



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURA DE FOSFATO DE
PRATA E GOETHITA PARA DEGRADAÇÃO DE RODAMINA B POR
FOTOCATÁLISE INDUZIDA POR LUZ NA REGIÃO DO VISÍVEL**

HANNA SOARES PINHEIRO
Mestranda

Manaus – AM

Dezembro/2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURA DE FOSFATO DE
PRATA E GOETHITA PARA DEGRADAÇÃO DE RODAMINA B POR
FOTOCATÁLISE INDUZIDA POR LUZ NA REGIÃO DO VISÍVEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química, na área de concentração de Química de Materiais e Interfaces.

HANNA SOARES PINHEIRO
Mestranda

Prof. Dr. PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO
Orientador/ UFAM

Manaus – AM
Dezembro/2021

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

-
- P654s Pinheiro, Hanna Soares
 Síntese e caracterização de heteroestrutura de fosfato de prata e goethita
 para degradação de rodamina b por fotocatalise induzida por luz na região
 do visível / Hanna Soares Pinheiro. - 2021.
 68 f. : il., color. ; 31 cm.
- Orientador(a): Paulo Rogério da Costa Couceiro.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa
 de Pós-Graduação em Química, Manaus, 2021.
1. Fosfato de Prata. 2. Goethita. 3. Heteroestrutura. 4. Fotocatálise. I.
 Couceiro, Paulo Rogério da Costa. II. Universidade Federal do Amazonas.
 Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título
-

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HETEROESTRUTURA DE FOSFATO DE PRATA E GOETHITA PARA DEGRADAÇÃO DE RODAMINA B POR FOTOCATÁLISE INDUZIDA POR LUZ NA REGIÃO DO VISÍVEL

HANNA SOARES PINHEIRO

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química, com ênfase na linha de pesquisa “Química de Materiais e Interfaces”.

Aprovada em, 20 de dezembro de 2021.

PAULO ROGÉRIO DA COSTA COUCEIRO (PPGQ/UFAM)
Presidente/Orientador

FLÁVIO AUGUSTO DE FREITAS (PPGQ/UFAM)
Membro Interno

YURIMILLER LEYTE RUIZ (FT/UFAM)
Membro Externo

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à Deus pela ddiva da vida em tempos tão difíceis. Agradeço ainda pela proteção, força de vontade, determinação e resiliência aprendidos nessa jornada; e pelo afeto, carinho e admiração doados ou recebidos que, em qualquer que via, sempre serão um refrigério.

Agradeço à minha família, Dona Lourdes por nunca medir esforços para educar e cuidar de suas filhas, às minhas irmãs, com características “quirais” Hayanne e Hayanna (pois uma é o espelho da outra) e a Elton Ribeiro por todo incentivo, apoio e por sempre estar ao meu lado em todos os momentos.

Ao meu querido orientador, Prof. Dr. Paulo Rogério da Costa Couceiro, por ter me apresentado o maravilhoso mundo da ciência desde quando eu era aluna de iniciação científica. Por ser essa pessoa inspiradora que não mede esforços pelo conhecimento e progresso e que contribui muito para meu crescimento e busca pelo conhecimento durante este mestrado.

Aos integrantes do grupo de Pesquisa em Físico-Química da UFAM: Isadora, Josimar, Rosane, Xavier, Ariadine, Vera, Mateus, Rosângela, Dayanna e Ygor por toda ajuda e apoio, por serem como uma segunda família. Agradeço a sempre agradável e produtiva hora do café, que sempre estará viva em minhas lembranças.

Ao Departamento de Química (UFAM) pela infraestrutura prestada.

Ao Departamento de Geologia (UFAM) pelas análises de DRX.

Ao Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN) pelas análises de FRX e TGA.

Ao Laboratório Temático de Microscopia e Nanotecnologia - LTMN do Instituto de Nacional de Pesquisas – INPA pelas micrografias

Agradeço a FAPEAM pela bolsa concedida.

*“Dedico este trabalho a todos que amo...
... pois o amor une perfeitamente todas as coisas.”*

RESUMO

Devido à escassez de recursos hídricos, observa-se atualmente uma crescente necessidade mundial pelo desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de águas residuais e efluentes industriais, uma vez que pesquisas tem mostrado o aumento do nível de toxicidade dos resíduos e também dos poluentes orgânicos persistentes no meio ambiente, reduzindo ainda mais os níveis de água potável disponível em nosso planeta. Uma das fontes de poluição da água são os corantes naturais e sintéticos que são inadequadamente despejados no meio ambiente, representando uma grande ameaça às fontes de água. Esses corantes são amplamente utilizados na pintura, impressão, papel, plástico, farmacêutico, processamento de alimentos e indústrias de cosméticos e principalmente da indústria têxtil, apontada como o segundo maior seguimento de poluição por efluentes. Um exemplo de corante largamente utilizado é a Rodamina B, além de ser utilizado como corante na indústria têxtil, é encontrado também como insumo para tintas de impressoras, entre outros, e que se descartado de forma errada traz consequências para saúde humana e meio ambiente. Portanto, uma grande variedade de tecnologias no tratamento de águas residuais vem sendo desenvolvidas ou otimizadas para este fim. Entre os processos para o tratamento desses efluentes se destaca a fotocatalise e o fosfato de prata (Ag_3PO_4), um fotocatalisador promissor no tratamento de águas residuais, com *band gap* menor (2,45 eV), sendo assim capaz de absorver na luz visível, porém por ser um material pouco estável necessita de outros materiais para estabilizar sua estrutura. Neste trabalho, com o objetivo de melhor explorar as propriedades fotocatalíticas do Ag_3PO_4 , é proposto uma heteroestrutura com um óxido de ferro, que além de ser um material abundante e de baixo custo, possui algumas propriedades particulares, como modificabilidade da superfície, grande biocompatibilidade etc. Os óxidos de ferro existem de várias formas na natureza, a magnetita (Fe_3O_4), a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) são as mais comuns. A goethita foi selecionada para este estudo, devido a sua estabilidade e por possuir *band gap* entre 2,5 - 3,1 eV. A heteroestrutura de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ foi sintetizada e em seguida caracterizada utilizando as técnicas analíticas de FTIR, DRX, MEV, TGA, FRX, refinamento Rietveld dos dados de raios X e seu efeito fotocatalítico foi testado perante o corante Rodamina B obtendo 100 % de degradação do corante em 120 min sob luz na região do visível.

Palavras-chave: Fosfato de Prata; Goethita; Heteroestrutura; Fotocatálise.

ABSTRACT

Due to the scarcity of water resources, there is currently a growing global demand for the development of new technologies for the treatment of wastewater and industrial effluents, as research has shown an increase in the toxicity levels of residues as well as persistent organic pollutants in the environment, further reducing the availability of potable water on the planet. One of the major sources of water pollution is the improper discharge of natural and synthetic dyes into the environment, which represents a serious threat to water resources. These dyes are widely used in painting, printing, paper, plastic, pharmaceutical, food processing, cosmetic industries, and especially in the textile industry, which is considered the second largest contributor to effluent-related pollution. An example of a widely used dye is Rhodamine B, which, in addition to its application in the textile industry, is also employed as an ink component in printing devices, among other uses. When improperly disposed of, Rhodamine B can cause significant adverse effects on both human health and the environment. Consequently, a wide range of wastewater treatment technologies has been developed or optimized to address this issue. Among the available treatment processes, photocatalysis has attracted significant attention, and silver phosphate (Ag_3PO_4) has emerged as a promising photocatalyst for wastewater treatment due to its relatively narrow band gap (2.45 eV), which enables absorption in the visible light region. However, owing to its poor structural stability, Ag_3PO_4 requires the incorporation of other materials to stabilize its structure. In this work, aiming to better exploit the photocatalytic properties of Ag_3PO_4 , a heterostructure with an iron oxide was proposed. Iron oxides are abundant, low-cost materials and exhibit several advantageous properties, such as surface modifiability and high biocompatibility. Iron oxides occur in various forms in nature, with magnetite (Fe_3O_4), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), and goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) being the most common. Goethite was selected for this study due to its stability and band gap in the range of 2.5–3.1 eV. The $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ heterostructure was synthesized and subsequently characterized using FTIR, XRD, SEM, TGA, XRF, and Rietveld refinement of XRD data. Its photocatalytic performance was evaluated using Rhodamine B as a model pollutant, achieving 100 % degradation within 120 minutes under visible-light irradiation.

Keywords: Silver Phosphate; Goethite; Heterojunction; Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Alguns dos poluentes mais comuns das águas, adaptado de ARAÚJO (2016).	13
Figura 2. (a) Estrutura molecular do corante RhB. (b) Solução de RhB em água.	17
Figura 3. Diferentes tipos de materiais classificados segundo seu <i>band gap</i> , adaptado de AMETA e colaboradores (2018).	19
Figura 4. Mecanismo da fotocatalise heterogênea: (a) excitação do e- da BV para a BC; (b) transferência do e^-/h^+ para uma molécula aceptora; (c) aprisionamento de cargas (d) recombinação do par e^-/h^+ ; (e) transferência interfacial, adaptado de ARAÚJO e colaboradores (2016).	20
Figura 5. Representação do ciclo de compressão e rarefação das ondas acústicas, adaptado de SUSLICK (2014).	24
Figura 6. Estrutura do Fosfato de Prata, Ag_3PO_4 . Fonte: Autor, 2020.	25
Figura 7. Estrutura da Goethita, α -FeOOH. Fonte: Autor, 2020.	27
Figura 8. Representação do processo de síntese das partículas de goethita, amostra GTT. Fonte: Autor, 2020.	31
Figura 9. Esquematização do procedimento de síntese da heteroestrutura de Ag_3PO_4/α -FeOOH, amostra HGP. Fonte: Autor, 2020.	31
Figura 10. Difratorômetro de raios X convencional Bruker, modelo D2 PHASER.	32
Figura 11. Espectrofotômetro de FTIR Bruker, modelo Vertex 70 V.	33
Figura 12. Termoanalizador Shimadzu, modelo TGA-50. Fonte: LSCN/IFAM.	34
Figura 13. Microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega 3. Fonte: LTMN/INPA.	34
Figura 14. Espectrofotômetro UV-Vis Thermo Scientific TM , modelo GENESYS 10S. Fonte: Laboratório de Físico-Química/UFAM.	35
Figura 15. Espectrômetro de FRX FISCHERSCOPE X-RAY, modelo XAN 250. Fonte: LSCN/ IFAM.	36
Figura 16. Ilustração esquemática da câmara fotocatalítica utilizada para os ensaios, adaptado de NOBRE 2016.	38
Figura 17. Imagens das amostras preparadas: (a) amostra FFP, Ag_3PO_4 ; (b) amostra GTT, α -FeOOH; e (c) amostra HGP, Ag_3PO_4/α -FeOOH. Fonte: Autor, 2020.	39
Figura 18. Padrões de DRX das amostras: (a) GTT; (b) FFP; (c) HGP. Fonte: Autor, 2020.	39

Figura 19. Resultado gráfico do refinamento das amostras: (a) amostra FFP, Ag_3PO_4 sintetizado; e (b) refinamento para a amostra HGP, heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$. Fonte: Autor, 2020.	41
Figura 20. Resultados da análise de FRX para a amostra GTT ($\alpha\text{-FeOOH}$). Fonte: Autor, 2020.	43
Figura 21. Resultados da análise de FRX para a amostra FFP (Ag_3PO_4). Fonte: Autor, 2020.	44
Figura 22. Resultados da análise de FRX para a amostra HGP ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$). Fonte: Autor, 2020.	45
Figura 23. Espectros de FTIR das amostras: (a) GTT; (b) FFP; e (c) HGP. Fonte: Autor, 2020.	46
Figura 24. Curvas de TGA das amostras GTT ($\alpha\text{-FeOOH}$), FFP (Ag_3PO_4) e HGP ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$). Fonte: Autor, 2020.	48
Figura 25. (a) Imagem de MEV da amostra HGP, referente a heteroestrutura $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$. (b) Ampliação da imagem onde observa-se destacado em amarelo estruturas esféricas referentes ao fosfato de prata, e destacado em vermelho os bastões referentes as estruturas esperadas para a goethita. Fonte: Autor, 2020.	51
Figura 26. Monitoramento do efeito fotocatalítico do catalisador frente ao corante RhB, no período de 120 minutos. Fonte: Autor, 2020.	54
Figura 27. Aliquotas do corante de RhB sob efeito do catalisador $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ durante exposição a luz visível durante 120 min. Fonte: Autor, 2020.	56
Figura 28. (a) Cinética de reação dos materiais sintetizados; e (b) Descoloração do corante RhB em função do tempo de exposição a luz na região do visível. Fonte: Autor, 2020.	57
Figura 29. Ilustração da relação da atividade catalítica de FeOOH com as morfologias de haste e moeda, elaboradas utilizando o software VESTA. Adaptado de KAKUTA e colaboradores (2014).	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Setores que mais usam água em seus processos produtivos ou de beneficiamento.	14
Tabela 2. Fundamentos dos tratamentos convencionais empregados para efluentes têxteis, adaptado de RAMOS e colaboradores (2020).	15
Tabela 3. Características gerais da RhB.	17
Tabela 4. Sumarização do processo Fotocatalítico, adaptado de PAWAR e LEE (2015).	21
Tabela 5. Reagentes utilizados na metodologia do trabalho.	30
Tabela 6. Amostras obtidas com os processos de síntese sonoquímica.	32
Tabela 7. Parâmetros obtidos do refinamento para a amostra HGP.	42
Tabela 8. Estimativa do tamanho médio de partículas.	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

θ	-	Ângulo de difração
α, β e γ	-	Ângulos internos da célula unitária
BC	-	Banda de condução
BV	-	Banda de valência
h^+_{bv}	-	Buraco na banda de valência
λ	-	Comprimento de onda
DBO	-	Demanda Biológica de Oxigênio
DRX	-	Difração de raios X
e^-_{bc}	-	Elétron na banda de condução
eV	-	Elétron-volt
FTIR	-	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
FRX	-	Fluorescência de raios X
$h\nu$	-	Fóton de energia
HOMO	-	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
Y_{obs}	-	Intensidade experimental
Y_{calc}	-	Intensidade teórica
LUMO	-	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura
POA	-	Processo de oxidação avançado
RhB	-	Rodamina B
DFT	-	Teoria Funcional da Densidade, do inglês <i>Density Functional Theory</i>
TGA	-	Termogravimetria

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1. IMPACTOS AMBIENTAIS E A INDÚSTRIA TÊXTIL	13
2.2. CORANTE RODAMINA B (RhB)	16
FIGURA 2. (A) ESTRUTURA MOLECULAR DO CORANTE RhB. (B) SOLUÇÃO DE RhB EM ÁGUA.	
.....	17
2.3. Fotocatálise	18
2.4. HETEROESTRUTURAS.....	22
2.5. MÉTODO DE SÍNTESE ULTRASSÔNICO	23
2.6. FOSFATO DE PRATA (Ag₃PO₄)	24
2.7. GOETHITA (α-FeOOH)	25
3. OBJETIVOS	29
3.1. GERAL	29
3.2. ESPECÍFICOS	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1. REAGENTES	30
4.2. PREPARAÇÃO DOS PERCUSSORES	30
4.2.1. Goethita.....	30
4.2.2. Preparação da heteroestrutura de Ag ₃ PO ₄ /α-FeOOH	31
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	32
4.3.1. Difração de raios X (DRX)	32
4.3.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	33
4.3.3. Termogravimetria (TGA).....	33
4.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
4.3.5. Espectroscopia no UV-Vis.....	34
4.3.6. Fluorescência de Raios X (FRX)	35
4.3.7. Método de Refinamento Rietveld	36
4.3.8. Ensaios de Fotocatálise	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6. CONCLUSÃO.....	59
7. REFERÊNCIAS	61

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial à vida, mas sua distribuição no planeta apresenta grande disparidade. Embora a maior parte da superfície terrestre seja coberta por água, apenas uma pequena fração é composta por água doce disponível para uso humano. A maior parte desse volume encontra-se retida em geleiras e calotas polares, enquanto apenas uma parcela mínima está acessível em rios, lagos e aquíferos. Essa condição evidencia a necessidade de gestão racional da água, principalmente em regiões que, mesmo pertencendo a países com grandes reservas hídricas, enfrentam escassez decorrente de má distribuição geográfica, uso inadequado ou pressões antrópicas.

Entre os principais usos da água destacam-se os setores urbano, agrícola e industrial, sendo estes dois últimos responsáveis por grande parte da demanda global. A intensificação das atividades humanas gera um volume crescente de águas residuais contendo substâncias químicas diversas, muitas delas tóxicas e difíceis de remover por tratamentos convencionais. A contaminação hídrica causada por metais, compostos orgânicos e outros poluentes representa um desafio ambiental significativo, exigindo tecnologias de tratamento mais eficientes. Indústrias como a têxtil, por exemplo, utilizam grandes quantidades de água em seus processos, resultando em efluentes altamente contaminados por corantes e outros compostos persistentes, tornando-se uma das maiores fontes de poluição hídrica no mundo.

A necessidade de remover e minimizar tais contaminantes impulsiona o desenvolvimento de métodos avançados de tratamento, entre os quais se destacam técnicas de adsorção, peneiras moleculares, membranas e especialmente os processos oxidativos avançados, como a fotocatalise. A fotocatalise tem ganhado relevância devido à sua capacidade de degradar poluentes orgânicos de forma eficiente, simples e com baixo custo operacional. Embora materiais tradicionais como o dióxido de titânio sejam amplamente utilizados, sua limitação em absorver luz visível estimula a busca por fotocatalisadores alternativos com menor *band gap*, maior eficiência sob radiação solar e menor impacto ambiental. Nesse cenário, óxidos de ferro e compósitos fotoativos emergem como alternativas promissoras devido à sua abundância, biocompatibilidade e propriedades catalíticas.

Diante desse contexto, este trabalho apresenta a preparação de uma heteroestrutura de fosfato de prata com goethita ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$), obtida por método

1. Introdução

ultrassônico, visando aplicações em fotodegradação de contaminantes orgânicos em solução aquosa. A caracterização dos materiais consistiu em estudo estrutural por difração de raios X (DRX) e refinamento Rietveld, estudo morfológico por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e estudo dos modos vibracionais na região do infravermelho por transformada de Fourier (IVTF) Por fim, a performance catalítica na fotodegradação de moléculas orgânicas de interesse (Rodamina B - RhB) em solução aquosa, utilizando radiação artificial na região do visível com comprimento de onda de 554 nm. Este trabalho busca contribuir para o desenvolvimento de materiais mais eficientes, acessíveis e ambientalmente seguros, capazes de auxiliar no tratamento de águas residuais e na mitigação dos impactos ambientais decorrentes das atividades humanas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Impactos Ambientais e a Indústria têxtil

Com o crescimento populacional, o aumento dos padrões de consumo e o desenvolvimento industrial, observa-se uma exploração acentuada dos recursos naturais, desencadeando impactos ambientais significativos, especialmente na contaminação de corpos d'água (ARAÚJO *et al.*, 2016). A água é um recurso essencial e amplamente utilizado em processos industriais. A Figura 1 apresenta alguns dos principais poluentes encontrados em corpos hídricos de forma geral.



