinidades por próton de n-alquilaminas usando o método ONIOM. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 187–193, 2006.

BRASIL. Resolução nº 430, 13 de maio de 2011. Diário Oficial da União. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA.

BURKE, K. Perspective on density functional theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 136, n. 15, p. 1-9, 2012.

CAO, X.-L. et al. Mechanochemical synthesis of nano-ciprofloxacin with enhanced antibacterial activity. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 102, p. 66–69, 2019.

CAO, Z. et al. Synthesis and characterization of Sn-doped hematite as visible light photocatalyst. **Materials Research Bulletin**, v. 77, p. 41–47, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.004>.

CARRAWAY, E. R.; HOFFMAN, A. J.; HOFFMANN, M. R. Photocatalytic Oxidation of Organic Acids on Quantum-Sized Semiconductor Colloids. **Environmental Science & Technology**, v. 28, n. 5, p. 786–793, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es00054a007>.

CAZETTA, A. L.; SPESSATO, L.; ALMEIDA, V. C. The use of chemometric tools for screening and optimization of variables in the preparation and application of carbon-based materials. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 121, p. 321–336, 2021.

CHAGAS, P. et al. δ -FeOOH: A superparamagnetic material for controlled heat release under AC magnetic field. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 4, 2013.

CHANG, S.-H. et al. Synthesis of Cu/ZnO core/shell nanocomposites and their use as efficient photocatalysts/shell nanocomposites and their use as efficient photocatalysts. **CrystEngComm**, v. 18, n. 4, p. 616–621, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CE01944C>.

CHIOU, Y. C.; KUMAR, U.; WU, J. C. S. Photocatalytic splitting of water on NiO/InTaO₄ catalysts prepared by an innovative sol-gel method. **Applied Catalysis A: General**, v. 357, n. 1, p. 73–78, 2009.

CHRISTOFORIDIS, K. C. et al. Synthesis and photocatalytic application of visible-light active β -Fe₂O₃/g-C₃N₄ hybrid nanocomposites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 187, p. 171–180, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.013>.

CHUNG, L. W. et al. The ONIOM Method and Its Applications. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 12, p. 5678–5796, 2015.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. 2nd. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

CORRÊA, S. et al. Synthesis, Structural Characterization, and Thermal Properties of the Poly(methylmethacrylate)/ δ -FeOOH Hybrid Material: An Experimental and Theoretical Study. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, p. 1–7, 2016.

CRAMER, C. J. Essentials of computational chemistry: theories and models. 2nd. ed. Chichester: Wiley, 2004.

DA SILVA, A. C. et al. Improved photocatalytic activity of δ -FeOOH by using H₂O₂ as an electron acceptor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 332, p. 54–59, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.08.013>.

DA SILVA BRITO, G. F. et al. Evaluation of advanced oxidative processes in biodiesel wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 375, p. 85–90, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.01.013>.

DA SILVA, W. L.; DOS SANTOS, J. H. Z. Ecotechnological strategies in the development of alternative photocatalysts. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 6, p. 63–68, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.06.001>.

DAS, S. et al. Core-shell structured catalysts for thermocatalytic, photocatalytic, and electrocatalytic conversion of CO₂. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 10, p. 2937–3004, 2020.

- DE MOURA, S. G. et al. Magnetic photocatalysts from δ -FeOOH and TiO₂ and application in reactions for degradation of methylene blue and paracetamol with UV-C and sunlight. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 31, p. 42093–42106, 2021.
- DELSOUZ KHAKI, M. R. et al. Evaluating the efficiency of nano-sized Cu doped TiO₂/ZnO photocatalyst under visible light irradiation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 258, p. 354–365, 2018.
- DENG, L. et al. Pre-coagulation coupled with sponge-membrane filtration for organic matter removal and membrane fouling control during drinking water treatment. **Water Research**, v. 157, p. 155–166, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.052>.
- DING, C. et al. Solar-to-hydrogen efficiency exceeding 2.5% achieved for overall water splitting with an all earth-abundant dual-photoelectrode. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 29, p. 15608–15614, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP02391A>.
- DOU, H. et al. Band structure engineering of graphitic carbon nitride via Cu²⁺/Cu⁺ doping for enhanced visible light photoactivity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 214, p. 482–488, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.04.071>.
- DRITS, V. A.; SAKHAROV, B. A.; MANCEAU, A. Structure of Feroxyhyte as Determined by Simulation of X-ray Diffraction Curves. **Clay Minerals**, v. 28, n. 2, p. 209–222, 1993.
- DU, Q.; LU, G. The roles of various Ni species over SnO₂ in enhancing the photocatalytic properties for hydrogen generation under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 305, p. 235–241, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.043>.
- EMILIO, C. A.; MAGALLANES, J. F.; LITTER, M. I. Chemometric study on the TiO₂-photocatalytic degradation of nitrilotriacetic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 595, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 89–97, 2007.
- ENESCA, A.; ISAC, L. The influence of light irradiation on the photocatalytic degradation of organic pollutants. **Materials**, v. 13, n. 11, 2020.
- ETACHERI, V. et al. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 25, p. 1–29, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>.
- FANG, H. et al. S-scheme heterojunction g-C₃N₄/Ag/AgNCO for efficient tetracycline removal in a photo-assisted peroxymonosulfate system. **Separation and Purification Technology**, v. 296, p. 121210, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121210>.
- FARIA, M. C. S. et al. Arsenic removal from contaminated water by ultrafine δ -FeOOH adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 47–54, 2014.
- FENG, Y. et al. Activation of peroxymonosulfate by Fe₀@Fe₃O₄ core-shell nanowires for sulfate radical generation: Electron transfer and transformation products. **Separation and**

Purification Technology, v. 247, p. 116942, 2020. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116942>.

FRANCOMBE, M. H.; ROOKSBY, H. P. Structure transformations effected by the dehydration of diaspore, goethite and delta ferric oxide. **Clay Minerals Bulletin**, v. 4, n. 21, p. 1–14, 1959.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972. Disponível em:
<https://doi.org/10.1038/238037a0>.

GAUTAM, P.; KUMAR, S.; LOKHANDWALA, S. Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill : A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 117639, 2019. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117639>.

GHASEMI, Z.; YOUNESI, H.; ZINATIZADEH, A. A. Kinetics and thermodynamics of photocatalytic degradation of organic pollutants in petroleum refinery wastewater over nano-TiO₂ supported on Fe-ZSM-5. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 65, p. 357–366, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.05.039>.

GIMÉNEZ, J. et al. Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 575–580, 2007.

GOMES JÚNIOR, O. et al. Optimization of fipronil degradation by heterogeneous photocatalysis: Identification of transformation products and toxicity assessment. **Water Research**, v. 110, p. 133–140, 2017.

GONÇALVES, M. A. et al. Probing thermal and solvent effects on hyperfine interactions and spin relaxation rate of δ -FeOOH(100) and $[\text{MnH}_3\text{buea}(\text{OH})]^{2-}$: Toward new MRI probes. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1069, p. 96–104, 2015.

GONZALEZ CARMONA, J. M. et al. Computational Study of Allotropic Structures of Carbon by Density Functional Theory (DTF). **Ingeniería y Ciencia**, v. 10, n. 19, p. 145–162, 2014.

GUO, D. et al. A multi-structural carbon nitride co-modified by Co, S to dramatically enhance mineralization of Bisphenol f in the photocatalysis-PMS oxidation coupling system. **Chemical Engineering Journal**, v. 422, p. 130035, 2021. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130035>.

GUO, Yadan et al. Photocatalytic decontamination of tetracycline and Cr(VI) by a novel α -FeOOH/FeS₂ photocatalyst: One-pot hydrothermal synthesis and Z-scheme reaction mechanism insight. **Journal of Hazardous Materials**, v. 397, p. 122580, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122580>.

GUO, Yang et al. A simple and effective method for fabricating novel p-n heterojunction photocatalyst g-C₃N₄/Bi₄Ti₃O₁₂ and its photocatalytic performances. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 192, p. 57–71, 2016. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.054>.

HAN, M. et al. Recent progress on the photocatalysis of carbon dots: Classification, mechanism and applications. **Nano Today**, v. 19, p. 201–218, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.02.008>.

HASIJA, V. et al. Advanced activation of persulfate by polymeric g-C₃N₄ based photocatalysts for environmental remediation: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 413, p. 125324, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125324>.

HU, H.; LIN, Y.; HU, Y. H. Synthesis, structures and applications of single component core-shell structured TiO₂: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, p. 122029, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122029>.

IRAM, M. et al. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 1039–1050, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.119>.

JABBAR, Z. H.; ESMAIL EBRAHIM, S. Recent advances in nano-semiconductors photocatalysis for degrading organic contaminants and microbial disinfection in wastewater: A comprehensive review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 17, p. 100666, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100666>.

MERG, J. C. et al. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1525–1528, 2010.

JENSEN, F. Introduction to Computational Chemistry. John Wiley & Sons, New York, 2002.

JOHN, D. et al. Integration of heterogeneous photocatalysis and persulfate based oxidation using TiO₂-reduced graphene oxide for water decontamination and disinfection. **Heliyon**, v. 7, n. e07451, p. 1-12, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07451>.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B. D.; OELGEMÖLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 219, p. 189–207, 2018.

KARADAKOV, P. B.; MOROKUMA, K. ONIOM as an efficient tool for calculating NMR chemical shielding constants in large molecules. **Chemical Physics Letters**, v. 317, n. 6, p. 589–596, 2000.

KARIMI-NAZARABAD, M.; AHMADZADEH, H.; GOHARSHADI, E. K. Porous perovskite-lanthanum cobaltite as an efficient cocatalyst in photoelectrocatalytic water oxidation by bismuth doped g-C₃N₄. **Solar Energy**, v. 227, p. 426–437, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.09.028>.

KATE, R. S.; KHALATE, S. A.; DEOKATE, R. J. Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 734, p. 89–111, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.262>.

KAZEMINEZHAD, I.; MOSIVAND, S. Elimination of copper and nickel from wastewater by electrooxidation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 422, p. 84–92, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.049>.

KHATAEE, A. R.; FATHINIA, M.; JOO, S. W. Simultaneous monitoring of photocatalysis of three pharmaceuticals by immobilized TiO₂ nanoparticles: Chemometric assessment, intermediates identification and ecotoxicological evaluation. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 112, p. 33–45, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.028>.

KHATRI, A.; RANA, P. S. Visible light assisted photocatalysis of Methylene Blue and Rose Bengal dyes by iron doped NiO nanoparticles prepared via chemical co-precipitation. **Physica B: Condensed Matter**, v. 579, p. 411905, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411905>.

KHEDR, M. H.; ABDEL HALIM, K. S.; SOLIMAN, N. K. Synthesis and photocatalytic activity of nano-sized iron oxides. **Materials Letters**, v. 63, n. 6–7, p. 598–601, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2008.11.050>.

KIRAN BABU, L., RAMI REDDY, Y. V. Synthesis and Characterization of Magnetically Core-Shell Structured CoFe₂O₄/SiO₂ Nanoparticles; Their Enhanced Antibacterial and Electrocatalytic Properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 598, n. March, p. 124806, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124806>.

KOHANTORABI, M. et al. Radical-based degradation of sulfamethoxazole via UVA/PMS-assisted photocatalysis, driven by magnetically separable Fe₃O₄@CeO₂@BiOI nanospheres. **Separation and Purification Technology**, v. 267, p. 118665, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118665>.

KWAK, B. S. et al. Methane formation from photoreduction of CO₂ with water using TiO₂ including Ni ingredient. **Fuel**, v. 143, p. 570–576, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.066>.

LACERDA, L. C. T. et al. Bulk and surface theoretical investigation of Nb-doped δ-FeOOH as a promising bifunctional catalyst. **Journal of Molecular Modeling**, v. 27, n. 9, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04864-4>.

LEONG, S. et al. Ni(OH)₂ decorated rutile TiO₂ for efficient removal of tetracycline from wastewater. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 224–233, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.043>.

LHERMITTE, C. R.; GARRET VERWER, J.; BARTLETT, B. M. Improving the stability and selectivity for the oxygen-evolution reaction on semiconducting WO₃ photoelectrodes with a solid-state FeOOH catalyst. **Journal of Materials Chemistry. A**, v. 4, n. 8, p. 2960–2968, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA04747A>.

LI, Jiajia et al. δ-FeOOH coupled BiOBr_{0.5}I_{0.5} for efficient photocatalysis-Fenton synergistic degradation of organic pollutants. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 903, p. 163795, 2022.

- LI, Jinhai et al. Facile synthesis and high activity of novel BiVO₄/FeVO₄ heterojunction photocatalyst for degradation of metronidazole. **Applied Surface Science**, v. 351, p. 270–279, 2015.
- LI, Z.; CHEN, M.; ZHANG, Q.; LIU, X.; et al. Mechanochemical processing of molybdenum and vanadium sulfides for metal recovery from spent catalysts wastes. **Waste Management, Special Thematic Issue: Urban Mining and Circular Economy**, v. 60, p. 734–738, 2017..
- LI, Z. et al. Mechanochemical synthesis of a Z-scheme Bi₂WO₆/CuBi₂O₄ heterojunction and its visible-light photocatalytic degradation of ciprofloxacin. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 845, p. 156291, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156291>.
- LI, Z.; CHEN, M.; ZHANG, Q.; QU, J.; et al. Mechanochemical synthesis of ultrafine ZnS/Zn-Al layered double hydroxide heterojunction and their photocatalytic activities in dye degradation. **Applied Clay Science**, v. 144, p. 115–120, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.015>.
- LI, Z. D. et al. Preparation and photocatalytic performance of magnetic Fe₃O₄@TiO₂ core-shell microspheres supported by silica aerogels from industrial fly ash. **Journal of Alloys and Compounds**, v.659, p.240-247, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.297>.
- LIMA, L. V. C. et al. Synergism between n-type WO₃ and p-type δ-FeOOH semiconductors: High interfacial contacts and enhanced photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 165, p. 579–588, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.066>.
- LIN, H. et al. Graphitic carbon nitride-supported iron oxides: High-performance photocatalysts for the visible-light-driven degradation of 4-nitrophenol. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 336, n. 16, p. 105-114, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.026>.
- LIU, Haibo; CHEN, T.; FROST, R. L. An overview of the role of goethite surfaces in the environment. **Chemosphere**, v. 103, p. 1–11, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.065>.
- LIU, Haijin et al. Peroxymonosulfate-assisted photocatalysis with g-C₃N₄/BiOCOOH nanocomposites for the synergistic removal of organic pollutants. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, p. 101580, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101580>.
- LONG, Z. et al. Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 395, p. 122599, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122599>.
- LUSK, M. T.; MATTSSON, A. E. High-performance computing for materials design to advance energy science. **MRS Bulletin**, v. 36, n. 3, p. 169–174, 2011.
- MADHAVI, V.; KONDAIAH, P.; G., M. R. Influence of silver nanoparticles on titanium oxide and nitrogen doped titanium oxide thin films for sun light photocatalysis. **Applied**

Surface Science, v. 436, p. 708–719, 2018. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.279>.

MAHESH, K. P. O.; KUO, D. H. Synthesis of Ni nanoparticles decorated SiO₂/TiO₂ magnetic spheres for enhanced photocatalytic activity towards the degradation of azo dye. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 433–438, 2015. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.264>.

MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561–571, 2017.

MAZIVILA, S. J. et al. A review on advanced oxidation processes: From classical to new perspectives coupled to two- and multi-way calibration strategies to monitor degradation of contaminants in environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 24, p. 1–10, 2019.

MECHAKRA, H. et al. Use of natural iron oxide as heterogeneous catalyst in photo-Fenton-like oxidation of chlorophenylurea herbicide in aqueous solution: Reaction monitoring and degradation pathways. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 317, p. 140–150, 2016.

MELIÁN, E. P. et al. Influence of nickel in the hydrogen production activity of TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152–153, n. 1, p. 192–201, 2014.

MENDOZA-DUARTE, J. M. et al. Exfoliated graphite preparation based on an eco-friendly mechanochemical route. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104370, 2020.

MIAO, R. et al. In-situ mechanochemical synthesis of sub-micro Si/Sn@SiO_x-C composite as high-rate anode material for lithium-ion batteries. **Electrochimica Acta**, p. 138413, 2021.

MIKLOS, D. B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.

MISHRA, P. M. et al. Facile synthesis of nano-structured magnetite in presence of natural surfactant for enhanced photocatalytic activity for water decomposition and Cr (VI) reduction. **Chemical Engineering Journal**, v. 299, n. 6, p. 227–235, 2016.

MOLAEI, R.; BAYATI, R.; NARAYAN, J. Crystallographic characteristics and p-type to n-type transition in epitaxial NiO thin film. **Crystal Growth and Design**, v. 13, n. 12, p. 5459–5465, 2013.

MÜLLER, H. D.; STEINBACH, F. Decomposition of Isopropyl Alcohol photosensitized by Zinc Oxide. **Nature**, v. 225, n. 5234, p. 728–729, 1970. Disponível em:
<https://doi.org/10.1038/225728a0>.

NADEEM, K.; GUYER, G. T.; DIZGE, N. Polishing of biologically treated textile wastewater through AOPs and recycling for wet processing. **Journal of Water Process**

Engineering, v. 20, p. 29–39, 2017. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.09.011>.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences**, v. 65, p. 201–222, 2018.

NISHIDA, N. et al. Synthesis of superparamagnetic δ -FeOOH nanoparticles by a chemical method. **Applied Surface Science**, v. 387, p. 996–1001, 2016.

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

OLIVEIRA, J. A. et al. Zn-doped Nb 2 O 5 photocatalysts driven by visible-light: An experimental and theoretical study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 228, p. 160–167, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.02.062>.

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

ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. August 2017, p. 536–551, 2018. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>.

OTERO-GONZÁLEZ, L. et al. Novel nanostructured iron oxide cryogels for arsenic (As(III)) removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 381, p. 120996, 2020. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120996>.

PACCHIONI, G. First Principles Calculations on Oxide-Based Heterogeneous Catalysts and Photocatalysts: Problems and Advances. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 1, p. 80–94, 2015.

PANG, Y. L. et al. Research progress on iron oxide-based magnetic materials: Synthesis techniques and photocatalytic applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 9–34, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.144>.

PATRAT, G. et al. Structure locale de δ -FeOOH. **Acta Crystallographica Section B**, v. 39, n. 2, p. 165–170, 1983. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0108768183002232>.

PENG, Q. X. et al. Visible-light-driven photocatalytic system based on a nickel complex over CdS materials for hydrogen production from water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 219, p. 353–361, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.034>.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

POLTEV, V. Molecular Mechanics: Method and Applications. In: LESZCZYNSKI, J. (Org.). Handbook of Computational Chemistry. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. p. 259–291. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-94-007-0711-5_9.

POURASIL, R. S. M. et al. Non-targeted Gas Chromatography Orbitrap Mass Spectrometry qualitative and quantitative analysis of semi-volatile organic compounds in indoor dust using the Regions of Interest Multivariate Curve Resolution chemometrics procedure. **Journal of Chromatography A**, v. 1668, p. 462907, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.462907>.

RAJENDRAN, H. K. et al. A comprehensive review on analytical and equation derived multivariate chemometrics for the accurate interpretation of the degradation of aqueous contaminants. **Environmental Technology and Innovation**, v. 28, p. 102827, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102827>.

RAMASAMI, A. K. et al. Synthesis, exploration of energy storage and electrochemical sensing properties of hematite nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 671, p. 552–559, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.050>.

