



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DOUTORADO EM ASSOCIAÇÃO UFGD/UFCAT/UEG

RÍVIA APARECIDA REINALDA ARRUDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS ASSOCIADAS A
HETEROESTRUTURAS DE BiVO_4 E ZnO PARA DEGRADAÇÃO DE
POLUENTES VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

CATALÃO (GO)
2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

☐ Dissertação ☒ Tese ☐ Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

Rívia Aparecida Reinalda Arruda

3. Título do trabalho

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS ASSOCIADAS A HETEROESTRUTURAS DE BiVO₄ E ZnO PARA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;

- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Maria Rita De Cassia Santos, Orientadora**, em 03/04/2023, às 17:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **RÍVIA APARECIDA REINALDA ARRUDA, Discente**, em 30/08/2023, às 08:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3592062** e o código CRC **D06D5C22**.

Referência: Processo nº 23070.003740/2023-74

SEI nº 3592062



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DOUTORADO EM ASSOCIAÇÃO UFGD/UFCAT/UEG

RÍVIA APARECIDA REINALDA ARRUDA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS ASSOCIADAS A
HETEROESTRUTURAS DE BiVO_4 E ZnO PARA DEGRADAÇÃO DE
POLUENTES VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Doutorado em Associação, da Universidade Federal de Catalão (UFCAT), como requisito para obtenção do título de Doutora em Química. Área de Concentração: Físico-Química. Linha de Pesquisa: Química de Materiais

Orientadora: Prof.^a Dra. Maria Rita de Cássia Santos

Coorientador: Prof. Dr. Mario Godinho Júnior

CATALÃO (GO)
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFCAT.

Arruda, Rívia Aparecida Reinalda
Síntese e Caracterização de Ferritas Associadas a
Heteroestruturas de BiVO₄ e ZnO para Degradação de Poluentes via
Fotocatálise Heterogênea / Rívia Aparecida Reinalda Arruda. - 2023.
135, XV f.: il.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Rita de Cássia Santos;
co-orientador Prof. Dr. Mario Godinho Junior.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Catalão, Instituto de
Química, Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão,
2023.

Bibliografia.

Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de
figuras, lista de tabelas.

1. Ferritas. 2. BiVO₄. 3. ZnO. 4. Heteroestrutura. 5. Fotocatálise
Heterogênea. I. Santos, Maria Rita de Cássia, orient. II. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata Nº **11** da sessão de Defesa de Tese de **Rívia Aparecida Reinalda Arruda** que confere o título de Doutor(a) em Química, estudante de doutorado no Programa de Pós-graduação em Química em Associação entre UFCAT//UEG//UFGD.

Aos dez dias do mês de fevereiro de dois mil e vinte e três, a partir da(s) **13:30 horas**, por videoconferência do google meet (<https://meet.google.com/ufb-hzxu-oed>), realizou-se a sessão pública de Defesa de Tese intitulada **“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FERRITAS ASSOCIADAS A HETEROESTRUTURAS DE BiVO₄ E ZnO PARA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA”**, na área de concentração Física-Química. Os trabalhos foram instalados pelo(a) Orientador(a), Professor(a) Doutor(a) Maria Rita de Cássia Santos (PPGQ-Doutorado UFCAT) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor(a) Doutor(a) Lidiaine Maria dos Santos (IFG-Goiânia/GO), membro titular externo; Professor(a) Doutor(a) Maria Fernanda do Carmo Gurgel (PPGQ-Doutorado UFCAT), membro titular interno; Professor(a) Doutor(a) José Ezequiel de Souza (PPGQ-Doutorado UFGD), membro titular interno; Professor(a) Doutor(a) Antonio Otávio de Toledo Patrocínio (UFU-Uberlândia/MG), membro titular externo; Coorientador: Mário Godinho Júnior (PPGQ-Doutorado UFCAT). Durante a arguição os membros da banca fizeram sugestões de pequenas alterações e complementações que deverão ser realizadas para a versão final da tese. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Tese tendo sido(a) o(a) candidato(a) **aprovado(a)** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo(a) Professor(a) Doutor(a) Maria Rita de Cássia Santos, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

Não houve alteração no título



Documento assinado eletronicamente por **Lidiaine Maria dos santos, Usuário Externo**, em 10/02/2023, às 17:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **José Ezequiel De Souza, Usuário Externo**, em 10/02/2023, às 17:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Fernanda Do Carmo Gurgel, Professora do Magistério Superior**, em 10/02/2023, às 17:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Rita De Cassia Santos, Orientadora**, em 10/02/2023, às 18:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Antonio Otavio de Toledo Patrocinio, Usuário Externo**, em 10/02/2023, às 18:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3475725** e o código CRC **8C7F582F**.

Referência: Processo nº 23070.003740/2023-74

SEI nº 3475725

ANEXO VI - NOTA NAS TESES/DISSERTAÇÕES

As teses/dissertações deverão conter uma folha posterior aos elementos pré-textuais constando o seguinte texto informativo:

Os Programas de Pós-Graduação *stricto sensu* em funcionamento na Universidade Federal de Catalão (UFCAT), em virtude de procedimentos técnicos relacionados à CAPES, continuam provisoriamente vinculados à Universidade Federal de Goiás (UFG), por isso, todos os elementos pré-textuais do trabalho apresentado estão identificados como Universidade Federal de Goiás/Universidade Federal de Catalão em implantação, em função da migração da BDTD ter ocorrido a partir de 16 de agosto de 2021, assim como pelo fato das pesquisas e produtos serem realizados na UFCAT.

***Dedico este trabalho a Deus, autor
da vida e fonte de conhecimento.***

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu Deus, Jeová, que me deu a vida, a saúde e a força para vencer toda a minha trajetória de estudos até aqui. Em tantos momentos que pensei que não iria conseguir, que o medo tomou conta, Ele me segurou em suas mãos potentes e restaurou minhas forças para me reerguer.

Além das dificuldades acadêmicas comuns, realizei os trabalhos do doutorado em meio a um dos momentos mais desafiadores da minha vida, onde o mundo todo se viu em meio ao pânico, inúmeras incertezas, guerra de informações, temor em relação à própria vida e a dos entes queridos. A pandemia transformou meu caminho.

Entretanto, os tempos difíceis, por mais dolorosos que sejam, também trazem efeitos positivos. Brotou em mim a certeza de que, por mais que façamos planejamentos, o controle não está em nossas mãos, e apostar todas as fichas no futuro pode gerar muita frustração. Isso nos abre os olhos para enxergar o presente e de fato viver, sair do modo automático e tomar consciência plena da vida hoje.

Mas toda essa transformação não foi, nem está sendo um processo fácil para mim. E se não fossem os amigos, eu não conseguiria. Agradeço em especial à minha amiga Yagly, que no momento em que me vi perdida, mesmo ela carregando seu próprio fardo, estendeu sua mão amiga e me ajudou a enxergar uma luz. Propusemos seguir juntas, lutando as batalhas diárias, dando um chacoalhão quando necessário e também o ombro amigo nos momentos em que só chorar acalma. Graças à essa parceria, consegui seguir em frente, transpondo tantas barreiras.

Sou grata aos meus familiares, que mesmo sem entenderem direito o que eu faço, sempre desejaram minha vitória e se orgulham das minhas conquistas. Agradeço ao meu irmão Diego pelo apoio fraterno e também pelo suporte técnico prestado em tantos momentos, me socorrendo com o computador nas horas de desespero! O que seria de mim sem suas habilidades?

Quantas orações subiram aos céus por meio de pedidos sinceros em meu favor! Gratidão ao meus pais, Mary e Luíz, e aos pais de coração, meus sogros Ana e Valdemar. O amor de vocês, compreensão da minha ausência, preocupação, buscando sempre dar apoio em algo me ajudaram muito durante esse processo de doutoramento.

Ao meu amado esposo, Tércio, não há palavras que possam expressar o quanto seu companheirismo foi e é importante. Além de aguentar meus destemperos diante de tantos abismos que se abriram no caminho, sempre buscou me compreender,

encorajando-me a enxergar meu potencial quando a insegurança me afligia. Nós sabemos que esse caminho não foi fácil, foram muitas renúncias, escolha de prioridades, esforços diários e paciência. Porém, sempre confiando e orando para que eu tivesse forças para concluir esse trabalho, com qualidade.

Sou grata à minha orientadora, Profa. Dra. Maria Rita, que me auxiliou durante esses anos do doutorado. Seu suporte foi fundamental para minha caminhada rumo a esse título tão almejado. Agradeço pela compreensão em todos os momentos difíceis que passei, pelo valioso conhecimento e experiências compartilhados. Seu olhar humano diante das minhas dificuldades, me deu forças para manter-me de pé, seguindo e enfrentando cada batalha. Muito obrigada!

Agradeço as Universidades Federais de Goiás e de Catalão, em especial ao Instituto de Química pela oportunidade e estrutura fornecidas, as quais me possibilitaram trilhar toda a minha trajetória acadêmica. Inicei a graduação na UFG ainda com 17 anos, recém saída do ensino médio. Não imaginava que o caminho iria se estender tanto, mas como amadureci e aprendi no decorrer desse processo de formação! Hoje, 12 anos depois, encerro meu ciclo na UFCAT, universidade a qual presenciei a criação. Independente do nome, esse lugar me acolheu por muito tempo, onde muitas vezes passei a maior parte das horas do meu dia. Foi meu abrigo durante todos esses anos de formação acadêmica, profissional e social. Sinto gratidão e carinho por essa instituição e por todos os profissionais que fazem parte dela, especialmente pelos professores do Instituto de Química, que dividiram seus conhecimentos acadêmicos e experiências de vida; pelas técnicas de laboratório, Márcia e Glenda, que sempre estiveram dispostas a ajudar no que fosse preciso.

Por meio dessa instituição minha história foi mudada e pude ter acesso à educação de qualidade e gratuita! Que a UFCAT se fortaleça cada vez mais e possa continuar sendo divisor de águas na vida de milhares de pessoas todos os anos!

Aos colegas do Laboratório Multidisciplinar de Nanomateriais por todo o auxílio e companheirismo. Ao Curso de Doutorado em Química em Associação UFGD/UFCAT/UEG por todo o suporte e estrutura necessários.

Aos professores membros da banca de avaliação, pela disposição em examinar e contribuir neste trabalho.

A Capes, pela bolsa concedida, que tornou possível a realização dessa pesquisa.

Ao LAFOT-CM e ao INFIS (UFU) pelas análises de espectroscopia IV e Raman. Ao LabMic (UFG) pelas análises de MEV e MET.