Figura 1. Alguns dos poluentes mais comuns das águas, adaptado de ARAÚJO (2016).

A Tabela 1 apresenta os segmentos industriais que mais demandam água em seus processos produtivos ou de beneficiamento, evidenciando tanto o volume utilizado quanto o potencial de poluição associado a cada setor. Esses dados permitem compreender como diferentes cadeias produtivas exercem pressões distintas sobre os recursos hídricos, seja pelo alto consumo, seja pela carga poluidora lançada em corpos d'água. De acordo com MIERZWA e HESPANHOL (2005), a caracterização desses setores é fundamental para orientar políticas de gestão eficiente da água, estimular práticas de reuso e promover tecnologias mais limpas. Assim, ao analisar os setores

listados, torna-se possível identificar prioridades de intervenção e compreender o papel estratégico de cada atividade industrial na sustentabilidade hídrica.

Tabela 1. Setores que mais usam água em seus processos produtivos ou de beneficiamento.

SETOR	MOTIVO DE ALTO CONSUMO/POLUIÇÃO
Agricultura/Irrigação	Consome a maior parte da água doce global. Segundo a FAO, a agricultura irrigada é responsável por até 70 % do uso de água em muitos países. Poluição por fertilizantes (nitrogênio, fósforo), pesticidas, sedimentos (FAO, 2025).
Indústria Têxtil/Moda	Uso tingimento, lavagem e acabamento de tecidos. A indústria têxtil consome cerca de 93 bilhões de m ³ de água por ano. Em termos de poluição, emprega muitos corantes, metais pesados e produtos químicos; estima-se que gere ~20 % da poluição industrial da água (FUJITA e JORETE, 2015).
Indústria Química/Petroquímica	Produção química requer muita água para reações, resfriamento e solventes. Polui por liberar compostos tóxicos, solventes, ácidos, metais traços etc. (ANA, 2025).
Papel e Celulose	Um dos grandes consumidores industriais de água para produzir polpa e papel. Poluição: efluentes com lignina, cloratos, metais pesados, substâncias orgânicas (VIDAL e HORA, 2012).
Metalurgia/Siderurgia	Uso de água para resfriamento, forjamento e outras operações industriais. Poluição hídrica: efluentes com metais pesados (ferro, chumbo, cádmio), sedimentos e óxidos. (Relatos gerais de poluição por setor pesado) (PEREIRA <i>et al.</i> , 2013).
Alimentos e Bebidas	Uso massivo de água para produção, limpeza, processamento e resfriamento. No Brasil, este setor representa uma grande parte da retirada de água da indústria. Poluição: resíduos orgânicos, nutrientes (N, P), sedimentos e DBO alta. Indicados como fontes significativas de efluentes industriais (KATO e KANSHA, 2024).

Entre os segmentos industriais que mais usam água em seus processos podemos citar a indústria têxtil (DE ALMEIDA *et al.*, 2016). A indústria têxtil brasileira possui grande relevância social e econômica. Esse segmento é o segundo que mais emprega dentro da indústria de transformação, reunindo cerca de 1,3 milhão de trabalhadores diretos (ABIT, 2025).

Durante a etapa de beneficiamento ou acabamento da indústria têxtil — que inclui processos como alvejamento, tingimento, estamparia, lavagens, secagem e tratamentos especiais (por exemplo, amaciamento, impermeabilização, antichama etc.) - concentram-se os impactos ambientais mais graves do setor (ZHANG *et al.*, 2023).

Além do alto consumo hídrico, essas etapas usam uma grande variedade de produtos químicos potencialmente tóxicos - corantes, solventes, metais traços, fixadores, agentes de acabamento, alvejantes etc. (BERRADI *et al.*, 2019). Quando efluentes não são tratados adequadamente, liberam contaminantes como corantes não-biodegradáveis, metais traços e compostos orgânicos tóxicos, com graves consequências para a qualidade da água, para ecossistemas aquáticos e para a saúde humana (BERRADI *et al.*, 2019).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011, que complementa a Resolução N° 356/2015, dispõe sobre as Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes: pH, temperatura, materiais sedimentáveis, regime de lançamento, óleos e graxas, ausência de materiais flutuantes e DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio).

Para manter suas operações regulares, as indústrias precisam se adequar as legislações ambientais e outros requisitos aplicáveis. Para controle e remediação a principal técnica para remoção de poluentes utilizado pela indústria têxtil é o processo de coagulação-floculação, enquanto os tratamentos biológicos são adotados para melhorar a eficiência de algumas ETE's (*Estação de Tratamento de Esgoto*). Nota-se, no entanto, a necessidade de explorar alternativas para o tratamento de efluentes têxteis como os processos oxidativos avançados e a fotocatalise os quais evitam/minimizam a geração de resíduos sólidos, comum nos processos convencionais (RAMOS *et al.*, 2020).

Em geral, entre os vários processos empregados para o tratamento de águas residuais e efluentes contaminados por compostos químicos podemos citar: adsorção, precipitação, floculação, filtração, osmose reversa, degradação sonoquímica, métodos bioquimicamente assistidos e degradação fotocatalítica (JELLE *et al.*, 2016).

A Tabela 2 sintetiza os principais processos convencionais utilizados no tratamento de efluentes têxteis, como gradeamento, coagulação-floculação, tratamento biológico, sedimentação e disposição final de lodo (RAMOS *et al.*, 2020).

Tabela 2. Fundamentos dos tratamentos convencionais empregados para efluentes têxteis, adaptado de RAMOS e colaboradores (2020).

TRATAMENTO	DESCRIÇÃO
Gradeamento/Peneiramento	Remoção de sólidos grosseiros.
Desarenação	Remoção de partículas arenosas com densidade superior a 2 g cm^{-3}
Equalização	Tanque aerado para homogeneizar o efluente a ser tratado

Coagulação - Floculação	Desestabilização de coloides por agentes coagulantes e consequente formação de flocos.
Tanque de Aeração	Reator biológico para remoção de matéria orgânica dissolvida e parte dos corantes.
Lagoa de estabilização aeróbia	Lagoa contendo microrganismos para remoção de matéria orgânica biodegradável.
Sedimentação	Remoção por diferença de densidade de flocos, partículas sedimentáveis, lodo biológico.
Processamento do lodo	Prensas, filtros e secadores para redução da umidade do lodo, o qual é geralmente descartado em aterros industriais.
Incineração	Combustão de lodo seco.

A presença de corantes em águas residuais, impede a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, alterando a atividade fotossintética do meio, resultando em deterioração da qualidade dessa água, diminuindo a solubilidade de oxigênio, e resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática (LALNUNHLIMI e KRISHNASWAMY, 2016).

O uso de corantes pelo homem é uma atividade bem antiga, podendo encontrar registros de sua utilização em tecidos e hieróglifos egípcios datados de 2.500 anos a.C. Pode se encontrar também registros de sua utilização em outras civilizações antigas como na Babilônia, Grécia, Roma, entre outras. Os antigos nativos do continente americano, também já usavam corantes para pintar seus corpos ou objetos. Desta forma é possível afirmar que o uso de corantes pelo homem está em sua cultura desde os primórdios da civilização. Porém até hoje a origem do uso dos corantes é incerta (ZOLLINGER, 1987).

A Rodamina B (RhB) é um corante bastante utilizado na indústria têxtil, na indústria de pedras preciosas no processo de tingimento de ágata, indústria de alimentos para animais, como traçador fluorescente em água, na produção de cartuchos de impressoras a jato e a laser. É também frequentemente misturada com herbicidas para mostrar onde eles tenham sido aplicados (SCHNEIDER *et al*, 2000; ALCÂNTARA *et al*, 2015).

2.2. Corante Rodamina B (RhB)

A RhB, Cloreto de [9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3-xantenilideno]-dietilamônio (nome IUPAC), estrutura molecular [Figura 2(a)], sendo altamente solúvel em água [Figura 3(b)], pertence à classe dos xantenos.

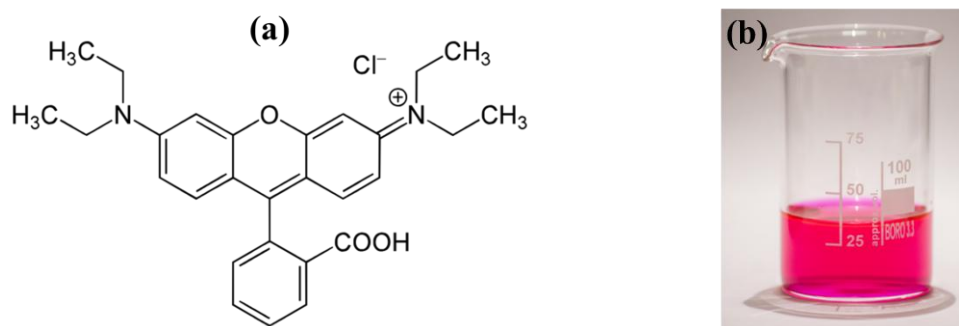


Figura 2. (a) Estrutura molecular do corante RhB. (b) Solução de RhB em água.

A Tabela 3 mostra algumas características da RhB (ALCÂNTARA *et al*, 2015).

Tabela 3. Características gerais da RhB.

CARACTERÍSTICAS GERAIS	RODAMINA B
Fórmula Química	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
Classe Ionização	Básico
Classe química	Xanteno
Grupos Cromóforos	-C=C-; -C=N-; Anel quinóide
Absorbância máxima	542-544 nm
Massa Molecular	479,02 g

A sua toxicidade está associada às irritações em olhos, vias respiratórias e peles de animais e seres humanos. Estudos mostraram que esse corante possui carcinogenicidade e neurotoxicidade (MCGREGOR *et al*, 1991; SHIMADA *et al*, 1994). Logo, estudos buscam meios para sua degradação ou remoção (XU e MA, 2021; ALCÂNTARA *et al*, 2015).

Devido aos impactos ambientais associados ao descarte incorreto da Rodamina B, bem como aos riscos decorrentes de seu manuseio inadequado, diversos pesquisadores têm intensificado a busca por alternativas capazes de remover ou degradar esse corante. Entre as abordagens mais estudadas estão a adsorção e diferentes técnicas de purificação, incluindo processos físicos, químicos e fotocatalíticos.

A fotocatalise tem se destacado como uma das estratégias mais eficientes e ambientalmente sustentáveis para a degradação de corantes sintéticos presentes em efluentes industriais, especialmente os provenientes do setor têxtil. Esse processo baseia-se na geração de espécies reativas, como radicais hidroxila, capazes de mineralizar

compostos orgânicos recalcitrantes sem a necessidade de condições extremas de operação.

De acordo com BERRADI e colaboradores (2019), muitos corantes utilizados no acabamento têxtil apresentam elevada estabilidade química, baixa biodegradabilidade e forte afinidade com a água, o que dificulta sua remoção por métodos convencionais. Estudos recentes também indicam que a fotocatalise tem se mostrado particularmente eficaz para a degradação de corantes como a Rodamina B, um composto amplamente empregado e reconhecido por seu potencial tóxico (ZHANG *et al.*, 2023). Além disso, autores como MIERZWA e HESPAÑOL (2005) ressaltam que tecnologias avançadas de tratamento, incluindo processos oxidativos avançados como a fotocatalise, representam alternativas viáveis para reduzir o impacto ambiental de efluentes industriais e melhorar a qualidade dos corpos hídricos receptores.

Assim, diante da crescente preocupação com as questões ambientais, torna-se imprescindível o uso e desenvolvimento de tecnologias economicamente corretas e viáveis para tratamento de efluentes industriais. Neste contexto a fotocatalise tem se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de efluentes, por se tratar de um método eficiente para remoção de contaminantes de efluentes e águas residuais (KAUSOR *et al.*, 2019; ZHU e ZHOU, 2019).

2.3. Fotocatalise

De acordo com o IUPAC (2019), a fotocatalise é a mudança na velocidade de uma reação química ou sua iniciação sob a ação de radiação ultravioleta, visível ou infravermelha na presença de uma substância - o fotocatalisador - que absorve a luz e está envolvido na transformação química dos agentes de reação. O estado excitado do fotocatalisador repetidamente interage com os parceiros de reação formando intermediários de reação e se regenera após cada ciclo de tais interações.

Em outras palavras, fotocatalisadores são materiais que aceleram a velocidade de uma reação química durante a exposição à luz e este fenômeno é conhecido como fotocatalise. Os fotocatalisadores podem ser utilizados como anti-incrustante, anti-embassador, conservação e armazenamento de energia, desodorização, esterilização, autolimpeza, purificação do ar, tratamento de águas residuais, e outros. (BYRNE *et al.*, 2014).

Os fotocatalisadores são materiais semicondutores, atuando como sensibilizadores para os processos de foto redox devido à sua estrutura eletrônica. Alguns semicondutores, são capazes de fotocatalisar a mineralização completa de muitos poluentes orgânicos como poluentes aromáticos, halo-hidrocarbonetos, corantes, surfactantes, inseticidas e pesticidas (AMETA *et al.*, 2018).

No catalisador/semicondutor existe uma descontinuidade de energia entre a banda de valência (BV), segundo a teoria do orbital molecular é a região HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), ou seja, região de energia mais baixa, e a banda de condução (BC) - que é a região LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), região de mais alta energia (Figura 3) (ARAÚJO *et al.*, 2016).

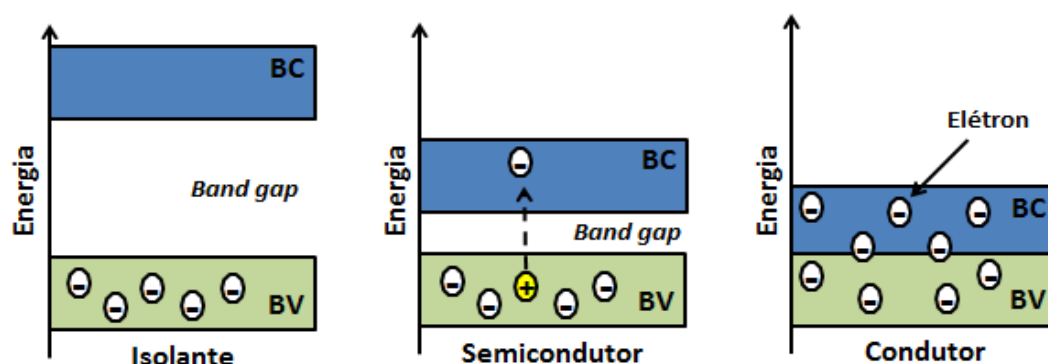


Figura 3. Diferentes tipos de materiais classificados segundo seu *band gap*, adaptado de AMETA e colaboradores (2018).

Ao analisar a estrutura eletrônica de semicondutores, pode-se observar como se comportam seguindo a abordagem do orbital molecular para ligações. A banda parcialmente preenchida de orbitais moleculares é dividida em uma banda de valência com menor energia e em uma banda de condução com maior energia. Em metais, não há nenhuma barreira de energia para que um elétron passe dos orbitais moleculares preenchidos para os orbitais moleculares vazios, e a eletricidade pode fluir facilmente.

Em isolantes e semicondutores, as bandas de valência e de condução são separadas umas das outras por uma barreira de energia, conhecida como *band gap*. Nos materiais isolantes, o *band gap* é tão grande que os elétrons ficam presos na banda de valência e não podem fazer transição para a banda de condução, mesmo em temperaturas elevadas. Os semicondutores, por outro lado, possuem um *band gap* menor (KOTZ *et al.*, 2011).

Quando a energia de irradiação é igual ou ultrapassa a energia de *band gap* (diferença de energia entre as bandas BV e BC) os elétrons são promovidos da BV para

a BC. Logo, deixando vagas com cargas positivas na banda de valência, chamadas de buracos (h^+_{bv}) originando um par elétron/buraco (e^-_{bc} / h^+_{bv}), que podem recombinar-se diretamente ou migrar para a superfície do semiconductor, induzindo reações de oxidação-redução (Figura 4) (ARAÚJO *et al.*, 2016; ÂNGELO *et al.*, 2013).

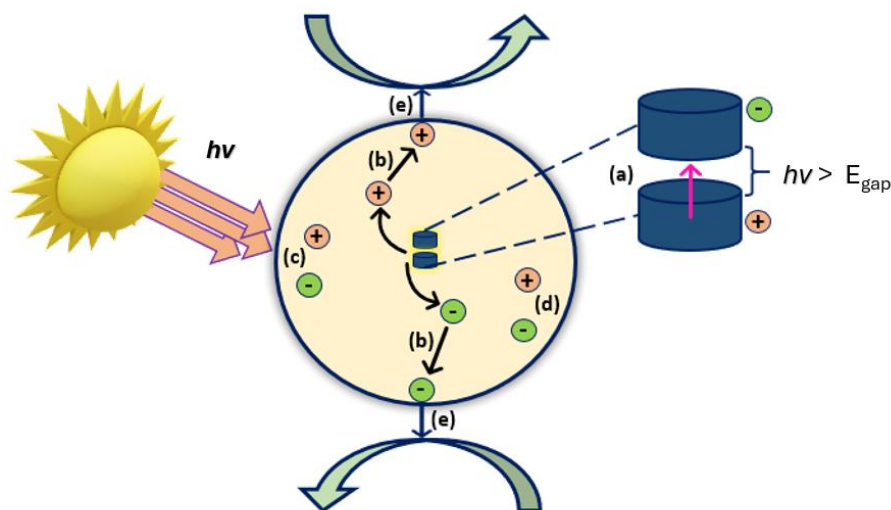


Figura 4. Mecanismo da fotocatalise heterogênea: (a) excitação do e^- da BV para a BC; (b) transferência do e^-/h^+ para uma molécula aceptora; (c) aprisionamento de cargas (d) recombinação do par e^-/h^+ ; (e) transferência interfacial, adaptado de ARAÚJO e colaboradores (2016).

Segundo LINSEBIGLER e colaboradores (1995), o processo fotocatalítico pode ser sumarizado por 6 etapas: excitação eletrônica, aprisionamento, recombinação, transferência de carga, transferência de carga interfacial e reação química. Inicialmente há a geração de pares elétron/buraco pela absorção de fótons pelo semiconductor, processo este chamado de excitação eletrônica. Os elétrons na banda de valência necessitam de determinada energia para serem excitados até a banda de condução. Fótons que possuem energia ($h\nu$) maior ou igual à energia da banda proibida dão início ao processo de excitação eletrônica (YANG e WANG, 2018).