REDDY, P. A. K. et al. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. **Environment International**, v. 91, p. 94–103, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.012>.

REN, J. et al. Efficient removal of phosphorus from turbid water using chemical sedimentation by FeCl₃ in conjunction with a starch-based flocculant. **Water Research**, v. 170, 2020.

RIVAS, F. J.; BELTRÁN, F. J.; ENCINAS, A. Removal of emergent contaminants: Integration of ozone and photocatalysis. **Journal of Environmental Management**, v. 100, p. 10–15, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.01.025>.

SAHU, O. Electro-oxidation and chemical oxidation treatment of sugar industry wastewater with ferrous material: An investigation of physicochemical characteristic of sludge. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 26–38, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2019.01.004>.

SAMOKHVALOV, A. Hydrogen by photocatalysis with nitrogen codoped titanium dioxide. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 981–1000, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.024>.

SENOBARI, S.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. A comprehensive study on the enhanced photocatalytic activity of CuO-NiO nanoparticles: Designing the experiments. **Journal of Molecular Liquids**, v. 261, p. 208–217, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.028>.

SESTU, M. et al. Novel interpretation of the mean structure of ferroxhyte. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 225, p. 256–260, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2015.01.003>.

SHARMA, A.; AHMAD, J.; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, v. 167, p. 223–233, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.010>.

SHARMA, K. et al. Recent advances in enhanced photocatalytic activity of bismuth oxyhalides for efficient photocatalysis of organic pollutants in water: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 78, p. 1–20, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.022>.

SHEKOOHIYAN, S. et al. A novel CuO/Fe₂O₃/ZnO composite for visible-light assisted photocatalytic oxidation of Bisphenol A: Kinetics, degradation pathways, and toxicity elimination. **Separation and Purification Technology**, v. 242, p. 116821, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116821>.

SHERLY, E. D. et al. NiO Coupled ZnO Nanoparticles: Preparation, Characterization and their UV-Vis Photocatalytic Activities. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 16, n. 9, p. 9784–9793, 2016.

SHESTAKOVA, M. et al. Sonoelectrochemical degradation of formic acid using Ti/Ta₂O₅-SnO₂ electrodes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 388–394, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.08.054>.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 393–398, 2015.

SILVA, M. J. et al. Optimization of the photocatalytic degradation process of aromatic organic compounds applied to mangrove sediment. **Heliyon**, v. 6, n. 10, p. e05163, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05163>.

SINGH, J. et al. Synthesis of Fe₂O₃/TiO₂ monoliths for the enhanced degradation of industrial dye and pesticide via photo-Fenton catalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 376, p. 32–42, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.03.004>.

SOUZA, I. P. A. F. et al. Chemometric study of thermal treatment effect on the P25 photoactivity for degradation of tartrazine yellow dye. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 12292–12300, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.016>.

STEFAN, M. et al. Magnetic recoverable Fe₃O₄-TiO₂:Eu composite nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 390, p. 248–259, 2016.

STELO, F. et al. Recent advances in Bi₂MoO₆ based Z-scheme heterojunctions for photocatalytic degradation of pollutants. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 829, p. 154591, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154591>.

SUGANYA, M. et al. PbS-NiO nanocomposite material with enhanced magnetic, photocatalytic and antifungal properties. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 229, p. 118–125, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.031>.

SWAIN, S. et al. Charge carrier dynamics of Earth abundant co-catalyst (Ni) modified nanorod arrays for enhanced water splitting. **Surface and Coatings Technology**, v. 349, p. 540–546, 15 set. 2018.

- TAN, Y. H.; GOH, P. S.; ISMAIL, A. F. Development of photocatalytic coupled zinc-iron oxide nanoparticles via solution combustion for bisphenol-A removal. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 102, p. 346–352, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.03.010>.
- TANG, X. et al. DFT and experimental study on visible-light driven photocatalysis of rare-earth-doped TiO₂. **Vacuum**, v. 200, p. 110972, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.110972>.
- TAVARES, S. et al. δ -FeOOH as Support for Immobilization Peroxidase: Optimization via a Chemometric Approach. **Molecules**, v. 25, n. 259, p. 1–12, 2020.
- TAVARES, T. S. et al. Soybean peroxidase immobilized on δ -FeOOH as new magnetically recyclable biocatalyst for removal of ferulic acid. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 41, n. 1, p. 97–106, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s00449-017-1848-1>.
- TIAN, Y. et al. Synthesis of NiCo₂O₄ nanostructures with different morphologies for the removal of methyl orange. **Applied Surface Science**, v. 393, p. 434–440, 2017.
- TRAWIŃSKI, J.; SKIBIŃSKI, R.; SZYMAŃSKI, P. Investigation of the photolysis and TiO₂, SrTiO₃, H₂O₂-mediated photocatalysis of an antipsychotic drug loxapine – Evaluation of kinetics, identification of photoproducts, and in silico estimation of properties. **Chemosphere**, v. 204, p. 1–10, 2018.
- TSUJIOKA, T. et al. Measurement of glass-transition temperature of thermoreversible photochromic materials based on mechanochemical amorphization. **Dyes and Pigments**, v. 186, p. 109069, 2021.
- TZVETKOV, G. et al. Tuning the photocatalytic activity of carbohydrate-derived humins via ball milling: Insights by experimental and chemometrics approach. **Powder Technology**, v. 355, p. 83–92, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.07.019>.
- URGUN-DEMIRTAS, M. et al. Achieving very low mercury levels in refinery wastewater by membrane filtration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 215–216, p. 98–107, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.040>.
- VEQUIZO, J. J. M.; ZHANG, C.; ICHIMURA, M. Fabrication of Cu₂O/Fe-O heterojunction solar cells by electrodeposition. **Thin Solid Films**, v. 597, p. 83–87, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.034>.
- WANG, B. et al. Recent progress in the photocatalytic reduction of aqueous carbon dioxide. **Catalysis Today**, v. 311, p. 23–39, 2018.
- WANG, Haiqing et al. P-n heterostructured TiO₂/NiO double-shelled hollow spheres for the photocatalytic degradation of papermaking wastewater. **Materials Research Bulletin**, v. 107, p. 397–406, 2018.
- WANG, Huazhe et al. Developing functional carbon nitride materials for efficient peroxydisulfate activation: From interface catalysis to irradiation synergy. **Environmental Functional Materials**, v. 1, n. 1, p. 21–33, 2022.

- WANG, K. et al. Efficient removal of iron(II) from manganese sulfate solution by using mechanically activated CaCO₃. **Hydrometallurgy**, v. 188, p. 169–173, 2019.
- WANG, Songbo et al. Titanium-defected undoped anatase TiO₂ with p-type conductivity, room-temperature ferromagnetism, and remarkable photocatalytic performance. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 8, p. 2975–2983, 2015.
- WANG, Songcan et al. Recent Progress on Visible Light Responsive Heterojunctions for Photocatalytic Applications. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 33, n. 1, p. 1–22, 2017.
- WANG, T. et al. Roles of natural iron oxides in the promoted sequestration of chromate using calcium polysulfide: pH effect and mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 237, p. 116350, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116350>.
- WANG, Z. et al. Nickel-based cocatalysts for photocatalysis: Hydrogen evolution, overall water splitting and CO₂ reduction. **Materials Today Physics**, v. 15, p. 100279, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100279>.
- WEI, X. et al. Facile ball-milling synthesis of CeO₂/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction for synergistic adsorption and photodegradation of methylene blue: Characteristics, kinetics, models, and mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v.420 part 2, p. 127719, 2021.
- WEIDE, T.; BRÜGGING, E.; WETTER, C. Anaerobic and aerobic degradation of wastewater from hydrothermal carbonization (HTC) in a continuous, three-stage and semi-industrial system. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102912, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102912>.
- WETCHAKUN, K.; WETCHAKUN, N.; SAKULSERMSUK, S. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 19–49, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.025>.
- WU, F. et al. Highly enhanced photocatalytic degradation of methylene blue over the indirect all-solid-state Z-scheme g-C₃N₄-RGO-TiO₂ nanoheterojunctions. **Applied Surface Science**, v. 405, p. 60–70, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.285>.
- WU, M. et al. Facile synthesis of an Ag₂O-ZnO nanohybrid and its high photocatalytic activity. **ChemPlusChem**, v. 77, n. 10, p. 931–935, 2012.
- XIE, L. et al. Recent advances of nickel hydroxide-based cocatalysts in heterogeneous photocatalysis. **Catalysis Communications**, v. 162, p. 106371, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2021.106371>.
- XU, C. et al. Mechanochemical synthesis of advanced nanomaterials for catalytic applications. **Chemical Communications**, v. 51, p. 6698–6713, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4CC09876E>.

- XU, P. et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 424, p. 1–10, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023>.
- YAN, Y. et al. Ag₃PO₄/Fe₂O₃ composite photocatalysts with an n–n heterojunction semiconductor structure under visible-light irradiation. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 9095–9100, 1 ago. 2014.
- YANG, H. et al. The roles of Ni nanoparticles over CdS nanorods for improved photocatalytic stability and activity. **Superlattices and Microstructures**, v. 111, p. 687–695, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.07.025>.
- YANG, Z.-M. et al. Electrospinning preparation of p-type NiO/n-type CeO₂ heterojunctions with enhanced photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 133, p. 109–112, 2014.
- YANG, Z. et al. Eco-friendly and effective strategy to synthesize ZnO/Ag₂O heterostructures and its excellent photocatalytic property under visible light. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 268, p. 83–93, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.07.031>.
- YAZDANI, F.; FATTAHI, B.; AZIZI, N. Synthesis of functionalized magnetite nanoparticles to use as liver targeting MRI contrast agent. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 406, p. 207–211, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.01.026>.
- YOUSEFI-MOHAMMADI, S.; MOVAHEDI, M.; SALAVATI, H. MnCo–Ferrite/TiO₂ composite as an efficient magnetically separable photocatalyst for decolorization of dye pollutants in aqueous solution. **Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 91–97, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.03.004>.
- YU, Q. et al. Hematite films decorated with nanostructured ferric oxyhydroxide as photoanodes for efficient and stable photoelectrochemical water splitting. **Advanced Functional Materials**, v. 25, n. 18, p. 2686–2692, 2015.
- YUAN, D. et al. Enhancing CaO₂ fenton-like process by Fe(II)-oxalic acid complexation for organic wastewater treatment. **Water Research**, v. 163, p. 114861, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114861>.
- ZHANG, J. R. et al. Density functional theory calculation on facet-dependent photocatalytic activity of MoS₂/CdS heterostructures. **Applied Surface Science**, v. 469, p. 27–33, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.004>.
- ZHANG, L.; JARONIEC, M. Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 2–17, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.192>.
- ZHANG, X. et al. Insight into peroxymonosulfate assisted photocatalysis over Fe₂O₃ modified TiO₂/diatomite composite for highly efficient removal of ciprofloxacin. **Separation and Purification Technology**, v. 293, p. 121123, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121123>.

ZHANG, Y. et al. Hydrothermal preparation of Ag-TiO₂ nanostructures with exposed {001}/{101} facets for enhancing visible light photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 43, n. 3, p. 3118–3126, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.127>.

ZHANG, Z.-Y.; ZHANG, F.-S.; YAO, T. An environmentally friendly ball milling process for recovery of valuable metals from e-waste scraps. **Waste Management**, v. 68, p. 490–497, 2017.

ZHAO, X. et al. One-step preparation of Fe_xO_y/N-GN/CNTs heterojunctions as a peroxy monosulfate activator for relatively highly-efficient methylene blue degradation. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n. 11, p. 1842–1853, 2018. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63114-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63114-6).

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

**ARTIGO 1: A SIMPLE METHODOLOGY FOR OBTAINING NOVEL
HETEROJUNCTION PHOTOCATALYST NiO/ δ -FeOOH: A THEORETICAL AND
EXPERIMENTAL STUDY**

(Artigo publicado na *Journal of the Iranian Chemical Society*)

(<https://doi.org/10.1007/s13738-022-02676-8>)

ABSTRACT

A new type of photocatalyst was obtained by heterojunction between δ -FeOOH and NiO using a ball mill. The proportion of NiO in relation to δ -FeOOH was varied, resulting in the materials FN5, FN10 and FN20 (5, 10 and 20% w/w, NiO: δ -FeOOH). The diffractograms confirmed the heterojunction by the presence of crystalline planes of NiO. In addition, the heterojunction formed also reflected in the increase in the band gap of the material and, consequently, in the performance of photocatalysis, especially for FN20, which reached about 72% of dye removal in 4 h. Theoretical studies were carried out to elucidate the mechanisms of photocatalysis by optimization and single-point calculations of NiO and δ -FeOOH structures. The results indicated that, when the light is on, the holes pass from the valence band of NiO to the valence band of δ -FeOOH, whose photoexcited electrons go from its conduction band to the conduction band of NiO. This effect results in decreasing electron/hole recombination rates, improving the photocatalytic process when compared to the δ -FeOOH photocatalyst alone. In addition, it was observed that the water oxidation occurs on δ -FeOOH surface, and that this reaction can be thermodynamically favorable.

KEYWORDS: Feroxyhyte, photocatalysis, heterojunction, mechanochemistry.

1. INTRODUCTION

Water bodies pollution is a relevant question discussed by politicians, scientists, and environmentalists all over the world. Thus, the search for cleaning and recovery of the aquatic environment stimulates the development of new technologies as well as improves those already known [1,2]. Advanced oxidative processes (AOP) are widely studied since the highly oxidative and non-selective radicals formed can degrade pollutants via redox reaction, transforming them into innocuous products, that is, CO₂ and H₂O [3–5]. Among all the AOP methodologies, heterogeneous photocatalysis is highly studied due to its characteristics, such as high potential in the degradation of different contaminants, low cost, environmentally benign, high efficiency, and the possibility of using solar energy as the light source. Also, there are a great variety of semiconductors that could be studied and improved to degrade a range of pollutants [2,6,7].

Currently, much research has been focused on the development of semiconductors such as TiO₂ [8], ZnO [9], CdS [10], and iron oxides [4] as photocatalysts. Among iron oxides, magnetite [11], hematite [12] and goethite [13] are the most common. However, in recent years, the δ -FeOOH oxide (p-type oxyhydroxide) has been widely studied as a heterogeneous photocatalyst due to its optical and magnetic properties [14,15]. It is essential to highlight that the δ -FeOOH semiconductor has a band gap of around 1.8 to 2.2 eV, which can enhance the absorption intensity in the visible-light region [16]. In addition, due to its magnetic properties, its separation from the reaction medium is easier once it is possible to apply a magnetic field to remove it. However, the reduction in the recombination rate of photogenerated charge carriers has been a challenge to be overcome to improve its efficiency [15]. In this context, several strategies have been developed to increase the lifetime of photogenerated charges, such as doping with metals and non-metals [17,18], core-shell structure [19,20], nanostructured materials [21] and heterojunctions [22].

The heterostructure is a physical structure formed between two semiconductors that can increase the separation efficiency of photoinduced electron-hole pair. The proper electronic structure band of semiconductor is essential, to reduce the rate of recombination of photogenerated charge and increases the oxidative radical formation, necessary for a more efficient photocatalytic performance [23,24]. To obtain an effective heterojunction, some aspects must be considered to select the semiconductor as follows: (1) the band alignment after the coupling might be rational for a correct charge movement, otherwise, the redox reactions not occur [25]; (2) choosing semiconductors with different band gap values can be a good

option, since the smaller one can sensitize the larger one carrying excited electrons under visible-light irradiation [26]; (3) some types of semiconductors, such as metal oxides and metal sulfides, can also act as co-catalysts that can facilitate oxidation and reduction reactions at the photocatalyst surface [27]; (4) the type of junction formed, anisotypic, p-n, isotypic, p-p or n-n, influences the charge movement [28]. In the p-n type, the n-type semiconductor donates electrons that migrate to the p-type semiconductor, which donates holes. This movement creates an electric field that elevates charge migration rates. However, in this type there is a better chance of electron/hole pair recombination and charge total depletion. Meanwhile in the isotypic type, there is only a major charge injection driven by the bands structures, resulting in a spatial separation of the charges, inhibiting the pair electron/hole recombination [29,30]. Thereby, a combination between small band gap and p-type δ -FeOOH and a semiconductor as NiO, also p-type, but with a higher band gap, 3.6 to 4.0 eV, is very interesting for photocatalytical efficiency and for practical application, once both substances are magnetic [31,32].

In this work, we developed a new magnetic photocatalyst based on δ -FeOOH and NiO for dye decolorization under visible light. The material was obtained employing a cost-effective method, ball milling, instead of methodologies that generate chemical waste for heterojunctions formation. Computational calculations were also made to help elucidate the photocatalysis mechanism.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Synthesis of photocatalyst

Firstly, δ -FeOOH was obtained by a simple co-precipitation synthesis in which 31.36 g of ferrous ammonium sulphate was solubilized in 200 mL of water under constant stirring at 60°C. Next, 100 mL of NaOH 5 mol L⁻¹ was slowly added to the solution. Finally, 20 mL of H₂O₂ 50% (v/v) was added dropwise and the moisture was kept agitated at 60°C for 30 minutes. After this time, the solution was cooled at room temperature, vacuum filtered, washed with water and ethanol, and dried at 60°C for 12 hours. The powder material prepared showed reddish color, finely divided, and magnetic [14,33]. To synthesize the NiO material was used co-precipitation-method. First, it was prepared 50 mL of a 0,2 mol L⁻¹ nickel chloride hexahydrate solution, and then the NaOH (3 mol L⁻¹) solution was added dropwise to pH 12. Then, 3 drops of oleic acid were also added as the surfactant, and the solution was kept stirring

for 45 minutes at 80°C. The green solid obtained after the filtration was dried overnight at 80°C and indicated that the Ni(OH)₂ was the product. So, a reduction reaction to NiO was necessary and it was carried in a tubular oven with N₂ as a carrier gas at 350°C for 30 minutes, and the resultant solid was black and magnetic [34].

To synthesize modified materials, the proportional mass of NiO and δ-FeOOH were weighed, respecting the amount of 5, 10, and 20% w/w of NiO related to δ-FeOOH. Then the powders were taken into the stainless-steel grinding jar of a Te-350 ball miller for 10 minutes each. All photocatalysts showed magnetic behavior and were named FN5, FN10, and FN20.

2.2 Characterization

X-ray powder diffraction (XRD) analyzes were performed using a Shimadzu XRD 6000 diffractometer with Cu Kα radiation, at an operating voltage of 30kV, current of 30 mA. The data were collected in the 2θ range of 20 - 80° (interval), with a step of 0.02° and displacement of 1 min⁻¹. The Scherrer equation (1) was used to calculate the average particle diameters.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (1)$$

Where K is a proportionality constant that is a function of the particle's geometric shape. However, when this geometry is unknown, it is admitted as spherical with K value approximated to 0.91. The term λ refers to the electromagnetic wavelength used in the analysis. The term B, also called FWHM (Full width at half maximum), corresponds to the width of half the height of the diffraction peak.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to characterize the surface groups present on the materials. For this purpose, a PerkinElmer Spectrum 2000 Spectrometer was used to acquire the data in the 4000–400 cm⁻¹ region while continuously purged of N₂ gas to reduce the interference.

The nitrogen adsorption and desorption experiments were performed at 77 K in the equipment Micromeritics equipment (ASAP 2020), in which it was possible to obtain the specific surface area (SSA) materials through the method of Brunauer-Emmett-Teller (BET). The pore diameter distribution was obtained from the adsorption isotherm curve by the Barret-Joyner-Halenda (BJH) method.