***“Sabedoria é a coisa principal,
adquire pois a sabedoria; emprega tudo o
que possuis na aquisição de entendimento.”***

Provérbios 4:7

RESUMO

A contaminação de recursos hídricos proveniente de efluentes gerados por atividades antrópicas impulsiona o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de água. Métodos de degradação de moléculas de poluentes orgânicos a partir de reações catalisadas por materiais cerâmicos semicondutores inovadores têm se mostrado uma alternativa eficiente, economicamente viável e ambientalmente sustentável. Neste trabalho, nanopartículas de ferritas de cobalto (CoFe_2O_4), zinco (ZnFe_2O_4) e bismuto ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$), vanadato de bismuto (BiVO_4), óxido de zinco (ZnO) e associações entre esses semicondutores foram sintetizadas por coprecipitação (CP) e coprecipitação seguida de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (CPTHAM) a 130 °C/30 min. O potencial fotocatalítico destes materiais foi avaliado em reações de degradação dos corantes: azul de metileno (AM), rodamina B (RB) e amarelo tartrazina (AT). As amostras deste estudo também foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDX), espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF) e espectroscopia Raman. Os resultados das análises de caracterização estrutural e morfológica foram utilizados para verificar o efeito da irradiação por micro-ondas, após o processo de coprecipitação, na ocorrência de modificações microestruturais e morfológicas relevantes para a propriedade catalítica fotoativada dos materiais estudados. Dos resultados avaliados observou-se que o processamento hidrotermal com energia de micro-ondas promoveu modificações na morfologia e na formação das fases. No entanto, as amostras de CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , ZnO e estruturas oriundas da associação entre esses óxidos não sofreram modificações estruturais significativas após o tratamento hidrotérmico. As amostras de BiVO_4 e de materiais provenientes de reações contendo átomos de bismuto e ferro mostraram dependência da temperatura na formação de estruturas monofásicas e com alta cristalinidade. Misturas de fases tetragonal zircônia e monoclinica sheelita de BiVO_4 e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ foram identificadas após CP, originando uma estrutura do tipo silenita monofásica e com alto grau de cristalinidade depois do tratamento hidrotérmico. Com a aplicação desses materiais na fotocatalise heterogênea foi possível correlacionar a eficiência fotocatalítica com o tipo de estrutura apresentada. A partir da associação entre CoFe_2O_4 e ZnO , observou-se a formação de uma heteroestrutura que se destacou em relação ao seu potencial fotocatalítico quando aplicada nas reações de degradação dos corantes AM, RB e AT. A heterojunção $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ sintetizada via CP, sem tratamento térmico posterior, ao ser utilizada na fotocatalise heterogênea, destacou-se em relação aos demais materiais, apresentando eficiência de degradação de 91% para AM, 77% para RB e 76% para AT, em 120 min, com resposta magnética semelhante à do CoFe_2O_4 puro. Assim, deste estudo obteve-se, de modo simples e rápido, uma heteroestrutura magneticamente recuperável, com boa resposta à luz visível e eficiente na fotocatalise de reações de descoloração de água contaminada com corantes catiônicos (AM, RB) e aniônico (AT).

Palavras-chave: Ferritas; BiVO_4 ; ZnO ; Heteroestrutura; Fotocatalise Heterogênea.

ABSTRACT

Contamination of water resources from effluents generated by anthropic activities drives the development of new technologies for water treatment. Degradation methods of organic pollutant molecules from reactions catalyzed by innovative semiconductor ceramic materials have proven to be an efficient, economically viable, and environmentally sustainable alternative. In this paper, nanoparticles of ferrites from Co (CoFe_2O_4), Zn (ZnFe_2O_4) and Bi ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$), bismuth vanadate (BiVO_4), zinc oxide (ZnO), and associations between these semiconductors were synthesized by coprecipitation (CP) and coprecipitation followed by microwave-assisted hydrothermal treatment (CPMAHT) at $130^\circ\text{C}/30$ min. The photocatalytic potential of these materials was evaluated in dye degradation reactions: methylene blue (MB), rhodamine B (RB), and yellow tartrazine (YT). The samples of this study were also characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), X-ray energy dispersion spectroscopy (EDX), infrared spectroscopy (FTIR) and Raman spectroscopy. The results of the structural and morphological characterization analyzes were used to verify the effect of microwave irradiation, after the coprecipitation process, on the occurrence of microstructural and morphological changes relevant to the photoactivated catalytic property of these materials. From the evaluated results, it was observed that the hydrothermal processing with microwave energy promoted changes in the size of the crystallites, in the morphology, and in the formation of the phases. However, samples of CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , ZnO , and structures arising from the association between these oxides did not undergo significant structural changes after hydrothermal treatment. The samples of BiVO_4 and of materials from reactions containing bismuth and iron atoms showed dependence on temperature in the formation of single-phase structures with high crystallinity. Mixtures of *tz* and *ms* phases of BiVO_4 and $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ were identified after CP, originating a monophasic silenite-like structure with a high degree of crystallinity after hydrothermal treatment. With the application of these materials in heterogeneous photocatalysis, it was possible to correlate the photocatalytic efficiency with the type of structure presented. From the association between CoFe_2O_4 and ZnO , it was observed the formation of a heterostructure stood out in relation to its photocatalytic potential when applied to the degradation reactions of MB, RB, and YT dyes. The heterojunction $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ synthesized via CP, without subsequent thermal treatment, when used in heterogeneous photocatalysis, stood out in relation to the other materials, presenting degradation efficiency of 91.03% for MB, 76.80% for RB, and 75.57% for YT, in 120 min, with a magnetic response similar to that of pure CoFe_2O_4 . Thus, from this study, a magnetically recoverable heterostructure was obtained in a simple and fast way, with a good response to white light, efficiently achieving the objective of rapid purification of water contaminated with cationic (MB, RB) and anionic (YT) dyes.

Keywords: Ferrites; BiVO_4 ; ZnO ; Heterostructure; Heterogeneous Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Fluxograma descritivo dos processos oxidativos avançados.	5
Figura 2	Esquema da atuação do processo fotocatalítico no semicondutor.	9
Figura 3	Níveis energéticos dos materiais.	14
Figura 4	Formação de uma banda a partir do enfileiramento de N átomos.	15
Figura 5	Três estruturas cristalinas do BiVO_4 : scheelita monoclínica (<i>ms</i> , grupo espacial: $C2/c$) e tetragonal (<i>ts</i> , grupo espacial: $I41/a$); zircônia tetragonal (<i>tz</i> , grupo espacial: $I4_1/amd$).	21
Figura 6	Estrutura hexagonal wurtzita do ZnO .	23
Figura 7	Esquema para representação de uma ferrita com arranjo cristalino do tipo espinélio, com forma AB_2O_4 .	25
Figura 8	Esquema do procedimento experimental aplicado para síntese de semicondutores nanoestruturados via coprecipitação.	31
Figura 9	Esquema do aparato experimental para reações hidrotermais.	32
Figura 10	Ilustração (a) do perfil de aquecimento de amostras sob irradiação de micro-ondas em comparação com (b) perfil de aquecimento convencional (condução/convecção); (c) representação dos mecanismos de aquecimento (polarização dipolar e condução iônica) envolvidos nos processos químicos induzidos pelas micro-ondas, descritas figurativamente em (d).	34
Figura 11	Esquema do forno de micro-ondas doméstico adaptado para síntese de materiais nanoestruturados.	35
Figura 12	Representação das transições HOMO-LUMO que ocorrem durante a absorção de energia por um sistema conjugado e da diferença de energia relacionada com o número de ligações duplas conjugadas.	37
Figura 13	Estrutura química do corante azul de metileno.	40
Figura 14	Estrutura química do corante rodamina B.	41
Figura 15	Estrutura química do corante amarelo tartrazina.	42
Figura 16	Fluxograma geral do procedimento experimental.	45

Figura 17	Representação esquemática da síntese das ferritas de Co^{2+} , Zn^{2+} e Bi^{3+} .	46
Figura 18	Representação esquemática do processo de síntese das heteroestruturas via CP e CPTHAM.	49
Figura 19	Representação esquemática do reator utilizado no processo da fotocatalise.	54
Figura 20	Difratogramas das amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min.	57
Figura 21	Difratogramas das amostras de ZnFe_2O_4 sintetizadas por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min.	58
Figura 22	Difratogramas das amostras obtidas nas sínteses de ferrita de bismuto, por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min.	59
Figura 23	Imagens obtidas por MEV das ferritas sintetizadas por CP e CPTHAM, respectivamente: cobalto (a, b); zinco (c, d) e bismuto (e, f).	62
Figura 24	Imagens de MET e espectros de EDX das ferritas obtidas por CP e CPTHAM: (a, b) CoFe_2O_4 ; (c, d) ZnFe_2O_4 e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (e, f).	64
Figura 25	Espectros na região do IV obtidos para amostras de ferritas de cobalto (a), zinco (b) e silenita de bismuto (c), sintetizadas por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min.	65
Figura 26	Espectros de espalhamento Raman das ferritas de cobalto (a), zinco (b) e bismuto (c), sintetizadas por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min ($\lambda=532$ nm).	67
Figura 27	Difratogramas das amostras de BiVO_4 obtidas por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min e 130 °C/60 min.	71
Figura 28	Imagens obtidas por MEV do BiVO_4 obtido por CP (a); CPTHAM/30 min (b), CPTHAM/60 min (c).	73
Figura 29	Imagens de alta resolução e espectros de EDX para BiVO_4 obtido por CP (a, b); CPTHAM/30 min (c, d) e CPTHAM/60 min (e, f).	74
Figura 30	Espectros na região do IV obtidos para amostras de BiVO_4 sintetizadas por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min e 130 °C/60 min.	75

Figura 31	Espectros de espalhamento Raman do BiVO_4 sintetizado por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min e 130 °C/60 min.	76
Figura 32	Difratogramas das amostras de ZnO: CP e CPTHAM a 130 °C/30 min.	78
Figura 33	Imagens obtidas por MEV do ZnO obtido por CP (a) e CPTHAM/30 min (b).	80
Figura 34	Imagens de alta resolução e espectros de EDX para ZnO obtido por CP (a, b) e CPTHAM (c, d).	80
Figura 35	Espectros de absorção na região do IV obtidos para amostras de ZnO sintetizadas por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min.	81
Figura 36	Espectros de espalhamento Raman do ZnO sintetizado por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min.	82
Figura 37	Difratogramas das amostras de $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1 obtidas por CP e CPTHAM (130 °C/30 min) nas sínteses S1 (a) e S2 (b).	84
Figura 38	Difratogramas das amostras de $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1 obtidas por CPTHAM (130 °C/30 min) nas sínteses 1 e 2.	86
Figura 39	Difratogramas das amostras obtidas nas sínteses 1 e 2 de $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1, via CP e CPTHAM (130 °C/30 min).	87
Figura 40	Difratogramas das amostras obtidas na síntese 3 de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 1:1, via CP e CPTHAM (130 °C/30 min).	88
Figura 41	Imagens obtidas por MEV das estruturas obtidas por CP e CPTHAM: $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S1 (a, b); $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S2 (c, d); $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S1 (e, f); $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S2 (g, h).	91
Figura 42	Imagens de alta resolução das estruturas $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtidas por CP (a, b) e CPTHAM (c, d) na síntese 1 (S1). Espectros de EDX para $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S1 sintetizado via CP (e) e CPTHAM (f).	92
Figura 43	Imagens de alta resolução das estruturas $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtidas por CP (a) e CPTHAM (d, f) na S2. Espectros de EDX para $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S2 sintetizado via CP (b, c) e CPTHAM (e).	93
Figura 44	Imagens de alta resolução das amostras de $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtidas por CP (a, b) e CPTHAM (c, d), nas sínteses 1 e 2.	94