Os elétrons e os buracos que não sofreram aprisionamento nem recombinação, e se difundiram até a superfície do semiconductor, podem então ser doados ou receber elétrons, respectivamente, de espécies adsorvidas, o que é chamado de transferência interfacial. A transferência de carga interfacial leva então a reação de oxidação ou redução das moléculas adsorvidas (PAWAR e LEE, 2015). Na Tabela 4 estão sumarizados os processos eletrônicos supracitados.

Tabela 4. Sumarização do processo Fotocatalítico, adaptado de PAWAR e LEE (2015).

ETAPA	PROCESSO	REAÇÃO ENVOLVIDA
1	Excitação eletrônica	$\text{semicondutor} + h\nu \text{ (fóton)} \longrightarrow e^-_{bc} + h^+_{bv}$
2	Transferência de carga	$e^-_{\text{volume}} \longrightarrow e^-_{\text{superfície}}$ $h^+_{\text{volume}} \longrightarrow h^+_{\text{superfície}}$
3	Aprisionamento de cargas	$e^-_{bc} \longrightarrow e^-_{ap}$ $h^+_{bv} \longrightarrow h^+_{ap}$
4	Recombinação	$e^-_{bc} + h^+_{bv} (h^+_{tr}) \longrightarrow \text{fótons}$ $e^-_{tr} + h^+_{bv} (h^+_{tr}) \longrightarrow \text{fótons}$
5	Transferência de carga interfacial	$e^-_{bc} (e^-_{ap})_{\text{superfície}} + A \longrightarrow A^-$ $h^+_{bv} (h^+_{ap})_{\text{superfície}} + D \longrightarrow D^+$
6	Reação química	D(A) – Produtos (Oxidação ou Redução)

Legenda:

e^-_{bc} - elétron na banda de condução; h^+_{bv} - buraco na banda de valência; $e^-_{\text{volume}}/ h^+_{\text{volume}}$ - elétron ou buraco no volume do material; $e^-_{\text{superfície}}/ h^+_{\text{superfície}}$ - elétron ou buraco na superfície do material; e^-_{tr}/ h^+_{tr} - elétron ou buraco em sítio de aprisionamento; **A, D** - moléculas dessorvidas na superfície do material; **A⁻** - produto de redução e **D⁺** - produto de oxidação.

A fotocatalise pode ser classificada em um processo homogêneo ou heterogêneo. Na fotocatalise homogênea são utilizados oxidantes como O₃ (ozônio) e H₂O₂ (peróxido de hidrogênio) acoplados simultaneamente a uma fonte de luz para mineralização de compostos orgânicos. A foto reação através da irradiação de partículas semicondutoras é considerada heterogênea quando não necessita de substâncias oxidantes já que utiliza os elétrons (e^-) e buracos (h^+) gerados (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Geralmente, os fotocatalisadores utilizados são óxidos de metais de transição, tais como, Fe₂O₃, ZnO e TiO₂. Idealmente, um semicondutor empregado como catalisador no processo de fotocatalise, com a finalidade de degradar compostos orgânicos, deve ser: quimicamente inerte, fotocataliticamente estável na condição aplicada, facilmente sintetizado e fácil de usar. Entre esses semicondutores, o dióxido de titânio é o mais utilizado devido suas propriedades, como elevada estabilidade química, alta fotossensibilidade, natureza não tóxica e outras. Mais recentemente, óxidos de ferro como hematita e goethita têm recebido atenção especial, devido ao menor valor de *band gap*, o que possibilita o emprego de luz solar no processo fotocatalítico (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

De fato, esses óxidos ou hidróxidos de ferro geralmente possuem valores de *band gap* relativamente baixos, cerca de 2,2 eV, sendo este valor menor do que o *band gap* do TiO₂ (3,2 eV), portanto, estes materiais podem absorver energias em comprimentos de

onda menores, próximo à luz visível, comparativamente ao TiO_2 que absorve em $\lambda < 387 \text{ nm}$, para formar os pares e^-/h^+ (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

2.4. Heteroestruturas

Heteroestruturas são sistemas nos quais materiais de diferentes composições ou estruturas compartilham a mesma interface, sendo denominada também de heterojunção (BUENO *et al.*, 2019). De modo simplificado heterojunção é o contato entre dois materiais diferentes com propriedades elétricas ou eletroópticas distintas (MILNES e FEUCHT, 1972). O comportamento de uma heteroestrutura de semicondutores depende do *band gap*, da afinidade eletrônica e das posições relativas das BC e BV dos semicondutores constituintes (BUENO *et al.*, 2019).

Logo, a combinação de diferentes semicondutores resulta em diferentes tipos de heteroestruturas dependendo das suas características eletrônicas, sendo cada tipo mais apropriado para aplicações específicas. A adequação de uma heteroestrutura para um determinado processo está diretamente relacionada ao sentido da migração de cargas na interface de conexão entre os materiais, que ocorre devido à diferença de energia potencial das BC e BV em cada estrutura (BUENO *et al.*, 2019).

O desafio mais importante no desenvolvimento de heteroestruturas eficientes para aplicações distintas é a definição de quais semicondutores devem ser combinados para exibir uma vida útil maximizada dos portadores de carga e, simultaneamente, apresentar posições apropriadas de BV e BC para conduzir reações específicas de oxirredução fotoativadas (BUENO *et al.*, 2019).

É possível propor uma combinação de semicondutores que pode resultar em uma propriedade fotocatalítica ótima baseando-se em conhecimentos teóricos. Entretanto, obter experimentalmente heterojunções efetivas entre estes semicondutores é um grande desafio. Além disso, as condições de pH, temperatura, pressão e outras. necessárias para obter um dos semicondutores pode não ser favorável para a obtenção do outro semicondutor constituinte da heteroestrutura. Nesse sentido, ainda são necessários grandes esforços para desenvolver métodos de síntese para obter heteroestruturas com junções apropriadas e que apresentem as propriedades físico-químicas desejadas. Vários métodos de síntese têm sido aplicados para se obter heteroestruturas de diferentes semicondutores, tais como os métodos de sol-gel, dos precursores poliméricos e hidrotérmico (BUENO *et al.*, 2019).

2.5. Método de síntese ultrassônico

As ondas sonoras de frequência acima de 20 kHz, região do ultrassom, podem beneficiar a fotocatalise em múltiplas maneiras, desde a promoção da síntese de fotocatalizadores com propriedades físico-químicas sob medida, para aumentar a eficiência da reação através de sinergismos entre ultrassom, e também em irradiação leve em sonofocatalise (MERONI e BIANCHI, 2022).

O método de síntese ultrassônico tem se consolidado como uma técnica promissora para a produção de nanopartículas e heteroestruturas devido aos efeitos únicos gerados pela cavitação acústica. Durante a aplicação de ultrassom de alta frequência, formam-se microbolhas que crescem e implodem violentamente, produzindo zonas locais de alta temperatura e pressão, capazes de promover reações químicas extremamente rápidas e eficientes (SUSLICK, 1990). A implosão dessas bolhas gera radicais livres, fragmentação molecular e a nucleação de espécies precursoras, resultando na formação controlada de nanomateriais com diferentes morfologias, como esferas, bastões, tubos ou discos, a depender das condições de síntese (MASON e LORIMER, 2002).

Além disso, a sonoquímica tem sido amplamente utilizada na construção de heteroestruturas, pois o ambiente reativo e altamente energético favorece a deposição, ancoragem e crescimento simultâneo de múltiplas fases cristalinas, criando interfaces estáveis e aumentando o desempenho fotocatalítico e eletrônico desses materiais (KHATAEE *et al.*, 2020). Assim, a técnica apresenta vantagens significativas, como simplicidade operacional, baixo custo, alta eficiência energética e capacidade de controlar propriedades estruturais em escala nanométrica, sendo amplamente utilizada em aplicações ambientais, catalíticas e de energia.

Quando as ondas de ultrassom são transmitidas através de um líquido, eventos de alta energia são produzidos por cavitação acústica, isto é, geração, crescimento e implosão de vacúolos (bolhas) em solução (FERNANDEZ, 2013). O som é uma fonte de energia que se propaga em ondas e a sonoquímica é uma parte da ciência que está baseada no aproveitamento da energia sonora para realizar alterações em um meio material (RESENDIZ, 2018).

Por exemplo, ondas de ultrassom de baixa frequência (20 - 80 kHz) causam principalmente efeitos físicos, enquanto os efeitos químicos dominam em frequências

altas (150 - 2000 kHz). Tanto os efeitos físicos, como os químicos podem ser utilizados em síntese de fotocatalizadores e reações fotocatalíticas (MERONI e BIANCHI, 2022).

Assim como todas as ondas sonoras, as ultrassônicas também se alternam entre fases de extensão e compressão do meio no qual se propagam. As fases de compressão exercem uma pressão positiva (máxima) sobre o líquido que provoca a aproximação entre as moléculas deste. E as fases de expansão/rarefação exercem uma pressão negativa (mínima) que tende a distanciar as moléculas umas das outras (Figura 5) (SUSLICK, 2014).

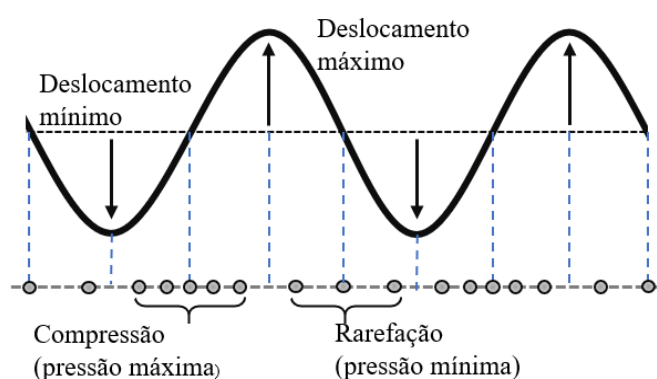


Figura 5. Representação do ciclo de compressão e rarefação das ondas acústicas, adaptado de SUSLICK (2014).

Levando em consideração os benefícios do ultrassom a preparação da heteroestrutura descrita neste trabalho foi assistida por ultrassom adaptado do método descrito por ZHANG e colaboradores (2016).

2.6. Fosfato de Prata (Ag_3PO_4)

O fosfato de prata (Ag_3PO_4) é um semicondutor de *band gap* menor (2,45 eV), que foi investigado recentemente para suas atividades fotocatalíticas. No entanto, como outros materiais de *band gap* menores, Ag_3PO_4 é também pouco fotoestável, necessitando de outro composto para estabilizar sua estrutura (NIRAULA *et al.*, 2014).

O uso do semicondutor Ag_3PO_4 foi relatado pela primeira vez por YI e colaboradores (2010) como um catalisador fotofuncional para fotólise da água e na degradação de contaminantes orgânicos de águas residuais. Assim, o Ag_3PO_4 se tornou um promissor fotocatalisador acionado por luz visível, desde então muitos trabalhos de pesquisa com o semicondutor têm sido dedicados à melhoria de suas propriedades

fotofísicas e fotocatalíticas, bem como sua estabilidade (KAUSOR *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019).

MA e colaboradores (2011) investigaram a atividade estrutural e fotocatalítica com a ajuda da Teoria Funcional da Densidade (*Density Functional Theory, DFT*), sendo esta uma das mais populares teorias da mecânica quântica utilizada para descrever as propriedades eletrônicas na física do estado sólido, química quântica, ciência dos materiais, bioquímica, nano-sistemas e sistemas em escala atômica. Segundo MA e colaboradores (2011), através do estudo realizado, estabelecem o Ag_3PO_4 como um fotocatalisador com características apropriadas para aproveitar a energia solar na oxidação da água e degradação de contaminantes orgânicos da água (MA *et al.*, 2011; YI *et al.*, 2010).

A estrutura do Ag_3PO_4 abrange tetraedros PO_4 isolados e regulares com uma distância P-O de $\sim 1,539 \text{ \AA}$ (Figura 6). Os seis íons Ag^+ estão dispersos entre doze locais de simetria dupla. Com o avanço da tecnologia de DRX, foi verificado que possui célula unitária de uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), contendo um átomo em cada vértice do cubo e um átomo em seu centro, tipo de estrutura com um parâmetro de rede de $6,004 \text{ \AA}$ e o grupo espacial é $P4-3n$ (KAUSOR *et al.*, 2019).

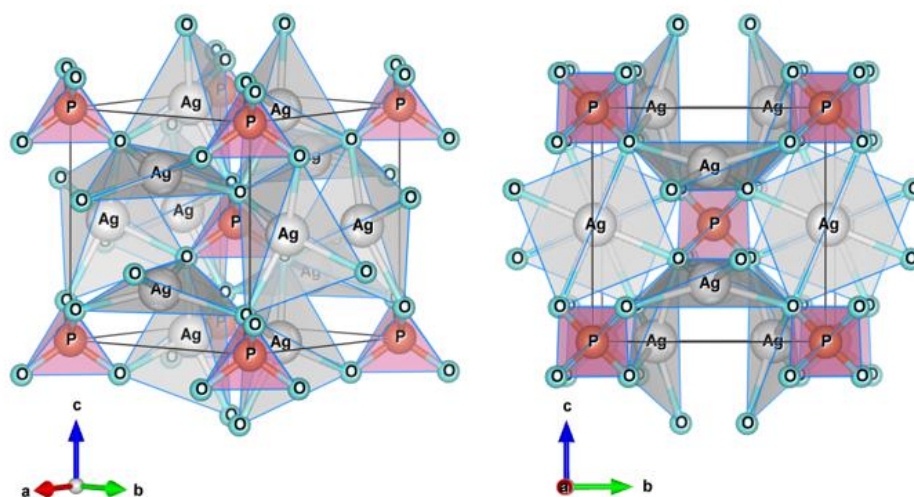


Figura 6. Estrutura do Fosfato de Prata, Ag_3PO_4 . **Fonte:** Autor, 2020.

2.7. Goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$)

Os óxidos de ferro consistem em arranjos de ânions (normalmente hexagonais ou cúbicos) nos quais os interstícios são parcialmente preenchidos com Fe divalentes ou

trivalentes, predominando a coordenação octaédrica FeO_6 , porém, também estando presente a coordenação tetraédrica FeO_4 (SILVA *et al.*, 2015).

Entre um dos óxidos de ferro mais estáveis à temperatura ambiente está a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), que é um mineral antiferromagnético do grupo dos hidróxidos de ferro. Possui uma estrutura ortorrômbica com cada íon Fe^{3+} coordenado com três íons O^{2-} e três íons OH^- , formando octaedros. Entretanto, quando aquecida em temperaturas superiores a 200 °C, sofre desidroxilação para formar hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

A goethita natural ocorre comumente como partículas muito finas que acumulam metais traços por adsorção, complexação e/ou co-precipitação (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Logo, a goethita natural contém muitas impurezas de diferentes tipos de cátions metálicos, como Al^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} , incorporados em sua estrutura. Estas impurezas têm um impacto significativo sobre as propriedades da sua superfície, por isso, muitos pesquisadores têm estudado a associação de goethita com outros elementos análogos sintéticos (SILEO *et al.*, 2003). Diversos estudos têm mostrado que a capacidade de adsorção de goethita aumenta com a incorporação de íons metálicos em sua estrutura (AZEVEDO *et al.*, 2017; TANAKA *et al.*, 2018). No entanto, há poucos estudos sobre a interação da goethita com outros aniões importantes, como fosfato, sulfato e cromato.

Portanto, os semicondutores hidróxidos de ferro (III) tem atraído interesse na sua utilização como precursor para a produção de óxidos de ferro e como suportes para aplicações em catálise. Os polimorfos do FeOOH são geralmente cristalinos e ocorrem em diferentes estruturas cristalográficas incluindo a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) (Figura 7), akaganeíta ($\beta\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) e a ferroxiíta ($\delta\text{-FeOOH}$), que podem ser facilmente caracterizadas através da técnica de DRX (AZEVEDO *et al.*, 2017).

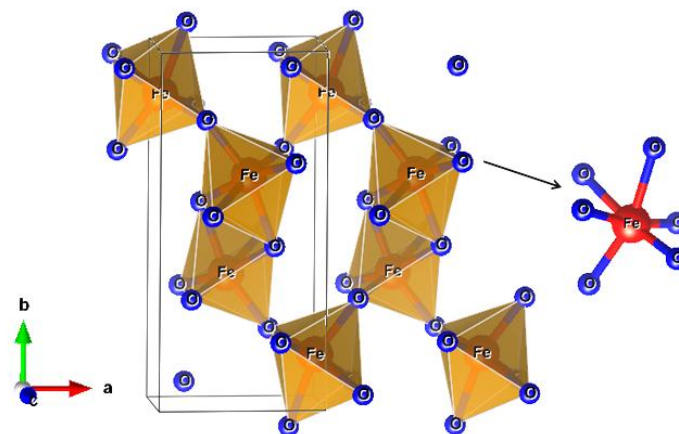


Figura 7. Estrutura da Goethita, α -FeOOH. **Fonte:** Autor, 2020.

A preparação dos óxidos de ferro é muito sensível às condições de síntese, na qual o tipo e a concentração do sal de ferro, o pH, a temperatura e o tempo de síntese (envelhecimento) são fatores importantes (AZEVEDO *et al.*, 2017).

Em geral, os materiais de partida na síntese de catalisadores de ferro envolvem principalmente sais de Fe^{2+} que são mais baratos que os sais de Fe^{3+} . Existem três principais métodos de obtenção de catalisadores à base de óxidos de ferro (OLIVEIRA *et al.*, 2013):

- (i) reação em estado sólido pela decomposição térmica de sais de ferro ou ainda hidróxidos. Esse método pode promover a formação de hematita, goethita ou magnetita;
- (ii) processos de redução na presença de compostos orgânicos, o que levaria à formação de fases reduzidas como magnetita ou, mesmo, mistura de magnetita com maghemita;
- (iii) precipitação de sais de Fe^{2+} seguida de oxidação ou, mesmo, a precipitação de íons Fe^{3+} diretamente por hidróxidos de sódio ou potássio.

JELLE e colaboradores (2016), reportam a síntese de quatro polimorfos diferentes hidróxidos de ferro nanoestruturados; α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH e δ -FeOOH. As nanopartículas de α -FeOOH e β -FeOOH foram sintetizadas usando uma técnica hidrotérmica, γ -FeOOH e δ -FeOOH foram sintetizadas com uma reação de oxidação lenta e rápida do Fe^{2+} , respectivamente. Suas propriedades fotocatalíticas foram testadas estudando a taxa e extensão da degradação do corante azul de metileno.

Os resultados obtidos por JELLE e colaboradores (2016) mostraram que dos quatro polimorfos, o maior nível de atividade fotocatalítica para degradação de azul de metileno foi revelada pela ferroxiíta (δ -FeOOH). Este resultado foi atribuído principalmente à sua maior superfície e ao menor *band gap* da ferroxiíta comparado com o outros três polimorfos de FeOOH. Assim, a abundância natural dos minerais FeOOH os tornam potenciais materiais para a remediação da poluição ambiental do ar e da água (JELLE *et al.*, 2016).