The optical properties of the materials were carried out using a spectrophotometer of the brand Varian Cary 5G with operation in the diffuse reflectance mode between 250 and 600 nm at room temperature. The direct method proposed by Tauc [35] was used to determine the band gap energy of the materials. These values which were obtained by the intersection of the x-axis and the tangent line by the graph of $(\alpha h\nu)^2$ by the energy ($h\nu$), where α and $h\nu$ are the absorption coefficient and photon energy, respectively.

Scanning electronic microscopy (SEM) images were obtained by Philips® equipment, model XL-30 FEG coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy and x-ray spectrometry (EDS) (EDS, Bruker). The morphology of the as-synthesized materials was investigated by transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), using a FEI-TECNAI G2 F20 microscope operated at 200 kV. HRTEM samples were dispersed in isopropanol followed by drying in air.

2.3 Photocatalytic activity

The photocatalytic test was performed by analyzing the dye methyl orange (MO) discoloration under visible light illumination (combination of 25 W and 8W common LED lamps). 10 mL of MO 50 mg L⁻¹ were kept in contact with 10 mg of materials under dark conditions until the equilibrium condition was reached (120 minutes). Then the methyl orange solution was exposed to the visible-light irradiation and at given time intervals (from 0 to 240 min) the samples were taken, and the absorption spectrum was recorded using a UV-Visible spectrophotometer (Biospectro) at a wavelength of 460 nm [36]. A dye solution without material was kept at the same conditions for controlling. The results were plotted according to the percentage of discoloration of the MO by the time interval, in minutes.

The zero potential charge (pH_{zpc}) was determined to investigate the surface charge properties of the materials using the procedure described by Mimura et al [37] with some adjustments. The methodology consisted in the adjustment of a KCl (0.1 mol L⁻¹) in different pH values (1 to 12) by adding NaOH and HNO₃ using a MS Tecnoyon – Mpa – 210 pH meter. After 24 h, the pH was checked and adjusted, if necessary. Thereafter, to 10 mL of this solution, 10 mg of each material was added, and this system was kept under stirring for 24 h when the pH was measured again. Thus, a graphic with the initial and final pH values were obtained and the pH_{zpc} was calculated in the range of a stable pH value.

2.4 Computational details

Software Gaussian09 [38] and ONIOM methodology were chosen for all theoretical calculations. Firstly, the pre optimized structures of δ -FeOOH were obtained and cubic primitive cell of NiO was optimized by B3LYP functional with lanl2dz basis for Ni and 3-21g for O atom [39]. To crystalline network single point energy was calculated by ONIOM methodology, in which 1, 2 and 3 unit cells were chosen for high level of importance, by DFT method, and the rest of the structure was treated by low level, by molecular mechanics. The functionals tested to DFT were PBE/PBE [40] and B3LYP [41]. The basis was kept fixed to Fe and Ni atoms, lanl2dz, and variable for O and H atoms (3-21g, 6-31g, 6-311g, sto-3g, dgdzdp, dgdzdp2, dgtzdp e lanl2dz). For low level, UFF was used.

The H₂O oxidation on δ -FeOOH surface was thermodynamically studied by identifying the configuration at the reaction steps. The energy released/absorbed in each reaction step is defined by Eqs. (2 - 5), as follows:

$$\Delta E_{step(m)} = E_{(n)} - E_{(n-1)} \quad (2)$$

$$\Delta E_{step(m+1)} = [(E_{(n)} + E_{\cdot H})] - E_{(n-1)} \quad (3)$$

$$\Delta E_{step(m+2)} = [(E_{(n)} + E_{\cdot OH})] - [(E_{(n-1)} + E_{\cdot H})] \quad (4)$$

$$\Delta E_{step(m+3)} = [(E_{(n)} + E_{\cdot H})] - E_{(n-1)} \quad (5)$$

In which ΔE_{step} is the total relative energy of the step, indicated by a Roman numeral, m . n is the structure in the moment of the reaction, and $E_{\cdot OH}$ and $E_{\cdot H}$ are the $\cdot OH$ and $\cdot H$ free energies.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterization of materials

XRD patterns were obtained to determine the crystalline phases of pure δ -FeOOH and NiO and of the modified materials, FN5, FN10 and FN20. As shown in Fig. 1a, four diffraction peaks at $2\theta = 35^\circ$, 40° , 54° and 63° were assigned to (100), (101), (102) and (110) crystalline planes, which can be attributed to the polymorphic form of δ -FeOOH (JCPDS 13-87). In addition, the XRD patterns in Fig. 1b revealed the presence of three diffraction peaks at $2\theta = 37^\circ$, 43° and 62° , which correspond to the (111), (200) e (220) crystalline planes of the cubic

NiO phase (JCPDS 78-0643) [33,38]. Thus, the XRD results of FN5, FN10 and FN20 materials (Fig. 1c, 1d, and 1e, respectively) showed that pure NiO was successfully incorporated into δ -FeOOH by the ball milling method. It is essential to highlight that with the increase in the amounts of NiO in the FeOOH materials the peak located at $2\theta = 37^\circ$ referring to the cubic NiO phase increased too.

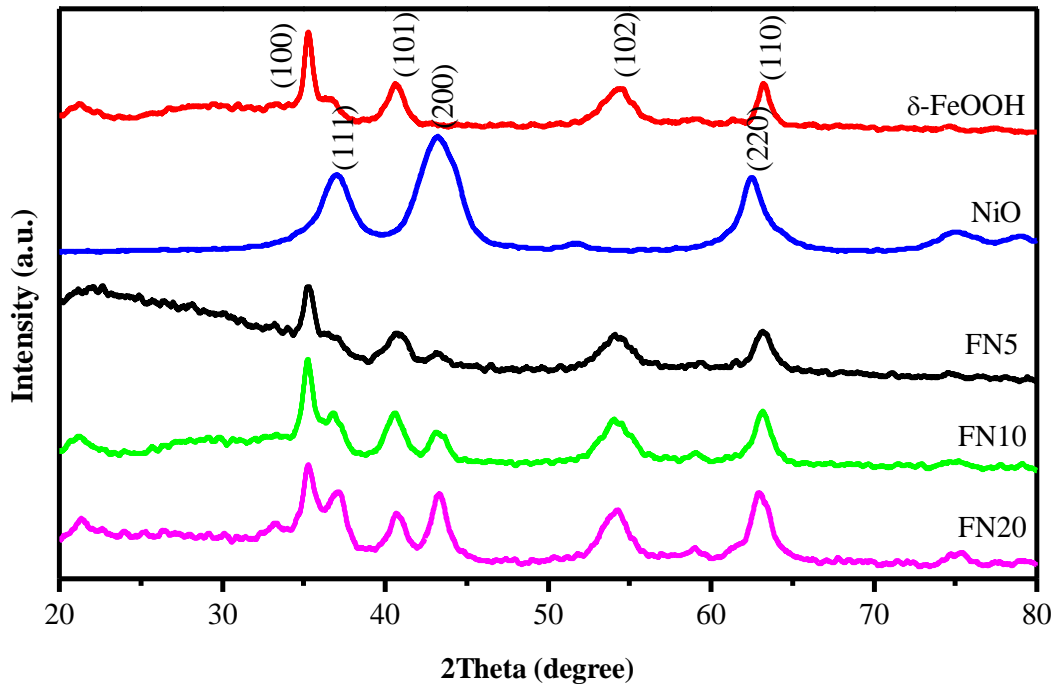


Figure 1. X-ray diffractograms of δ -FeOOH, NiO, FN5, FN10 and FN20.

The Scherrer equation was used to determine the particles' average crystallite size. δ -FeOOH and NiO were calculated considering the relative diffraction peak intensities of crystalline planes (100) and (200), respectively. FN5, FN10 and FN20 were calculated based on the average of these two peaks and the results are presented in Table 1. The crystallite size decreased slightly as more NiO was added to δ -FeOOH and the small size calculated for all materials suggests that nanoparticles [39].

Material	(100)	(200)	Average
δ -FeOOH	16.5 nm	-	-
NiO	-	3.3 nm	-
FN5	12.2 nm	12.0 nm	12.1 nm
FN10	12.3 nm	8.16 nm	10.2 nm
FN20	10.2 nm	8.91 nm	9.55 nm

Table 1. Calculated mean particle diameter values in the specified hkl directions

The characterization of the surface groups in pure δ -FeOOH, NiO, FN5, FN10 and FN20 was performed by Fourier transform infrared spectroscopy. The result is presented in Figure 2. The FTIR spectrum of δ -FeOOH, Fig. 2a, shows broad band between 3600 and 3000 cm^{-1} relative to the hydroxyl groups present on its surface and adsorbed water molecules. Furthermore, the band at 899 cm^{-1} corresponds to Fe-O-H bending vibrations and those between 580 and 480 cm^{-1} represent Fe-O stretch [40]. The band around 430 cm^{-1} in the NiO FTIR spectrum, Fig. 2b, corresponds to the Ni-O vibration mode [41]. It is important to note that these δ -FeOOH and NiO bands can also be observed in the FN5, FN10 and FN20 spectra, Figs. 2c, 2d and 2e, respectively, indicating both starting materials' presence.

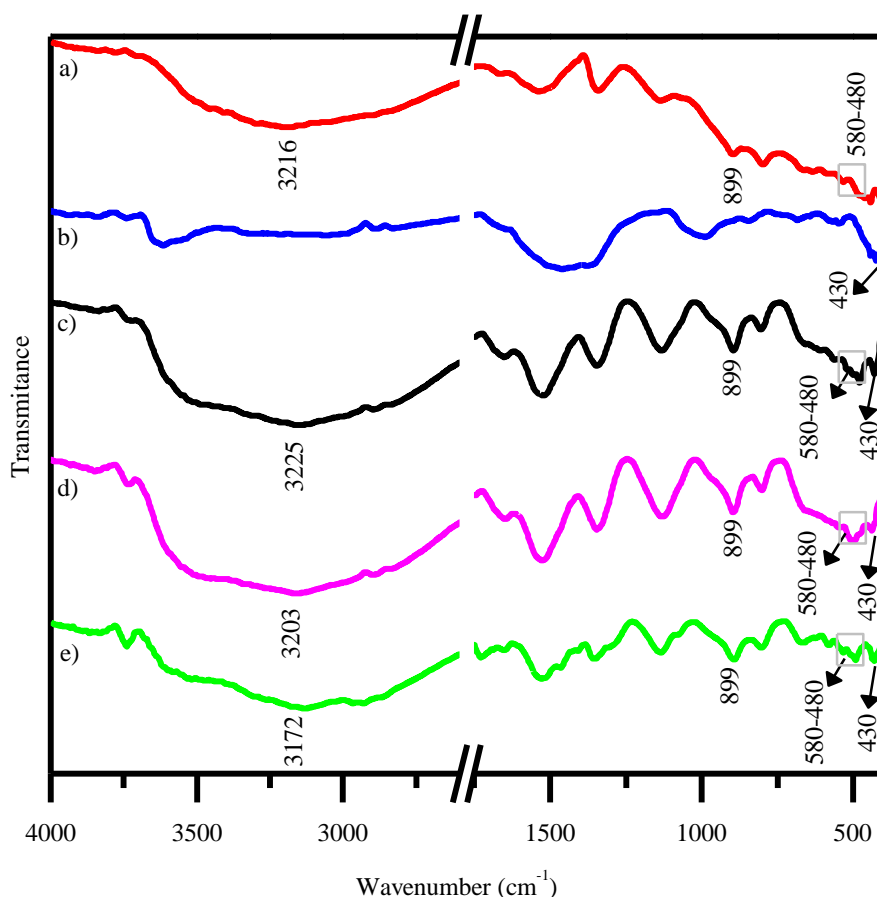


Figure 2. The FTIR spectra of δ -FeOOH, NiO, FN5, FN10 and FN20.

Fig. 3 shows the N_2 -adsorption-desorption isotherms and the corresponding pore-size distribution curves (inset) of δ -FeOOH (a) and FN20 (b). Both materials exhibited a type IV isotherm, characteristic of materials with interparticle mesoporosity and type H3 hysteresis loop, suggesting the presence of mesoporous structures with slit-like pores [42,43]. In addition, these materials presented BET surface area values of 100 and 76 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ for δ -FeOOH and FN20,

respectively. The surface area of FN20 decreased probably due to NiO filling part of δ -FeOOH mesopores in the sample [44]. The pore size distribution curves (Fig. 3, inset) calculated from de desorption branch of the N_2 isotherms by the BJH method, showed a wide range of 15 to 50 nm for δ -FeOOH and a shorter range of 2 – 9 nm for FN20, confirming the presence of mesopores in all samples. The average pore size dimensions for δ -FeOOH and FN20 were 18 and 6 nm, respectively, suggesting that NiO may be occupying the δ -FeOOH mesopores, decreasing the pore size of δ -FeOOH in these samples.

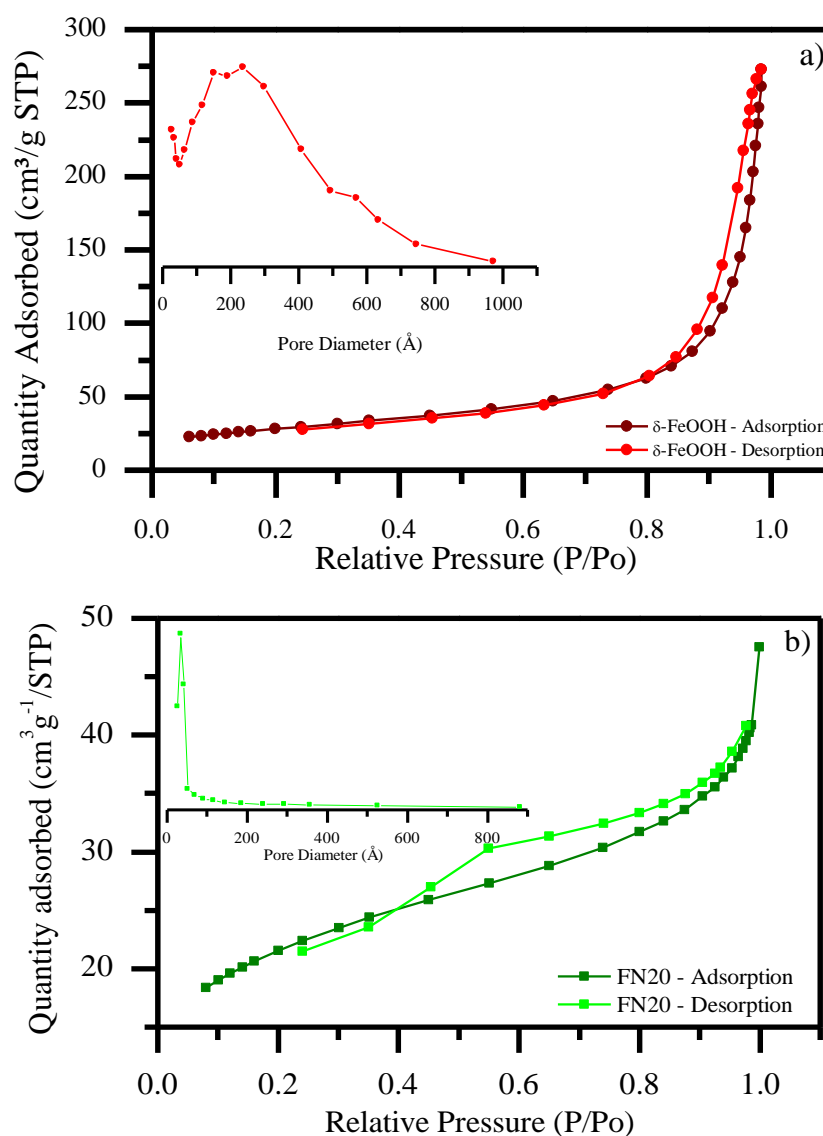
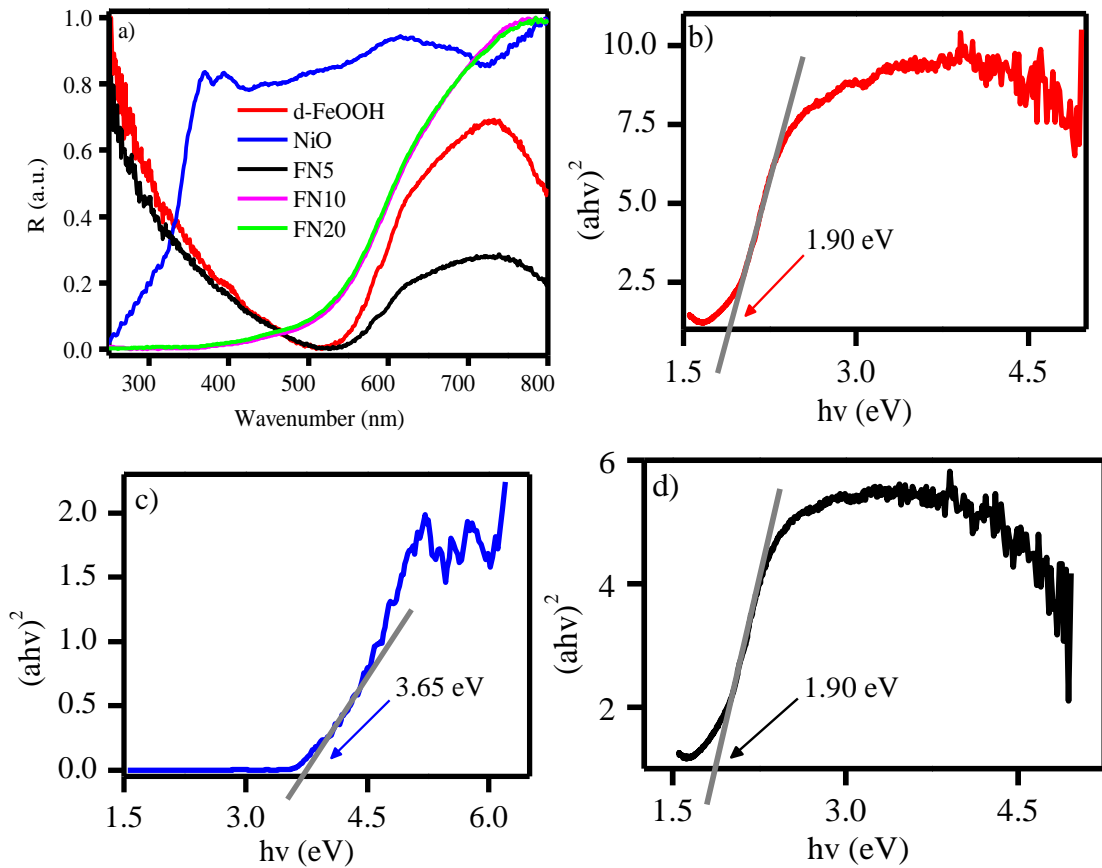


Figure 3. Nitrogen adsorption–desorption isotherms and the corresponding pore size distribution curves (inset) of the a) pure δ -FeOOH and the b) FN20.