Figura 45	Imagens de alta resolução das amostras de ZnO/CoFe ₂ O ₄ obtidas por CP e CPTHAM, via S1 (a, b) e S2 (c, d), respectivamente. Espectros de EDX para ZnO/CoFe ₂ O ₄ sintetizado por CP e CPTHAM, via S1 (e, f) e S2 (g, h).	95
Figura 46	Espectros de absorção na região do IV dos pós resultantes das sínteses das estruturas BiVO ₄ /CoFe ₂ O ₄ (a) e ZnO/CoFe ₂ O ₄ (b) por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min.	97
Figura 47	Espectros de espalhamento Raman dos pós resultantes das sínteses das amostras de BiVO ₄ /CoFe ₂ O ₄ (a) e ZnO/CoFe ₂ O ₄ (b) por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min.	98
Figura 48	Degradação fotocatalítica em função do tempo e taxa de degradação dos corantes rodamina B (a) e (c); amarelo tartrazina (b) e (d), na presença dos fotocatalisadores CoFe ₂ O ₄ , ZnFe ₂ O ₄ e Bi ₂₅ FeO ₄₀ , obtidos por CP e CPTHAM.	100
Figura 49	Degradação fotocatalítica (a) e taxa de degradação (b) dos corantes AM, RB e AT, na presença do fotocatalisador CoFe ₂ O ₄ obtido por CP e CPTHAM.	101
Figura 50	Degradação por fotólise (a) e taxa de degradação (b) dos corantes AM, RB e AT, sem a presença de fotocatalisadores.	102
Figura 51	Degradação fotocatalítica em função do tempo (a) e taxa de degradação (b) dos corantes AM, RB e AT, na presença do fotocatalisador BiVO ₄ obtido por CP e CPTHAM.	104
Figura 52	Degradação fotocatalítica (a) e taxa de degradação (b) dos corantes AM, RB e AT, na presença do fotocatalisador ZnO obtido por CP e CPTHAM.	105
Figura 53	Degradação fotocatalítica e taxa de degradação dos corantes AM (a, b), RB (c, d) e AT (e, f), na presença dos fotocatalisadores CoFe ₂ O ₄ , BiVO ₄ , BiVO ₄ /CoFe ₂ O ₄ (S1) e BiVO ₄ /CoFe ₂ O ₄ (S2) obtidos por CP e CPTHAM.	107
Figura 54	Degradação fotocatalítica em função do tempo e taxa de degradação dos corantes AM (a, b), RB (c, d) e AT (e, f), na presença dos fotocatalisadores CoFe ₂ O ₄ , ZnO e CoFe ₂ O ₄ /ZnO obtidos por CP e CPTHAM.	109

Figura 55	Imagens da descoloração dos corantes AM (a), RB (b) e AT (c) na presença do fotocatalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ obtido por CP com tempo de irradiação.	111
Figura 56	Degradação fotocatalítica em função do tempo dos corantes AT e RB na presença do fotocatalisador reciclado $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ obtido por CP.	111
Figura 57	Variação do logaritmo natural da razão da concentração pelo tempo de reação fotocatalítica com $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ para degradação dos corantes AM, RB e AT.	114
Figura 58	Variação do logaritmo natural da razão da concentração pelo tempo de reação fotocatalítica utilizando ZnO ; CoFe_2O_4 e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ para degradação dos corantes AM (a); RB (b) e AT (c).	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Comprimentos de onda de máxima absorção dos corantes AM, RB e AT.	54
Tabela 2	Tamanho médio de cristalito (D) utilizando equação de Scherrer para amostras de ferritas obtidas pelos métodos de CP e CPTHAM.	60
Tabela 3	Tamanho médio de cristalito utilizando equação de Scherrer para amostras de BiVO_4 obtidas pelos métodos de CP e CPTHAM (30 e 60 min).	72
Tabela 4	Tamanho médio de cristalito utilizando equação de Scherrer para amostras de ZnO obtidas pelos métodos de CP e CPTHAM.	79
Tabela 5	Tamanho médio de cristalito utilizando a equação de Scherrer para as amostras obtidas nas sínteses de heteroestruturas (1 e 2), via CP e CPTHAM.	89
Tabela 6	Tamanho médio de cristalito utilizando a equação de Scherrer para as amostras obtidas na síntese 3, via CP e CPTHAM.	89
Tabela 7	Eficiência de degradação (%) dos corantes AM, RB e AT após 120 min de fotocatalise, R^2 da regressão linear e pseudo constante de velocidade (k).	117

LISTA DE ABREVIACES

AM	Azul de Metileno
AT	Amarelo Tartrazina
BC	Banda de Condu
BV	Banda de Valcia
CP	Coprecipita
CPTHAM	Coprecipita Seguida de Tratamento Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas
DRX	Difra de Raios X
EDX	Espectroscopia por Dispers de Energia de Raios X
E_F	Nível de Fermi
E_G	Energia de <i>Bandgap</i>
e^-/h^+	Par elétron/buraco (carga fotogerada)
IV	Infravermelho
IV-TF	Espectroscopia na regi do Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmiss
<i>ms</i>	Scheelita Monoclínica
POAs	Processos Oxidativos Avançados
RB	Rodamina B
US	Ultrassom
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
S1	Síntese 1
S2	Síntese 2
S3	Síntese 3
TC	Tamanho de Cristalito
THAM	Tratamento Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas
<i>tz</i>	Zircônia Tetragonal

SUMÁRIO

RESUMO.....	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIACÕES	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Processos Oxidativos Avançados.....	3
2.2 Fotoquímica.....	8
2.2.1 Fotocatálise heterogênea	8
2.3 Materiais Semicondutores	13
2.3.1 Semicondutores intrínsecos	16
2.3.2 Semicondutores extrínsecos	16
2.3.3 Aplicações dos semicondutores	17
2.3.4 Catalisadores nanoestruturados	19
2.3.5 Vanadato de bismuto (BiVO ₄).....	20
2.3.6 Óxido de zinco (ZnO).....	22
2.3.7 Ferritas.....	24
2.3.8 Heteroestruturas	26
2.4 Métodos de Síntese de Semicondutores	28
2.4.1 Síntese por oprecipitação (CP).....	29
2.4.2 Síntese por coprecipitação seguida por tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (CPTHAM).....	31
2.4.3 Equipamento adaptado para tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas	35
2.5 Corantes Orgânicos	35
2.5.1 Corantes catiônicos.....	39
2.5.1.1 Azul de metileno (AM)	40
2.5.1.2 Rodamina B (RB)	40
2.5.2 Corantes aniônicos	41
2.5.2.1 Amarelo tartrazina (AT)	42
3. OBJETIVOS	44
3.1 Objetivo Geral	44
3.2 Objetivos Específicos	44
4. PARTE EXPERIMENTAL	45

4.1 Esquema Geral do Procedimento Experimental	45
4.2 Síntese das Ferritas de Cobalto, Zinco e Bismuto por CP e CPTHAM	45
4.3 Síntese do BiVO_4 por CP e CPTHAM	47
4.4 Síntese do ZnO por CP e CPTHAM	47
4.5 Síntese das Heteroestruturas: $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$; $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$; $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ com proporção molar 1:1 por CP e CPTHAM	48
4.6 Caracterização Estrutural	50
4.6.1 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	50
4.6.1.1 <i>Cálculo do tamanho do cristalito</i>	50
4.6.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET)</i>	51
4.6.3 <i>Espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF)</i>	52
4.6.4 <i>Espectroscopia de espalhamento Raman</i>	53
4.7 Propriedade Fotocatalítica	53
4.7.1 <i>Fotólise dos corantes</i>	56
4.7.2 <i>Reuso do fotocatalisador</i>	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 Ferritas de Cobalto, Zinco e Bismuto	57
5.1.1 <i>Considerações parciais</i>	68
5.2 BiVO_4	70
5.2.1 <i>Considerações parciais</i>	77
5.3 ZnO	78
5.4 Heteroestruturas: $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$; $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$	84
5.4.1 <i>DRX - $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$</i>	84
5.4.2 <i>DRX - $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$</i>	87
5.4.3 <i>Demais caracterizações dos produtos das sínteses de heteroestruturas</i>	89
5.5 Propriedade Fotocatalítica – Fotocatálise Heterogênea	99
5.5.1 <i>Atividade fotocatalítica das ferritas e fotólise dos corantes</i>	99
5.5.2 <i>Atividade fotocatalítica do BiVO_4 e ZnO</i>	103
5.5.3 <i>Atividade fotocatalítica das heteroestruturas com CoFe_2O_4 e BiVO_4</i>	106
5.5.4 <i>Atividade fotocatalítica das heteroestruturas com CoFe_2O_4 e ZnO</i>	108
5.5.5 <i>Cinética das reações de degradação na presença de CoFe_2O_4 e ZnO</i>	112
6. CONCLUSÃO	118
7. REFERÊNCIAS	119

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por novas tecnologias impulsiona as pesquisas de desenvolvimento de materiais cerâmicos semicondutores inovadores. Esses compostos também tem sido largamente estudados por apresentarem aplicação potencial na minimização de impactos ambientais provocados por atividades antropogênicas (Cam *et al.*, 2020; Camarano *et al.*, 2020; Gao *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2020; Mahmood *et al.*, 2018; Oliveira *et al.*, 2020). Novos materiais com alto desempenho ambiental possuem menor demanda de energia, menor consumo de insumos não renováveis e produzem quantidade de resíduos reduzida (Ferreira *et al.*, 2014).

As variadas atividades humanas como mineração, agricultura, pecuária e indústria geram diversos poluentes que contaminam lençóis freáticos, rios, lagos e mares, prejudicando o meio ambiente e a saúde humana (Bueno *et al.*, 2019; Lellis *et al.*, 2019). A partir de 1990 ocorreu, no Brasil, o aumento de limitações legais quanto ao uso da água, além de restrições para descarte de efluentes nos corpos hídricos. A Organização Mundial de Saúde, em 2006, apresentou novas diretrizes sanitárias para o reuso de águas residuais, recomendando para os órgãos reguladores, em diversos países, a pesquisa e aplicação de técnicas para o tratamento de efluentes, entre as quais abre-se espaço para técnicas inovadoras não convencionais (Florêncio; Malpass, 2014).

O descarte inadequado de efluentes industriais e águas residuais causa preocupação pública, além de possíveis sanções legais, conforme previsto pela Lei dos Crimes Ambientais (Brasil, 1998). A presença de contaminantes em ambientes aquáticos como corantes, por exemplo, representa um risco iminente para a saúde dos seres vivos, inclusive dos humanos. Mesmo em pequenas concentrações, esses corantes, muito utilizados em indústrias alimentícias, têxteis, farmacêuticas, entre outras, promovem efeitos deletérios, como a morte e o atraso na regeneração de organismos aquáticos de elevada importância na cadeia trófica (Revankar; Lele, 2007; Umbuzeiro, 2012).

Os corantes, quando lançados em ambientes aquáticos, dificultam a penetração da luz solar necessária para o processo da fotossíntese. Dessa forma, o mecanismo de transferência do oxigênio entre a superfície da água e o ar fica prejudicado, resultando no abaixamento da concentração do oxigênio dissolvido e interferindo no equilíbrio do ecossistema aquático. Além disso, efluentes contaminados que chegam aos campos, obstruem os poros do solo, resultando em perda de produtividade, já que a textura do solo fica endurecida, dificultando a penetração das raízes. A exposição crônica às

substâncias químicas presentes nos corantes também está associada ao desenvolvimento de doenças como o câncer e distúrbios hormonais em animais e seres humanos (Maheshwari *et al.*, 2021; Mercola, 2020; Singh; Chadha, 2016).

Os sistemas de tratamento de efluentes utilizados atualmente não foram desenhados para remover compostos com alta coloração (Umbuzeiro, 2012). Ainda não existe um sistema geral que seja eficaz ambientalmente e economicamente viável para o tratamento desses resíduos. Desse modo, tornam-se relevantes os estudos que tem como objetivo o desenvolvimento e/ou melhoria de tecnologias capazes de proporcionar a mineralização completa desses compostos.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem sido amplamente investigados como uma alternativa para o tratamento de efluentes (Ikram *et al.*, 2021; Rueda-Marquez *et al.*, 2020). Estes processos se baseiam na geração de radicais altamente reativos, tais como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um oxidante forte, não seletivo, que reage com a maioria dos compostos orgânicos de forma rápida. Dentre as maneiras de gerar esse radical, responsável pelas reações de fotodegradação, está o uso de semicondutores fotoativados, em reações de fotocatalise (Brito; Silva, 2012; Mourão *et al.*, 2009).

A utilização de materiais semicondutores como fotocatalisadores nos processos de remediação de águas contaminadas por compostos orgânicos, apresenta grande potencial para aplicação em larga escala já que tem apresentado resultados relevantes (Gao *et al.*, 2022; Germani *et al.*, 2021; Gonçalves *et al.*, 2019; Hariganesh *et al.*, 2020; Oliveira *et al.*, 2020; Rafiq *et al.*, 2021; Santos *et al.*, 2015; Subramanian *et al.*, 2014).