LIU e colaboradores (2018) propuseram uma estratégia para síntese de nanobastões de α -FeOOH para investigar seu uso em catalisador para degradação de um corante azo, laranja de metila, obtendo sucesso em suas pesquisas.

Devido ao seu *band gap* adequado para luz visível, implicando absorção a comprimentos de onda mais longos e sua maior estabilidade durante a irradiação, óxidos de ferro podem absorver e utilizar cerca de até 40 % do espectro solar incidente. Eles também têm as vantagens de facilidade na preparação em alta pureza, elevada estabilidade química em uma ampla faixa de pH, elevada estabilidade contra a corrosão e baixa toxicidade, bem como a sua abundância na terra e baixo custo (RIBEIRO, 2018).

No entanto, a elevada taxa de recombinação de cargas em óxidos de ferro reduz sua atividade e eficiência de degradação e limita o seu desempenho fotocatalítico (LI *et al.*, 2018). Vários estudos buscam melhorar suas propriedades fotoelétricas, tais como controlar a morfologia e tamanho das partículas (TONG *et al.*, 2012; RIBEIRO, 2018; LASSOUED *et al.*, 2017).

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

Sintetizar heteroestrutura de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$, caracterizar e avaliar a capacidade fotodegradativa induzida por luz na região do visível frente ao corante RhB.

3.2. Específicos

- Preparar $\alpha\text{-FeOOH}$ por síntese assistida por ultrassom com intervalo de 30 min de exposição;
- Sintetizar heteroestrutura de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ por método proposto por WEI ZHANG e colaboradores (2016);
- Caracterizar os materiais pelas seguintes técnicas analíticas:
 - (i) Difração de raios X (DRX);
 - (ii) Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
 - (iii) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
 - (iv) Termogravimetria (TGA);
 - (v) Fluorescência de Raios X (FRX).
- Realizar o refinamento dos dados de DRX pelo método de Rietveld.
- Investigar o efeito fotocatalítico do catalisador obtido, na presença de solução do corante RhB, utilizando sistema fotocatalítico com radiação na região do visível com comprimento de onda de aproximadamente 554 nm.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Os precursores utilizados para a síntese da heteroestrutura de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ foram de grau de pureza analítica, sendo estes empregados no processo de síntese sem nenhum tratamento adicional (Tabela 5).

Tabela 5. Reagentes utilizados na metodologia do trabalho.

REAGENTES	FÓRMULA QUÍMICA	PUREZA (%)	FABRICANTE
Cloreto de Ferro III Hexahidratado	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,00	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sódio	NaOH	99,00	Merck
Hidrogenofosfato Dissódico	Na_2HPO_4	99,95	Merck
Nitrato de Prata	AgNO_3	99,00	Merck

4.2. Preparação dos precursores

4.2.1. Goethita

A preparação de precursores constitui uma etapa fundamental para a obtenção de materiais com propriedades estruturais e morfológicas controladas. Nesse contexto, a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) destaca-se como um importante material precursor, amplamente utilizada em estudos relacionados à síntese de óxidos de ferro e a aplicações ambientais. Assim, apresenta-se a seguir o método empregado para a síntese da goethita por meio da rota sonoquímica, com ênfase nas principais etapas do processo.

As partículas de goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) foram preparadas por meio da rota sonoquímica, conforme ilustrado na Figura 8. Inicialmente, em um béquer contendo 50 mL de uma solução molar de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, adicionou-se lentamente uma solução de NaOH 5 mol L^{-1} até atingir pH ~ 8 . Durante a adição, a mistura foi mantida agitação constante com auxílio de um agitador magnético, permanecendo em homogeneização por 30 minutos. Em seguida, a mistura foi submetida à sonificação por 30 minutos em uma cuba ultrassônica à frequência de 42 kHz. Após a sonificação, a suspensão foi transferida para tubos Falcon de 45 mL sendo o sólido obtido lavado repetidamente com água destilada e centrifugado a 4.000 rpm por 8 minutos em cada ciclo, até atingir pH neutro. Por fim, o material foi seco a 70 °C por 12 horas, a fim de eliminar resíduos da fase líquida. O material final foi denominado GTT.

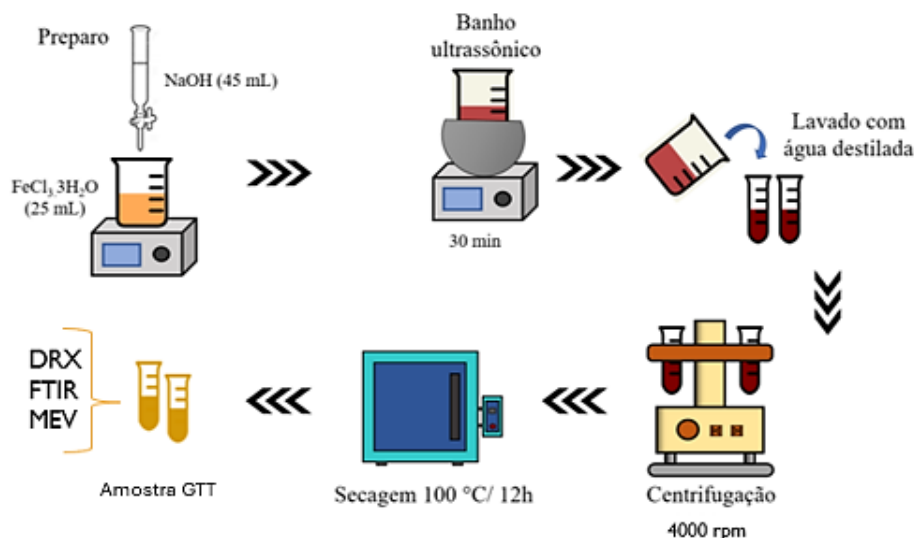


Figura 8. Representação do processo de síntese das partículas de goethita, amostra GTT. **Fonte:** Autor, 2020.

4.2.2. Preparação da heteroestrutura de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$

A metodologia proposta por ZHANG e colaboradores (2016) foi adaptada para a síntese da heteroestrutura. Inicialmente, 0,1 g do material obtido na síntese da goethita foi submetido à sonificação por 10 minutos. Imediatamente após esse processo, adicionou-se 200 mL de solução de Na_2HPO_4 $0,003 \text{ mol L}^{-1}$ à suspensão de FeOOH , seguida de agitação magnética por 30 minutos. Em seguida, 100 mL de AgNO_3 $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados lentamente, gora a gora, sob agitação contínua. O precipitado formado foi centrifugado e lavado repetidamente com água deionizada e etanol absoluto, sendo posteriormente seco em estufa a 100 °C por 12 horas (Figura 9).

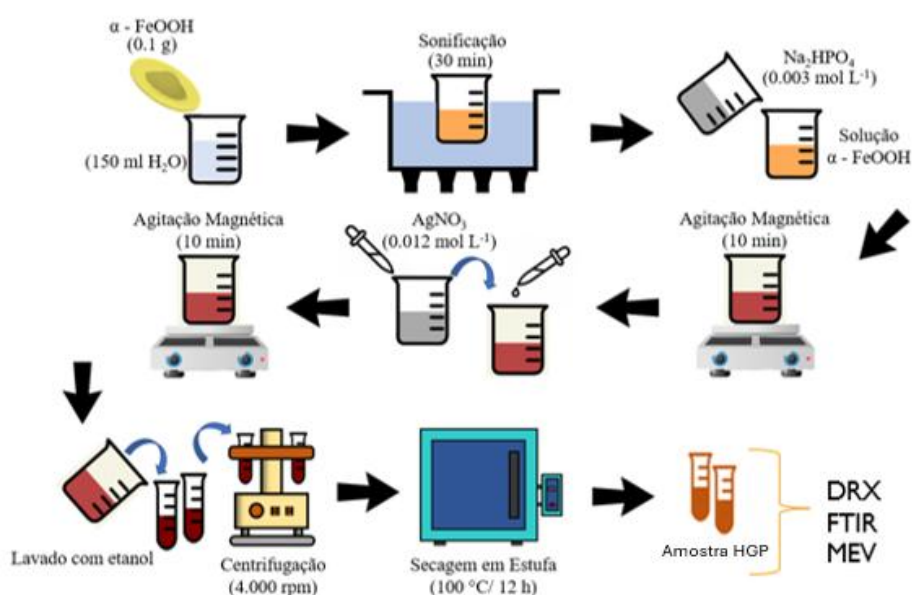


Figura 9. Esquematização do procedimento de síntese da heteroestrutura de $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$, amostra HGP. **Fonte:** Autor, 2020.

Para comparação, as partículas de Ag_3PO_4 foram também preparadas nas mesmas condições descritas na Figura 9, sem a presença da goethita. Adicionou-se, gota a gota, a solução de AgNO_3 (100 mL, $0,012 \text{ mol L}^{-1}$) a 200 mL de solução $0,003 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2HPO_4 , sob agitação durante 10 minutos. A mistura foi sonificada por 30 minutos, em seguida o precipitado formado foi centrifugado e lavado várias vezes com água deionizada e etanol absoluto, e seco em estufa a 100°C por 12 horas (amostra FFP). Na Tabela 6 está listado as amostras obtidas com os processos de síntese sonoquímica.

Tabela 6. Amostras obtidas com os processos de síntese sonoquímica.

Material	Fórmula Química	Código
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	GTT
Fosfato de prata	Ag_3PO_4	FFP
Heteroestrutura	$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$	HGP

4.3. Caracterização dos Materiais

4.3.1. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma das técnicas mais indicadas na determinação das fases cristalinas presentes nos materiais, possibilitando acompanhar a evolução de fases e permitindo a determinação da estrutura cristalina do material. O tamanho e a geometria da célula unitária podem ser obtidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos no interior da célula unitária está associado às intensidades relativas desses picos (CALLISTER, 1997).

As medidas de DRX foram realizadas por intermédio de um difratômetro convencional Bruker, modelo D2 PHASER (Figura 10), operando sob as condições de 40 kV e 150 mA. A radiação utilizada para as medidas foi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$) e a taxa de varredura empregada foi de $2^\circ/\text{min}$ para o intervalo 2θ de 5 a 80° .

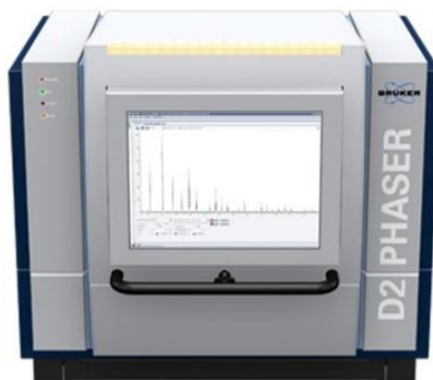


Figura 10. Difratômetro de raios X convencional Bruker, modelo D2 PHASER.

4.3.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho é utilizada para identificação dos arranjos estruturais dos materiais, com base nas frequências vibracionais características das moléculas. Os modos vibracionais observados decorrem da absorção de radiação eletromagnética pelo material, associada aos movimentos de estiramento, deformação, torção e rotação dos átomos em seu arranjo atômico.

Os espectros foram obtidos pelo método da pastilha de KBr, no qual a amostra foi misturada ao KBr na proporção 1:100 (*m/m*) e prensada para a formação de uma pastilha (disco) translúcida. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho Bruker, modelo Vertex FTIR 70 V (Figura 11), na faixa espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} .

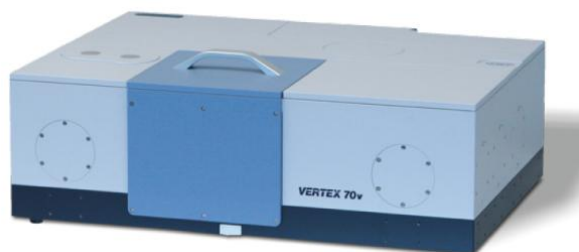


Figura 11. Espectrofotômetro de FTIR Bruker, modelo Vertex 70 V.

4.3.3. Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria (TGA) é uma técnica de análise térmica na qual a variação de massa de uma amostra é monitorada continuamente em função da temperatura e/ou do tempo, sob atmosfera controlada. Essa técnica é realizada por meio de um analisador termogravimétrico, o qual possibilita a avaliação de eventos como perda de água, decomposição térmica e estabilidade térmica dos materiais com elevada precisão.

As curvas de TGA foram obtidas em um termoanalisador Shimadzu, modelo TGA-50 (Figura 12), variando a partir da temperatura ambiente até 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} sob atmosfera de nitrogênio (N_2). Para a análise, foi utilizado cadinho de alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) com aproximadamente 10 mg de cada amostra.



Figura 12. Termoanalizador Shimadzu, modelo TGA-50. **Fonte:** LSCN/IFAM.

4.3.4. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

De modo simplificado a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura consiste em uma varredura na superfície da amostra gerando microimagens de alta resolução que permite geralmente a verificação morfológica do material.

As microimagens de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega 3 (Figura 13). As amostras em pó foram depositadas sobre uma fita condutora, recobertas com uma camada de ouro em um sublimador.



Figura 13. Microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega 3. **Fonte:** LTMN/INPA.

4.3.5. *Espectroscopia no UV-Vis*

Os dados foram coletados em um espectrofotômetro UV-Vis Thermo ScientificTM, modelo GENESYS 10S (Figura 14), utilizando cubetas de quartzo no intervalo espectral de 200 a 900 nm, avaliando o valor máximo de absorção dos corantes RhB, no comprimento de onda 554 nm.



Figura 14. Espectrofotômetro UV-Vis Thermo Scientific™, modelo GENESYS 10S. **Fonte:** Laboratório de Físico-Química/UFAM.

4.3.6. *Fluorescência de Raios X (FRX)*

A Fluorescência de Raios X (FRX) é uma técnica analítica não destrutiva para determinar a composição elementar de materiais, identificando e quantificando os elementos químicos presentes ao estimular uma amostra com raios X e medindo os raios X secundários (fluorescentes) que ela emite, cada um com energia e comprimento de onda únicos para cada elemento, funcionando como uma "impressão digital" atômica.

Um raio X primário, normalmente gerado em um tubo de raios X, atinge os elétrons da camada interna do átomo e esses são ejetados do átomo. Essas vacâncias abertas são preenchidas por elétrons de camada externas e esse processo causa a emissão de fótons fluorescentes, no comprimento de onda dos raios X, com energias discretas características dos elementos presentes na amostra. Esses fótons emitidos possuem uma energia que é igual à diferença de energia entre as duas camadas onde ocorreu a troca de elétrons, sendo a energia desta radiação característica dos átomos excitados, o que indica quais elementos estão presentes na amostra. Essas energias característica são plotadas em um gráfico chamado espectro de fluorescência de raios X, onde um conjunto de “picos” representam um determinado elemento (WEST *et al.*, 2010).

Os dados foram coletados em espectrômetro de FRX FISCHERScope X-RAY, modelo XAN 250 (Figura 15).



Figura 15. Espectrômetro de FRX FISCHERSCOPE X-RAY, modelo XAN 250. **Fonte:** LSCN/IFAM.

4.3.7. Método de Refinamento Rietveld

A fim de determinar os parâmetros estruturais e o tamanho de partículas, os dados de DRX foram refinados pelo método de Rietveld utilizando o programa Fullprof (domínio público), versão 13 de março de 2023. Esse programa, baseado no método dos mínimos quadrados, permite estimar os parâmetros de rede, volume da célula unitária, tipo de simetria cristalina, posição dos picos de difração em 2θ e índices de Miller (hkl), a partir dos dados experimentais de DRX.

O método computacional foi originalmente desenvolvido por Rietveld (1969) para o refinamento de estruturas de cristalinas a partir de dados de difração de nêutron. Atualmente, constitui uma das técnicas mais robustas para análise estrutural, determinação da cristalinidade, cálculos de parâmetros de rede e análise quantitativa de DRX no método do pó (FREITAS *et al.*, 2011).

O refinamento consiste no ajuste ponto a ponto das intensidades observadas experimentalmente (y_i^{obs}) com as intensidades calculadas (y_i^{cal}), obtidas a partir de um modelo cristalino previamente definido. Nesse processo, são considerados efeitos ópticos da difração, fatores instrumentais e características específicas da amostra (MCCUSKER *et al.*, 1999). Os parâmetros do modelo são refinados pelo método dos mínimos quadrados, visando à minimização da função residual S_y (Equação 1), definida por:

$$S_y = \sum_i w_i [(y_i^{obs} - y_i^{cal})]^2 \quad (1)$$

em que y_i^{obs} e y_i^{cal} correspondem às intensidades observada e calculada, respectivamente, e w_i é o fator de peso associado ao i -ésimo ponto do padrão de difração.

Ao final do refinamento, são obtidos parâmetros estruturais como os parâmetros de rede, fator de ocupação, concentração das fases e a largura à meia altura dos picos de difração (FWHM, do inglês *full width at half maximum*).

A intensidade calculada para cada ponto i do padrão de difração é expressa pela Equação 2:

$$y_i^{cal} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + y_i^{bkg} \quad (2)$$

onde S é o fator de escala; K representa os índices de Miller (hkl) de cada reflexão de Bragg; L_K inclui os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade; F_K é o fator de estrutura para a K -ésima reflexão Bragg; $\Phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ corresponde à função perfil da reflexão; P_K é a função orientação preferencial; e y_i^{bkg} é a intensidade do fundo (background) para o i -ésimo passo.

A qualidade do refinamento é avaliada por meio dos fatores de confiança, também conhecidos como fatores R . No total, cinco parâmetros são utilizados, sendo os estatisticamente mais relevantes o fator de perfil ponderado (R_{wp}) e o fator esperado (R_{exp}). Esses parâmetros são definidos pelas seguintes expressões (Equação 3 e Equação 4):

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (3)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (4)$$

em que N representa o número de pontos experimentais e P o número de parâmetros refinados no modelo (FREITAS *et al.*, 2011; MCCUSKER *et al.*, 1999).

4.3.8. Ensaios de Fotocatálise

Os materiais obtidos foram submetidos a ensaios de fotocatalise frente ao corante RhB, para que suas propriedades fotocatalíticas fossem avaliadas sob luz visível. Os ensaios de fotocatalise foram realizados em uma câmara (Figura 16), constituída pelos seguintes itens: uma lâmpada de luz quente (cor amarela) de potência 4,5 W, situada na parte superior de uma caixa de madeira; dois miniventiladores que são utilizados para refrigeração da câmara; três espelhos refletores; um duplo reator fotocatalítico de quartzo; um agitador magnético para homogeneização.