The optical properties of the photocatalysts were analyzed using UV-vis spectroscopy, as shown in Fig. 4a. The spectra showed band edges for δ -FeOOH, FN5, FN10 and FN20 in

the visible region $\lambda \geq 400$ nm, indicating potential for a photocatalyst reaction under visible irradiation. On the other hand, the NiO spectra exhibits an electronic absorption band in the UV region. Figure 4b-f presents the diffuse reflectance spectra of the semiconductors obtained using the Tauc equation. The band gap value is estimated using a tangent line to the curves. The values found were 1.90, 3.65, 1.90, 2.27 and 2.40 eV for δ -FeOOH, NiO, FN5, FN10 and FN20, respectively. The band gap for the pure materials matched the values reported in the literature [31,32,45,46]. These values correspond to the adsorption range of the visible spectrum, except for NiO, which absorbs in the UV region [47,48]. The same band gap obtained by δ -FeOOH and FN5 suggests that the amount of 5% NiO was not enough to change the optical properties, however, for FN10 and FN20, a slight increase was observed.



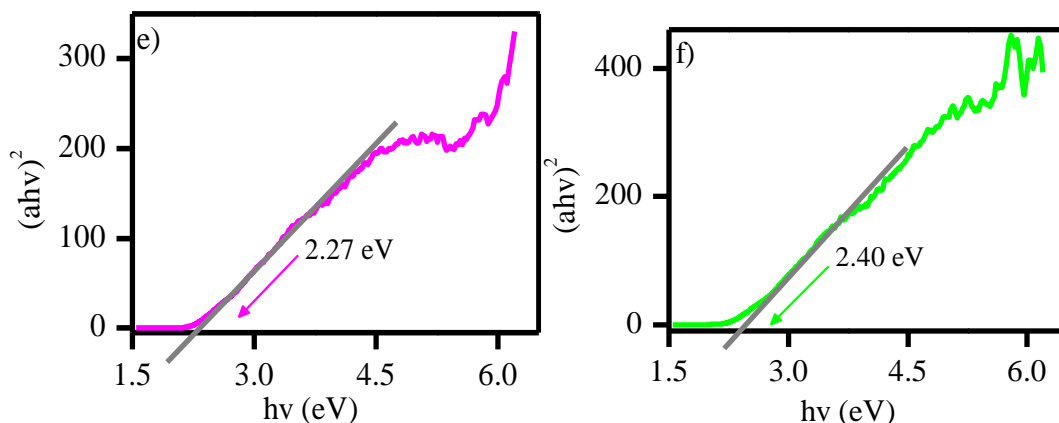


Figure 4. a) UV-Vis diffuse reflectance spectra and band gap of b) δ -FeOOH, c) NiO, d) FN5, e) FN10 and f) FN20.

Figures 5a and 5b of pure δ -FeOOH show irregular form of nanoflakes [40,49]. The SEM image of NiO Fig. 5c, shows an aggregate of nanoparticles with irregular forms, [31,50,51]. However, the SEM images of FN5, FN10 e FN20 materials (Fig. 5d, 5e and 5f) reveals a change in the morphological features, where it is possible to observe nanoflakes and spherical aspects simultaneously, indicating the incorporation of NiO in the pure δ -FeOOH. To check the distribution of the Ni, Fe and O elements in the materials, the energy dispersive X-ray analysis (EDX) was performed (Figure 6). The elemental mapping images shown that the Fe and Ni elements are uniformly distributed on the material surface. In addition, it is also possible to observe an oxygen-rich region, common to δ -FeOOH and NiO.

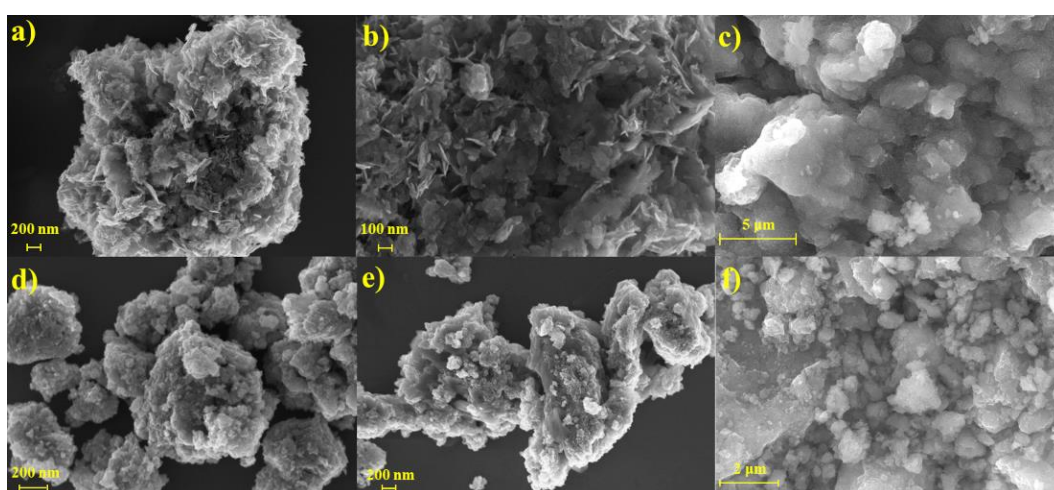


Figure 5. SEM images of the studied materials a and b) δ -FeOOH, c) NiO, d) FN5, e) FN10 and f) FN20.

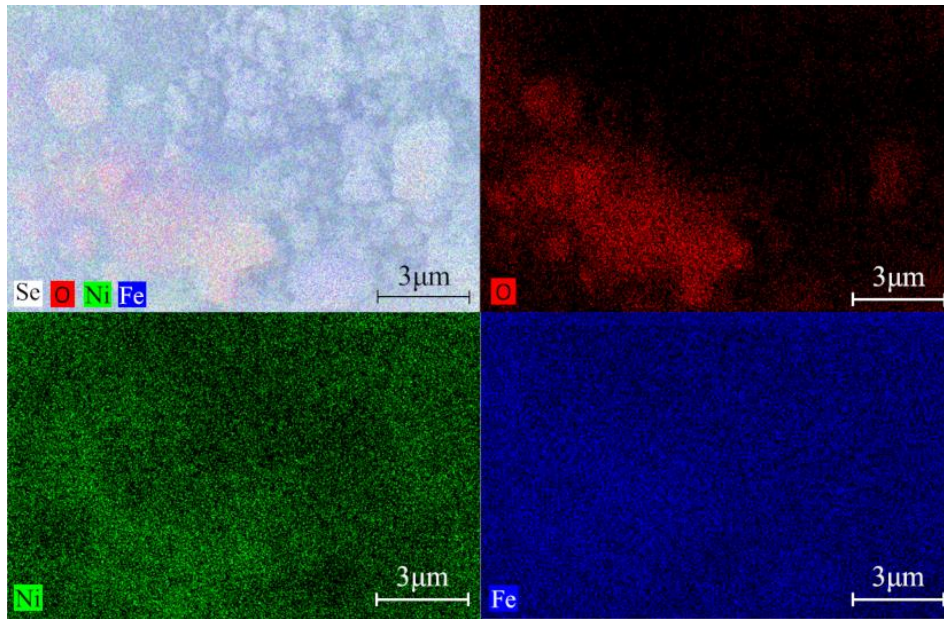


Figure 6. EDX mapping of Fe, Ni and O atoms for FN20.

Fig. 7a and 7b presents HRTEM images of FN20 material. The δ -FeOOH/NiO heterostructure was further confirmed HRTEM analysis. The interface is indicative of heterostructure formation (Fig 7a). In addition, Figure 7b shows that the d-spacing of 0.145 nm belongs to the (110) crystal plane of δ -FeOOH [52], while 0.240 nm spacing attributes to the (111) crystal plane of NiO [53].

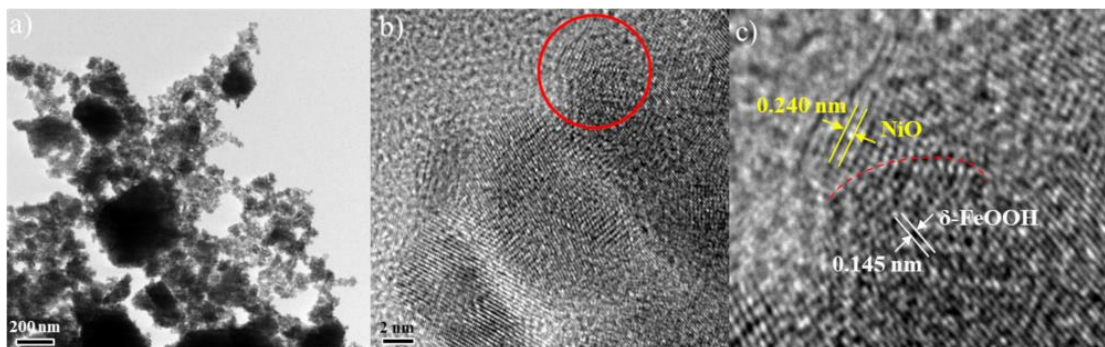


Figure 7. HRTEM images of FN20 sample.

3.2 Photocatalytic activity

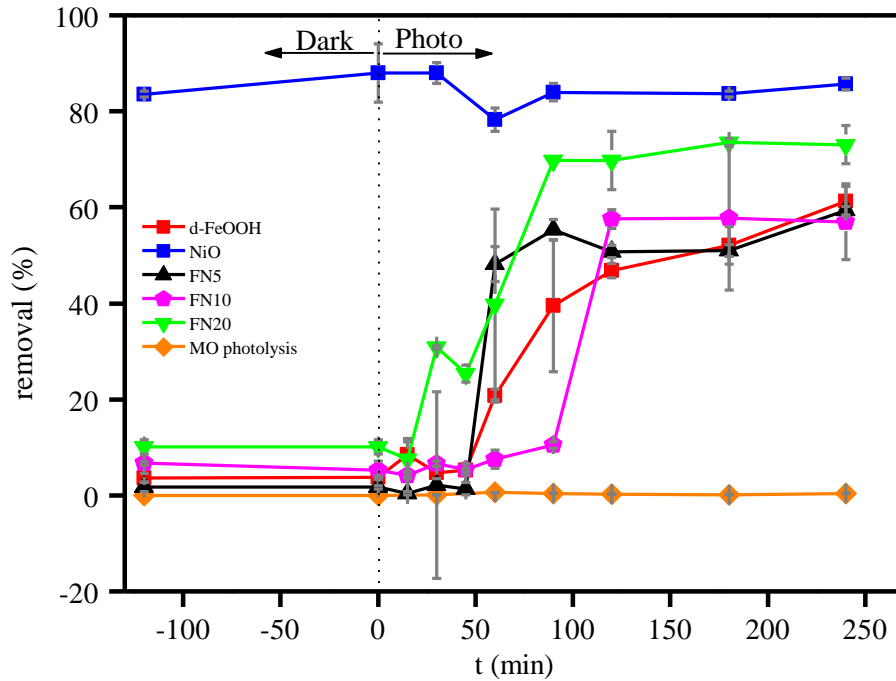
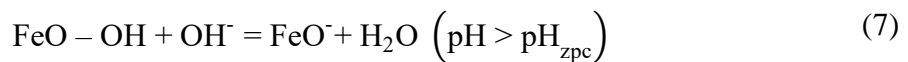
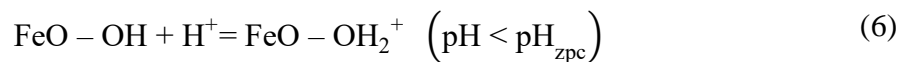


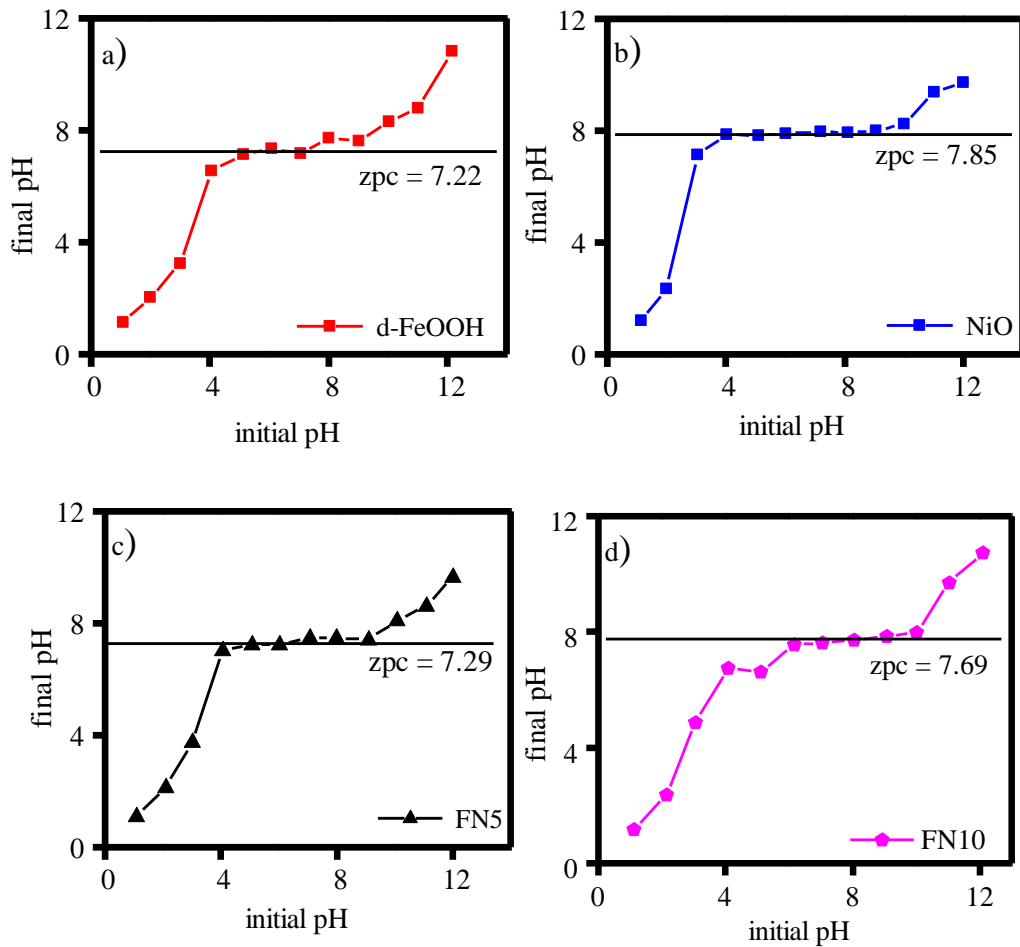
Figure 8. Adsorption (dark) and photodegradation (light) of MO (50 mg L^{-1}) by δ -FeOOH, NiO, FN5, FN10 and FN20.

Figure 8 presents the adsorption (dark) and photocatalysis results of dye removal over time. In dark conditions, it might be observed that NiO had showed a high adsorptive capacity of about 80%. This behavior was expected, once its surface in these conditions presents positively charged, as can be seen by pH-zpc analysis (Fig. 9a). However, when the light was turned on, this behavior had continued, implying that the visible light was not determinant in increasing the dye removal or its degradation by light and this was expected once the absorption wavelength of NiO falls in the UV region. The δ -FeOOH, FN5, FN10 and FN20 had also adsorbed a slight amount of the dye in the dark, probably because of the positively charge of their surfaces (equation 6), according to zpc (Fig. 9 b-e).



As the pH of the solution was fixed at pH 5.67 was smaller than the pH-zpc of the investigated materials (7.22, 7.29, 7.69 and 7.00 for δ -FeOOH, FN5, FN10 and FN20,

respectively), the electrostatic attraction between the surface positively charged of the materials and the anionic dye can be favor the adsorption process. However, for the materials with δ -FeOOH in the composition, the presence of a visible light source was crucial for increasing dye removal. These results indicate that most of the anionic dye, approximately 60%, to δ -FeOOH, FN5, and FN10 materials was removed by photocatalytic degradation under visible light not by adsorption mechanism. This behavior was expected once the bandgap of the δ -FeOOH and δ -FeOOH modified with NiO materials can absorb light in the visible part of the spectrum. In addition, it is essential to highlight that, despite the bandgap of the FN20 material having increased, compared to the other modified materials, it continues to absorb light in the visible region, and its removal capacity of dye was about 72%. Thus, a slight increase in the bandgap values can reduce the recombination rate of photogenerated charges improving the photocatalytic process.



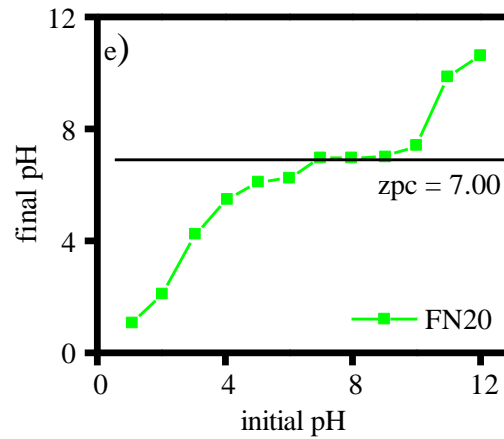


Figure 9. Determination of zero potential charge (pHzpc) for a) δ -FeOOH, b) NiO, c) FN5, d) FN10 and FN20.

Method	Catalyst	Obtaining	Pollutant	Removal	Reference
Photocatalytic	NiO nanoparticles	Co-precipitation	Congo red	84%	[55]
Photocatalytic	Fe NPs supported on natural zeolite	NaBH ₄ path way	Methyl orange	92%	[56]
Photocatalytic	Highly monodispersed crystalline hematite	Hydrothermal and microwave and/or ultradound assisted techniques	Methylene blue Rhodamine B	100% 96%	[57]
Photocatalytic	CoO-Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ @TiO ₂ nanocomposite	Three step synthesis methodology	o-nitrophenol and p-nitrophenol	100 mL of 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively	[58]
Heterogeneous Fenton catalyst	δ -FeOOH/ γ -Al ₂ O ₃	Synthesis process	Phenol	97.4%	[59]
Adsorption	FeOOH polymorphs (α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, and δ -FeOOH)	Co-precipitation synthesis	Cr(VI)	94.5%, 52.0%, 100%, and 84.6%, respectively	[49]
Photocatalysis-Fenton synergy system	δ -FeOOH/BiOBr _x I _{1-x}	Synthesis process	Tetracycline	93%	[60]
Photocatalytic	Nano-flower like BiOBr-NiO-x% (x = 5, 10, 20 e 30%)	Synthesis followed by solvothermal method	Rhodamine B	90-98%	[61]
Photocatalytic	δ -FeOOH/NiO	Synthesis followed by milling	Methyl Orange	72%	This work

Table 2. Comparison of the proposed method with the different report methods for potential pollutants removal.

In comparison to other methods for the removal of potential pollutants, the proposed one provides acceptable merits, once the ball mill methodology used for a heterojunction formation corresponds to a simple, effective, environmentally friendly, and low-cost method (Table 2).

3.3 Theoretical calculation

The solids structures were studied separately considering the periodicity of the crystalline networks. One, two and three inner unit cells were chosen to be studied at a HIGH level by DFT method and the remaining atoms were calculated at a LOW level by the UFF method, as proposed by the ONIOM methodology, as represented in Fig. 10.