Desse modo, a investigação dos métodos de síntese dos materiais utilizados nos POAs, bem como dos efeitos inerentes à estratégia empregada na síntese e nos ensaios fotocatalíticos, pode auxiliar a compreensão dos parâmetros que influenciam na eficácia da fotocatalise tal como no processo de descoloração de águas residuais.

Concernente ao contexto apresentado, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da influência das rotas sintéticas: coprecipitação (CP) e coprecipitação seguida de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (CPTHAM), na obtenção das ferritas de Co^{2+} , Zn^{2+} e Bi^{3+} ; BiVO_4 ; ZnO e combinações desses óxidos para formação de heteroestruturas. A avaliação das estruturas dos materiais sintetizados busca a compreensão das propriedades fotoquímicas intrínsecas a esses semicondutores, em relação ao seu potencial como fotocatalisadores, por meio da aplicação no processo de degradação dos corantes azul de metileno (AM), rodamina B (RB) e amarelo tartrazina (AT), em água, via fotocatalise heterogênea.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processos Oxidativos Avançados

As atividades antrópicas geram efluentes, sejam domésticos ou industriais, que poluem as águas receptoras, uma vez que são ricos em material orgânico e cargas tóxicas diversas, caracterizando-se como fonte de proliferação de microorganismos (Costa; Cangerana, 2016). Os rejeitos podem conter compostos orgânicos voláteis ou semi-voláteis, agrotóxicos, óleos e gorduras, corantes, metais pesados, recalcitrantes, surfactantes, lácteos, biocidas, entre outros (Huijie *et al.*, 2022; Fioreze *et al.*, 2014; Ziolli; Jardim, 1998). Esses contaminantes são extremamente variáveis, em todos os aspectos físico-químicos e biológicos, o que exige métodos de tratamento dos efluentes mais rigorosos que os comumente empregados.

Os principais métodos utilizados nos processos de tratamento de água e efluentes correspondem a um conjunto de operações unitárias aplicado a águas residuais, industriais ou sanitárias, a fim de que se obtenha o melhor rendimento na remoção de contaminantes, associando eficiência e baixo custo operacional e de construção (Dezotti, 2008). Esses tratamentos convencionais são processos físicos que envolvem: (i) separação de fases (sedimentação, decantação, filtração, flotação, etc.); (ii) transição de fases (destilação, evaporação, cristalização); (iii) transferência de fases (adsorção, extração por solventes) e (iv) separação molecular (ultrafiltração, osmose reversa, diálise) (Brito; Silva, 2012; Freire *et al.*, 2000; INCT, 2022).

De forma geral, esses procedimentos permitem uma depuração dos efluentes, porém, as substâncias poluentes não são degradadas nem eliminadas, ocorrendo apenas a transferência para uma nova fase, gerando um concentrado de contaminantes. Desse modo, os processos atualmente empregados para tratamento de resíduos, em larga escala, não correspondem, ainda, às tecnologias desejáveis, baseadas na sustentabilidade ambiental. Os rejeitos são muitas vezes compostos de substâncias de alta toxicidade, por essa razão, a destruição do contaminante torna-se uma opção mais interessante.

A degradação de poluentes orgânicos pode ocorrer por métodos físicos, biológicos ou químicos, podendo ser citados, dentre os mais utilizados, a incineração e o tratamento biológico (Brito; Silva, 2012). O uso de oxidantes fortes para o tratamento de desinfecção de água é antigo e surgiu como um dos métodos convencionais de destruição de poluentes. Contudo, esses processos também apresentam suas limitações

e desvantagens, como, por exemplo: a liberação de gases tóxicos e necessidade de alta quantidade de energia na incineração; geração de compostos não-biodegradáveis; produção de grande quantidade de biomassa; longo tempo envolvido para a oxidação; pequena faixa de pH e temperatura, nos sistemas biológicos de tratamento (Teixeira; Jardim, 2004).

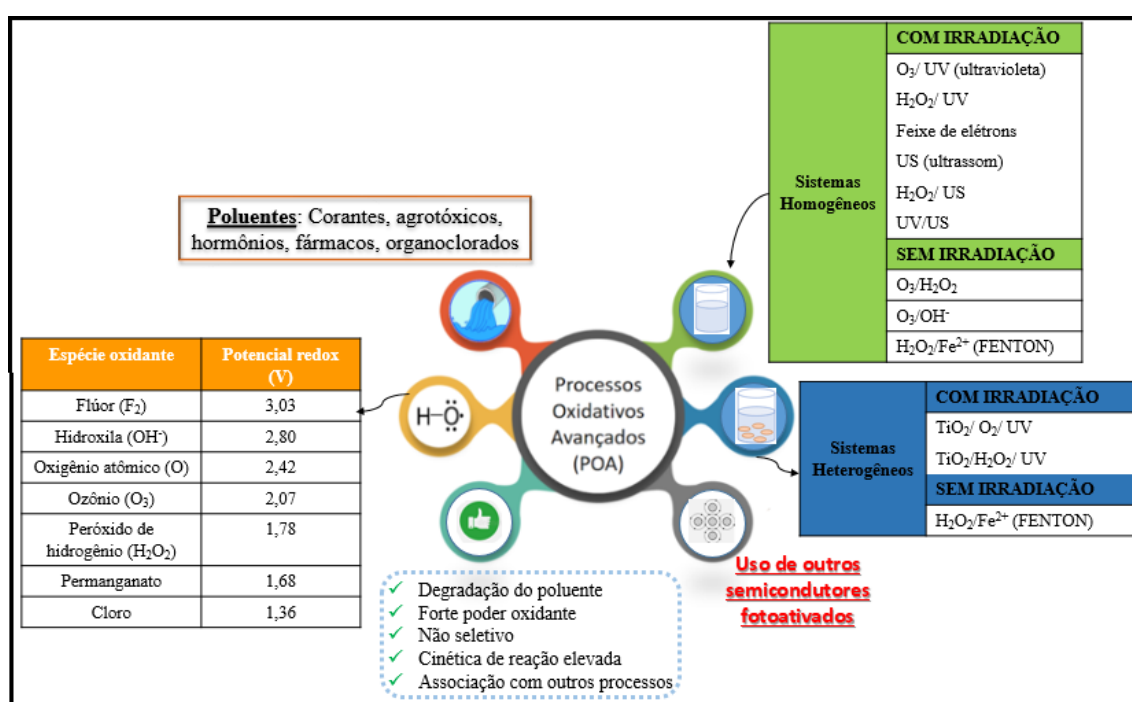
Em 1973, durante o primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, foi utilizada pela primeira vez a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”, em um trabalho onde combinou-se ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto. Além disso, Fujishima e Honda (1972) descreveram a oxidação da água em suspensão de dióxido de titânio (TiO_2), resultando na geração de hidrogênio e oxigênio. A partir disso, diversas pesquisas foram realizadas com o objetivo de compreender processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da água e íons inorgânicos resultantes da fotoirradiação de semicondutores.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) caracterizam-se pelas reações de oxidação-redução das espécies envolvidas, em que um oxidante sofre o processo de redução e recebe elétrons de uma espécie redutora que oxida, perdendo elétrons. Nessas reações ocorre a geração de espécies transitórias oxidantes, principalmente radicais $\bullet\text{OH}$, os quais possuem elevado potencial de oxidação, o que promove o favorecimento termodinâmico e cinético para as reações de degradação. Sendo assim, a remoção de poluentes apresenta alta eficiência, com velocidades de reações radicalares bem elevadas. Esses processos, como exemplo a química de Fenton, fotólise e fotocátalise, sonólise, além das tecnologias de oxidação eletroquímica, são rápidos e não seletivos, capazes de degradar inúmeros compostos, independente da presença de outros (Ahmed *et al.*, 2011; Araújo *et al.*, 2016).

Radicais $\bullet\text{OH}$ podem ser formados a partir da ação de diversas espécies oxidantes, por vários processos que são classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de fotocatalisadores na forma sólida; da fotoativação de materiais semicondutores, como o TiO_2 ; além da possibilidade de estarem ou não sob a presença de radiação luminosa. Na presença de luz são definidos, então, como irradiados e na ausência de radiação luminosa, não irradiados (Rueda-Marquez *et al.*, 2020), conforme descrito na Figura 1. Quando a produção de radicais hidroxila é proporcionada pela incidência de luz e posterior absorção de fótons pelos catalisadores, esse processo é denominado fotocátalise.

As reações de oxidação podem ocorrer mediante a aplicação da radiação ultravioleta (UV), visível ou utilização de agentes oxidantes fortes como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), bem como diferentes possibilidades de combinações provenientes da radiação e desses reagentes, funcionando como o passo inicial da ativação do sistema catalítico (Araújo *et al.*, 2016).

Figura 1: Fluxograma descritivo dos processos oxidativos avançados. Fonte: (Gromboni; Nogueira, 2008; Rueda-Marquez *et al.*, 2020; Sirés *et al.*, 2014; Teixeira; Jardim, 2004).



Os POAs podem ser usados para destruir compostos orgânicos em fase aquosa, gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida, promovendo a mineralização da matéria contaminante em espécies não tóxicas como dióxido de carbono, água e sais inorgânicos. Além disso, esses processos podem ser utilizados associados a outros métodos, como forma de pré ou pós-tratamento, sendo possível aplicá-los para tratar contaminantes cuja concentração seja muito baixa: ppb, por exemplo. (Ahmed *et al.*, 2011; Sirés *et al.*, 2014).

A aplicação dos POAs em conjunto com processos convencionais é possível, seja para o favorecimento dos processos biológicos de remoção ou para utilização como uma etapa de tratamento final, com o objetivo de remover recalcitrantes oriundos dos

processos biológicos aeróbio e/ou anaeróbio. Com isso, ocorre uma diminuição do custo de implantação e manutenção (Costa; Cangerana, 2016).

O radical $\bullet\text{OH}$ reage rapidamente e de forma indiscriminada com muitos compostos orgânicos e, a depender da estrutura do contaminante, pode ocorrer três mecanismos diferentes: abstração do átomo de hidrogênio, adição eletrofílica à dupla ligação ou transferência eletrônica (Moraes *et al.*, 2006). O resultado é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando assim, início a uma série de reações de degradação que podem gerar espécies inócuas, como sais orgânicos, CO_2 e H_2O . A recombinação radical-radical leva ao término da cadeia de reação (Araújo *et al.*, 2016; Fioreze *et al.*, 2014; Herrmann, 2005).

Os compostos poluentes podem ser oxidados pelos radicais $\bullet\text{OH}$ por meio da abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 1). De modo posterior, os elétrons da banda de condução, livres ou presos na superfície, reduzem o oxigênio molecular adsorvido, resultando na formação de superóxido (Equação 2). E, subsequentemente, H_2O_2 é gerado (Equações 3 e 4), reduzindo a probabilidade de recombinação do par elétron/buraco (e^-/h^+) (Nogueira *et al.*, 2007).

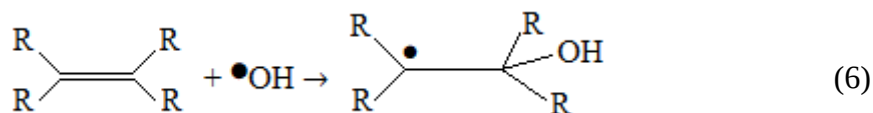
Os intermediários originados nas etapas reativas iniciam reações subsequentes de degradação oxidativa, podendo formar subprodutos ou serem totalmente oxidados, dependendo das condições e substratos a serem degradados (Mourão; Mendonça, 2009).



Os átomos de hidrogênio produzidos pela decomposição de RH, sob a ação da energia radiativa, migram através da matriz e reagem seletivamente com as hidroxilas. Esse mecanismo de reação de degradação ocorre em hidrocarbonetos alifáticos (Fioreze *et al.*, 2014).