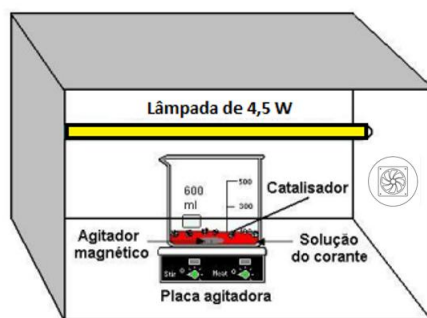


Figura 16. Ilustração esquemática da câmara fotocatalítica utilizada para os ensaios, adaptado de NOBRE 2016.

Para realização dos ensaios, foram empregadas as seguintes condições experimentais: 50 mg das amostras sintetizadas foram adicionados ao reator de quartzo (capacidade de 250 mL) onde posteriormente foi acrescentado 50 mL da solução de RhB à 5 ppm. As amostras então, em suspensão, foram colocadas sob agitação por 10 minutos utilizando um agitador magnético, a fim de atingir o equilíbrio de adsorção do corante. Na sequência, a bomba de aquário foi ligada e retirada da suspensão 3 mL (alíquota) e armazenada em um tubo de vidro. Logo após, a lâmpada é ligada e dar-se, início, ao ensaio de fotocatalise. Cada ensaio de fotocatalise foi realizado durante o transcorrer de duas horas, sendo coletadas doze alíquotas durante este período em intervalos de 10 minutos. Cada alíquota foi inserida em tubos de vidro de 15 mL e centrifugados a 4.000 rpm durante 20 minutos para separar a amostra da fase líquida.

As alíquotas coletadas foram analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis Thermo Scientific, modelo GENESYS 10S, com auxílio de cubetas de quartzo usando uma faixa de varredura de 200 a 800 nm, sendo avaliado valores de absorção máximo das alíquotas coletadas no comprimento de onda de 554 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras preparadas apresentaram as seguintes características visuais (Figura 17): amostra FFP em pó referente ao fosfato de prata [Figura 17(a)] apresentou coloração amarela; amostra GTT referente a síntese da goethita apresentou coloração castanho [Figura 17(b)]; e amostra HGP referente a heteroestrutura apresentou coloração marrom [Figura 17(c)].



Figura 17. Imagens das amostras preparadas: (a) amostra FFP, Ag_3PO_4 ; (b) amostra GTT, $\alpha\text{-FeOOH}$; e (c) amostra HGP, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$. **Fonte:** Autor, 2020.

5.1. DRX

Foi realizada a análise dos dados de difração de raios X para os percursoros puros, amostra GTT referente a goethita, amostra FFP referente ao fosfato de prata, e para a heteroestrutura, amostra HGP. A Figura 18 ilustra os padrões de raios X das amostras, que foram comparados com suas respectivas fichas cristalográfica.

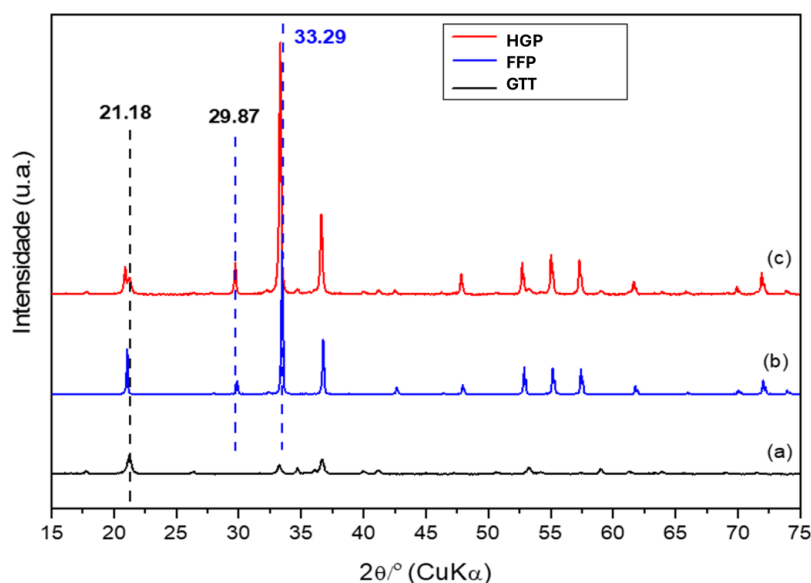


Figura 18. Padrões de DRX das amostras: (a) GTT; (b) FFP; (c) HGP. **Fonte:** Autor, 2020.

Pela comparação dos dados cristalográficos da ficha ICSD N° 71810, referente a α -FeOOH de estrutura ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$, segue as principais reflexões observadas na amostra GTT que foram detectadas em posições $2\theta/^\circ$ e respectivos planos cristalográficos (hkl): 17,76 (020), 21,28 (110), 26,28 (120), 33,22 (130), 34,60 (021), 36,69 (111), 40,06 (121), 41,31 (140), 53,28 (221), 58,98 (151), 61,35 (002) e 64,06 (061), respectivamente.

E pela ficha ICSD N° 27843, referente ao Ag_3PO_4 de estrutura cúbica de corpo centrado e grupo espacial $P-43n$, segue as principais reflexões observadas na amostra FFP que foram detectadas em posições $2\theta/^\circ$ e respectivos planos cristalográficos (hkl): 21,06 (110), 29,87 (200), 33,53 (210), 36,75, (211), 42,54 (220), 47,92 (310), 52,86 (222), 55,22 (320), 57,48 (321), respectivamente.

Os dados de DRX obtidos para a amostra HGP, referente a heteroestrutura de Ag_3PO_4/α -FeOOH, mostrado anteriormente [Figura 16(c)], revelou reflexões de acordo com o reportado por ZHANG e colaboradores (2016) e YI colaboradores (2010) comprovando a formação do material de interesse.

5.2. Refinamento Rietveld

A partir dos dados de DRX, foi realizado o refinamento Rietveld das amostras sintetizadas (Figura 19).

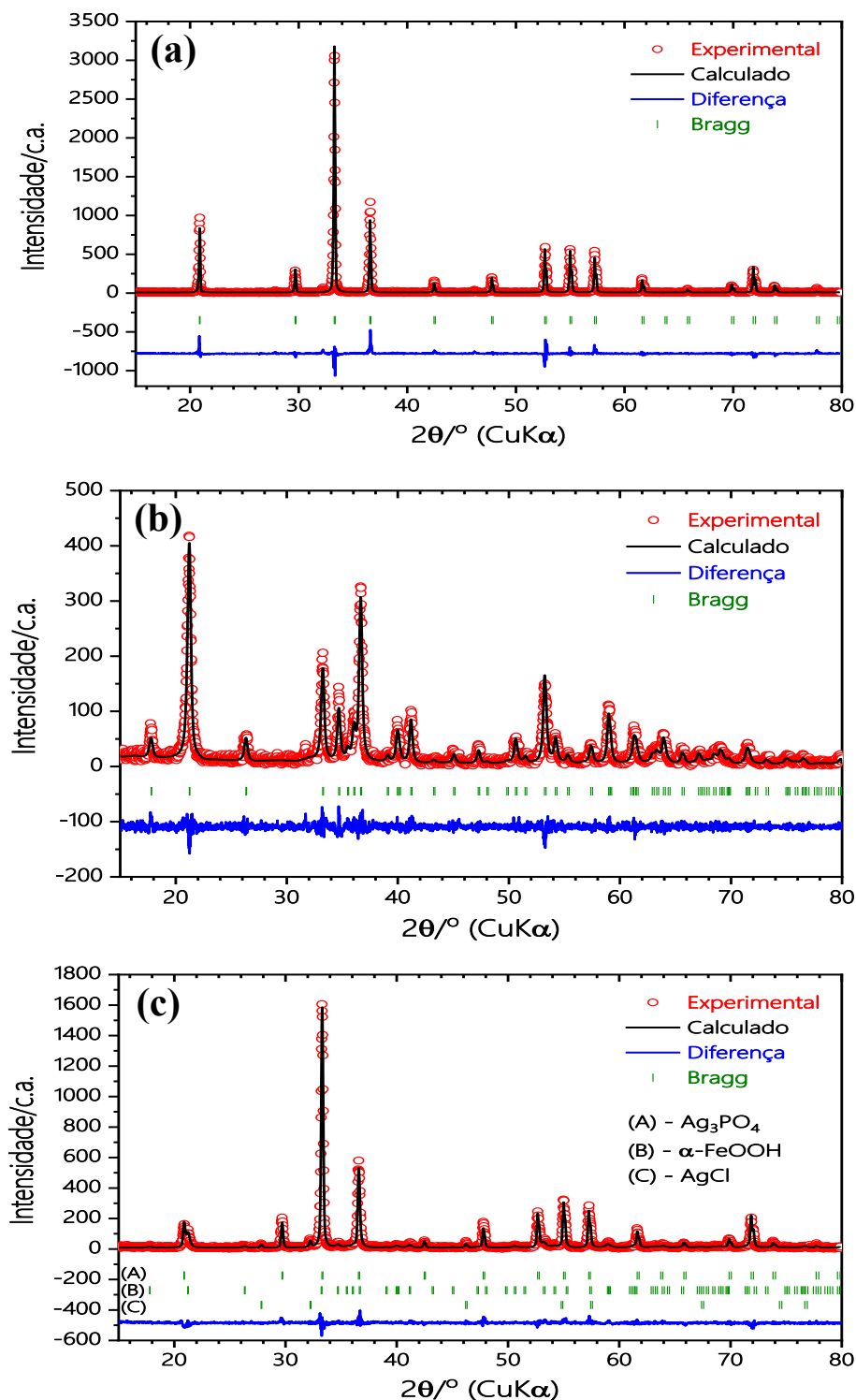


Figura 19. Resultado gráfico do refinamento das amostras: (a) amostra FFP, Ag_3PO_4 sintetizado; e (b) refinamento para a amostra HGP, heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$. **Fonte:** Autor, 2020.

A Tabela 7 mostra os parâmetros observados através do refinamento Rietveld da amostra HGP referente a heteroestrutura.

Tabela 7. Parâmetros obtidos do refinamento para a amostra HGP.

Parâmetro	Amostra	Referência
S	1,24	-
χ^2	1,53	-
Ag_3PO_4		COD 1007043
Simetria		Cúbica
Grupo Espacial		$P\bar{4}3n$
a/nm	6,015735	6,026
V/nm^3	217,704	218,8
D/nm	54(6)	-
%	63,52	-
$\alpha\text{-FeOOH}$		COD1008767
Simetria		Ortorrômica
Grupo Espacial		$Pbnm$
$a/\text{nm}; b/\text{nm}; c/\text{nm}$	4,611994; 9,969976; 3,003762	4,6158; 9,9545; 3,0233
V/nm^3	139,037	138,9
D/nm	24(2)	-
%	34,41	-
AgCl		COD9008597
Simetria		Cúbica
Grupo Espacial		$Fm\bar{3}m$
a/nm	5,553579	5,547
V/nm^3	171,285	170,677
D/nm	49(8)	-
%	2,07	-

Analisando a Tabela 7, observou-se que os parâmetros experimentais apresentam equivalência com os parâmetros de referência. O material possui composição de 63,52% de fosfato de prata e 34,41 % de goethita. Foi revelado pelo refinamento a formação de uma fase intermediária, identificado como cloreto de prata (AgCl) com porcentagem de 2,07 % do material sintetizado. Esta fase intermediária é atribuída a reação secundária do cloreto de ferro com o nitrato de prata.

A partir da equação de Scherrer (*Equação 5*) foi estimado o tamanho médio dos cristalitos da amostra GTT.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

onde K é uma constante que relaciona a forma do cristalito (0,9); λ é o comprimento de onda de raios X ($\text{CuK}\alpha = 0,154184 \text{ nm}$); β é a largura a meia altura das reflexões; e θ é o ângulo de Bragg, ou seja, valor da posição $2\theta/2$ de cada reflexão.

5.3. FRX

A composição elementar percentual das amostras de goethita (α -FeOOH), fosfato de prata (Ag_3PO_4) e da heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha$ -FeOOH foi determinada por FRX, utilizando o método do pó. A técnica foi empregada com o objetivo de identificar os elementos metálicos presentes e avaliar possíveis variações estequiométricas decorrentes do método de síntese, bem como suas implicações no desempenho fotocatalítico dos materiais obtidos.

Os resultados de FRX para a amostra GTT (α -FeOOH), indicaram elevada predominância de ferro, com teor de 99,69 % em massa, conforme apresentado na Tabela 8. Os elementos Mn (0,23 %), Co (0,05 %) e Cr (0,03 %) foram identificados apenas em níveis traço, sugerindo a presença de impurezas residuais associadas aos precursores ou ao processo de síntese (Figura 20). A elevada concentração de Fe evidencia a alta pureza química da goethita, sendo compatível com a formação da fase α -FeOOH.

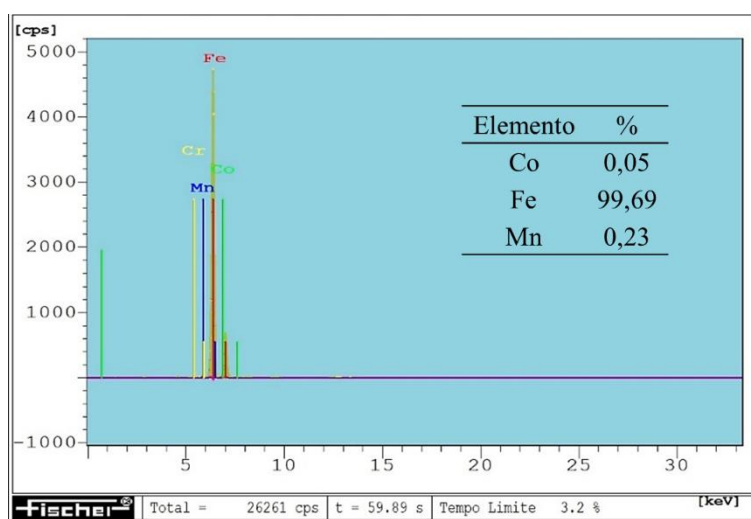


Figura 20. Resultados da análise de FRX para a amostra GTT (α -FeOOH). **Fonte:** Autor, 2020.

Para a amostra de Ag_3PO_4 (Figura 21), a análise por FRX revelou teores de 79,22 % do elemento prata (Ag) e 18,64 % de fósforo (P), indicando a predominância dos elementos constituintes do fosfato de prata (Tabela 9). Esses valores são compatíveis com a composição química esperada para o Ag_3PO_4 , considerando as limitações inerentes da técnica para quantificação de oxigênio.

A presença de 2,14 % de Cl sugere resíduos provenientes dos precursores de prata utilizados durante a síntese, possivelmente associados a etapas de lavagem incompletas

ou à adsorção superficial. No entanto, esse teor relativamente baixo não compromete a identificação do Ag_3PO_4 como fase majoritária.

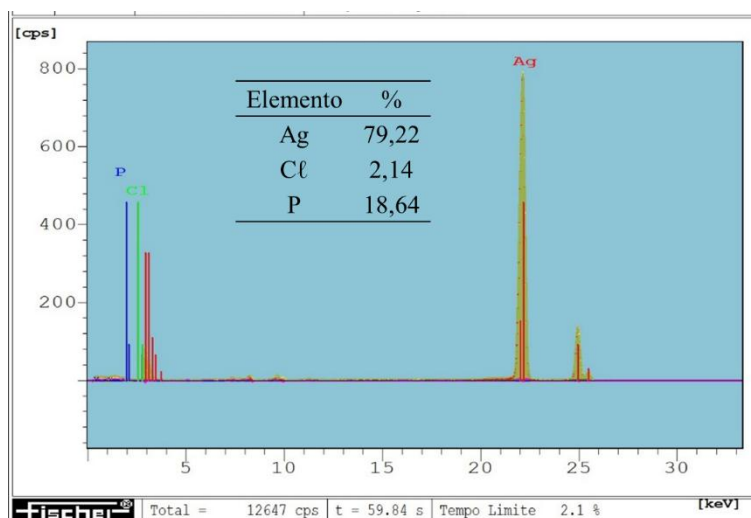


Figura 21. Resultados da análise de FRX para a amostra FFP (Ag_3PO_4). **Fonte:** Autor, 2020.

A partir dos dados quantitativos de FRX, os percentuais em massa de Ag e P foram convertidos em razão molar, resultando em uma fórmula empírica aproximada $\text{Ag}_{1,22}\text{PO}_4$, indicando uma deficiência relativa de prata em relação à estequiometria ideal (Ag_3PO_4). Esse desvio é frequentemente observado em materiais sintetizados por rotas químicas úmidas e pode estar associado à formação de vacâncias de Ag ou a distorções locais na rede cristalina.

Do ponto de vista fotocatalítico, tais desvios estequiométricos são altamente relevantes, uma vez que vacâncias de prata e defeitos estruturais podem atuar como níveis intermediários de energia, influenciando os processos de separação e recombinação de pares elétron-lacuna. Dessa forma, a composição química observada por FRX sugere que a atividade fotocatalítica do Ag_3PO_4 pode ser significativamente afetada pela densidade de defeitos induzidos pelo método de síntese.

A Figura 22 apresenta a composição elementar da heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ determinada FRX, revelando a presença de Ag (59,54 %), Fe (35,35 %) e P (5,11 %), confirmando quimicamente a incorporação simultânea dos constituintes metálicos característicos das fases Ag_3PO_4 e $\alpha\text{-FeOOH}$.

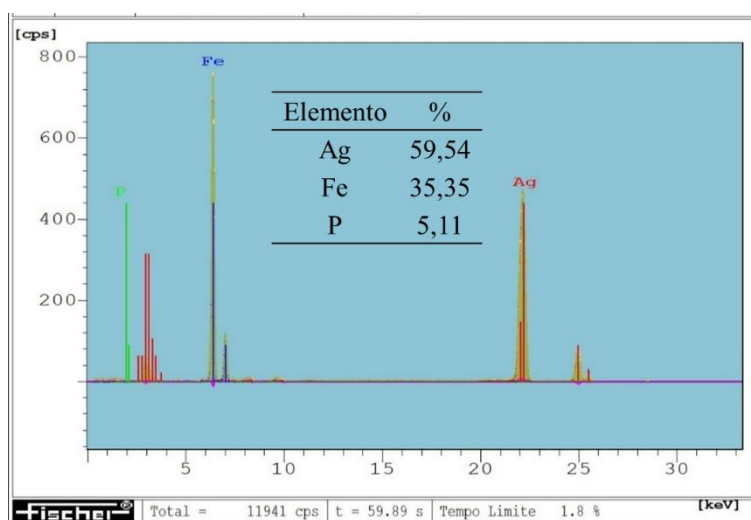


Figura 22. Resultados da análise de FRX para a amostra HGP ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$). **Fonte:** Autor, 2020.

Nesse contexto, os resultados de FRX indicam que a heterojunção não constitui uma fase única, mas sim um sistema bifásico, no qual a fase Ag_3PO_4 (composta por Ag, P e O) está associada à fase FeOOH (composta por Fe, O e H). A coexistência desses conjuntos elementares reflete a formação de um compósito obtido por associação interfacial entre materiais distintos, e não por rearranjo químico para uma única rede cristalina. Essa interpretação é corroborada pelos resultados de refinamento Rietveld (Tabela 7), os quais confirmam a preservação das fases individuais.