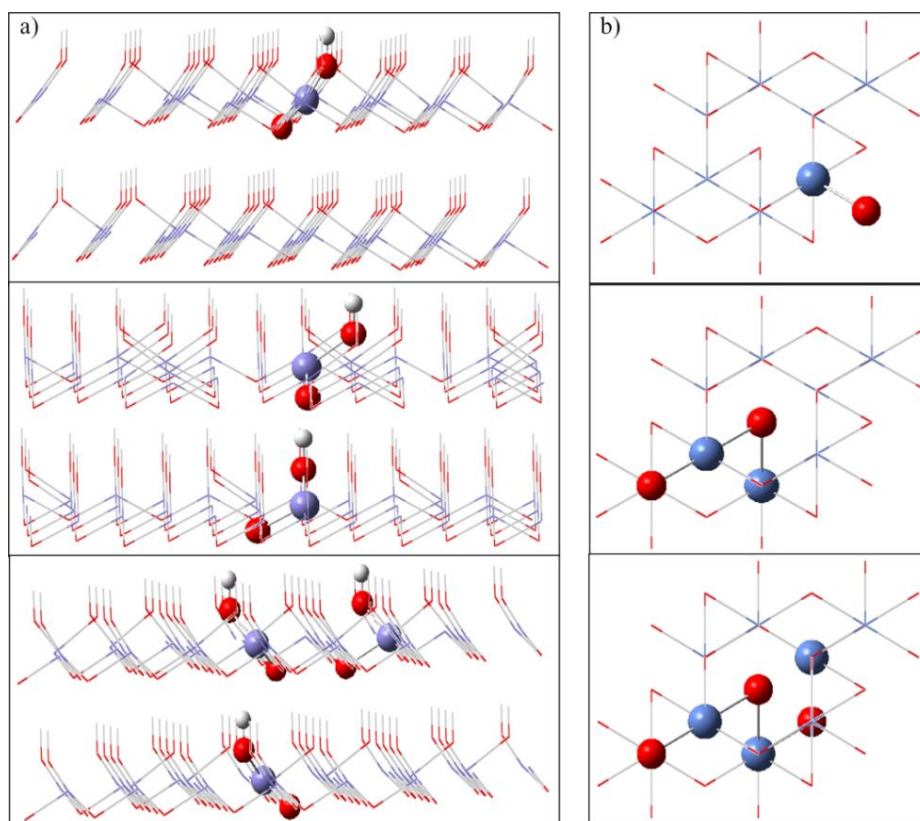


Figure 10. Network structure and calculated values of the conduction and valence bands of a) δ -FeOOH and b) NiO.

For these band gap structures, HOMO and LUMO calculations were performed fixing PBEPBE and B3LYP functionals for δ -FeOOH and NiO, respectively, lanl2dz for Ni and Fe atoms were fixed and varied for O and H atoms. As a result, it was determined that one HIGH cell for δ -FeOOH at 6-31g basis set for O and H atoms and two HIGH cells for NiO at 3-21g

for O and H atoms had the best band gap values, 2.05 and 4.14 eV, respectively. The HOMO and LUMO values are actually denominated valence band and conduction band, respectively, once in periodic structures the molecular orbital concept is treated as bands [56]. The network structure and band values are presented in Fig. 11.

By these calculations, the bands for each semiconductor were positioned in a photocatalytic diagram (Fig. 12). The position of the δ -FeOOH valence band is above NiO, while the NiO conduction band is lower than δ -FeOOH. Thus, when the photocatalyst is exposed to visible light, both electrons can be excited leaving holes in their valence band, but those in the δ -FeOOH conduction band transfer to the NiO conduction band due its lower energy position. On the other hand, the holes in the NiO valence band migrate to δ -FeOOH and this charge movement results in a more effective charge spatial separation allowing a greater radical \bullet OH production.

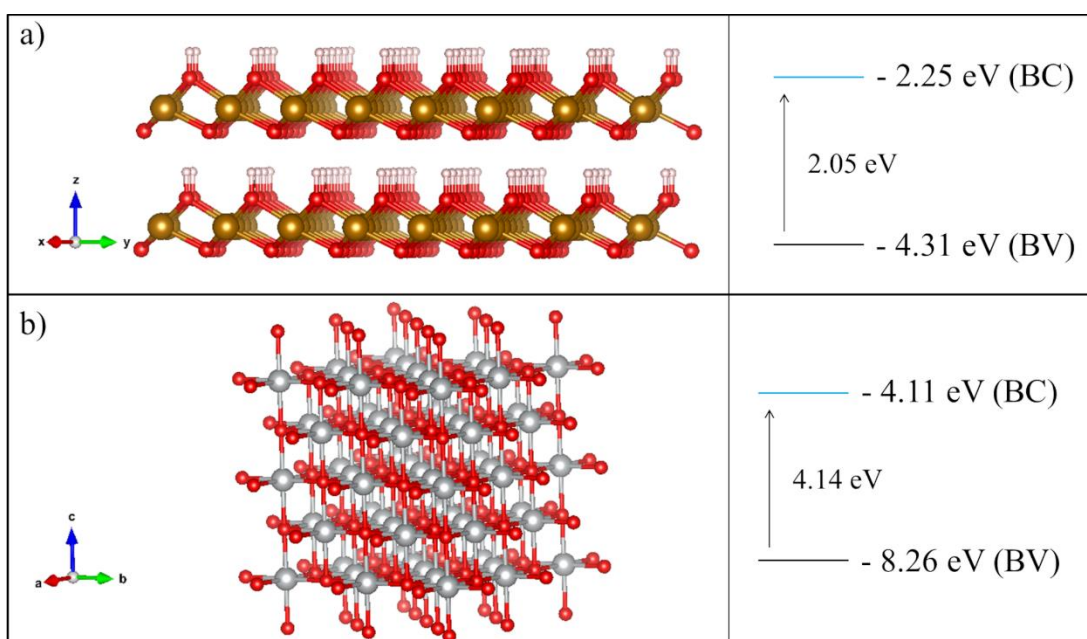


Figure 11. Structures used in ONIOM calculations in which a) corresponds to δ -FeOOH and b) to NiO. The atoms highlighted were calculated at the HIGH level and the others, LOW.

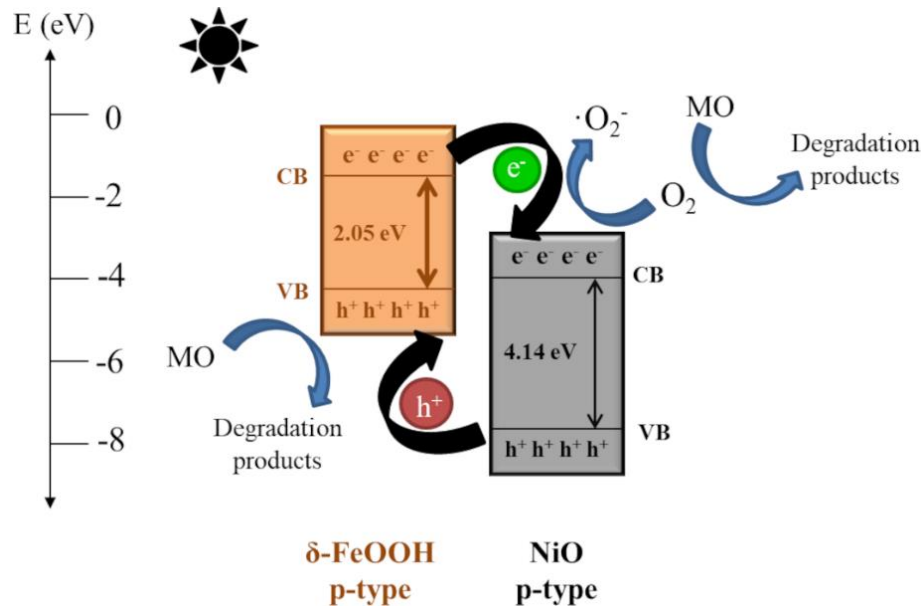


Figure 12. Schematic band edge alignment of the δ -FeOOH/NiO heterostructure based on DFT/ONIOM calculations.

In order to shed more light on the reaction mechanism, we have performed a thermodynamics evaluation of reaction intermediates formed during the process of $\cdot\text{OH}$ radical production by water oxidation, as presented in Fig 13. Initially, the water adsorption on δ -FeOOH (Fig. 13 (2)) occurs by mean of an exothermal process ($\Delta E_{\text{I}} = -30.7$ kcal/mol). Thus, photogenerated valence band holes, h^+ , are trapped at the surface oxygen to form (Fig. 13 (3)) trapped holes ($\text{Fe}-\text{O}\cdot$) ($\Delta E_{\text{II}} = -16.4$ kcal/mol) and an OH radical is released (Fig. 13 (4)). Our theoretical findings point out, therefore, that the water oxidation can be thermodynamically favorable.

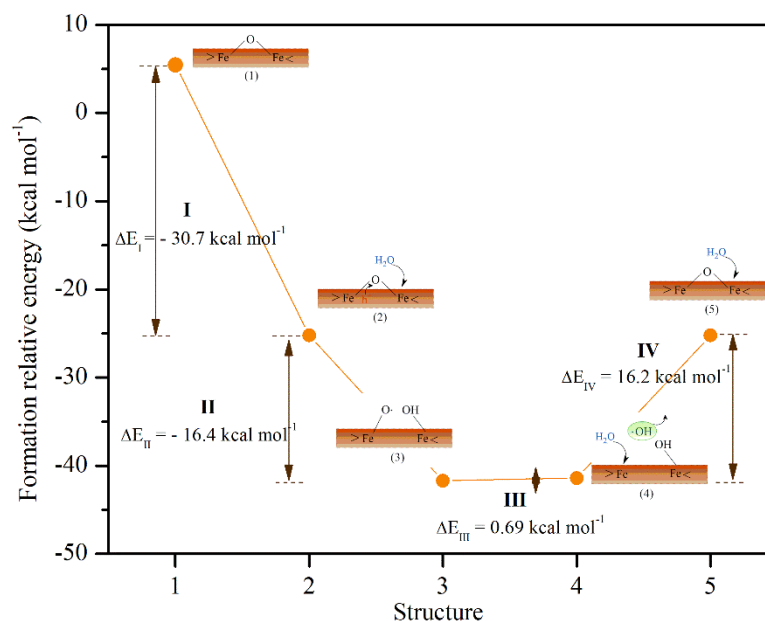


Figure 13. Thermodynamic analysis and water oxidation steps (1) original photocatalyst, (2) water adsorption and hole attack, (3) trapped hole, (4) $\bullet\text{OH}$ release, (5) water adsorption for photocatalysis continuity.

4. CONCLUSIONS

A new p-p photocatalyst made of $\delta\text{-FeOOH}/\text{NiO}$ has been obtained via ball milling approach. The XRD measurement revealed that the prepared heterostructure composed of NiO and $\delta\text{-FeOOH}$ without changes after the milling. BET analysis had shown a reduction in surface area from $\delta\text{-FeOOH}$ to FN20 caused by the NiO filling part of $\delta\text{-FeOOH}$ mesopores. By the DRS analysis it was estimated the band gap values of the material, located between the range of 1.9 – 3.65 eV (from $\delta\text{-FeOOH}$ and NiO, respectively) and still on the visible light region. The HRTEM micrographs were crucial in the confirmation of the heterostructure formation with the crystallographic plane (110) from $\delta\text{-FeOOH}$ growing into (111) plane of NiO. When the three different proportions were studied for methyl orange removal it was observed that FN20 had a better performance about 72% followed by both FN10 and FN5 (about 60%), indicating that NiO quantity is an important factor for enhance the acting as a photocatalyst. The theoretical studies can be considered a fair tool to evaluate the $\delta\text{-FeOOH}/\text{NiO}$ mechanism and to have insights about the water oxidation process.

REFERENCES

1. A. G. Leonel, A. A. P. Mansur, and H. S. Mansur, *Water Res.* 190, 116693 (2021).
2. Z. Long, Q. Li, T. Wei, G. Zhang, and Z. Ren, *J. Hazard. Mater.* 395, 122599 (2020).
3. D. S. Babu, V. Srivastava, P. V. Nidheesh, and M. S. Kumar, *Sci. Total Environ.* 696, 133961 (2019).
4. P. Singh, K. Sharma, V. Hasija, V. Sharma, S. Sharma, P. Raizada, M. Singh, A. K. Saini, A. Hosseini-Bandegharai, and V. K. Thakur, *Mater. Today Chem.* 14, 100186 (2019).
5. D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes, and U. Hübner, *Water Res.* 139, 118 (2018).
6. P. Basnet, D. Samanta, T. I. Chanu, and S. Chatterjee, *J. Alloys Compd.* 867, 158870 (2021).
7. B. Srikanth, R. Goutham, R. Badri Narayan, A. Ramprasath, K. P. Gopinath, and A. R. Sankaranarayanan, *J. Environ. Manage.* 200, 60 (2017).
8. G. Varshney, S. R. Kanel, D. M. Kempisty, V. Varshney, A. Agrawal, E. Sahle-Demessie, R. S. Varma, and M. N. Nadagouda, *Coord. Chem. Rev.* 306, 43 (2016).
9. C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81, 536 (2018).
10. J. Guan, Z. Long, Q. Li, J. Han, H. Du, P. Wang, and G. Zhang, *Opt. Mater. (Amst.)* 121, 111604 (2021).
11. P. M. Mishra, G. K. Naik, A. Nayak, and K. M. Parida, *Chem. Eng. J.* 299, 227 (2016).
12. S. Boumaza, H. Kabir, I. Gharbi, A. Belhadi, and M. Trari, *Int. J. Hydrogen Energy* 43, 3424 (2018).
13. Y. Guo, C. Li, Z. Gong, Y. Guo, X. Wang, B. Gao, W. Qin, and G. Wang, *J. Hazard. Mater.* 397, 122580 (2020).
14. M. C. Pereira, E. M. Garcia, A. Cândido da Silva, E. Lorençon, J. D. Ardisson, E. Murad, J. D. Fabris, T. Matencio, T. de Castro Ramalho, and M. V. J. Rocha, *J. Mater. Chem.* 21, 10280 (2011).
15. A. C. da Silva, M. R. Almeida, M. Rodriguez, A. R. T. Machado, L. C. A. de Oliveira, and M. C. Pereira, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 332, 54 (2017).
16. M. R. Samarghandi, J. K. Yang, O. Giahi, and M. Shirzad-Siboni, *Environ. Technol. (United Kingdom)* 36, 1132 (2015).
17. H. Dou, L. Chen, S. Zheng, Y. Zhang, and G. Q. Xu, *Mater. Chem. Phys.* 214, 482 (2018).
18. M. Karimi-Nazarabad, H. Ahmadzadeh, and E. K. Goharshadi, *Sol. Energy* 227, 426 (2021).
19. S. G. de Moura, T. C. Ramalho, L. C. A. de Oliveira, L. C. L. Dausakier, and F. Magalhães, *J. Iran. Chem. Soc.* 19, 921 (2022).

20. M. Karimi-Nazarabad, E. K. Goharshadi, and H. S. Sajjadizadeh, *J. Phys. Chem. C* (2022).
21. F. Soltani-nezhad, A. Saljooqi, A. Mostafavi, and T. Shamspur, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 189, 109886 (2020).
22. M. C. Oliveira, V. S. Fonseca, N. F. Andrade Neto, R. A. P. Ribeiro, E. Longo, S. R. de Lazaro, F. V. Motta, and M. R. D. Bomio, *Ceram. Int.* 46, 9446 (2020).
23. Z.-M. Yang, S.-C. Hou, G.-F. Huang, H.-G. Duan, and W.-Q. Huang, *Mater. Lett.* 133, 109 (2014).
24. M. Dorraj, M. Alizadeh, N. A. Sairi, W. J. Basirun, B. T. Goh, P. M. Woi, and Y. Alias, *Appl. Surf. Sci.* 414, 251 (2017).
25. M. Alshehri, F. Al-Marzouki, A. Alshehrie, and M. Hafez, *J. Alloys Compd.* 757, 161 (2018).
26. Y. G. Kim and W. K. Jo, *Int. J. Hydrogen Energy* 42, 11356 (2017).
27. W. Wu, C. Jiang, and V. A. L. Roy, *Nanoscale* 7, 38 (2015).
28. Z. Zheng, X. Zu, Y. Zhang, and W. Zhou, *Mater. Today Phys.* 15, 100262 (2020).
29. Y. Zhang, Q. Wang, D. Liu, Q. Wang, T. Li, and Z. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 521, 146434 (2020).
30. L. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* 430, 2 (2018).
31. E. D. Sherly, J. Judith Vijaya, L. John Kennedy, and B. Sreedhar, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16, 9784 (2016).
32. P. Zhai, Q. Yi, J. Jian, H. Wang, P. Song, C. Dong, X. Lu, Y. Sun, J. Zhao, X. Dai, Y. Lou, H. Yang, and G. Zou, *Chem. Commun.* 50, 1854 (2014).
33. P. Chagas, A. C. Da Silva, E. C. Passamani, J. D. Ardisson, L. C. A. De Oliveira, J. D. Fabris, R. M. Paniago, D. S. Monteiro, and M. C. Pereira, *J. Nanoparticle Res.* 15, (2013).
34. K. Maaz, S. Karim, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, J. Liu, and J. L. Duan, *J. Magn. Magn. Mater.* 321, 1838 (2009).
35. D. L. Wood and J. Tauc, *Phys. Rev. B* 5, 3144 (1972).
36. Y. Wang, G. Tan, T. Liu, Y. Su, H. Ren, X. Zhang, A. Xia, L. Lv, and Y. Liu, *Appl. Catal. B Environ.* 234, 37 (2018).
37. A. M. S. Mimura, T. V. de A. Vieira, P. B. Martelli, and H. de F. Gorgulho, *Quim. Nova* 33, 1279 (2010).
38. R. K. Sharma, D. Kumar, and R. Ghose, *Ceram. Int.* 42, 4090 (2016).
39. N. Nishida, S. Amagasa, Y. Kobayashi, and Y. Yamada, *Appl. Surf. Sci.* 387, 996 (2016).
40. S. Corrêa, I. A. Rosa, G. A. Andolpho, L. C. de Assis, M. D. S. Pires, L. C. T. Lacerda, F. G. E. Nogueira, E. F. F. da Cunha, E. Nepovimova, K. Kuca, and T. C. Ramalho, *Int. J. Mol.*

Sci. 22, (2021).

41. S. V. Sancheti, C. Saini, R. Ambati, and P. R. Gogate, *Catal. Today* 300, 50 (2018).
42. J. Bao, S. Guo, J. Gao, T. Hu, L. Yang, C. Liu, J. Peng, and C. Jiang, *RSC Adv.* 5, 97195 (2015).
43. K. A. Cychosz, R. Guillet-Nicolas, J. García-Martínez, and M. Thommes, *Chem. Soc. Rev.* 46, 389 (2017).
44. T. D. S. Rocha, E. S. Nascimento, A. C. Da Silva, H. D. S. Oliveira, E. M. Garcia, L. C. A. De Oliveira, D. S. Monteiro, M. Rodriguez, and M. C. Pereira, *RSC Adv.* 3, 20308 (2013).
45. M. Fang, M. Zhu, K. Zhang, X. Tan, H. Zhu, and X. Wang, *Mater. Lett.* 231, 76 (2018).
46. B. Gao, L. Liu, J. Liu, and F. Yang, *Appl. Catal. B Environ.* 147, 929 (2014).
47. N. M. Hosny, *Polyhedron* 30, 470 (2011).
48. P. Xu, G. M. Zeng, D. L. Huang, C. L. Feng, S. Hu, M. H. Zhao, C. Lai, Z. Wei, C. Huang, G. X. Xie, and Z. F. Liu, *Sci. Total Environ.* 424, 1 (2012).
49. S. Wu, J. Lu, Z. Ding, N. Li, F. Fu, and B. Tang, *RSC Adv.* 6, 82118 (2016).
50. J. Ahmad, K. Majid, and M. A. Dar, *Appl. Surf. Sci.* 457, 417 (2018).
51. T. Tangcharoen, W. Klysubun, and C. Kongmark, *J. Mol. Struct.* 1156, 524 (2018).
52. A. A. Jelle, M. Hmadeh, P. G. O'Brien, D. D. Perovic, and G. A. Ozin, *Chem. Nanomater. ENERGY, Biol. MORE* 13, 287 (1996).
53. S. Singh, I. Ahmed, and K. K. Haldar, *J. Colloid Interface Sci.* 523, 1 (2018).
54. T. A. Aragaw, *Surfaces and Interfaces* 18, 100439 (2020).
55. S. A. Bhat, F. Zafar, A. H. Mondal, A. Kareem, A. U. Mirza, S. Khan, A. Mohammad, Q. M. R. Haq, and N. Nishat, *J. Iran. Chem. Soc.* 17, 215 (2020).
56. H. Naderpour, M. Noroozifar, and M. Khorasani-Motlagh, *J. Iran. Chem. Soc.* 10, 471 (2013).
57. S. H. Sajjadi and E. K. Goharshadi, *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 1096 (2017).
58. S. M. Sajjadi, Z. Asadollah-pour, S. H. Sajjadi, and S. N. Nabavi, *Chem. Pap.* 76, 427 (2022).
59. L. Zhou, X. Zhang, and L. Lei, *J. Environ. Chem. Eng.* 9, (2021).
60. J. Li, Y. Ding, K. Chen, Z. Li, H. Yang, S. Yue, Y. Tang, and Q. Wang, *J. Alloys Compd.* 903, (2022).
61. X. Li, Y. Peng, T. Tian, D. Wang, X. Ren, and X. Pu, *J. Solid State Chem.* 306, (2022).