A transferência do átomo de hidrogênio pode acontecer por meio de mecanismos distintos, de acordo com a quantidade de etapas cinéticas (1 ou 2) ou pelo movimento concertado de um próton e um elétron, ambos partindo de um mesmo sítio doador para um mesmo sítio aceptor (Santos *et al.*, 2021).

As reações de adição eletrofílica ocorrem, geralmente, em hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos. Dessa forma, compostos orgânicos que contêm ligações π resultam em radicais orgânicos, por meio da incorporação do radical hidroxila à cadeia orgânica, visto que o radical $\bullet\text{OH}$ atua como excelente eletrófilo, conforme representado pelas Equações 5 e 6 (Nogueira *et al.*, 2007).



Nas reações onde o radical hidroxila oxida as moléculas do contaminante por transferência eletrônica, o elétron desemparelhado é transferido do $\bullet\text{OH}$ para uma molécula do poluente, tendo como produto ânions ou moléculas neutras. Em reações em que a abstração de hidrogênio e a adição eletrofílica são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados, ocorre a transferência de elétrons (Equação 7).



Comumente a reação de transferência eletrônica é menos favorável devido à alta energia requerida para reorganização das moléculas durante a geração do íon hidroxila hidratado. Dessa forma, os mecanismos de abstração de hidrogênio e de adição eletrofílica são vias de ataque mais prováveis dos radicais hidroxila aos compostos poluentes orgânicos e inorgânicos (Legrini, *et al.*, 1993).

Além destas reações de formação de intermediários, outras reações radicalares indesejáveis podem ocorrer (Equações 8 e 9) como, por exemplo, a reação entre radicais hidroxila. No âmbito da oxidação de compostos orgânicos, devido ao consumo dos radicais $\bullet\text{OH}$, essas reações prejudicam a eficiência do processo de fotodegradação (Brito; Silva, 2012).



A predominância de uma ou outra reação é determinada por diversos fatores, como a presença e concentração de substrato orgânico, bem como sua recalcitrância, (Nogueira *et al.*, 2007).

2.2 Fotoquímica

De acordo com Pignatello *et al.* (2006), os POAs podem ser Químicos (processo Fenton – $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), Sonoquímicos (Ultrassom – US –, O_3/US , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$, Fotocatálise/US, Sono-Fenton), Eletroquímicos (Oxidação anódica, Eletro-Fenton, Fotoeletro-Fenton, Sonoeletroquímico, Sonoeletro-Fenton) e Fotoquímicos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Foto-Fenton – $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ –, Fotocatálise heterogênea).

Dentre os vários tipos de mecanismos de produção do radical hidroxila investigados pela comunidade científica, os processos fotoquímicos (homogêneos ou heterogêneos) tem demonstrado alta eficiência na degradação de compostos poluentes, sendo amplamente estudados nas últimas décadas (Araújo *et al.*, 2016; Herrmann, 2005; Legrini, *et al.*, 1993; Nogueira *et al.*, 2007; Ziolli; Jardim, 1998).

A associação da irradiação UV com agentes oxidantes fortes como, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e catálise com óxidos semicondutores possibilita diversos tipos de POAs fotoquímicos com potencial para destruição de poluentes. A degradação pode ocorrer por meio de reações de: fotodecomposição, com base na irradiação ultravioleta ou luz visível; excitação e degradação de moléculas de poluentes; oxidação por ação direta de H_2O_2 e O_3 e oxidação por fotocatálise com óxido semicondutor, levando à formação de radicais $\bullet\text{OH}$ (Araújo *et al.*, 2016).

Na fotocatálise a geração de radicais $\bullet\text{OH}$ ocorre por intermédio de um processo catalítico, em que um material semicondutor atua como fotocalisador das reações. Desse modo, esse processo é capaz de permitir a remoção de poluentes sem o consumo excessivo de reagentes como em outros POAs, por exemplo, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e O_3/UV (Teixeira; Jardim, 2004).

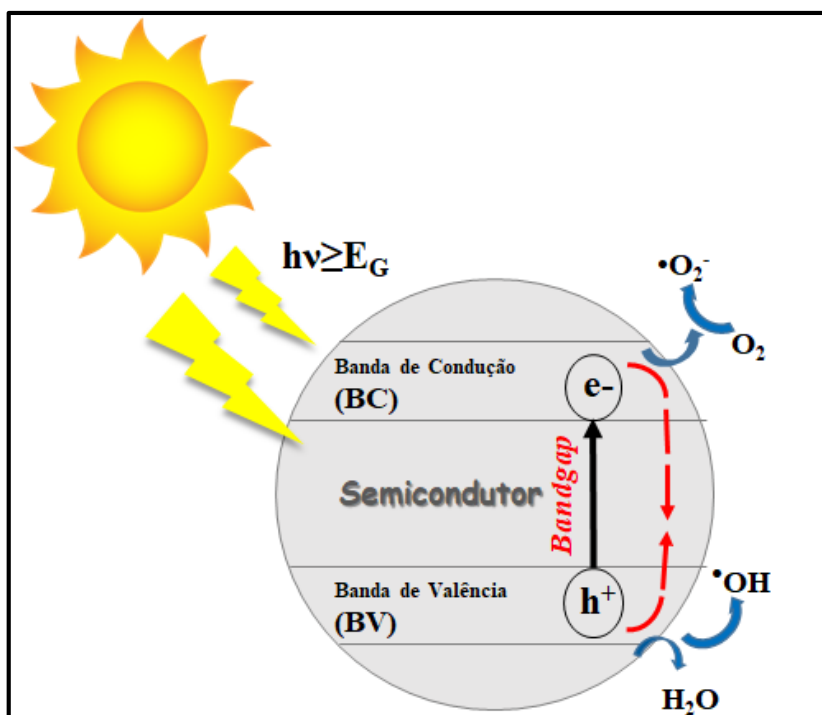
2.2.1 Fotocatálise heterogênea

O processo de fotocatálise heterogênea foi publicado pela primeira vez em 1976 por Carey *et al.*, os quais demonstraram o potencial do uso de óxidos metálicos para promover a produção de peróxido de hidrogênio sob condições de irradiação UV. Estes pesquisadores são citados como os primeiros a aplicar TiO_2 como fotocatalisador para a degradação de um composto poluente, no caso PCBs (bifenilpoliclorado), substância muito perigosa da classe dos organoclorados (Gálvez *et al.*, 2014).

Após a publicação de Carey e colaboradores, essa área de pesquisa cresceu e se ramificou em várias direções. Esse trabalho direcionou, ao longo dos anos, estudos que podem ser classificados em diversas subáreas: (i) propriedades e os mecanismos da fotocatalise; (ii) outros materiais fotocatalíticos além do TiO_2 ; (iii) fotocatalise combinada com outros processos oxidativos; (iv) projetos de reatores fotocatalíticos; (v) testes com diversos semicondutores e combinações dos mesmos para degradação de variados tipos de contaminantes, entre outros (Yargeau; Metcalfe, 2017).

A fotocatalise heterogênea corresponde a um tipo de POA fotoquímico, uma tecnologia de foto-indução que atua sobre o catalisador sólido (superfície e suspensão) semiconductor, sob irradiação UV ou luz visível, cujo processo pode ser observado na Figura 2. No catalisador semiconductor existe uma diferença de energia entre a banda de valência (BV – região de energia mais baixa) e a banda de condução (BC – região de energia mais alta), denominada energia de *bandgap* (E_G) (Ângelo *et al.*, 2013; Santos, 2017; Troque *et al.*, 2018).

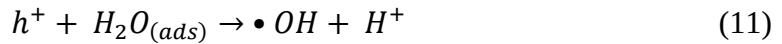
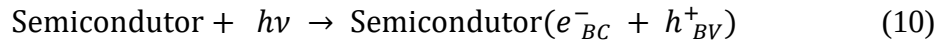
Figura 2: Esquema da atuação do processo fotocatalítico no semiconductor. Fonte: (adaptado de Ângelo *et al.*, 2013; Araújo *et al.*, 2016).



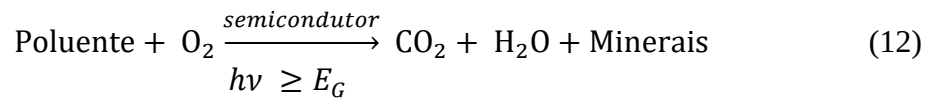
As reações de fotodegradação são viabilizadas pela formação de pares e^-/h^+ , gerados quando um semiconductor é irradiado com fótons de energia maiores ou iguais

ao seu *bandgap* ($h\nu \geq E_G$), provocando uma transição eletrônica (Equação 10). Essa irradiação ocorre por meio de luz com comprimento de onda dado por $\lambda_G = \frac{E_G}{hc}$, no qual h é a constante de Planck e c a velocidade da luz. A recombinação das cargas libera energia em forma de calor (Marques *et al.*, 2017).

Nos semicondutores constituídos por sólidos nanocristalinos, as cargas do par e^-/h^+ geradas na superfície da partícula podem produzir sítios oxidantes e redutores altamente reativos. O processo de redução ocorre por meio da transferência do elétron da BC para um aceptor de elétron adsorvido na superfície do semicondutor, geralmente o O_2 . Entretanto, admite-se que a principal rota de degradação é mediada pelo radical $\bullet OH$, proveniente da reação da lacuna (BV) com o íon hidroxila das moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Equação 11) (Herrmann, 1999; Vargas *et al.*, 2018).



Assim, no processo global de fotodegradação de um determinado composto orgânico a partir de semicondutores fotoativados, ocorre a oxidação completa, Equação 12. Todavia, em vários processos utilizando semicondutores ou outros fotocatalisadores, a oxidação completa do contaminante não é alcançada, podendo ocorrer a formação de subprodutos de degradação (Mourão; Mendonça, 2009).



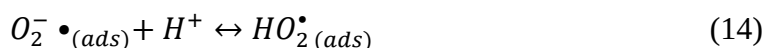
Segundo Herrmann (2005), as reações ocorrem na fase adsorvida na superfície do sólido semicondutor que se encontra na presença de uma fase fluida (gás ou líquido). Os fótons são absorvidos pelo sólido, o qual promove a formação dos pares e^-/h^+ (“fotoelétrons” e “fotoburacos”). O par e^-/h^+ propicia as reações de transferência de elétrons para as moléculas receptoras, como ionossorção (fornecendo ou recebendo elétrons da espécie a ser adsorvida para que esta se torne aniônica ou catiônica), neutralização de cargas, formação de radicais e reações de superfície. Os íons formados reagem em seguida, dando origem aos intermediários e produtos finais.

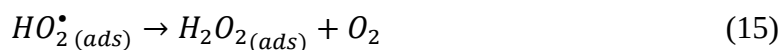
A eficiência da fotocatalise heterogênea está associada à competição entre o processo de retirada do elétron da superfície do semicondutor pelo oxigênio e o processo de recombinação do par e^-/h^+ , o qual reduz a atividade fotocatalítica (Herrmann, 2005). Os processos heterogêneos também apresentam dependência da adsorção de reagentes nos sítios ativos na superfície do catalisador e, posterior dessorção de produtos formados, indicando que as características da área superficial e estrutura dos catalisadores interferem fortemente na eficiência e estabilidade dos mesmos, além da energia emitida pela radiação incidente (Ajmal *et al.*, 2016).

Na ausência de “sequestradores” apropriados para os buracos e elétrons, a energia armazenada é dissipada dentro de poucos nanossegundos pela recombinação. Um “sequestrador” pode prender o elétron ou o buraco, evitando a recombinação e colaborando para a ocorrência das reações redox subsequentes, o que possibilita a atuação do elétron livre nas reações como agente redutor (+0,5 a -1,5 eV) e do buraco como um oxidante poderoso (+1,0 a +3,5 eV). O poder oxidante dos buracos está, direta ou indiretamente, associado à maioria das reações de fotodegradação (Hoffman *et al.*, 1995).