Do ponto de vista químico e eletrônico, a diferença nas proporções relativas de Ag, Fe e P observada por FRX sugere que o Ag_3PO_4 encontra-se distribuído de forma não homogênea em relação à matriz de FeOOH , favorecendo a formação de regiões de contato entre as duas fases. Tal configuração é particularmente relevante para aplicações fotocatalíticas, uma vez que essas regiões interfaciais constituem sítios preferenciais para processos de transferência de carga.

5.4. FTIR

A Figura 23 ilustra os espectros FTIR das amostras HGP ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$), FFP (Ag_3PO_4), GTT ($\alpha\text{-FeOOH}$), sintetizada por método ultrassônico abrangendo uma faixa de comprimento de onda entre 4.000 e 400 cm^{-1} .

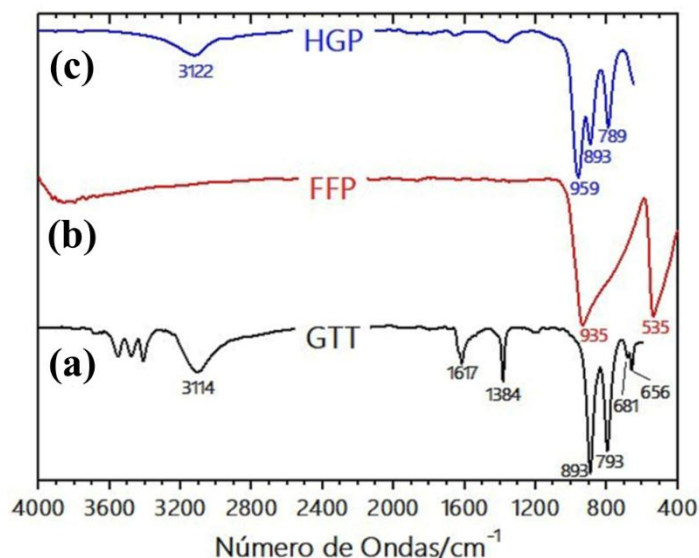


Figura 23. Espectros de FTIR das amostras: (a) GTT; (b) FFP; e (c) HGP. **Fonte:** Autor, 2020.

Os modos de vibrações ativos foram identificados na amostra GTT (Figura 23a) em 3114, 1617, 1384, 893; 793; 681 e 656 cm^{-1} , corroborando com os valores reportados pelas literaturas consultadas para goethita (AHMED *et al.*, 2018; TONG *et al.*, 2011). A banda alargada localizada na posição 3114 cm^{-1} do espectro é atribuída ao modo de estiramento das ligações O-H presentes na rede da goethita e aos modos de vibração de moléculas de água (H_2O) presentes na superfície do material. Dois intensos modos de transmissão foram identificados nas posições 893 e 793 cm^{-1} estando estes relacionados aos estiramentos das ligações Fe-O-H presentes na estrutura do material. Na faixa de região de 681 à 656 cm^{-1} do espectro da [Figura 23(a)], duas bandas vibracionais relativamente fracas podem ser detectadas, estando estas relacionadas ao modo de estiramento das ligações Fe-O dos clusters octaédricos presentes na rede cristalina da amostras GTT. Todos os modos de vibração estão em concordância com os valores reportados pelas literaturas consultadas (AHMED *et al.*, 2018; TONG *et al.*, 2011).

Para a amostra FFP [Figura 23(b)], referente ao fosfato de prata puro, os espectros de absorção mostraram as bandas de absorção em 935 cm^{-1} referentes a vibração de alongamento da ligação P-O, enquanto a banda em 535 cm^{-1} é atribuída à vibração de flexão de O-P-O, como reporta por EL MASAUDI e colaboradores (2021).

A Figura 23c ilustra o espectro de FTIR da amostra HGP, referente à heteroestrutura $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ sintetizada pelo método de precipitação assistido por sonoquímica. Observa-se uma larga banda de transmitância na posição 3122 cm^{-1} do espectro, sendo esta atribuída, possivelmente, ao modo vibracional de estiramento dos

grupos O-H da goethita. É comum a goethita apresentar excesso de grupos hidroxila em sua estrutura cristalina favorecendo a presença de vibrações O - H no espectro e gerando uma larga banda de transmitância. Uma forte e intensa banda de transmissão é detectada na posição 959 cm^{-1} do espectro sendo esta referente ao modo de estiramento assimétrico das ligações P-O-P dos clusters tetraédricos PO_4^{4-} presentes na heteroestrutura do material. Este resultado corrobora os valores obtidos por AHMED e colaboradores (2018).

Duas intensas bandas de transmissão são encontradas no espectro [Figura 23(c)] na posição 893 e 789 cm^{-1} sendo ambas atribuídas ao modo vibracional de flexão das ligações Fe-O-H na estrutura do material. Essas posições estão de acordo com as literaturas reportadas por GOTIC e colaboradores (2007) e AHMED e colaboradores (2018) os quais obtiveram cristais de $\alpha\text{-FeOOH}$ reportando os estiramentos das ligações Fe-O-H nas posições $895/798\text{ cm}^{-1}$ e $887/819\text{ cm}^{-1}$. A relativa variação das posições reportadas entre as literaturas e este trabalho ocorre pela presença de defeitos cristalinos na rede da heteroestrutura $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ obtidos durante o processo de síntese e pela liberação de grupos hidroxilas da rede durante o processo de secagem do material.

5.5. TGA

A análise dos dados de TGA das amostras mostram as variações de massa dos materiais em função da temperatura, permitindo identificar eventos térmicos, estabilidade e composição (Figura 24). A análise TGA da amostra GTT (goethita, $\alpha\text{-FeOOH}$) evidencia os principais eventos térmicos característicos desse oxi-hidróxido de ferro. Em baixas temperaturas, até aproximadamente $100\text{--}150\text{ }^\circ\text{C}$, observa-se uma pequena perda de massa associada à remoção de água fisicamente adsorvida na superfície e nos poros do material, a qual não integra a estrutura cristalina. Esse evento, embora pouco significativo em termos de perda total de massa, é relevante para a compreensão do estado superficial da amostra.

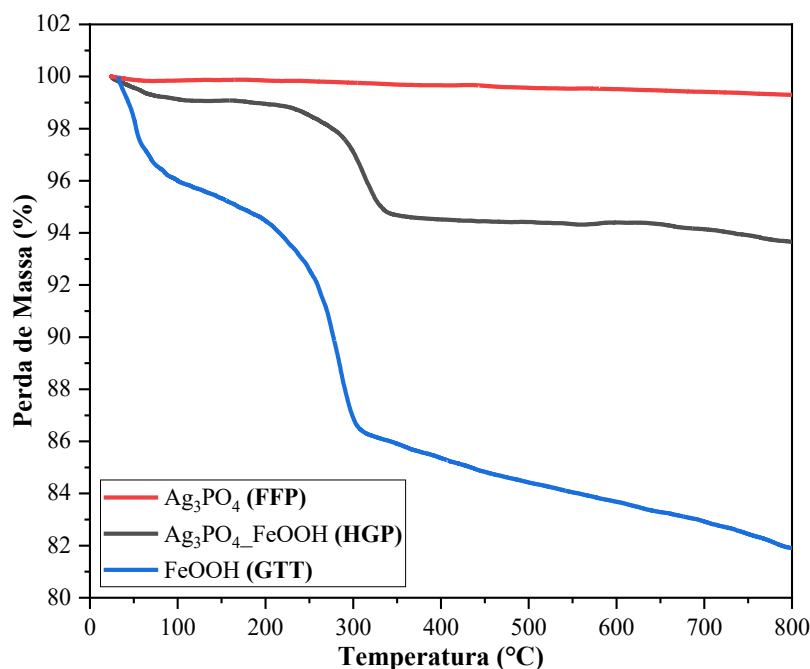


Figura 24. Curvas de TGA das amostras GTT (α -FeOOH), FFP (Ag_3PO_4) e HGP ($\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha$ -FeOOH). **Fonte:** Autor, 2020.

O evento térmico mais significativo ocorre entre cerca de 150 °C e 300 °C, faixa na qual se registra a maior taxa de perda de massa, atribuída à desidroxilação estrutural da goethita. Nessa etapa, grupos hidroxila ligados à rede cristalina são eliminados na forma de água, promovendo uma reorganização estrutural que marca o início da transformação gradual da goethita em hematita (α -Fe₂O₃), fase mais estável termicamente. Acima de ~300 °C, a curva TGA apresenta estabilização significativa da massa, indicando que a maior parte da água estrutural já foi removida. Esse comportamento térmico confirma que a goethita atua como um material termicamente ativo em temperaturas intermediárias, mas se converte em um óxido robusto após a desidroxilação completa. Tal característica é particularmente relevante quando se considera a aplicação do FeOOH em sistemas heteroestruturados ou fotocatalíticos, pois a estabilidade térmica da fase resultante influencia diretamente a integridade estrutural e funcional do material durante tratamentos térmicos ou processos operacionais.

A curva de TGA da amostra FFP (fosfato de prata, Ag_3PO_4) apresenta um comportamento distinto daquele observado para a goethita, caracterizando-se por ausência de eventos térmicos abruptos e por uma estabilidade praticamente constante da massa até temperaturas da ordem de 800 °C. O perfil da amostra de Ag_3PO_4 não sofreu transformações químicas relevantes nem processos de decomposição estrutural significativos dentro do intervalo térmico analisado, sendo observada apenas uma perda

de massa residual em baixas temperaturas, atribuída à eliminação de água fisicamente adsorvida.

Essa elevada estabilidade térmica está diretamente relacionada à natureza química e cristalográfica do Ag_3PO_4 (BOZETINE *et al.*, 2013). Diferentemente de hidróxidos metálicos, que contêm grupos $-\text{OH}$ estruturalmente incorporados e, portanto, suscetíveis à desidroxilação, o Ag_3PO_4 é constituído por uma rede cristalina inorgânica rígida, formada por tetraedros PO_4^{3-} fortemente ligados a cátions Ag^+ . Nessa estrutura, o ânion fosfato atua como uma unidade altamente estável, cuja ligação P–O possui caráter predominantemente covalente e elevada energia de ligação, tornando energeticamente desfavorável qualquer processo de ruptura ou rearranjo estrutural em temperaturas moderadas.

Dessa forma, o aquecimento do Ag_3PO_4 não conduz à perda de massa associada à decomposição, mas apenas à remoção de moléculas de água superficial ou fracamente ligadas, geralmente adsorvidas durante o processo de síntese ou armazenamento do material.

A curva de TGA da amostra HGP referente à heteroestrutura $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ apresenta um comportamento intermediário entre aqueles observados para a goethita pura e para o Ag_3PO_4 isolado, evidenciando que a combinação desses dois materiais resulta em modificação significativa dos eventos térmicos característicos do FeOOH. Na faixa inicial de temperatura, entre aproximadamente 30 °C e 200 °C, observa-se uma leve perda de massa, atribuída à remoção de água fisicamente adsorvida tanto na superfície do Ag_3PO_4 quanto nas regiões superficiais da goethita.

O evento térmico mais relevante ocorre entre ~200 °C e ~350 °C, onde se verifica uma perda de massa de aproximadamente 6 %, significativamente inferior àquela observada para a goethita isolada na mesma faixa de temperatura. Esse comportamento indica que, embora o processo de desidroxilação do FeOOH ainda ocorra, ele se manifesta de forma parcial e atenuada, sugerindo que a presença do Ag_3PO_4 exerce um efeito estabilizador sobre a fase de hidróxido de ferro.

A formação da heteroestrutura promove interações interfaciais entre o FeOOH e o Ag_3PO_4 , que podem ocorrer por contato entre superfícies cristalinas, ancoragem de partículas ou até mesmo por ligações químicas fracas do tipo Fe–O–P em regiões

interfaciais. Essas interações tendem a restringir a mobilidade dos grupos –OH estruturais da goethita, dificultando sua condensação e posterior liberação de água.

Além disso, o Ag_3PO_4 atua como uma fase estruturalmente rígida, funcionando como um suporte inorgânico estável que limita a reorganização da rede cristalina do FeOOH durante o aquecimento. Esse efeito de “confinamento estrutural” reduz a extensão da desidroxilação e eleva a energia necessária para que a transformação completa de goethita em hematita ocorra.

Como resultado, apenas parte dos grupos hidroxila do FeOOH é removida no intervalo térmico típico, levando a uma perda de massa menor em comparação com o FeOOH isolado. Após $\sim 350^\circ\text{C}$, a curva de TGA da heteroestrutura apresenta uma estabilização. A ausência de perdas adicionais de massa reforça a ideia de que a heteroestrutura resultante apresenta alta estabilidade térmica, superior à da goethita isolada.

5.6. MEV

Em relação a estrutura e morfologia, a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) desempenha um papel importante durante o crescimento das partículas de Ag_3PO_4 em sua superfície contribuindo formação estrutural do material. Os íons Ag^+ são em primeiro lugar adsorvido na superfície do $\alpha\text{-FeOOH}$ carregado negativamente por meio da interação eletrostática e, em seguida, a nucleação e o crescimento de Ag_3PO_4 ocorrem na superfície $\alpha\text{-FeOOH}$ quando o PO_4^{3-} é adicionado na reação.

Através da análise de MEV (Figura 25), pode-se observar as morfologias esperadas para a heteroestrutura (amostra HGP). Conforme literatura uma das morfologias esperada para goethita é semelhante a hastes, e para o fosfato de prata observa-se estruturas lembrando moedas ou discos (YI *et al.*, 2010; KAUSOR *et al.*, 2019; CHEN, 2013), como visualizado abaixo.

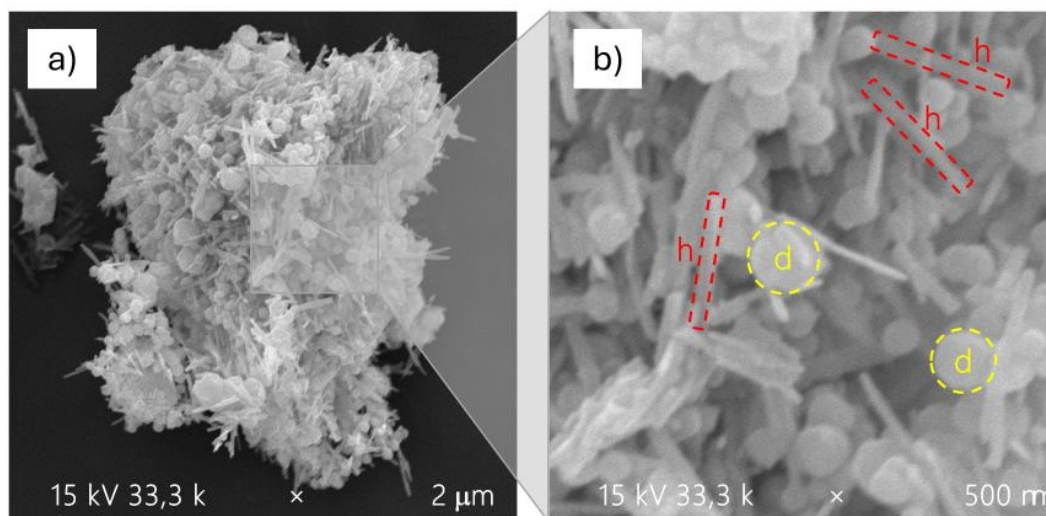


Figura 25. (a) Imagem de MEV da amostra HGP, referente a heteroestrutura $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$. (b) Ampliação da imagem onde observa-se destacado em amarelo estruturas esféricas referentes ao fosfato de prata, e destacado em vermelho os bastões referentes as estruturas esperadas para a goethita. **Fonte:** Autor, 2020.

A estimativa do tamanho médio das partículas a partir de micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) requer, inicialmente, identificação das medidas das partículas, segmentadas e medidas individualmente, geralmente por meio de parâmetros como diâmetro equivalente ou diâmetro de Feret. O tamanho médio das partículas é então obtido a partir da média aritmética dos valores medidos para um número estatisticamente representativo de partículas, assegurando maior precisão e reprodutibilidade dos resultados. Esse procedimento é amplamente recomendado em normas e guias metrológicos para análise dimensional de materiais em escala micro e nanométrica (INMETRO, 2012).

Logo, a estimativa do tamanho médio das partículas foi realizada a partir da análise das micrografias obtidas por MEV (Tabela 8). Para isso, utilizou-se a barra de escala presente nas imagens, na qual 16,5 mm medidos na imagem correspondem a 500 nm reais, resultando em um fator de conversão de aproximadamente $30,3 \text{ nm} \cdot \text{mm}^{-1}$.

Tabela 8. Estimativa do tamanho médio de partículas.

Amostra	Bastões ou Haste Comprimento (mm)	Moeda diâmetro (mm)	Comprimento (nm)	Diâmetro(nm)
	α -FeOOH	Ag ₃ PO ₄	α -FeOOH	Ag ₃ PO ₄
1	19	9	576	273
2	22	10	667	303
3	22	10	667	303
4	22	9	667	273
5	26	9	788	273
6	20	14	606	424
7	24	12	727	364
8	15	11	455	333
9	27	8	818	242
10	25	8	758	242
		MAIOR	812	424
		MENOR	455	242
		MÉDIA	673	303
		DPA	109	57

As dimensões das partículas foram determinadas por meio da medição direta, com auxílio de ferramenta digital, considerando o comprimento das estruturas em forma de bastão ou haste atribuídas à α -FeOOH e o diâmetro das partículas com morfologia do tipo moeda associadas ao Ag₃PO₄. Para cada amostra, foram realizadas múltiplas medições, a fim de garantir representatividade estatística dos dados.

A partir dessas medidas, foram calculados os valores máximo, mínimo, médio e o desvio padrão amostral (DPA), permitindo uma avaliação quantitativa da distribuição do tamanho das partículas sintetizadas.

5.7. Fotocatálise

Neste estudo, a rodamina B (RhB), cuja principal banda de absorção está centrada em 554 nm, foi utilizada como molécula sonda nos ensaios fotocatalíticos dos materiais sintetizados. A Figura 26(a) apresenta o espectro de fotólise da RhB sob irradiação de luz visível, no qual se observa baixa degradação do corante, evidenciando a limitada eficiência da luz visível isolada na sua decomposição. O espectro mostrado na Figura 26(b) ilustra o comportamento da RhB na presença da goethita (α -FeOOH, amostra GTT) sob irradiação de luz visível. Observa-se uma redução progressiva dos picos característicos de absorção ao longo do tempo de exposição, indicando a ocorrência de degradação da RhB. Entretanto, ao comparar esses resultados com os do ensaio de

fotólise, verifica-se que a amostra GTT apresentou desempenho semelhante, evidenciando baixa atividade fotocatalítica mesmo após 120 minutos de irradiação.