ARTIGO 2: A RATIONAL AND COMPARATIVE STRATEGY FOR REMOTION OF METHYL ORANGE BY NiO/ δ -FeOOH PHOTOCATALYST IN THE PRESENCE AND ABSENCE OF PMS

(Artigo submetido na *Journal of Molecular Structure*)

ABSTRACT

The chemometric optimization tool response surface methodology (RSM) was employed to assess the efficiency of heterogeneous photocatalysis using a 20% NiO/ δ -FeOOH (w/w) (FN20) photocatalyst for the removal of methyl orange (MO). The independent variables chosen were solution concentration (ppm) (X1), mass of the photocatalyst (mg) (X2), pH solution (X3), and light irradiation (W) (X4). The percentage of MO removal was the response variable (Y). The effects of the factors were studied using a factorial design at two levels (-1 and 1). The performance of dye removal was evaluated in the presence and the absence of peroxymonosulfate (PMS). The combination of 20% NiO/ δ -FeOOH photocatalyst with PMS can generate reactive species, improving the degradation of organic compounds and decreasing the initial time of the reaction. By the results, there are two optimized conditions for experiments without PMS (X1 = concentration 20 ppm, X2 = mass 20 mg, X3 = pH 5.9 and X4 = 25 W, and X1 = concentration 20 ppm, X2 = mass 20 mg, X3 = pH 5.9 and X4 = 78 W), with 63 and 71% of MO removal, respectively and one for experiments with PMS (X1 = concentration 20 ppm, X2 = mass 10 mg, X3 = pH 5.9 and X4 = 25 W), for 62% of the dye removal. This indicates that good results could be reached in lower cost conditions.

KEYWORDS: Photocatalysis, iron oxide hydroxide, peroxymonosulfate.

1. INTRODUCTION

Currently, one of the major environmental problems is the contamination of water with toxic and non-biodegradable organic chemical substances, such as dyes in industrial wastewater [1]. Thus, the development of new green chemistry technologies for the treatment of wastewater can be an economic and sustainable alternative [2,3]. During the last years, several heterogeneous photocatalysts have been studied to degradation dyes present in aqueous phases [4,5]. One of the main advantages of the photocatalysis process is the possibility of using sunlight radiation to activate the semiconductor to generate reactive species of oxygen and sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) when in the presence of PMS. Once a reactive free radical (powerful oxidizing agent) is generated it can react with a broad range of organic compounds pollutants (advanced oxidation processes) [6,7].

Recently, various studies have shown that the sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) can efficiently remove the organic pollutants present in wastewater [8]. It is essential to highlight that the sulfate radical has a high redox potential (3.1 V vs NHE), long half-life (40 μs) and wide pH adaptability (2-9) when compared to hydroxyl radical (OH^{\cdot}) (2.5 V vs NHE and half-life 30 μs) [9,10]. In addition, PMS also can act as an electron acceptor contributing to reducing the rate of recombination charges photogenerated [11,12].

Despite considerable efforts, to enhance the photocatalytic activity of the semiconductors the practical application remains a challenge once the photocatalytic process involves several complex steps such as charge carriers generation, the separation of photoinduced charge, migration, and recombination [13]. In addition, it is essential to increase the absorption of visible-light-drive by semiconductors to reduce the cost of the process [14].

Several strategies have been studied to increase the photocatalytic activity of semiconductor materials for environmental applications such as doping and heterostructure formation [15]. The construction of heterojunctions can reduce the recombination of electrons/holes pairs photogenerated, improves de absorption of visible light, and increase the active surface area of the material, which can enhance the production of reactive oxygen species and sulfate radical [16]. Thus, the choice of appropriate semiconductors with proper band edge position and low-cost is fundamental to promoting the photocatalytic efficiency.

Among several options of semiconductor, the $\delta\text{-FeOOH}$ stands out as an attractive material once it is magnetic, with high specific surface area and that can be photoactivated using a visible-light [17]. However, it has a band gap value that favors the recombination (1.8 – 2.2 eV) [18,19]. So, its junction with a semiconductor of greater band gap, such as NiO (3.6 - 4.0

eV), allows a better performance [20,21]. Our previously work reported an p-p isotype heterojunction between δ -FeOOH and NiO, obtained by a ball milling methodology. This specific combination is interesting, once it operates under a visible light source and that both semiconductors are magnetic, allowing an easily recovery by the reaction medium [22].

In addition, the use of low-cost synthesis method to developing new semiconductors is essential to reduce the cost of process [23]. Thus, ball milling had become an interesting methodology for producing heterojunction between semiconductors as a green solvent-free process, by providing elastic and inelastic deformations in solids via high-energy collisions inducing the formation of linear defects such as plane displacement [23,24].

The photocatalysis studies have many perspectives, as the development of better materials [25,26], the final goal as in wastewater treatment [13] or as in fuel production, like H_2 [27] and CO_2 reduction [28], theoretical calculations for the photocatalytic mechanism [29], and so the process optimization [30]. For the last one, a chemometric approach is applied in which the interactions between determined variables are studied in functional of the interested response, mostly by response surface methodology (RSM), a mathematical set and statistical multivariate methods. By these, the associations and optimum conditions could be visualized and conclusions of the dynamics of the process might be reached [31,32].

This work had the intention to evaluate experimental condition related to response from a mathematical model by comparing a batch of experiments without and with PMS by using RMS. For the optimization of the degradation process, a statistical model based on multivariate analysis has been developed to study the simultaneous effect of the variables dye solution concentration, mass of photocatalyst, pH of the solution and light irradiation intensity. The information provides from this study can be useful as a starting point for the δ -FeOOH/NiO posterior research.

2. EXPERIMENTAL

2.1 NiO/ δ -FeOOH photocatalyst obtention

A δ -FeOOH/NiO photocatalyst was obtained using a ball milling technique previously related by our research group [22]. By the three studied NiO proportion of 5, 10 and 20%, related to δ -FeOOH mass, the material with 20%, FN20, had shown a superior photocatalysis behavior and was the chosen one for this work.

2.2 Experimental design and statistical analysis

In this study, a response surface methodology (RSM) was used to investigate the effects of four independent numerical factors, develop regression models, optimize conditions for photocatalytic degradation and compare the viability of the PMS use. The software used was Statistica™. On the basis of four variables at two levels each, an experimental design for the quadratic model was obtained. The factorial design (a 2⁴ design with two repetitions) consisted of 32 sets runs for each situation, without or with PMS, of which the four process variables chosen were initial dye concentration (20 to 50 ppm), catalyst mass (10 to 20 mg), initial pH (4 to 5.9) and light irradiation intensity (25 to 78W) were the studied range for evaluating the photocatalytic activity of the synthesized FN20 of the methyl orange dye. The relevant range was selected according to the available literature of similar works. The responses were investigated in terms of dye removal (%). Table 1 presents the 16 experiments without and with PMS and the factors analyzed at low (-1) and high (1) levels. The effects of the independent variables were evaluated at 95% significance.

Table 1 - Experiments matrix of 24 fractional factorial and results for MO removal.

Experiments	(X1) ^a	(X2) ^b	(X3) ^c	(X4) ^d	MO removal %		MO removal %	
					Without PMS	With PMS	Without PMS	With PMS
1	-1 (20)	-1 (10)	-1 (4)	-1 (25)	26.9	39.9	61.2	61.2
2	-1 (20)	-1 (10)	-1 (4)	1 (78)	12.2	16.2	31.7	30.7
3	-1 (20)	-1 (10)	1 (5.9)	-1 (25)	67.1	56.5	62.4	54.6
4	-1 (20)	-1 (10)	1 (5.9)	1 (78)	25.9	25.9	40.2	32.9
5	-1 (20)	1 (20)	-1 (4)	-1 (25)	58.9	58.9	68.8	68.8
6	-1 (20)	1 (20)	-1 (4)	1 (78)	47.1	59.7	57.8	70.6
7	-1 (20)	1 (20)	1 (5.9)	-1 (25)	63.6	60.0	45.3	45.3
8	-1 (20)	1 (20)	1 (5.9)	1 (78)	71.7	71.7	45.4	45.4
9	1 (50)	-1 (10)	-1 (4)	-1 (25)	38.4	49.7	12.9	13.9
10	1 (50)	-1 (10)	-1 (4)	1 (78)	42.2	37.8	17.0	23.9
11	1 (50)	-1 (10)	1 (5.9)	-1 (25)	36.1	36.1	31.6	26.3
12	1 (50)	-1 (10)	1 (5.9)	1 (78)	35.4	36.9	26.7	34.5
13	1 (50)	1 (20)	-1 (4)	-1 (25)	55.3	53.9	41.8	37.1
14	1 (50)	1 (20)	-1 (4)	1 (78)	51.1	45.5	56.4	50.2

15	1 (50)	1 (20)	1 (5.9)	-1 (25)	52.3	44.9	40.8	43.9
16	1 (50)	1 (20)	1 (5.9)	1 (78)	35.3	46.0	56.4	52.4

^aX1: concentration (mg L⁻¹); ^bX2: photocatalyst mass (mg); ^cX3: pH; ^dX4: light irradiation intensity (W).

The resulting model was examined by analysis of variance (ANOVA). The validity of the model was determined based on Fischer's F-test (F-values), associated probability (p-values), as well as regression coefficient, R² values and lack of fit test.

2.3 Photocatalytic activity

The photocatalytic activity of the synthesized heterostructure was evaluated through photodegradation of the methyl orange dye aqueous solution under visible light irradiation. The experiments were conducted in a batch photoreactor under constant stirring. The photoreactor was irradiated with LED lamps (8 W and 25 W) positioned at the center of the photoreactor. According to the experiment, a specific mass of the catalyst was added in solutions with predetermined concentration of MO.

The pH of the solutions was adjusted to the desired level by using nitric acid (HNO₃) or sodium hydroxide (NaOH) with the aid of a pH-meter (MS Tecnoyon – Mpa – 210 pH meter). Prior to irradiation, the solution was magnetically stirred in dark for 120 min to reach adsorption equilibrium. In the experiments with PMS, 100 μL of 1.48 mmol L⁻¹ PMS solution was added immediately before the light was turned on. The photocatalytic reaction was then initiated when exposed to visible light and remained in these conditions for 120 minutes. After this time the samples were centrifuged to avoid particles in suspension and the absorbance of the dye solution was measured by a UV–Visible spectrophotometer (Biospectro) at a wavelength of 460 nm. The results of the dye removal percentage were calculated using the equation (1):

$$Dye\ removal\ (\%) = \frac{(C_0 - C_F)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

where, C₀ and C_F are the initial and the final values of MO, respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 NiO/δ-FeOOH photocatalyst without PMS

To obtain the optimum experimental conditions, RSM was applied in this study and the dye removal percentage was analyzed to develop a suitable regression model. A second-order quadratic regression surface model described the linear, quadratic and interaction effects of four independent variables affecting the photocatalysis efficiency. The relationship between the experimental variables and response is fitted to a quadratic polynomial equation, as shown in Equation (2):

$$Y = 45.6 - 8.7X_1 + 4.41X_2 + 18.2X_3 - 4.15X_4 + 0.2X_1X_2 + 6.22X_1X_3 + 4.13X_1X_4 - 2.52X_2X_3 - 10.8X_2X_4 - 9.28X_3X_4 \quad (2)$$

The parameters concentration (X_1), photocatalyst mass (X_2), pH (X_3) and light irradiation intensity (X_4) are defined for the process optimization strategy. The significance for the effects and their interactions on MO removal percentage were evaluated by analysis of variance (ANOVA), Table 2. The sum of squares (SS), mean square (MS) and degree of freedom (df) for all factors and their interactions were used to calculate the F-values. These values are related to the variance correlated to each effect and the experimental error. Since all factors were analyzed in two levels, each main effect and their interactions have one freedom degree. The p is the probability associated to the value of F for a single factor or a two factors interaction.

By the results presented, for these experiments, $F \geq 2.92$ suggests that a certain variable or a combination between variables is significant for the process. The ANOVA results agree with the obtained Pareto's chart (Figure 1), giving the following order of ascending significance: $X_3 > X_2 * X_4 > X_3 * X_4 > X_1 > X_1 * X_3$. The mass, light irradiation, and the variables effects $X_1 * X_4$, $X_2 * X_3$ and $X_1 * X_2$ are far below the significance threshold. The predicted R^2 (0.7227) given by the factorial model is a great measure of how close the model predicts the response value, in agreement with the p-value, lower than 5%.

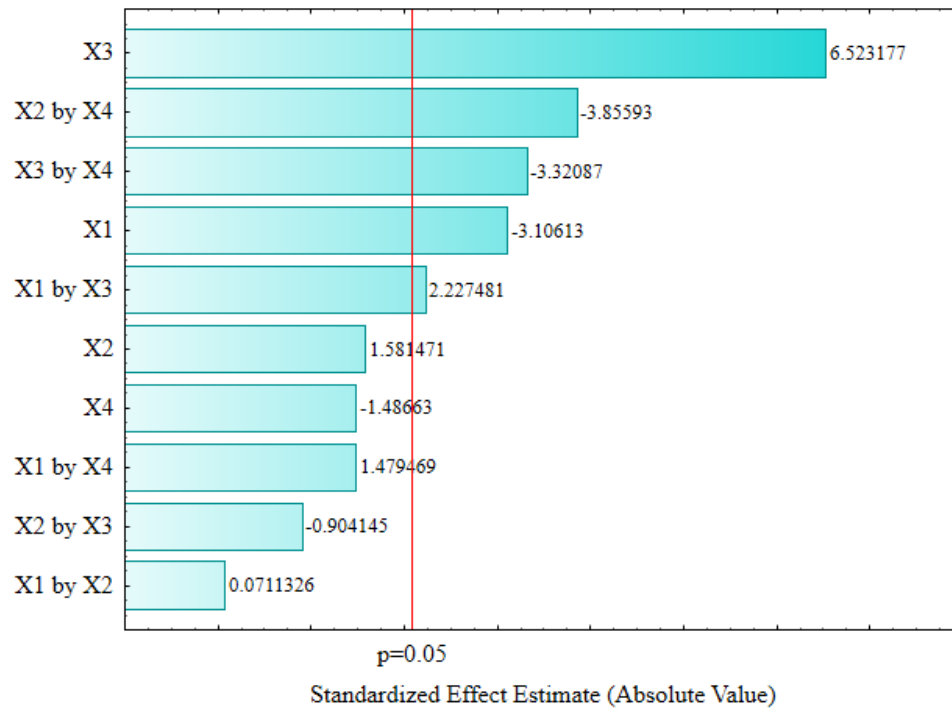
Fig. 1 - Pareto's chart obtained by factorial design (2^4) for FN20 without PMS.

Table 2 - ANOVA from each independent variable of the factorial for experiments without PMS.

ANOVA; Var.:Y; R-sqr = 0.81213; Adj: 0.72267					
Factor	SS	df	MS	F	p
X1	602.566	1	602.566	9.64802	0.005347
X2	156.203	1	156.203	2.50105	0.128716
X3	2657.570	1	2657.570	42.55183	0.000002
X4	138.029	1	138.029	2.21006	0.151974
X1 by X2	0.316	1	0.316	0.00506	0.943965
X1 by X3	309.881	1	309.881	4.96167	0.036983
X1 by X4	136.703	1	136.703	2.18883	0.153861
X2 by X3	51.056	1	51.056	0.81748	0.376174
X2 by X4	928.590	1	928.590	14.86817	0.000916
X3 by X4	688.762	1	688.762	11.02815	0.003248
Error	1311.552	21	62.455		
Total SS	6981.226	31			

The effects of the independent variables were analyzed in Table 3. The independent variables X1 (-8.7) and X3 (18.2) had shown significant effects estimates and there were three significant effects estimates in the combination of the variables, X1*X3 (6.22), X2*X4 (-10.8) and X3*X4 (-9.28).

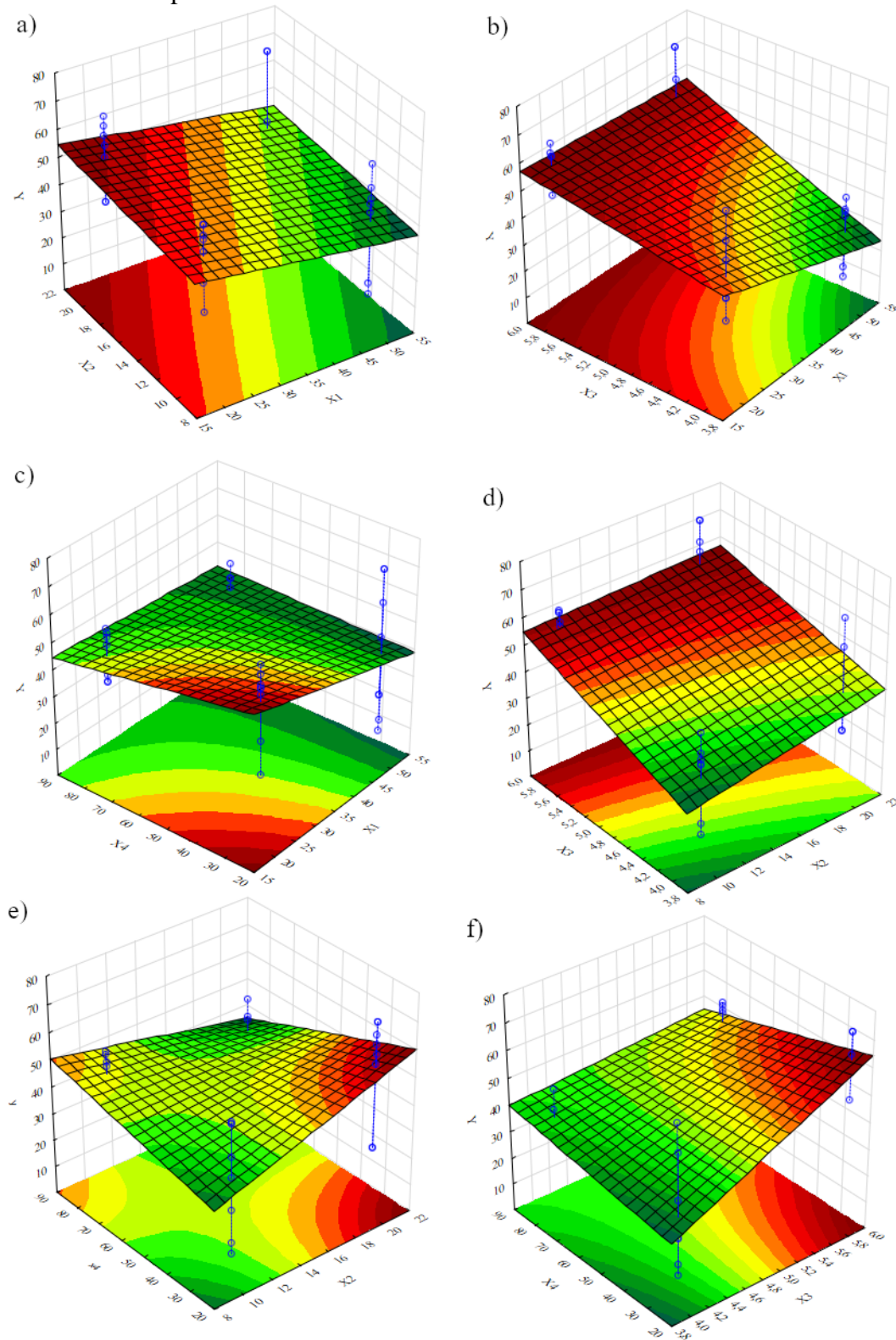
Table 3 - Effects estimates from each independent variable of the factorial design 24 evaluated at 95% of the coefficient limit for experiments without PMS.