Assim, o comportamento fotocatalítico é compreendido a partir de dois possíveis mecanismos de fotodegradação: o direto e o indireto, ambos capazes de oxidar resíduos de poluentes até sua completa ou parcial degradação. No processo direto ocorre a transferência de carga diretamente do fotocatalisador para a molécula do contaminante, devido sua adsorção na superfície, resultante do aprisionamento do buraco. O estado de radical reativo formado na superfície pode decair como resultado da recombinação com um elétron, regenerando o catalisador (Rauf; Ashraf, 2009).

No processo indireto, os pares e^-/h^+ são fotogerados na superfície do catalisador, assim como já observado na Equação 10 e o buraco é preso pelas moléculas de H_2O , levando à formação de espécies radiculares $\bullet OH$ e H^+ (Equação 11). A formação de H_2O_2 pode ocorrer e se decompor em mais radicais $OH^\bullet$ a partir da reação com o O_2 fornecido pelo meio (Equações de 13 a 16). Esses agentes oxidantes, formados por intermédio desse mecanismo, reagem posteriormente com a molécula do contaminante, produzindo intermediários e produtos finais (Equação 17) (Rauf; Ashraf, 2009).





A radiação eletromagnética utilizada para ativar as reações, geralmente, possui comprimento de onda (λ) entre 100 e 400 nm (UV), classificada como UV-A: 400 a 315 nm, conhecida por onda longa (3,10 a 3,94 eV) UV-B: 315 a 280 nm, onda média (3,94-4,43 eV) UV-C: 280-100 nm, denominada UV curta (4,43-12,4 eV) (Rocha *et al.*, 2015). Conforme demonstrado pelos estudos presentes na literatura até o presente momento, apesar de a luz UV-A apresentar menor energia no espectro eletromagnético referente à radiação UV, a mesma fornece fótons suficientes para a ativação do catalisador, além dos estudos empregando a luz visível (Gao *et al.*, 2022; Germani *et al.*, 2021; Gonçalves *et al.*, 2019).

Os fotocatalisadores sólidos que atuam nos sistemas heterogêneos são, comumente, óxidos semicondutores como: TiO_2 , SnO_2 , ZnO , ZnS , CdS , WO_3 , entre outros, formando duas fases distintas no sistema catalítico. Muitos desses materiais apresentam *bandgap* de energia correspondente aos comprimentos de onda da região UV como o TiO_2 ($\lambda \approx 388$ nm), agindo nos processos de oxidação e redução mediados pela luz devido a sua estrutura eletrônica (Hoffmann *et al.*, 1995; Vargas *et al.*, 2018). Porém, a possibilidade de utilização de luz visível/solar para iniciação das reações fotocatalíticas tem se mostrado interessante, considerando a diminuição de riscos e de custos (Bethi *et al.*, 2016).

Byrappa e colaboradores (2006), documentaram resultados utilizando ZnO puro, sintetizado via hidrotermal ($T=150$ °C e $P= 20-30$ atm) por 40 h, a partir de cloreto de zinco e hidróxido de sódio. O comportamento fotocatalítico do ZnO , irradiado por luz solar, foi testado na degradação do corante RB em água. A avaliação da cinética de degradação das moléculas orgânicas mostrou que a reação é de 1ª ordem. A eficiência de degradação de RB foi de 88,6 %, além de 85,9% de degradação em tratamento de efluente real contendo esse corante. Além disso, ocorreu uma redução na demanda química de oxigênio do efluente, o que indica a destruição completa das moléculas, juntamente com a remoção da cor. A degradação fotocatalítica de RB mostrou dependência em relação à vários parâmetros cinéticos, como a natureza e concentração do corante, temperatura da solução, concentração do semicondutor, pH, etc.

Qutub *et al.* (2022), relataram a degradação fotocatalítica aprimorada do corante “acid blue” usando nanoestruturas de CdS dopadas com nanocompósitos de TiO₂. As nanoestruturas foram produzidas pela técnica de precipitação química simples e modificada. A dopagem de CdS com TiO₂ teve como intuito melhorar a eficiência catalítica do dióxido de titânio na região do visível. Uma eficiência de 84% na degradação do corante após 90 min de irradiação de luz visível foi observada para a aplicação do nanocompósito em comparação a 68% e 9% de eficiência de degradação utilizando matrizes de CdS e TiO₂ puros, respectivamente, nas mesmas condições. Essa eficácia fotocatalítica aumentada foi conseguida pela diminuição da recombinação dos portadores de carga, como resultado da separação de carga aprimorada e ampliação da resposta do TiO₂ à luz visível.

Os resultados dessas pesquisas demonstram estratégias distintas que buscam um objetivo em comum: produzir materiais semicondutores com alto potencial fotocatalítico mediante irradiação por luz visível. A possibilidade de redução de custos do processo com o uso de energia solar torna essa tecnologia mais atrativa para aplicação no tratamento de efluentes industriais, por exemplo, além de atribuir caráter sustentável, com o uso de energia renovável. Portanto, o desenvolvimento de semicondutores com características desejáveis é uma área em expansão, que abrange os estudos que contribuem para a compreensão da influência dos métodos de síntese na estrutura desses materiais, bem como a relação dessas características estruturais com as propriedades apresentadas pelos mesmos.

2.3 Materiais Semicondutores

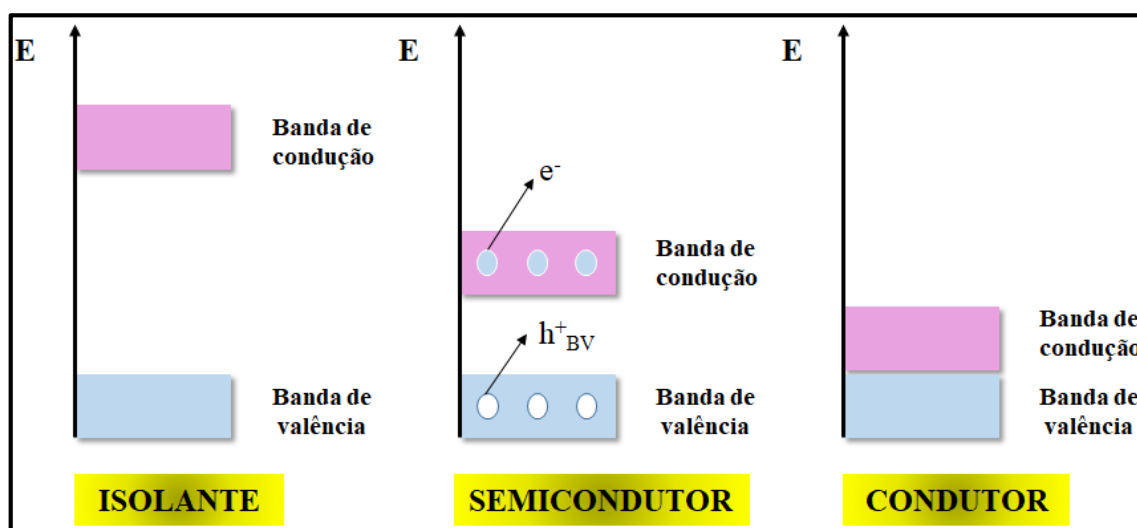
O estudo das propriedades elétricas em diferentes materiais é uma das bases de grande importância na descrição das aplicações dos mesmos. A eletricidade ligada à matéria está associada à capacidade de um determinado material conduzir corrente elétrica. A condutividade em sólidos resulta da mobilidade dos portadores de carga, em resposta a um campo elétrico aplicado (Ângelo *et al.*, 2013; Rogers *et al.*, 2015; Terna *et al.*, 2021).

Os semicondutores são sólidos, geralmente cristalinos, com condutividade elétrica intermediária, na faixa entre 10^{-2} e 10^{-4} S cm⁻¹ (Ângelo *et al.*, 2013). Em materiais isolantes os elétrons são impedidos de serem promovidos da banda de valência para a banda de condução devido à descontinuidade de energia entre as bandas.

Já os condutores apresentam níveis de energia contínuos, com ausência de separação entre as BV e BC (Teixeira; Jardim, 2004), conforme ilustrado na Figura 3.

Os sólidos semicondutores são capazes de modificar sua condição de isolante para condutor com muita facilidade, uma vez que possuem uma banda proibida intermediária entre as bandas de valência e de condução do átomo. Eles apresentam uma banda de condução “quase-vazia” (maior energia) e uma banda de valência (menor energia), “quase-cheia” de elétrons. A diferença de energia entre a BV e BC (E_G) em um semicondutor é geralmente na faixa entre 1 e 4 eV, o que corresponde à região de energia proibida. A E_G corresponde à energia mínima necessária para ocorrer a excitação do elétron e sua transição de uma banda de menor para outra de maior energia (Ângelo *et al.*, 2013; Mourão; Mendonça, 2009; Teixeira; Jardim, 2004; Terna *et al.*, 2021).

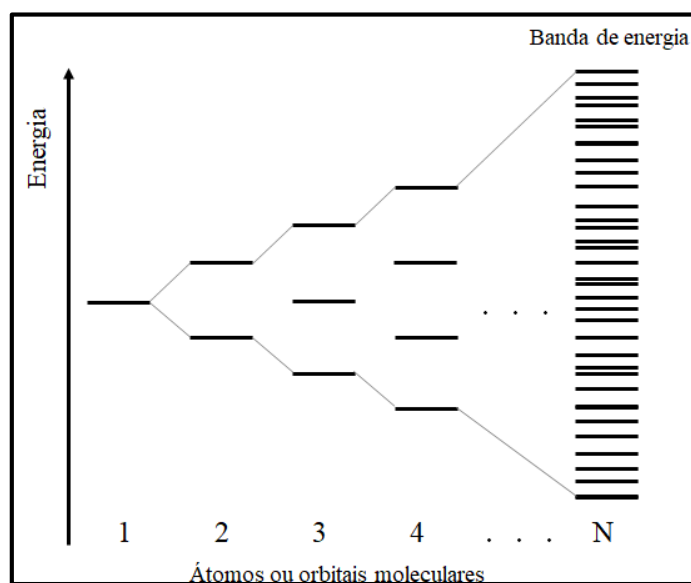
Figura 3: Níveis energéticos dos materiais. Fonte: (adaptado de Teixeira; Jardim, 2004).



A origem das bandas em sólidos é descrita pela Teoria do Orbital Molecular, a qual indica que a combinação linear de orbitais atômicos de dois átomos contribuintes dá origem a dois orbitais moleculares que possuem energias distintas, um ligante e um antiligante. Uma “combinação linear” é uma soma dos coeficientes ponderais. Considerando que um número incontável de átomos forma um sólido, ocorre a superposição de orbitais adjacentes que formam as ligações. Assim, a medida que os átomos colidem efetivamente, mais orbitais moleculares são gerados, originando um conjunto de orbitais não degenerados que constituem uma banda, conforme pode ser observado na Figura 4 (Bueno *et al.*, 2019; Shriver; Atkins, 2008).

A sobreposição de orbitais do tipo *s*, *p* ou *d* formam as bandas. Uma diferença energética entre os orbitais constituintes, ligantes e antiligantes, pode dar origem a uma falha entre as bandas, referente à banda proibida ou *bandgap*. Vários semicondutores possuem E_G suficiente para promover ou catalisar uma grande variedade de reações químicas de interesse ambiental.

Figura 4: Formação de uma banda a partir do enfileiramento de *N* átomos. Fonte: (Bueno *et al.*, 2019).



A equação de Fermi (18) descreve a forma como as bandas são ocupadas, indicando a probabilidade de um elétron livre ser encontrado em um determinado estado de energia (*E*).