Esse comportamento está de acordo com a literatura, que descreve a goethita como um semicondutor com banda proibida relativamente larga e eficiência fotocatalítica limitada sob luz visível, principalmente em razão da rápida recombinação dos pares elétron–lacuna fotogerados (CORNELL E SCHWERTMANN, 2003; ZHANG *et al.*, 2012). Além disso, a redução significativa da intensidade do pico de absorbância nos primeiros 10 minutos de experimento sugere que o mecanismo predominante inicial está associado à adsorção da RhB na superfície do material, favorecida pela elevada afinidade da goethita por espécies orgânicas catiônicas. Esse comportamento é amplamente relatado na literatura, que destaca a α -FeOOH como um adsorvente eficiente, embora apresente atividade limitada como fotocatalisador isolado (KOSMULSKI, 2009; LI *et al.*, 2016). Assim, os resultados indicam que a goethita atua predominantemente como material adsorvente, com contribuição pouco significativa para a degradação fotocatalítica da RhB nas condições experimentais adotadas.

Por outro lado, a eficiência fotocatalítica do Ag_3PO_4 puro sob irradiação de luz visível, apresentada na Figura 26(c), evidencia desempenho superior no processo de degradação da RhB. Observa-se que o material promoveu a descoloração completa do corante em apenas 20 minutos de irradiação, confirmando a elevada atividade fotocatalítica do Ag_3PO_4 sob luz visível. Esse comportamento está diretamente relacionado às características morfológicas e estruturais do material, que favorecem a absorção de luz e a geração eficiente de espécies reativas responsáveis pela degradação do corante. Segundo HUANG e colaboradores (2019), partículas de Ag_3PO_4 apresentam elevada eficiência na separação dos pares elétron–lacuna (e^-/h^+), permitindo o transporte rápido das cargas fotogeradas do volume do material até sua superfície ativa, o que reduz a recombinação e intensifica os processos oxidativos. Adicionalmente, Zhu e Zhou (2019) observaram que, em meios de pH mais baixo, as moléculas de RhB são prontamente adsorvidas nos sítios ativos do Ag_3PO_4 , cuja superfície apresenta carga negativa, favorecendo interações eletrostáticas com corantes catiônicos e contribuindo para o aumento da eficiência fotocatalítica.

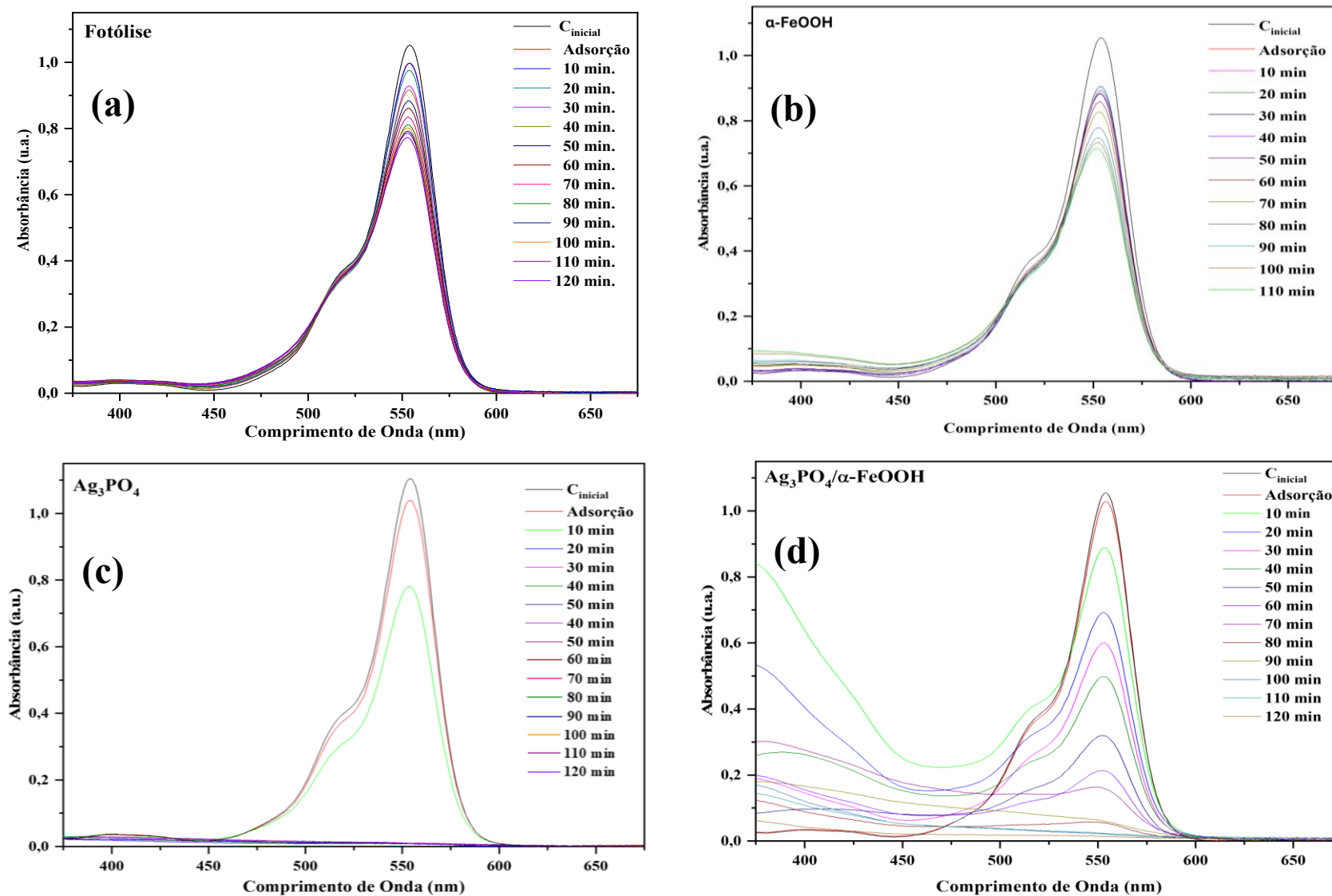


Figura 26. Monitoramento do efeito fotocatalítico do catalisador frente ao corante RhB, no período de 120 minutos. **Fonte:** Autor, 2020.

A Figura 26(d) apresenta o comportamento fotocatalítico da heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$. Observa-se uma redução gradual dos picos de absorbância máxima da RhB ao longo do tempo, indicando a degradação do corante durante o período de 120 minutos de irradiação. No entanto, a eficiência fotocatalítica da heteroestrutura $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ mostrou-se inferior à do Ag_3PO_4 isolado, o que pode estar associado à menor fração ativa de Ag_3PO_4 exposta ou à introdução de barreiras à transferência de cargas.

Apesar do elevado desempenho fotocatalítico do Ag_3PO_4 isolado, estudos reportam que esse material apresenta baixa estabilidade estrutural sob irradiação luminosa, associada principalmente à fotocorrosão, na qual ocorre a redução de Ag^+ para Ag^0 na superfície do catalisador (YI *et al.*, 2010; EL-SHAMY *et al.*, 2024). Esse fenômeno compromete a reutilização do material e resulta em perda progressiva de atividade fotocatalítica, limitando sua aplicação prática em sistemas reais.

Nesse contexto, a formação de heterojunções tem sido explorada como estratégia para mitigar esses efeitos adversos (EL-SHAMY *et al.*, 2024). A combinação do Ag_3PO_4 com materiais mais estáveis, como o $\alpha\text{-FeOOH}$, favorece a separação espacial dos pares elétron–lacuna, reduzindo a recombinação de cargas e inibindo os processos de fotocorrosão. Embora a heteroestrutura $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ apresente uma eficiência fotocatalítica inicial inferior à do Ag_3PO_4 puro, observa-se um ganho significativo em termos de estabilidade estrutural e durabilidade do sistema. Assim, o desempenho global do material torna-se mais adequado para aplicações ambientais, uma vez que alia atividade fotocatalítica satisfatória à maior resistência à degradação ao longo do tempo.

Dessa forma, os resultados obtidos reforçam que a utilização de heteroestruturas representa uma abordagem promissora para o desenvolvimento de fotocatalisadores mais eficientes e estáveis, destacando a importância de se considerar não apenas a eficiência inicial, mas também a viabilidade operacional e a vida útil do material.

A eficiência de descoloração (Figura 27) foi calculada a partir da relação descrita na Equação 6, expressão usada para calcular a eficiência de descoloração (%), assumindo proporcionalidade entre absorbância e concentração segundo a lei de Beer–Lambert, conforme amplamente descrito na literatura de fotocatalise (HERRMANN, 1999).

$$\text{Descoloração (\%)} = \left[1 - \left(\frac{C}{C_0} \right) \right] \times 100 \quad (6)$$

onde C_0 é a concentração inicial da RhB; e C é a concentração no tempo t .



Figura 27. Alíquotas do corante de RhB sob efeito do catalisador $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ durante exposição a luz visível durante 120 min. **Fonte:** Autor, 2020.

Os ensaios de cinética de degradação fotocatalítica da rodamina B (RhB), apresentados na Figura 28, permitem uma avaliação comparativa do desempenho dos materiais sintetizados sob irradiação de luz visível. Na ausência de catalisador, observa-se que a degradação do corante ocorre exclusivamente por fotólise, atingindo cerca de 27 % de descoloração após 120 minutos, evidenciando a limitada eficiência desse processo isolado. Quando a $\alpha\text{-FeOOH}$ é introduzida no sistema, o comportamento observado permanece próximo ao da fotólise, com aproximadamente 33 % de degradação no mesmo intervalo de tempo. Esse resultado indica que a goethita, na morfologia obtida neste trabalho, apresenta atividade fotocatalítica pouco significativa, atuando majoritariamente como material adsorvente, sem promover de forma efetiva a geração e participação de espécies reativas capazes de degradar a molécula da RhB. Tal comportamento está de acordo com a literatura, que aponta que a atividade fotocatalítica da $\alpha\text{-FeOOH}$ depende fortemente da exposição de faces cristalográficas específicas e de elevada área superficial, condições que não são plenamente atendidas para a amostra GTT sintetizada.

Em contraste, a heteroestrutura $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ apresentou desempenho significativamente superior, promovendo a degradação completa do corante em aproximadamente 100 minutos. Embora a cinética desse sistema seja mais lenta quando comparada ao Ag_3PO_4 puro, observa-se um avanço substancial em relação aos sistemas individuais. Esse comportamento pode ser atribuído à formação de uma heterojunção entre os semicondutores, que favorece a separação espacial dos pares elétron-lacuna fotogerados. Sob irradiação de luz visível, o Ag_3PO_4 atua como principal fase fotoativa, enquanto a $\alpha\text{-FeOOH}$ desempenha papel fundamental na transferência de cargas na interface, reduzindo a recombinação eletrônica e ampliando o tempo de vida das espécies reativas. Além disso, a presença do FeOOH contribui para a estabilização estrutural do sistema, mitigando os efeitos da fotocorrosão característica do Ag_3PO_4 , associada à

redução de Ag^+ para Ag^0 , o que compromete a durabilidade do material quando utilizado de forma isolada.

Para o Ag_3PO_4 puro, observa-se a maior eficiência fotocatalítica, com degradação total da RhB em aproximadamente 40 minutos, resultado associado à sua elevada capacidade de absorção de luz visível e à eficiente geração de pares elétron–lacuna. No entanto, apesar da cinética acelerada, a literatura destaca que esse material apresenta baixa estabilidade sob irradiação prolongada, o que limita sua aplicação prática (YI *et al.*, 2010; EL-SHAMY *et al.*, 2024. Nesse sentido, os resultados obtidos evidenciam que a heteroestrutura $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ estabelece um equilíbrio entre atividade fotocatalítica e estabilidade, apresentando uma cinética de degradação menos rápida, porém mais controlada e potencialmente mais adequada para aplicações ambientais contínuas, como o tratamento de efluentes têxteis contendo corantes orgânicos.

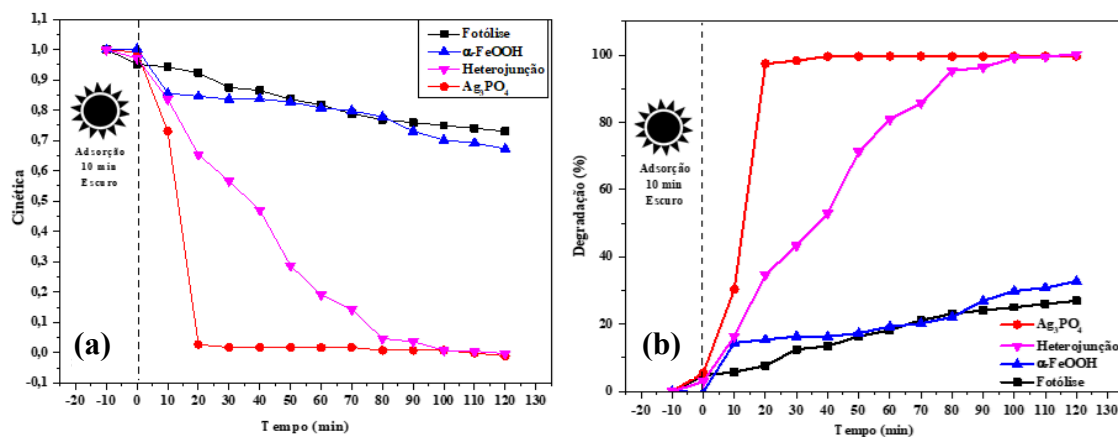


Figura 28. (a) Cinética de reação dos materiais sintetizados; e (b) Descoloração do corante RhB em função do tempo de exposição a luz na região do visível. **Fonte:** Autor, 2020.

De acordo com KAKUTA e colaboradores (2014), a atividade fotocatalítica da goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) está diretamente associada à sua morfologia e à exposição de faces cristalográficas específicas, especialmente as faces $\{110\}$ e $\{021\}$, que apresentam maior densidade de sítios ativos e favorecem os processos de separação e transferência de cargas fotogeradas.

No presente trabalho, a morfologia da $\alpha\text{-FeOOH}$ obtida não favoreceu a exposição significativa dessas faces de altamente reativas, quando comparada a outros polimorfos de FeOOH . Essa limitação estrutural reflete-se no baixo desempenho fotocatalítico observado, conforme discutido anteriormente e evidenciado na Figura 29, reforçando que o controle morfológico da goethita é um fator determinante para sua eficiência fotocatalítica. No

entanto, a goethita desempenha um papel fundamental na heteroestrutura $\text{Ag}_3\text{PO}_4 / \alpha\text{-FeOOH}$, atuando como fase estabilizadora e promotora da transferência de cargas na interface entre os materiais. A presença do $\alpha\text{-FeOOH}$ contribui para a redução da recombinação dos pares elétron–lacuna e para a mitigação da fotocorrosão do Ag_3PO_4 , resultando em um sistema fotocatalítico mais estável e eficiente a longo prazo.

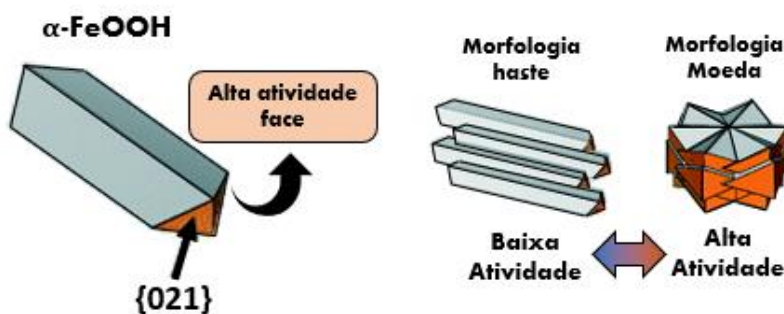


Figura 29. Ilustração da relação da atividade catalítica de FeOOH com as morfologias de haste e moeda, elaboradas utilizando o software VESTA. Adaptado de KAKUTA e colaboradores (2014).

6. CONCLUSÃO

Os fotocatalisadores Ag_3PO_4 , $\alpha\text{-FeOOH}$ e a heteroestrutura $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ foram sintetizados com sucesso por meio da rota sonoquímica, a qual se mostrou eficiente para a obtenção das fases cristalinas desejadas e para a formação de uma heteroestrutura com interação interfacial efetiva.

As análises de difração de raios X, aliadas ao refinamento pelo método de Rietveld, confirmaram a formação das fases cristalinas de Ag_3PO_4 e $\alpha\text{-FeOOH}$, bem como a coexistência dessas fases na heteroestrutura, sem perda da identidade cristalográfica dos materiais individuais. A presença de uma pequena fração de AgCl foi atribuída a reações secundárias durante a síntese.

Os resultados de fluorescência de raios X corroboraram a composição elementar esperada e evidenciaram a natureza bifásica da heteroestrutura, com distribuição não homogênea do Ag_3PO_4 na matriz de FeOOH , favorecendo a formação de interfaces ativas para transferência de cargas.

As análises por FTIR confirmaram a presença dos modos vibracionais característicos das ligações Fe-O-H e P-O , indicando que a heteroestrutura se forma por associação interfacial entre as fases, e não por rearranjo químico em uma única rede cristalina.

As análises térmicas (TG/DTG) mostraram que o Ag_3PO_4 apresenta elevada estabilidade térmica, enquanto a goethita exibe eventos típicos de desidroxilação. A heteroestrutura apresentou comportamento intermediário, com redução da perda de massa associada à desidroxilação do FeOOH , evidenciando efeito estabilizador do Ag_3PO_4 sobre a fase hidróxida.

A caracterização morfológica por MEV revelou morfologias compatíveis com a literatura, com a goethita apresentando estrutura do tipo haste e o Ag_3PO_4 partículas com morfologia discoidal. A distribuição relativamente homogênea do tamanho de partículas permitiu correlacionar a morfologia com o desempenho fotocatalítico.

Nos ensaios fotocatalíticos, a fotólise e a $\alpha\text{-FeOOH}$ isolada apresentaram baixa eficiência na degradação da RhB, indicando atuação predominantemente adsorptiva da goethita.

O Ag_3PO_4 puro apresentou elevada atividade fotocatalítica, promovendo rápida degradação da RhB; contudo, sua baixa estabilidade sob irradiação visível, associada à fotocorrosão, limita sua aplicação prática.

A heteroestrutura $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ apresentou cinética de degradação mais lenta, porém maior estabilidade ao longo do processo fotocatalítico, alcançando degradação completa da RhB em tempos mais longos.

A formação da heterojunção contribuiu para a separação eficiente dos pares elétron–lacuna, redução da recombinação de cargas e mitigação da fotocorrosão do Ag_3PO_4 .