Factor	Effects Estimate
Mean/Interc.	45.6456
X1	-8.6787
X2	4.4188
X3	18.2263
X4	-4.1538
X1*X2	0.1987
X1*X3	6.2237
X1*X4	4.1338
X2*X3	-2.5262
X2*X4	-10.7737
X3*X4	-9.2787

X1: concentration (mg L^{-1}); X2: photocatalyst mass (mg); X3: pH; X4: lamp irradiation intensity (W).

The results showed that the low level of variable X1 and the high level of X3 (20 ppm and pH 5.9) combined had increased the photocatalysis behavior to 57% when the opposite situation is in the range of 23% of MO removal. The combination of the high level X2 and X3 with the low level of X4 variables (20 mg and 25 W) and (5.9 and 25 W), had increased the MO removal in 14.5% and 20%, respectively. These effects can be observed in the surface responses (Figure 2) for the changes' interaction in the variables concentration, pH and light irradiation intensity and their influences under the dye removal (Y), the dependent variable.

Fig. 2 - The surface response plot for MO removal efficiency (%) as a function of X1, X2, X3 and X4 effects for experiments without PMS.

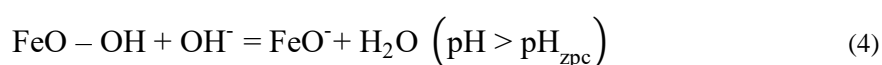
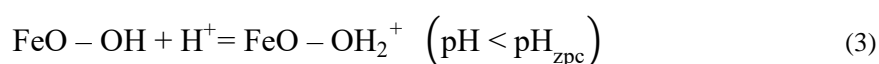


By the response surfaces (Fig. 2 a - f) it could be seen that the low level of X1 (concentration of 20 ppm) is better for MO removal. At high concentrations, more dye

molecules might occupy catalyst active sites and saturated the surface, inhibiting the generation of $\bullet\text{OH}$ radicals and directly affecting the performance of the photocatalyst [33].

This was observed in this study, for example, in Fig 2a, in which the dye removal increased about 29% from 50 ppm solution to 20 ppm. On the other hand, high level of X2 (20 mg) indicated a better performance of the photocatalyst and this is in synergism with X1, X3 and X4 variables. The most significant is the relation between X2 and X3, because when there was low level of photocatalyst mass a pH, the MO removal lays under 30%, but in the opposite situation of high level for both, it goes to almost 60%. A better performance in this case is probably due the greater number of active sites available for radical production [34].

The X3 variable is the one with more significance according to the Pareto chart. Indeed, the pH of the solution is as important parameter once it dictates the charges on the surface of the photocatalyst. In our previously work, we had determined that the pH-zpc (zero potential charge) of FN20 was 7.00. So, in this pH value, the charges on the material are neutral. Equations 3 and 4 resumes the charge of the surface at acid and basics. Once MO is an anionic dye, it could be a problem in pH values above 7.00 because of the repulsive electrostatic interactions, so it was chosen acid pH values. For example, in comparison of low and high level of X3 in X1*X3 analysis, there was a significative percentage of dye removal for both about 40 and 57%, respectively. However, it was more expressive for pH 5.9, probably due the saturation of the material surface by adsorbed anionic MO that compromise the photocatalytic reactions when the light was turned on.



For the variable X4, it was observed that the low level returned a better response for the dye removal, although this was not determined as a significative variable by itself. The correct light irradiation is an important parameter for the electron-hole pairs activation, directly affecting the reaction efficiency. In the case of this study, 25 W had shown a good performance, but aspects as X3 high level, for example, reflected in a more pronounced effect (Fig. 2f), indicating that increase the pH of the solution was prior than light irradiation. Aiming the economy of the process, using a lower light irradiation is an interesting factor.

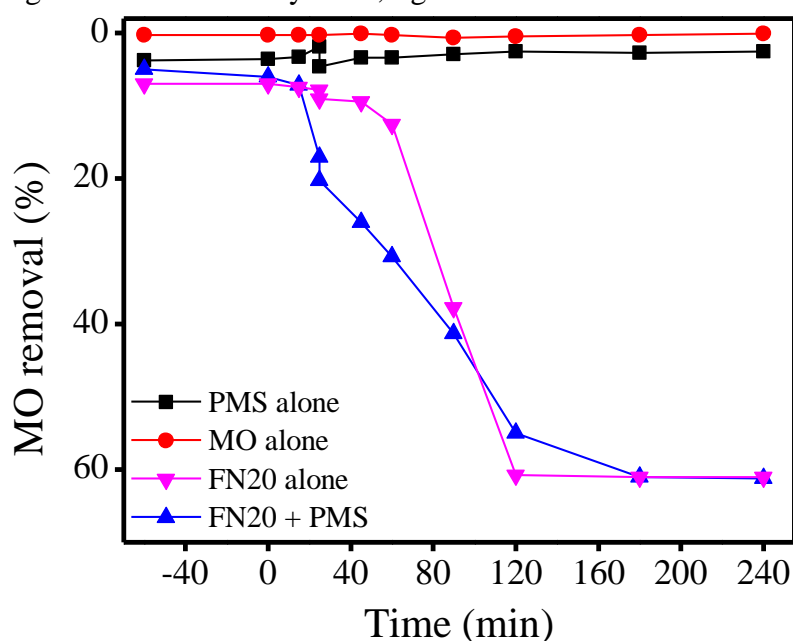
By these observations and the response surface obtained, for a photocatalysis reaction without the PMS use, the experiments 7 (20 ppm, 20 mg, pH 5.9 and 25 W) and 8 (20 ppm, 20

mg, pH 5.9 and 78 W) present the conditions which a good performance was observed (63 and 71%, respectively).

3.2 NiO/ δ -FeOOH photocatalyst with PMS

Initially, some control experiments were carried to check if PMS alone could degrade the dye. As shown in Figure 3, a negligible degradation for MO was observed, when only PMS was used, proving that the PMS without the catalyst does not generate reactive radicals. In addition, it is important to highlight that the photolysis of dye is negligible too (Fig3) [35]. On the other hand, light irradiation is responsible for the radical production in both FN20 with and without PMS with MO removal about 60%. However, it is possible to observe that the dye removal had started in the range of 15 - 25 min in PMS presence, but only between 60 – 90 min in its absence. This is an indicative that PMS was activated by FN20 under the light irradiation.

Fig. 3 - MO removal by PMS, light irradiation and FN20 alone.



The procedure, variables, and response for the FN20 with PMS was the same as done for the FN20 without PMS. Equation 5 explain the relationship between the experimental variables and response is fitted to a quadratic polynomial equation.

$$Y = 43.4 - 2.72X_1 - 1.24X_2 + 16.5X_3 - 16.05X_4 + 0.70X_1X_2 + 8.09X_1X_3 + 11.4X_1X_4 - 8.32X_2X_3 + 8.65X_2X_4 + 7.49X_3X_4 \quad (5)$$

Table 4 resumes the ANOVA results and by them, the $F \geq 2.92$ suggests that a certain variable or combination between variables is significant for the process. As also observed in the Pareto's chart (Fig 4), the order of significance is: $X_3 > X_4 > X_1 * X_4 > X_2 * X_4 > X_2 * X_3 > X_1 * X_3 > X_3 * X_4$. The R^2 (0.9093), in agreement with p-value ($p < 0.05$) is a good value for model prediction.

Fig. 4 - Pareto's chart obtained by factorial design (2^4) for FN20 with PMS.

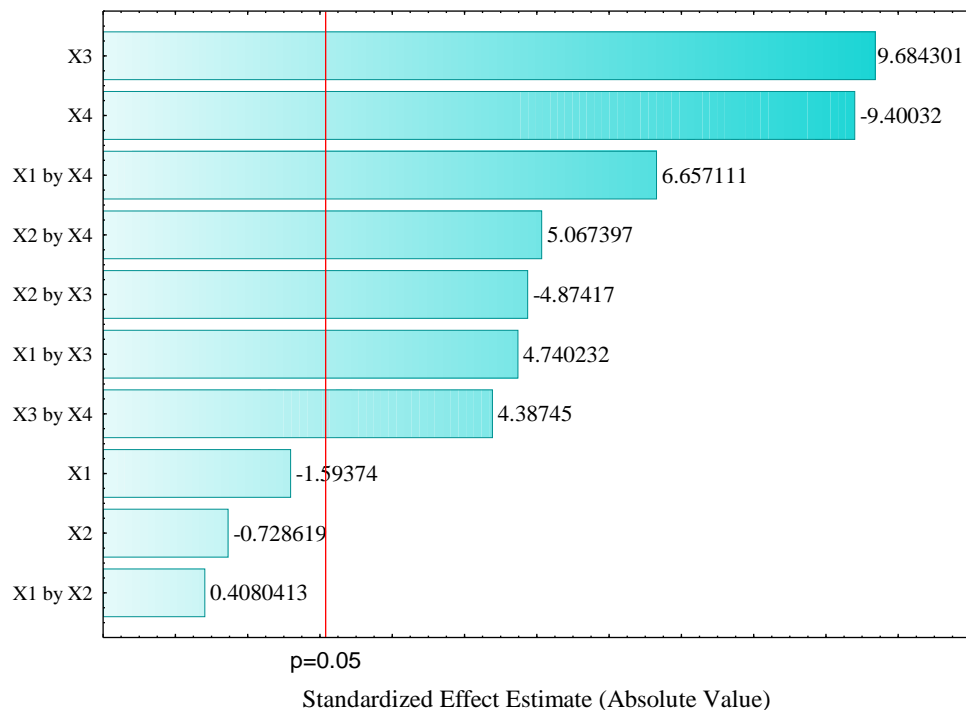


Table 4 - ANOVA from each independent variable of the factorial for experiments with PMS.

ANOVA; Var.:Y; R-sqr = 0.9386; Adj = 0.9093

Factor	SS	df	MS	F	p
X1	59.269	1	59.269	2.54001	0.125935
X2	12.388	1	12.388	0.53089	0.474283
X3	2188.407	1	2188.407	93.78569	0.000000
X4	2061.944	1	2061.944	88.36600	0.000000
X1 by X2	3.885	1	3.885	0.16650	0.687374
X1 by X3	524.313	1	524.313	22.46980	0.000111
X1 by X4	1034.102	1	1034.102	44.31713	0.000001
X2 by X3	554.362	1	554.362	23.75755	0.000081
X2 by X4	599.186	1	599.186	25.67851	0.000051

X3 by X4	449.175	1	449.175	19.24972	0.000257
Error	490.017	21	23.334		
Total SS	7977.047	31			

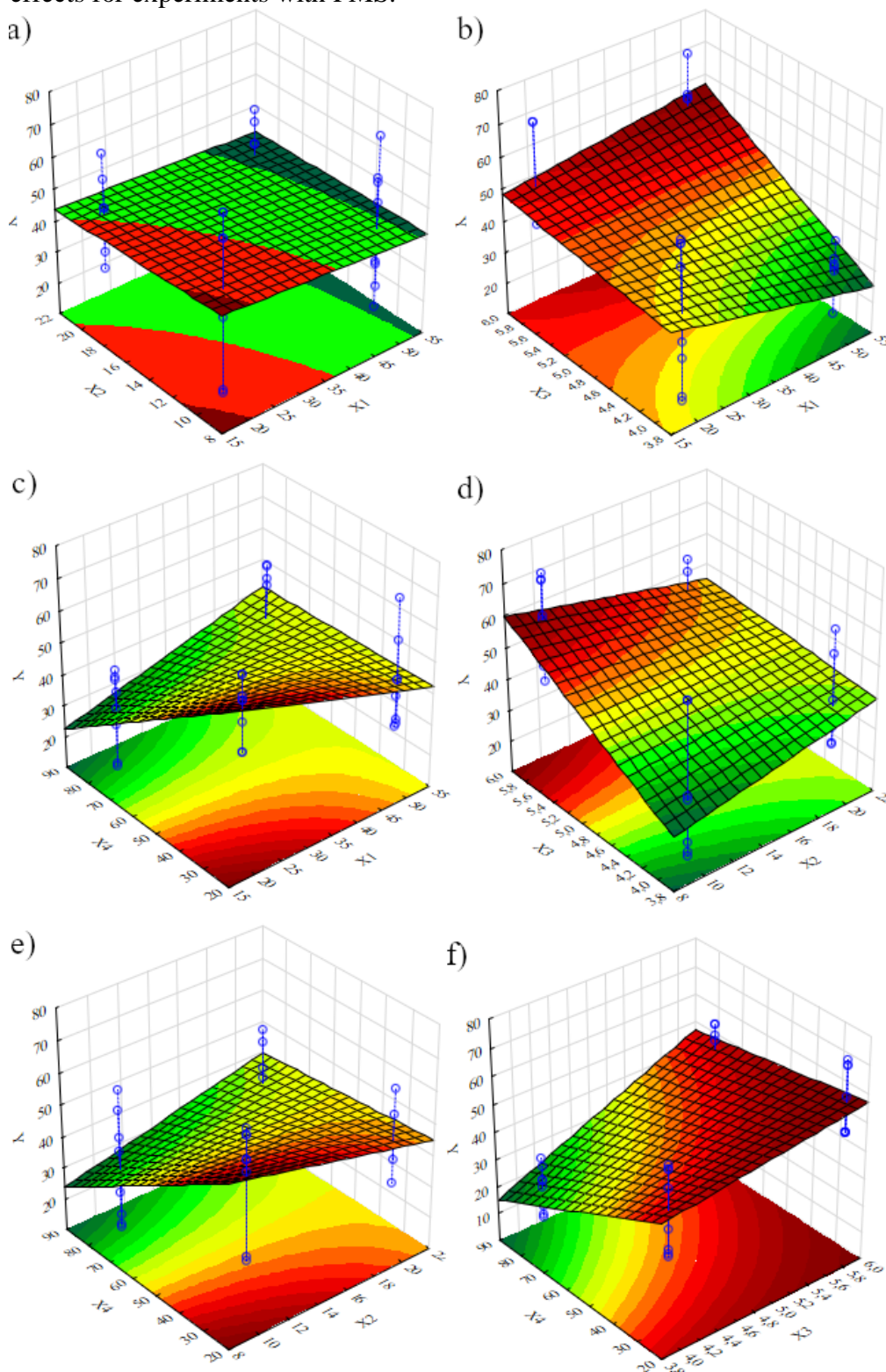
The effects of the independent variables were analyzed in Table 5. The independent variables that had shown significant effects estimates were X3 (16.5) and X4 (-16.0) and the combinations of the variables were X1*X4 (11.4), X2*X4 (8.65), X2*X3 (-8.32), X1*X3 (8.09) and X3*X4 (7.49).

Table 5 - Effects estimates from each independent variable of the factorial design 24 evaluated at 95% of the coefficient limit for experiments with PMS.

Factor	Effects Estimate
Mean/Interc.	43.3872
X1	-2.7219
X2	-1.2444
X3	16.5394
X4	-16.0544
X1*X2	0.6969
X1*X3	8.0956
X1*X4	11.3694
X2*X3	-8.3244
X2*X4	8.6544
X3*X4	7.4931

The results also indicate that X3 is the most significant variable for a better dye removal, as for the previous results. The surface response for all the linear combination are presented in Figure 5. The variable combination of X2*X3 (Fig. 5d) implies that a low level of X2 (10 mg) returns in a better performance at high levels of X3 (pH 5.9), about 60% of the dye removal. In this case, a smaller amount of material was interesting from an economic and operational perspective, since large amounts could increase the turbidity of the suspension, making it difficult for light to penetrate. This effect was also observed in X2*X4 interaction (Fig. 5e) with a low level of X4 and a 54% of dye removal.

Fig. 5 - The surface response plot for MO removal efficiency (%) as a function of X1, X2, X3 and X4 effects for experiments with PMS.



In the interactions involving the variable X1, a low level returned in a better Y response for X1*X2 (Fig. 5a) and X1*X4 (Fig. 5c) (45 and 60%, respectively). For the X1*X3 (Fig. 5b), a high level of X1 removed about 55% of the dye, while for low level of X1 the percentage removal lies in 50%. However, it is known that in elevated dye concentrations a molecule

saturation on the photocatalyst surface could occur and compromise the catalyst performance. In this case, a low level of X1 seems reasonable for a great dye removal allied to high level of X3 and low level of X2 and X4. The light irradiation intensity (X4, Fig. 5 c, d and f) had a similar behavior in both batch of experiments, being the 25 W LED lamps enough for the pair electron-hole excitation and the development of the photocatalytic reaction.

According to the surface response, for a dye removal in presence of PMS the best conditions are the one with low levels of X1, X2 and X4 and a high level of X3 that corresponds to the experiment 3 and 62% of response (20 ppm, 10 mg, pH 5.9 and 25 W).

Table 6 compares the best performances for both conditions. By the conditions chosen in this study, PMS did not represent a significative contribution to the percentage of the MO removal. This phenomenon could be explained by three reasons: (i) the photogenerated electrons and FN20 active sites were not sufficient to activate the PMS, (ii) the PMS concentration could be excessive, and those would react with the $SO_4^- \cdot$ radicals to produce $SO_5^- \cdot$, that are weaker oxidative species, reducing the removal efficiency (equation 6) and (iii) the acidity of the solution could contribute to the interaction between H^+ and HSO_5^- , hindering the catalysis process and so the consumption of radicals $\cdot OH$ and $SO_4^- \cdot$ [35,36]. Although, PMS is a very promisor substance for enhancement radical production and other variables should be tested for final conclusions.

Table 6 - Comparison between experiments without and with PMS.

Experiment	Variables	% dye removal
7 – without PMS	20 ppm, 20 mg, pH 5.9 and 25 W	63
8 – without PMS	20 ppm, 20 mg, pH 5.9 and 78 W	71
3 – with PMS	20 ppm, 10 mg, pH 5.9 and 25 W	62

4. CONCLUSION

In this present work, a first investigation of the PMS activation by FN20 in the MO removal was conducted and so the influence of the variables dye concentration, photocatalyst mass, pH solution and light irradiation affecting the photocatalysis performance. By the presented results, PMS was activated by FN20, once the MO removal had started between 15 – 25 min before in experiments with PMS, comparing to, FN20 without the oxidant agent, approximately 45 min after.