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E - E_f}{k_b T}\right)}} \quad (18)$$

O termo E_f corresponde ao nível de Fermi, um parâmetro de referência do material, importante na predição de seu comportamento elétrico. A temperatura absoluta do sistema é expressa por *T*, em kelvin, e k_b é a constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K). Essa função determina que à temperatura 0 K, a probabilidade de ocupação de um estado inferior ao E_f é de 100% ($f = 1$) e nenhuma chance ($f = 0$) de encontrar um elétron livre em níveis com energia acima de E_f . Com o aumento da temperatura os

estados energéticos acima do nível de Fermi podem ser preenchidos, uma vez que os elétrons adquiram energia suficiente (Rogers *et al.*, 2015).

Os semicondutores podem ser classificados como intrínsecos ou extrínsecos. Os intrínsecos são aqueles referidos como elementos puros (Si, Ge) e os extrínsecos são dopados com outros materiais, denominados de impurezas, podendo ser do tipo *n* ou *p* (Terna *et al.*, 2021).

2.3.1 Semicondutores intrínsecos

Um semicondutor intrínseco é classificado como um material puro, em que o número de buracos é igual ao número de elétrons na BC, conforme ilustrado na Figura 3. Nesse tipo de semicondutor a E_G é pequena, o que favorece a transferência de elétrons para a BC, mesmo com energia disponível em temperatura ambiente. Nos semicondutores intrínsecos o E_f se encontra entre a BV e a BC. O número de pares e^-/h^+ é dependente da temperatura, sendo que, conforme esta aumenta o número de pares e^-/h^+ eleva-se, e, consequentemente, a corrente gerada no semicondutor também aumenta. O inverso acontece quando há diminuição da temperatura (Yacobi, 2003).

2.3.2 Semicondutores extrínsecos

O material pode apresentar semicondução extrínseca relacionada à presença de impurezas (dopantes), o que representa um fator que influencia o comportamento elétrico de um semicondutor. Ao adicionar uma impureza substitucional, como um átomo de valência 5 em uma rede de átomos tetravalentes (silício, por exemplo), participam das ligações somente quatro dos cinco elétrons desses átomos, uma vez que apenas quatro ligações com os átomos vizinhos são possíveis. Esse elétron livre interage fracamente com o átomo da impureza por meio de ligação eletrostática e ocupa um único nível de energia localizado na região proibida, próximo à borda inferior da BC. Para que esse elétron seja excitado até um estado dentro da BC é requerida energia equivalente à sua própria energia de ligação. Nesse caso, o estado doador aproxima-se do E_f (Callister; Rethwisch, 2012).

Quando as impurezas são doadoras de elétrons a semicondução é extrínseca, do tipo *n*. Entretanto, há situações em que um efeito oposto é produzido, quando, por exemplo, são adicionadas impurezas substitucionais do grupo 3 à rede de átomos

tetravalentes. Sob essas circunstâncias, ocorre uma deficiência de elétrons em uma das ligações covalentes ao redor de cada átomo. Essa deficiência é conhecida como lacuna ou buraco, sendo representada por h^+ . O buraco apresenta fraca interação com o átomo do dopante, podendo ser liberada pela transferência de elétrons de uma ligação adjacente. Um nível de energia é introduzido dentro do espaçamento entre as bandas, próximo da borda superior da BV. O processo de condução é promovido pela movimentação do buraco no estado excitado, em função da possibilidade de troca de posições entre o buraco e o elétron. Essa variação de semicondução extrínseca é do tipo p , onde o E_f permanece dentro do espaçamento entre as bandas, próximo ao estado receptor (Callister; Rethwisch, 2012; Terna *et al.*, 2021).

2.3.3 Aplicações de semicondutores

Materiais semicondutores apresentam características elétricas importantes para a eletrônica moderna, sendo a base para construção de dispositivos eletrônicos incluindo diodos emissores de luz (LEDs), transistores, células fotovoltaicas, termistores e em aplicações envolvendo processos fotocatalíticos (Terna *et al.*, 2021; Yang; Wang, 2018).

Sólidos em que os átomos constituem uma rede tridimensional infinita correspondem ao tipo de semicondutores de interesse para a fotocatalise. Nesses materiais a sobreposição dos orbitais atômicos estende-se por toda a rede, resultando em uma configuração de estados deslocalizados muito próximos entre si, que compõem a BV e a BC (Marques *et al.*, 2017).

A atividade fotocatalítica em um semicondutor depende da excitação eletrônica do mesmo, a consequente transição de elétrons e formação de buracos na banda de valência. Considerando-se que o poder de oxidação está relacionado com os buracos fotogerados, a recombinação das cargas deve ser evitada, garantindo que as reações de fotodegradação ocorram (Herrmann, 2005; Mourão; Mendonça, 2009).

Um dos principais objetivos dos trabalhos relacionados nessa área é a busca de estratégias para obter o aumento da atividade fotocatalítica desses sistemas. Isso pode ser alcançado por intermédio da diminuição da taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ , além do aumento da capacidade de absorção do material, tanto na ampliação da faixa de comprimento de onda quanto na melhoria da intensidade de absorção (Fang *et al.*, 2021).

Diversas pesquisas mostram a utilização de fotocatalisadores nanoestruturados. Essas investigações tem apresentado resultados relevantes em reações de degradação de uma variedade de compostos como alcanos, álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos aromáticos, PCBs, surfactantes, pesticidas, corantes, entre outros (Garza-Campos *et al.*, 2016; Gonçalves *et al.*, 2019; Hoffmann *et al.*, 1995; Santos *et al.*, 2015; Teixeira *et al.*, 2019; Troque *et al.*, 2018; Zhu; Zhou, 2019).

Gao *et al.* (2022) sintetizaram micro/nanocompósitos da heterojunção $\text{CaMoO}_4/\text{CaWO}_4$ com diferentes proporções em massa, pelo método de gel de poliacrilamida combinado com calcinação a 800 °C por 5h em forno tubular, seguido de moagem e sinterização a 200 °C para construção de uma estrutura com interface aprimorada. A estrutura resultante do acoplamento entre esses óxidos apresenta um arranjo em que a BV ou BC de um semicondutor está localizada na BV e BC de outro semicondutor, propiciando a transferência e separação de portadores de cargas. A degradação de 91,4% do corante azul de metileno foi observada após 180 min de reação fotocatalítica utilizando a heterojunção $\text{CaMoO}_4/20\%$ em massa de CaWO_4 , na concentração de 1,0 g.L⁻¹, irradiada por luz visível.

A eficiência fotocatalítica da estrutura cristalina de ZnO do tipo wurtzita, com tamanho de cristalito de cerca de 41 nm, área superficial de aproximadamente 6,5 m²/g e sistema intraparticulado de poros (largura máxima de cerca de 160 nm), foi avaliada por Finčur e colaboradores (2017). A eficiência de degradação de alprazolam (medicamento ansiolítico) foi examinada em função do tipo de irradiação (UVA, visível e irradiação solar simulada) aplicada na solução contendo o fotocatalisador. O sistema UVA/ZnO mostrou maior eficiência com 99,2% de degradação de alprazolam em pouco mais de 10 min de reação. O catalisador P25 (TiO_2) foi utilizado nas mesmas condições e a taxa de degradação observada foi de 83,1%. Na fotocátalise heterogênea onde foi aplicado ZnO irradiado por luz visível, verificou-se 12,8% de degradação do medicamento. Uma eficiência de degradação de 75,2% foi obtida utilizando a luz solar simulada como fonte de irradiação e ZnO como fotocatalisador, frente à 44,9% de remoção do alprazolam na presença de P25.

Nanocompósitos magnéticos de $\text{BiOBr}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ foram obtidos com sucesso por meio de um processo solvotérmico fácil, de acordo com Cao *et al.* (2019). Os fotocatalisadores exibiram excelente atividade fotocatalítica em relação à degradação do herbicida glifosato em água sob irradiação de luz visível. A taxa de degradação do glifosato atingiu 97%, resultado superior ao do BiOBr puro (85%) em 60 min. Os

autores relataram que no mecanismo de degradação do glifosato, buracos fotogerados foram determinados como as principais espécies reativas no processo de fotodegradação.

2.3.4 Catalisadores nanoestruturados

Materiais nanoparticulados são alvo de grande interesse dos pesquisadores. Nanopartículas semicondutoras demonstram diferenças em relação à fenômenos quânticos apresentados e propriedades únicas em virtude da alta razão superfície/volume inerentes a esses sistemas em nanoescala (Sousa Filho; Serra, 2015).

Catalisadores em dimensões nanométricas (10^{-9}m) são extensamente empregados em processos de catálise homogênea e heterogênea devido aos atrativos efeitos de tamanho e de superfície. Classifica-se como nanomateriais os sistemas que apresentam propriedades físicas e químicas diferentes dos seus equivalentes convencionais (*bulk*), uma vez que possuem ao menos uma de suas dimensões espaciais entre 1 e 100 nm (Martins; Trindade, 2012).

Como consequência da diminuição do tamanho médio de partícula dos materiais, verifica-se o aumento da área superficial por volume. O maior número de átomos de superfície em relação aos do seu interior torna esses materiais interessantes, considerando que a área superficial dos nanocatalisadores tem um papel significativo na determinação do seu desempenho catalítico. Estima-se que uma partícula de tamanho 30 nm tem 5% de seus átomos em sua superfície, 10 nm tem 20% e em partículas de 3 nm 50% dos seus átomos se encontram na superfície (Ashik *et al.*, 2018). Átomos presentes nos cantos e nas bordas das partículas são ainda mais reativos do que aqueles ao longo dos planos de superfície (Rogers *et al.*, 2015).

As reações catalíticas realizadas em qualquer fase geralmente são aceleradas pela adsorção de moléculas dos reagentes às fases ativas do catalisador, para que ocorra a reação, que é seguida pela dessorção do produto. A termodinâmica do sistema químico não é alterada diretamente, tendo em vista que o aumento da velocidade da reação na presença do catalisador ocorre por meio cinético. A ação catalítica pode ocorrer via diminuição da energia de ativação, aproximação das espécies reativas para colisão efetiva ou aumento da afinidade química entre os reagentes, sem que o catalisador seja consumido (Ashik *et al.*, 2018; Herrmann, 2005).

Segundo Xu *et al.* (2019), para que um material seja classificado como um bom catalisador para o uso em estudos de degradação, o mesmo deve ser capaz de adsorver simultaneamente substâncias que possam ser oxidadas e reduzidas. Além disso, é necessário que ele apresente características como: (i) fotoatividade; (ii) baixo custo; (iii) absorver fótons da região do visível ou UV próximo; (iv) ser fotoestável (sofrer pouca corrosão); (v) ser biologicamente e quimicamente inerte.

Assim, considerando-se que essas características estão intimamente relacionadas ao processo de obtenção desses nanocatalisadores, nas últimas décadas diversas estratégias de síntese têm sido relatadas. Em fotocatalisadores são feitas modificações visando a manipulação de suas propriedades fotoquímicas, tornando-os ativos na região visível ou UV do espectro eletromagnético. Com isso, surgiu uma ampla gama de sistemas fotocatalíticos, os quais, atualmente, tem sido classificados em quatro diferentes categorias de fotocatalisadores: semicondutores puros binários ou ternários, soluções sólidas, nanocompósitos e esquema-Z (Xu *et al.*, 2019).