De forma geral, a heteroestrutura $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-FeOOH}$ mostrou-se um sistema promissor para aplicações ambientais, conciliando atividade fotocatalítica e estabilidade estrutural, especialmente no tratamento de efluentes contendo corantes orgânicos sob irradiação de luz visível.

7. REFERÊNCIAS

- ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Perfil do setor. 2024. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: out. 2025.
- AHMED, A. A.; GYPSE, S.; LEINWEBER, P.; FREESE, D.; KÜHN, O. Infrared spectroscopic characterization of phosphate binding at the goethite-water interface. *The Royal Society of Chemistry*, v. 21, n. 8, p. 4421-4434, 2018.
- ALCÂNTARA, R. R.; IZIDORO, J. C.; FUNGARO, D. A. Adsorção do corante rodamina b de solução aquosa sobre zeólita de cinzas pesadas de carvão modificada por surfactante. 5th International Workshop; *Advances in Cleaner Production*, 2015.
- AMETA, RAKSHIT; CHOHADIA, A. K.; JAIN, A.; PUNJABI, P. B. Advanced oxidation processes for wastewater treatment. Ed. Elsevier Inc., 2018.
- ANA - Agência Nacional de Águas -. Estudo da Agência Nacional de Águas aborda uso da água no setor industrial. Disponível em: <https://www.gov.br/ana/pt-br/assuntos/noticias-e-eventos/noticias/estudo-da-agencia-nacional-de-aguas-aborda-uso-da-agua-no-setor-industrial>. Acesso em: 01 dez. 2025.
- ÂNGELO, J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. *Journal of Environmental Management*, v. 129, p. 522-539, 2013.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiente & Água*, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiente & Água*, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016.
- AZEVEDO, C. K. S.; DOS REIS, E. A.; GERMINO, J. C.; MORETO, J. A.; TEREZO, A. J.; QUITES, F. J. Novos híbridos baseados em oxihidróxido de ferro (III) e nanopartículas de ouro (AuNPs/FeOOH) como catalisadores para a redução de poluentes orgânicos ambientais. *Química Nova*, v. 40, n. 5, p. 534-540, 2017.
- BERRADI, M.; HSISSOU, R.; KHUDHAIR, M.; ASSOUG, M.; CHERKAoui, O.; EL BACHIRI, A.; EL HARFI, A. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, v. 5, n. 11, nov. 2019.
- BOZETINE, I.; BOUKENNOUS, Y.; TRARI, M.; MOUDIRA, N. Synthesis and characterization of orthophosphate silver powders. *Energy Procedia*, v. 36, p. 1158-1167, 2013.

- BUENO, R. T.; LOPES, O. F.; CARVALHO, K. T. G.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. A. J. L. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. *Química Nova*, v. 42, n. 6, p. 661–675, 2019.
- BYRNE, J. A.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; IBANEZ, P. F.; LÓPEZ, I. P.; SHARMA, P.; VENNARD, A. A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. *Molecules*, v. 19, p. 18135–18164, 2014.
- CALLISTER J., W. D. *Materials science and engineering: an introduction*. 4^a ed., New York: John Wiley & Sons, 1997.
- CARNEIRO, N. M. Estudo do controle de tamanho e morfologia de nanopartículas de materiais inorgânicos via síntese hidrotérmica. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- CHARPAIL, M. What's wrong with the fashion industry? *Sustain Your Style*, 2017. Disponível em: <https://www.sustainyourstyle.org/en/whats-wrong-with-the-fashion-industry/>. Acesso em: set. 2022.
- CHEN, Y. H. Thermal properties of nanocrystalline goethite, magnetite, and maghemite. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 553, p. 194–198, 2013.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. *The iron oxides structure, properties, reactions occurrences and uses*. 2^a ed., Wiley-VCH, 2003.
- DE ALMEIDA, E. J. R.; DILARRI, G.; CORSO, C. R. A indústria têxtil no Brasil: uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. *Boletim das Águas, Departamento de Bioquímica e Microbiologia, Universidade Estadual Paulista (UNESP)*, p. 1–18, 2016.
- EL MASAUDI, H.; BENABDALLAH, I.; JABER, B.; BENAÏSSA, M. Enhanced visible-light photocatalytic activity of Cu²⁺-doped Ag₃PO₄ nanoparticles. *Chemical Physics*, v. 545, 2021.
- EL-SHAMY, O. A. A.; SELIM, H.; ELKHOLY, A. S.; KAMAL, R. S.; SALEH, N. M.; ABD EL-SATTAR, N. E. A. Preparation of thiourea derivative incorporated Ag₃PO₄ core-shell for enhancement of photocatalytic degradation performance of organic dye under visible radiation light. *Scientific Reports*, v. 14, art. 12671, 2024.
- FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. Water use. AQUASTAT – FAO's Global Information System on Water and Agriculture. Disponível em: <https://www.fao.org/aquastat/en/overview/methodology/water-use>. Acesso em: 1 dez. 2025.

- FERNANDEZ, D. Ultrasound artificially nucleated bubbles and their sonochemical radical production. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 20, n. 1, p. 510–524, 2013.
- FREITAS, V. A. A.; LIMA, J. S. V.; COUCEIRO, P. R. da C. Caracterização e análise estrutural da hidroxisodalita sintetizada a partir de amostras de solo amazônico. *Cerâmica*, v. 57, p. 281–287, 2011.
- FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. A indústria têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. *Moda Palavra e-Periódico*, v. 8, n. 15, p. 153–174, 2015.
- FUNASA - FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. Manual de controle da qualidade da água para técnicos que trabalham em ETAs. Brasília: Funasa, 2014.
- GIORDANO, S. A água não vai acabar, mas precisa ser melhor gerenciada: o estoque de água no mundo é constante há 500 milhões de anos. Fórum do Futuro, [s.d.]. Disponível em: <https://www.forum dofuturo.org/agua/a-agua-nao-vai-acabar-mas-precisa-ser-melhor-gerenciada-o-estoque-de-agua-no-mundo-e-constante-ha-500-milhoes-de-anos/>. Acesso em: out. 2021.
- GOMES, M. Gestão de recursos hídricos no Brasil. *Canteiro de Engenharia*, 20 nov. 2019. Disponível em: <https://canteirodeengenharia.com.br/2019/11/20/gestao-de-recursos-hidricos-no-brasil/>. Acesso em: 19 nov. 2021.
- GOTIC, M.; MUSIC, S. Mössbauer, FT-IR and FE-SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. *Journal of Molecular Structure*, v. 834–836, p. 445–453, 2007.
- HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999.
- HUANG, Z.; HAN, F.; LI, M.; ZHOU, Z.; GUAN, X.; GUO, L. Which phase of iron oxyhydroxides (FeOOH) is more competent in overall water splitting as a photocatalyst: goethite, akaganeite or lepidocrocite? A DFT-based investigation. *Computational Materials Science*, v. 169, n. 109096, 2019.
- INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA (INMETRO). Análise dimensional de nanomateriais utilizando microscopia eletrônica. Rio de Janeiro: Inmetro, 2012.
- IUPAC – INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Compendium of chemical terminology (the “Gold Book”). 2. ed. Compilado por A. D. McNaught e A. Wilkinson. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. Versão online (2019), editada por S. J. Chalk. DOI: 10.1351/goldbook.

- JELLE, M. H.; O'BRIEN, P. G.; PEROVIC, D. D.; OZIN, G. A. Photocatalytic properties of all four polymorphs of nanostructured iron oxyhydroxides. *ChemNanoMat*, v. 2, p. 1047–1054, 2016.
- KAKUTA, S.; NUMATA, T.; OKAYAMA, T. Shape effects of goethite particles on their photocatalytic activity in the decomposition of acetaldehyde. *Catalysis Science & Technology*, v. 4, p. 164–171, 2014.
- KATO, S.; KANSHA, Y. Comprehensive review of industrial wastewater treatment techniques. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 31, p. 51064–51094, 2024.
- KAUSOR, M. A.; GUPTA, S. S.; CHAKRABORTTY, D. Ag₃PO₄-based nanocomposites and their applications in photodegradation of toxic organic dye contaminated wastewater: review on material design to performance enhancement. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 23, n. 5, p. 669–691, 2019.
- KHATAEE, A.; KASIRI, M. B.; HASSANI, A.; MAHDAVI, S.; SAFARPOUR, M.; MOUSAVI, S. M. Ultrasound-assisted synthesis of nanomaterials: applications in photocatalysis and environmental remediation. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 61, 2020.
- KOSMULSKI, M. Surface charging and points of zero charge. Boca Raton, FL: CRC Press, 2009.
- KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; TOWNSEND, J. R. Chemistry and chemical reactivity. 8^a ed. Belmont: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2011.
- LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 47, n. 1, p. 39–46, 2016.
- LASSOUED, A.; DKHIL, B.; GADRI, A.; AMMAR, S. Control of the shape and size of iron oxide (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. *Results in Physics*, v. 7, p. 3007–3015, 2017.
- LI, J.; CHU, D. Energy band engineering of metal oxide for enhanced visible light absorption. In *Woodhead Publishing in Materials, Multifunctional photocatalytic materials for energy*, p. 49–78, 2018.
- LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES JR., J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, v. 95, p. 735–758, 1995.
- LIU, Z. X.; ZHANG, L. J.; DONG, F. H.; DANG, J.; WANG, K. L.; WU, D.; ZHANG, J.; FANG, J. Preparation of ultrasmall goethite nanorods and their application as heterogeneous Fenton reaction catalysts in the degradation of azo dyes. *ACS Applied Nano Materials*, v. 1, p. 4170–4178, 2018.

- MA, X.; LU, B.; LI, D.; SHI, R.; PAN, C.; ZHU, Y. Origin of photocatalytic activation of silver orthophosphate from first principles. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p. 4680–4687, 2011.
- MACHADO, S. W. M.; SANTOS, C. D.; SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G. Estudo da remoção do corante têxtil turquesa de efluentes industriais utilizando peneiras moleculares zeolíticas sintéticas. *Scientia Plena*, v. 11, n. 7, 2015.
- 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.
- MASON, T. J.; LORIMER, J. P. *Applied sonochemistry: uses of power ultrasound in chemistry and processing*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- MATOS, H. L. S. Síntese de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas para remoção de Pb^{2+} . 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.
- MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography*, v. 32, p. 36–50, 1999.
- MCGREGOR, D. B.; BROWN, A. G.; HOWGATE, S.; MCBRIDE, D.; RIACH, C.; CASPARY, W. J. Responses of the L5178Y mouse lymphoma cell forwards mutation assay. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, v. 17, p. 196–219, 1991.
- MERONI, D.; BIANCHI, C. L. Ultrasound waves at the service of photocatalysis: from sonochemical synthesis to ultrasound-assisted and piezo-enhanced photocatalysis. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 36, p. 10064, 2022.
- MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. *Água na indústria: uso racional e reuso*. São Paulo: Oficina de Textos, 2005.
- MILNES, A. G.; FEUCHT, D. L. Chapter 1 - Introduction to semiconductor heterojunctions. In: MILNES, A. G.; FEUCHT, D. L. (ed.). *Heterojunctions and metal semiconductor junctions*. New York: Academic Press, 1972. p. 1–33.
- MMA - Ministério do Meio Ambiente. *Água*. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/agua.html>. Acesso em: jan. 2020.
- NIRAULA, M.; ADHIKARI, S.; LEE, D. Y.; KIM, E. K.; YOON, S. J.; DHUNGE, S. K.; LEE, W.; SHRESTHA, N. K.; HAN, S. H. Titania nanotube–silver phosphate hybrid heterostructure for improved visible-light-induced photocatalysis. *Chemical Physics Letters*, v. 599, p. 15–21, 2014.

- NOBRE, F. X. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de tungstatos de prata obtidos via síntese hidrotérmica assistida por sonificação química. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas, Manaus/AM, 2016.
- NOBRE, F. X.; MUNIZ, R.; DO NASCIMENTO, E. R.; AMORIM, R. S.; SILVA, R. S.; ALMEIDA, A.; MOREIRA, J. A.; TAVARES, P. B.; BRITO, W. R.; COUCEIRO, P. R. C.; LEYET, Y. Hydrothermal temperature dependence of CaWO_4 nanoparticles: structural, optical, morphology and photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 32, p. 9776–9794, 2021.
- 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.
- PAWAR, R. C.; LEE, C. S. Heterogeneous nanocomposite photocatalysis for water purification. Norwich: William Andrew Publishing, p. 1–23, 2015.
- PENA, R. F. A. Distribuição da água no Brasil. Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilescola.uol.com.br/geografia/distribuicao-agua-no-brasil.htm>. Acesso em: out. 2022.
- PEREIRA, S. S.; CURI, R. C.; ALVES, T. L. B. Resíduos sólidos, recursos hídricos e sustentabilidade: análise sobre a viabilidade da reciclagem. In: Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2013, Bento Gonçalves, RS. *Anais [...]*. Bento Gonçalves: ABRH, 2013.
- RAMOS, M. D. N.; CLAUDIO, C. C.; REZENDE, P. H. V.; CABRAL, L. P.; SANTOS, L. A.; COSTA, G. G.; MESQUITA, P. L.; AGUIAR, A. Análise crítica das características de efluentes industriais do setor têxtil no Brasil. *Revista Virtual de Química*, v. 12, n. 4, p. 913–929, 2020.
- RESENDIZ, R. L. P.; SÁNCHEZ DE JESÚS, F.; ESCOBEDO, C. A. C.; CRUZ, L. E. H.; MIRÓ, A. M. B. Effect of sonication output power on the crystal structure and magnetism of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanoparticles. *Crystals*, v. 8, n. 1, 2018.
- RIBEIRO, M. C. M. Desenvolvimento de fotocatalisadores solares à base de ferro e nióbio para remoção de compostos orgânicos em águas e efluentes. 2018. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, p. 65–71, 1969.
- SCHNEIDER, I. A. H.; PIZZOLATO, T. M.; MACHADO, Ê. L.; CARISSIMI, E. Fotodegradação solar e oxidação química (NaOCl) de corantes empregados na indústria de tingimento de ágatas. In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27, 2000. *Anais [...]*. [S.l.]: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000.

- SHIMADA, T.; YAMAZAKI, H.; MIMURA, M.; INUI, Y.; GUENGERICH, F. P. Interindividual variations in human liver cytochrome P-450 enzymes involved in the oxidation of drugs, carcinogens and toxic chemicals: studies with liver microsomes of 30 Japanese and 30 Caucasians. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, v. 270, p. 414–423, 1994.
- SILEO, E. E.; SOLÍS, P. S.; PAIVA-SANTOS, C. O. Structural study of a series of synthetic goethites obtained in aqueous solutions containing cadmium(II) ions. *Powder Diffraction*, v. 18, n. 1, p. 32–38, 2003.
- 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.
- SOUSA, R.; SARDINHA, V. Água. *Mundo Educação*. Disponível em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/biologia/agua-1.htm>. Acesso em: nov. 2021.
- SUSLICK, K. S. Mechanochemistry and sonochemistry: concluding remarks. *Faraday Discussions*, v. 170, p. 411–422, 2014.
- SUSLICK, K. S. Sonochemistry. *Science*, v. 247, n. 4949, p. 1439–1445, 1990.
- TANAKA, H.; MIYAFUJI, A.; ISHIKAWA, T.; NAKAYAMA, T. Influence of Ni(II), Cu(II) and Cr(III) on the formation, morphology and molecular adsorption properties of α -FeOOH rust particles prepared by aerial oxidation of neutral Fe(II) solutions. *Advanced Powder Technology*, v. 29, p. 9–17, 2018.
- TONG, G.; GUAN, J.; ZHANG, Q. Goethite hierarchical nanostructures: glucose-assisted synthesis, chemical conversion into hematite with excellent photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics*, v. 127, p. 371–378, 2011.
- TONG, Z. W.; YANG, D.; SUN, Y.; TIAN, Y.; JIANG, Z. Y. In situ fabrication of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{TiO}_2$ nanotube heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, p. 13863–13869, 2012.
- UENO, R. T.; LOPES, O. F.; CARVALHO, K. T. G.; RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. A. J. L. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. *Química Nova*, v. 42, n. 6, p. 661–675, 2019.
- VIDAL, A. C. F.; HORA, A. B. A indústria de papel e celulose. In: banco nacional de desenvolvimento econômico e social (Brasil). *BNDES 60 anos: perspectivas setoriais*. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2012. p. 334–381.

- WANG, F.; HUANG, K.; XU, Z.; CAO, F.; CHEN, C.; SHI, F.; CHEN, N. Preparation of high-strength dynamic polysaccharide nanocomposite hydrogels and their application towards dye adsorption. *Industrial Crops and Products*, v. 189, 115784, 2022.
- WEST, M.; ELLIS, A. T. X-ray fluorescence spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 82, n. 7, p. 241–250, 2010.
- XU, D.; MA, H. Degradation of rhodamine B in water by ultrasound-assisted TiO₂ photocatalysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 281, 125302, 2021.
- XU, Z.; YU, Y.; FANG, D.; XU, J.; LIANG, J.; ZHOU, L. Microwave–ultrasound-assisted synthesis of β -FeOOH and its catalytic property in a photo-Fenton-like process. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 27, p. 287–295, 2015.
- YANG, X.; WANG, D. Photocatalysis: from fundamental principles to materials and applications. *ACS Applied Energy Materials*, v. 1, p. 6657–6693, 2018.
- YAO, W.; ZHANG, B.; HUANG, C.; MA, C.; SONG, X.; XU, Q. Synthesis and characterization of high-efficiency and stable Ag₃PO₄/TiO₂ visible-light photocatalyst for the degradation of methylene blue and rhodamine B solutions. *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, p. 4050–4055, 2012.
- YI, Z.; YE, J.; KIKUGAWA, N.; KAKO, T.; OUYANG, S.; STUART-WILLIAMS, H.; YANG, H.; CAO, J.; LUO, W.; LI, Z.; LIU, Y.; WITHERS, R. L. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. *Nature Materials*, v. 9, n. 7, p. 559–564, 2010.
- ZHANG, M. H.; DONG, H.; ZHAO, L.; WANG, D.; MENG, D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of the Total Environment*, v. 670, p. 110–121, 2019.
- ZHANG, S.; XU, C.; XIE, R.; YU, H.; MINGXING, S. de; LI, F. Environmental assessment of wet processing of fabrics from a gate-to-gate perspective: comparative study of weaving and materials. *Journal of Cleaner Production*, v. 857, 2023.
- ZHANG, W.; HU, C.; TAN, J.; FAN, Z.; CHI, F.; SUN, Y.; RAN, S.; LIU, X.; LV, Y. Novel α -FeOOH nanorods/Ag₃PO₄ semiconductor composites with enhanced photocatalytic activity and stability. *NANO: Brief Reports and Reviews*, v. 11, n. 6, 2016.
- ZHU, D.; ZHOU, Q. Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: a review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 12, 2019.
- ZOLLINGER, H. Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. New York; Weinheim: VCH Publishers, 1987.