By the RSM it was observed that the pH variable own high significance levels and this agrees with the FN20 surface once the charges directly influence in the photocatalysis performance. Concentration of the solution and the light irradiation also has their importance, although are adaptable considering a decrease in the process cost with a good MO removal efficiency. The PMS addition did not represent an increase in the photocatalysis performance by the studied system, but its ability is known, and other variables should be studied in future works. These findings will increase our understanding towards the optimization process for reaction conditions. This would further help in rationalizing better conditions for photocatalysts based on heterojunctions.

REFERENCES

- [1] K. Wetchakun, N. Wetchakun, S. Sakulsermsuk, An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors, *J. Ind. Eng. Chem.* 71 (2019) 19–49. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.025>.
- [2] M.P. Ajith, M. Aswathi, E. Priyadarshini, P. Rajamani, Recent innovations of nanotechnology in water treatment: A comprehensive review, *Bioresour. Technol.* 342 (2021) 126000. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126000>.
- [3] D.S. Babu, V. Srivastava, P.V. Nidheesh, M.S. Kumar, Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes, *Sci. Total Environ.* 696 (2019) 133961. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133961>.
- [4] P. Basnet, D. Samanta, T.I. Chanu, S. Chatterjee, Visible light facilitated degradation of alternate dye solutions by highly reusable Mn-ZnO nano-photocatalyst, *J. Alloys Compd.* 867 (2021) 158870. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158870>.
- [5] S.A. Bhat, F. Zafar, A.H. Mondal, A. Kareem, A.U. Mirza, S. Khan, A. Mohammad, Q.M.R. Haq, N. Nishat, Photocatalytic degradation of carcinogenic Congo red dye in aqueous solution, antioxidant activity and bactericidal effect of NiO nanoparticles, *J. Iran. Chem. Soc.* 17 (2020) 215–227. <https://doi.org/10.1007/s13738-019-01767-3>.
- [6] H. Liu, H. Zhang, M. Chen, C. Zhang, C. Du, J. Peng, K. Jiang, Peroxymonosulfate-assisted photocatalysis with g-C₃N₄/BiO⁺COOH nanocomposites for the synergistic removal of organic pollutants, *J. Water Process Eng.* 38 (2020) 101580. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101580>.
- [7] Y. Wang, D. Cao, X. Zhao, Heterogeneous degradation of refractory pollutants by peroxymonosulfate activated by CoO_x-doped ordered mesoporous carbon, *Chem. Eng. J.* 328 (2017) 1112–1121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.042>.
- [8] H. Fang, Y. Han, X. Feng, W. Ji, C.T. Au, S-scheme heterojunction g-C₃N₄/Ag/AgNCO for efficient tetracycline removal in a photo-assisted peroxymonosulfate system, *Sep. Purif. Technol.* 296 (2022) 121210. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121210>.
- [9] M. Kohantorabi, G. Moussavi, P. Oulego, S. Giannakis, Radical-based degradation of sulfamethoxazole via UVA/PMS-assisted photocatalysis, driven by magnetically separable

- Fe₃O₄@CeO₂@BiOI nanospheres, *Sep. Purif. Technol.* 267 (2021) 118665. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118665>.
- [10] V. Hasija, V.H. Nguyen, A. Kumar, P. Raizada, V. Krishnan, A.A.P. Khan, P. Singh, E. Lichtfouse, C. Wang, P. Thi Huong, Advanced activation of persulfate by polymeric g-C₃N₄ based photocatalysts for environmental remediation: A review, *J. Hazard. Mater.* 413 (2021) 125324. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125324>.
- [11] R. Zhong, H. Liao, Q. Deng, X. Zou, L. Wu, Preparation of a novel composite photocatalyst BiOBr/ZIF-67 for enhanced visible-light photocatalytic degradation of RhB, *J. Mol. Struct.* 1259 (2022) 132768. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132768>.
- [12] W.L. da Silva, J.H.Z. dos Santos, Ecotechnological strategies in the development of alternative photocatalysts, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 6 (2017) 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.06.001>.
- [13] Z. Long, Q. Li, T. Wei, G. Zhang, Z. Ren, Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water, *J. Hazard. Mater.* 395 (2020) 122599. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122599>.
- [14] Y. Zhao, X. Zhao, Z. Lang, H. Sun, Z. Du, H. Tan, T. Qiu, W. Ho, Z. Zhao, Y. Wang, Reasonable design of Cu₂MoS₄ heterophase junction for highly efficient photocatalysis, *J. Alloys Compd.* 826 (2020) 154076. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154076>.
- [15] G. Liu, L. Wang, H.G. Yang, H.M. Cheng, G.Q. Lu, Titania-based photocatalysts - Crystal growth, doping and heterostructuring, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 831–843. <https://doi.org/10.1039/b909930a>.
- [16] L. Zhang, M. Jaroniec, Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 430 (2018) 2–17. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.192>.
- [17] L.C.T. Lacerda, M.S. Pires, I.S.S. Oliveira, T.C. Telles, A.A. de Castro, S. Corrêa, V.S. Vaiss, T.C. Ramalho, Bulk and surface theoretical investigation of Nb-doped δ -FeOOH as a promising bifunctional catalyst, *J. Mol. Model.* 27 (2021). <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04864-4>.
- [18] M.R. Samarghandi, J.K. Yang, O. Gahi, M. Shirzad-Siboni, Photocatalytic reduction of hexavalent chromium with illuminated amorphous FeOOH, *Environ. Technol. (United Kingdom)*. 36 (2015) 1132–1140. <https://doi.org/10.1080/09593330.2014.982718>.
- [19] L.V.C. Lima, M. Rodriguez, V.A.A. Freitas, T.E. Souza, A.E.H. Machado, A.O.T. Patrocínio, J.D. Fabris, L.C.A. Oliveira, M.C. Pereira, Synergism between n-type WO₃ and p-type δ -FeOOH semiconductors: High interfacial contacts and enhanced photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 165 (2015) 579–588. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.066>.
- [20] E.D. Sherly, J. Judith Vijaya, L. John Kennedy, B. Sreedhar, NiO Coupled ZnO Nanoparticles: Preparation, Characterization and their UV-Vis Photocatalytic Activities, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 16 (2016) 9784–9793. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12043>.
- [21] P. Zhai, Q. Yi, J. Jian, H. Wang, P. Song, C. Dong, X. Lu, Y. Sun, J. Zhao, X. Dai, Y. Lou, H. Yang, G. Zou, Transparent p-type epitaxial thin films of nickel oxide, *Chem. Commun.* 50 (2014) 1854–1856. <https://doi.org/10.1039/c3cc48877b>.
- [22] M. de R. Bonesio, F.G.E. Nogueira, D.T. Mancini, L.S. Ribeiro, T.C. Ramalho, A simple methodology for obtaining novel heterojunction photocatalyst NiO / δ - FeOOH : a theoretical and experimental study, *J. Iran. Chem. Soc.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s13738-022-02676-8>.

- [23] X. Wei, X. Wang, Y. Pu, A. Liu, C. Chen, W. Zou, Y. Zheng, J. Huang, Y. Zhang, Y. Yang, M. Naushad, B. Gao, L. Dong, Facile ball-milling synthesis of CeO₂/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction for synergistic adsorption and photodegradation of methylene blue: Characteristics, kinetics, models, and mechanisms, *Chem. Eng. J.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127719>.
- [24] F. Silva, G. da Silva, J. Torres, C. Ribeiro, Tuning the Photocatalytic Activity of Tin Oxide Through Mechanical Surface Activation, *J. Braz. Chem. Soc.* 33 (2022) 725–733. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220009>.
- [25] I. Arora, H. Chawla, A. Chandra, S. Sagadevan, S. Garg, Advances in the strategies for enhancing the photocatalytic activity of TiO₂: Conversion from UV-light active to visible-light active photocatalyst, *Inorg. Chem. Commun.* 143 (2022) 109700. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109700>.
- [26] M.H. Hazaraimi, P.S. Goh, W.J. Lau, A.F. Ismail, Z. Wu, M.N. Subramaniam, J.W. Lim, D. Kanakaraju, The state-of-the-art development of photocatalysts for the degradation of persistent herbicides in wastewater, *Sci. Total Environ.* 843 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.156975>.
- [27] J.L. Chen, M.M. Liu, S.Y. Xie, L.J. Yue, F.L. Gong, K.M. Chai, Y.H. Zhang, Cu₂O-loaded TiO₂ heterojunction composites for enhanced photocatalytic H₂ production, *J. Mol. Struct.* 1247 (2022) 131294. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131294>.
- [28] D. Mateo, J. Albero, H. García, Graphene supported NiO/Ni nanoparticles as efficient photocatalyst for gas phase CO₂ reduction with hydrogen, *Appl. Catal. B Environ.* 224 (2018) 563–571. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.071>.
- [29] M.C. Oliveira, V.S. Fonseca, N.F. Andrade Neto, R.A.P. Ribeiro, E. Longo, S.R. de Lazaro, F. V. Motta, M.R.D. Bomio, Connecting theory with experiment to understand the photocatalytic activity of CuO–ZnO heterostructure, *Ceram. Int.* 46 (2020) 9446–9454. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.205>.
- [30] I.P.A.F. Souza, L.H.S. Crespo, L. Spessato, S.A.R. Melo, A.F. Martins, A.L. Cazetta, V.C. Almeida, Optimization of thermal conditions of sol-gel method for synthesis of TiO₂ using RSM and its influence on photodegradation of tartrazine yellow dye, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104753>.
- [31] I.P.A.F. Souza, O. Pezoti, K.C. Bedin, A.L. Cazetta, S.A.R. Melo, L.S. Souza, M.C. Silva, V.C. Almeida, Chemometric study of thermal treatment effect on the P25 photoactivity for degradation of tartrazine yellow dye, *Ceram. Int.* 44 (2018) 12292–12300. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.016>.
- [32] S. Liu, S. Kokot, G. Will, Photochemistry and chemometrics-An overview, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 10 (2009) 159–172. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2010.01.001>.
- [33] A.R. Khataee, M. Fathinia, S.W. Joo, Simultaneous monitoring of photocatalysis of three pharmaceuticals by immobilized TiO₂ nanoparticles: Chemometric assessment, intermediates identification and ecotoxicological evaluation, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 112 (2013) 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.028>.
- [34] M. Sleiman, D. Vildoza, C. Ferronato, J.M. Chovelon, Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, *Appl. Catal. B Environ.* 77 (2007) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.06.015>.
- [35] M. Ding, W. Ao, H. Xu, W. Chen, L. Tao, Z. Shen, H. Liu, C. Lu, Z. Xie, Facile construction of dual heterojunction CoO@TiO₂/MXene hybrid with efficient and stable

catalytic activity for phenol degradation with peroxymonosulfate under visible light irradiation, *J. Hazard. Mater.* 420 (2021) 126686. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126686>.

[36] M. Golshan, B. Kakavandi, M. Ahmadi, M. Azizi, Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by TiO₂ anchored on copper ferrite (TiO₂@CuFe₂O₄) into 2,4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway, *J. Hazard. Mater.* 359 (2018) 325–337. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.069>.

ANEXOS

Journal of the Iranian Chemical Society
 https://doi.org/10.1007/s13738-022-02676-8

ORIGINAL PAPER



A simple methodology for obtaining novel heterojunction photocatalyst NiO/ δ -FeOOH: a theoretical and experimental study

Mariana de Rezende Bonesio¹ · Francisco Guilherme Esteves Nogueira² · Daiana Teixeira Mancini¹ · Lucas S. Ribeiro³ · Teodorico Castro Ramalho¹

Received: 22 April 2022 / Accepted: 2 October 2022
 © Iranian Chemical Society 2022

Abstract

A new type of photocatalyst was obtained by heterojunction between δ -FeOOH and NiO using a ball mill. The proportion of NiO in relation to δ -FeOOH was varied, resulting in the materials FN5, FN10 and FN20 (5, 10 and 20% w/w, NiO: δ -FeOOH). The diffractograms confirmed the heterojunction by the presence of crystalline planes of NiO. In addition, the heterojunction formed also reflected in the increase in the band gap of the material and, consequently, in the performance of photocatalysis, especially for FN20, which reached about 72% of dye removal in 4 h. Theoretical studies were carried out to elucidate the mechanisms of photocatalysis by optimization and single-point calculations of NiO and δ -FeOOH structures. The results indicated that, when the light is on, the holes pass from the valence band of NiO to the valence band of δ -FeOOH, whose photoexcited electrons go from its conduction band to the conduction band of NiO. This effect results in decreasing electron/hole recombination rates, improving the photocatalytic process when compared to the δ -FeOOH photocatalyst alone. In addition, it was observed that the water oxidation occurs on δ -FeOOH surface, and that this reaction can be thermodynamically favorable.

Keywords Ferroxyhyte · Photocatalysis · Heterojunction · Mechanochemistry

Introduction

Waterbodies pollution is a relevant question discussed by politicians, scientists, and environmentalists all over the world. Thus, the search for cleaning and recovery of the aquatic environment stimulates the development of new technologies as well as improves those already known [1, 2]. Advanced oxidative processes (AOP) are widely studied since the highly oxidative and non-selective radicals formed can degrade pollutants via redox reaction, transforming them into innocuous products, that is, CO₂ and H₂O [3–5]. Among all the AOP methodologies, heterogeneous photocatalysis is

highly studied due to its characteristics, such as high potential in the degradation of different contaminants, low cost, environmentally benign, high efficiency, and the possibility of using solar energy as the light source. Also, there are a great variety of semiconductors that could be studied and improved to degrade a range of pollutants [2, 6, 7].

Currently, much research has been focused on the development of semiconductors such as TiO₂ [8], ZnO [9], CdS [10], and iron oxides [4] as photocatalysts. Among iron oxides, magnetite [11], hematite [12] and goethite [13] are the most common. However, in recent years, the δ -FeOOH oxide (p-type oxyhydroxide) has been widely studied as a heterogeneous photocatalyst due to its optical and magnetic properties [14, 15]. It is essential to highlight that the δ -FeOOH semiconductor has a band gap of around 1.8–2.2 eV, which can enhance the absorption intensity in the visible-light region [16]. In addition, due to its magnetic properties, its separation from the reaction medium is easier once it is possible to apply a magnetic field to remove it. However, the reduction in the recombination rate of photogenerated charge carriers has been a challenge to be overcome to improve its efficiency [15]. In this context, several

✉ Mariana de Rezende Bonesio
 mariana.bonesio@ufla.br

¹ Department of Chemistry, Institute of Natural Sciences, Federal University of Lavras, Lavras, MG 37200900, Brazil

² Department of Chemical Engineering, Federal University of São Carlos, São Carlos, SP 13565-905, Brazil

³ Interdisciplinary Laboratory of Electrochemistry and Ceramics (LIHC), Department of Chemistry, Federal University of São Carlos, São Carlos, SP 13565-905, Brazil



J. Serb. Chem. Soc. **00(0)**1-13 (2022)
JSCS-12128

Journal of
the Serbian
Chemical Society

JSCS-info@shd.org.rs • www.shd.org.rs/JSCS

Original scientific paper
Published DD MM, 2022

Xylose dehydration to furfural using niobium doped δ -FeOOH as catalyst

PAULO TADASHI BANNAI CAMPOS¹, MARIANA DE REZENDE BONESIO¹,
ANDRÉ LUIZ DIAS LIMA², ADILSON CÂNDIDO DA SILVA²,
DAIANA TEIXEIRA MANCINI^{1*} and TEODORICO CASTRO RAMALHO^{1**}

¹Department of Chemistry, Federal University of Lavras 37200-900, Lavras – MG, Brazil and

²Department of Chemistry, Federal University of Ouro Preto, 35400-000, Ouro Preto – MG, Brazil

(Received 16 March; Revised 22 November; Accepted 9 December 2022)

Abstract: The effect of modification of δ -FeOOH with niobium, applied to dehydration reaction of xylose, was evaluated by experimentally and theoretically methods. The experimental data confirmed that the materials were obtained by characteristic peaks in the X-ray diffractometer analysis. Inductively coupled plasma mass spectrometry analysis defined the percentage of Nb as 0 for pure δ -FeOOH and 9.5 % w/w (δ -FeOOH/Nb) for doped. In relation to obtaining furfural, the doped material presents a conversion improvement of 290 % when compared to pure catalyst. Theoretical calculations were useful in understanding the preferential route of the mechanisms proposed by the obtained potential energy values. To understand the preferred routes, the most favorable position of xylose in relation to δ -FeOOH was initially calculated. From this, the favoring of furfural formation was calculated based on the routes of the proposed mechanisms and the energy values indicated that the furfural formation is more likely by the doped material.

Keywords: feroxyhyte, xylose, furfural, niobium

INTRODUCTION

The fossil raw materials dependency can be problematic in the long term, because of scarcity perspective.¹ In this context, the study of renewable raw materials may solve the scarcity issues, also decreases the environmental impacts as the emission of greenhouse gases and the contamination of effluents.^{2,3}

Herewith, the vegetable residues generated from agriculture are considered as a renewable material; however, they are used as energy source, through combustion. Nowadays, new forms to increase the added values of these products are being studied using lignin, pentoses and hexoses in the material.^{4,5} For



Magnetite particles covered by amino-functionalized poly(dimethylsiloxane) network for copper(II) adsorption from aqueous solution

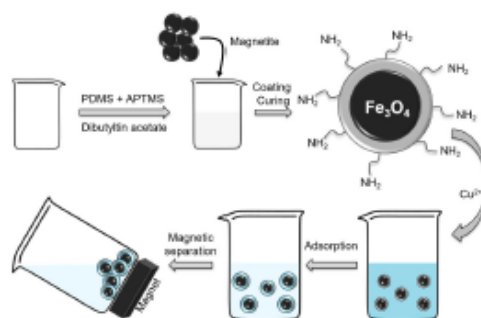
Mariana de Rezende Bonesio¹ · Fábio Luiz Pissetti¹

Received: 9 January 2019 / Accepted: 5 October 2019 / Published online: 24 October 2019
 © Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

Abstract

An amino-functionalized poly(dimethylsiloxane) (PDMS) were obtained over magnetite particles. The materials obtained were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and thermogravimetric analysis (TGA). ATR-FTIR spectra showed adsorption bands attributed to the amino-functionalized polymeric network and the Fe–O bonds of magnetite, while XRD patterns indicated that magnetite was covered with an amorphous material, the PDMS polymeric network. Thermal analysis showed that the obtained materials were thermally stable up to 300 °C. SEM micrographs revealed that the polymer network coated the magnetite particles, since the surface roughness decrease. Adsorption of Cu(II) was conducted in aqueous medium at different pH values, contact times, and metal ion concentrations. The adsorption capacities obtained were of 0.56, 0.44, and 0.41 mmol L⁻¹ for the materials with a decreasing content of amino group, respectively. Nonlinear kinetic model equations were applied, showing that the materials with lower and higher content of APTMS was described by chemisorption model, while that the intermediary content by a pseudo-second-order fit. The experimental data of adsorption isotherm were studied by various models and Sips model exhibited the best fit for all materials.

Graphical Abstract



✉ Fábio Luiz Pissetti
 fpissetti@gmail.com

¹ Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG), Alfenas, MG 37130-001, Brazil