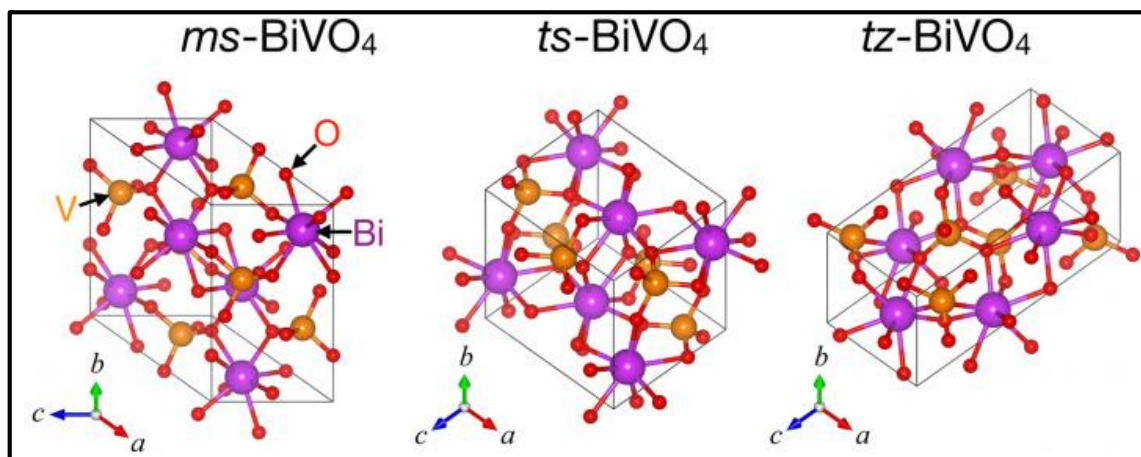
2.3.5 Vanadato de Bismuto (BiVO_4)

O BiVO_4 faz parte da classe de semicondutores nanoparticulados binários, do tipo óxido metálico, contendo em sua estrutura metais e um não metal. Esse material apresenta uma estrutura polimórfica, sendo encontrada naturalmente na estrutura cristalina ortorrômbica. Por meio da síntese em laboratório pode apresentar três formas cristalográficas distintas: scheelita monoclinica (*ms*, grupo espacial: $C2/c$), scheelita tetragonal (*ts*, grupo espacial: $I4_1/a$); zircônia tetragonal (*tz*, grupo espacial: $I4_1/amd$), conforme representado na Figura 5 (Choi, 2021; Lu *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2009).

Geralmente, as estruturas *tz* e *ms* podem existir à temperatura ambiente, enquanto a forma *ts* só existe em altas temperaturas. Quando a fase *tz* é aquecida na faixa entre 400 e 500 °C, pode se transformar irreversivelmente na fase *ms*. Uma mudança estrutural reversível é possível quando *ms* é aquecida à 255 °C, transformando-se na estrutura *ts* (Phu *et al.*, 2016).

A principal diferença entre a estrutura tetragonal dos tipos scheelita e zircônia refere-se ao parâmetro de rede. Nas estruturas scheelita os íons vanádio são coordenados por quatro átomos de oxigênio em sítios tetraédricos. Os íons bismuto são coordenados por oito átomos de oxigênio de oito unidades tetraédricas VO_4 diferentes (Noor *et al.*, 2018).

Figura 5: Três estruturas cristalinas do BiVO_4 : scheelita monoclínica (*ms*, grupo espacial: $C2/c$) e tetragonal (*ts*, grupo espacial: $I41/a$); zircônia tetragonal (*tz*, grupo espacial: $I4_1/amd$). Fonte: (Choi, 2021).



Na estrutura scheelita tetragonal os comprimentos de ligação V-O são iguais (1,72 Å), enquanto na scheelita monoclínica são diferentes (V-O = 1,77 e 1,69 Å). Da mesma forma, as distâncias Bi-O são muito próximas na *ts*- BiVO_4 (2,45 e 2,49 Å) e diferentes na *ms*- BiVO_4 (2,35; 2,37; 2,52 e 2,63 Å) (Phu *et al.*, 2016).

Choi (2021) realizou cálculos para investigação da mudança induzida pela deformação no sistema eletrônico e as propriedades estruturais dos três polimorfos do BiVO_4 . Seus resultados indicaram que a tensão resulta em mudanças significativas na E_G e constante de rede desse material. O estudo computacional mostra que esses polimorfos são mecanicamente estáveis, sendo a ordem dos módulos *bulk* e de Young: $ts > ms > tz$ - BiVO_4 . Isso indica que entre as três fases, a *tz*- BiVO_4 tem menor resistência à mudança de volume sob pressão.

Muitos fotocatalisadores estudados atualmente possuem atividade somente na região UV, que constitui apenas 3 a 5% do espectro solar (Chang *et al.*, 2010); com isso, o desenvolvimento de catalisadores ativados pela irradiação da luz visível propicia um aproveitamento da luz do sol, o que reduz os custos energéticos do processo e o torna mais atrativo para a aplicação em tratamentos de resíduos em grande escala.

O vanadato de bismuto é um material semicondutor do tipo *n*, considerado como fotocatalisador de baixo custo, uma vez que possui a capacidade de absorver fótons na faixa de luz visível. Assim, a fonte de irradiação necessária para ativação desse semicondutor pode ser fornecida pela luz solar. Catalisadores à base de bismuto possuem valores de E_G menores (2,4 a 2,8 eV) devido a hibridização dos níveis O - 2*p* e

Bi - 6s, além de uma banda de valência mais dispersa que favorece a mobilidade dos buracos fotogerados, o que auxilia as reações de oxidação. Esse material não é tóxico, possui alta estabilidade química e fotoestabilidade, o que o torna atrativo para aplicação em fotocatalise (Kudo; Hijii, 1999; MENG, *et al.*, 2018). A estrutura *ms* exibe maior eficiência em estudos de fotodegradação com irradiação da luz visível (Choi, 2021; Lu *et al.*, 2015).

Amostras de BiVO₄ com estrutura cristalina do tipo *ms* com alta atividade fotocatalítica foram sintetizadas pelo método hidrotérmico na presença de ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA), conforme relatado por Ma *et al.*, (2015). Os autores demonstraram que o uso do EDTA reduziu a temperatura de síntese de 210 °C para 140 °C, além de provocar mudanças na morfologia e redução no tamanho das partículas. Os semicondutores obtidos foram aplicados na descoloração do corante AM sob irradiação da luz solar, atingindo 90,84% de descoloração.

Chen *et al.* (2020) desenvolveram um sistema fotocatalítico do tipo esquema-Z para geração de hidrogênio a partir da água. O BiVO₄ utilizado como fotocatalisador foi sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Esses materiais mostraram uma alta taxa de evolução de oxigênio nas reações de separação da água na presença de uma solução aquosa de AgNO₃, que atuou como “sequestrador” de elétrons.

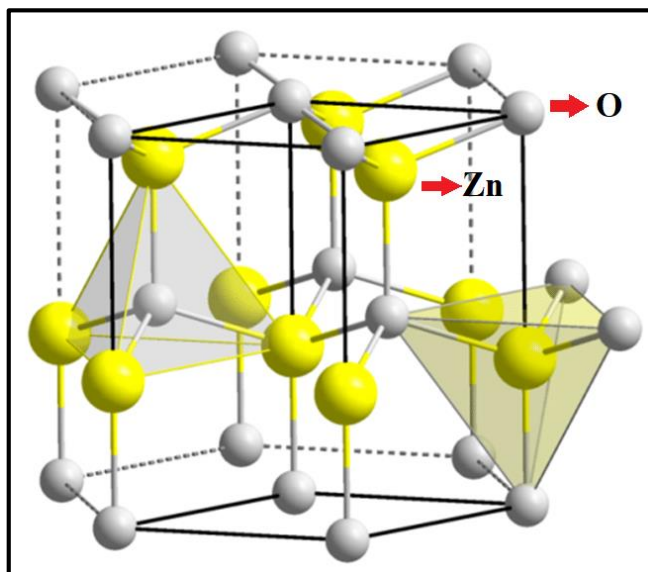
No trabalho publicado por Noor e colaboradores (2018), nanoestruturas de BiVO₄ com alta cristalinidade foram sintetizadas via hidrotermal, realizando variação do pH para observação de mudanças na morfologia das partículas. Nanopartículas com formatos bastonete e esférico foram observadas em pH 6,5, demonstrando melhores propriedades ópticas e E_G de 1,8 eV, o que gerou uma atividade fotocatalítica eficiente.

2.3.6 Óxido de Zinco (ZnO)

O ZnO é um material semicondutor multifuncional que possui E_G próxima a 3,37 eV em temperatura ambiente, absorvendo energia em $\lambda \approx 370$ nm. Possui alta energia de ligação de éxciton (60 meV), alta mobilidade eletrônica, sendo a tecnologia aplicada para o crescimento de seus cristais relativamente simples. Devido a esses fatores e às suas propriedades eletrônicas-estruturais, as nanopartículas de ZnO são amplamente aplicadas em catálise, células solares, lasers UV, diodos emissores de luz, células de combustível, varistores, fotodetectores, sensores, transdutores pizeletricos, dispositivos ópticos e elétricos, entre outros (Baskoutas, 2018).

O óxido de zinco é um semicondutor do tipo *n*, devido à presença de defeitos nativos que podem ser gerados pela formação de vacâncias de oxigênios. Como pode ser observado na Figura 6, o ZnO um sólido que se cristaliza com uma estrutura hexagonal, do tipo wurtzita, possuindo grupo espacial $P6_3mc$ e parâmetros de rede $a = 0,3254$ nm, $c = 0,5215$ nm (Ubani; Ibrahim, 2019).

Figura 6: Estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. Fonte: (Campos Júnior, 2014).



Na cela unitária, cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro (ZnO_4) distorcido, coordenado a quatro outros átomos de oxigênio. As camadas ocupadas por átomos de zinco se alternam com camadas ocupadas por átomos de oxigênio. Essa coordenação tetraédrica é típica de ligação covalente sp^3 , mas esses materiais também possuem um caráter iônico substancial. Por ser um semicondutor composto (família II-VI), sua ionicidade oscila entre a de semicondutores covalentes e iônicos (Zaoui; Sekkal, 2002).

A atividade fotocatalítica do ZnO é promissora devido a grande área superficial, biocompatibilidade, síntese fácil e de baixo custo econômico e ambiental. O ZnO produz pares e^-/h^+ sob radiação UV ou de luz visível. Sendo assim, esse material apresenta resultados significativos em reações de degradação (Baskoutas, 2018; Byrappa *et al.*, 2006; Rogers *et al.*, 2015).

Chen *et al.* (2017) sintetizaram fotocatalisadores de ZnO pelo método sol-gel usando acetato de zinco como precursor. Diferentes proporções em relação à razão molar de ácido oxálico para acetato de zinco (variando de 2 a 5) foram preparadas,

mantendo a proporção de acetato de zinco em 0,01 mol. Após a formação do gel e secagem, o ZnO foi submetido ao tratamento térmico em diferentes temperaturas, 300, 400, 500 e 600 °C. Os pós obtidos foram utilizados na fotocatalise de reações de degradação de corantes azo sob irradiação UV. Após 30 min sob iluminação, a reação utilizando o catalisador preparado na proporção 4:1, calcinado a 400 °C, apresentou um valor de 99,70% de taxa de remoção do corante alaranjado de metila em água, o qual contém o cromóforo (-N=N-) em sua estrutura molecular.

Nguyen e Nugyen (2020) relataram o preparo de nanopartículas de ZnO a partir da decomposição térmica do precursor acetato de zinco e subsequente calcinação a 450, 550, 650 e 750 °C. De acordo com os resultados obtidos, a temperatura de calcinação mostrou influência importante na morfologia das nanopartículas, as quais mudaram da forma de bastão para esférica à medida que a temperatura aumentou. Os materiais foram aplicados na fotocatalise do corante azul de metileno em água, obtendo-se uma taxa de degradação de 99,4% para o ZnO tratado termicamente à 750 °C. Ocorreu o aumento das constantes de velocidade da reação proporcional ao aumento da temperatura de calcinação.

2.3.7 Ferritas

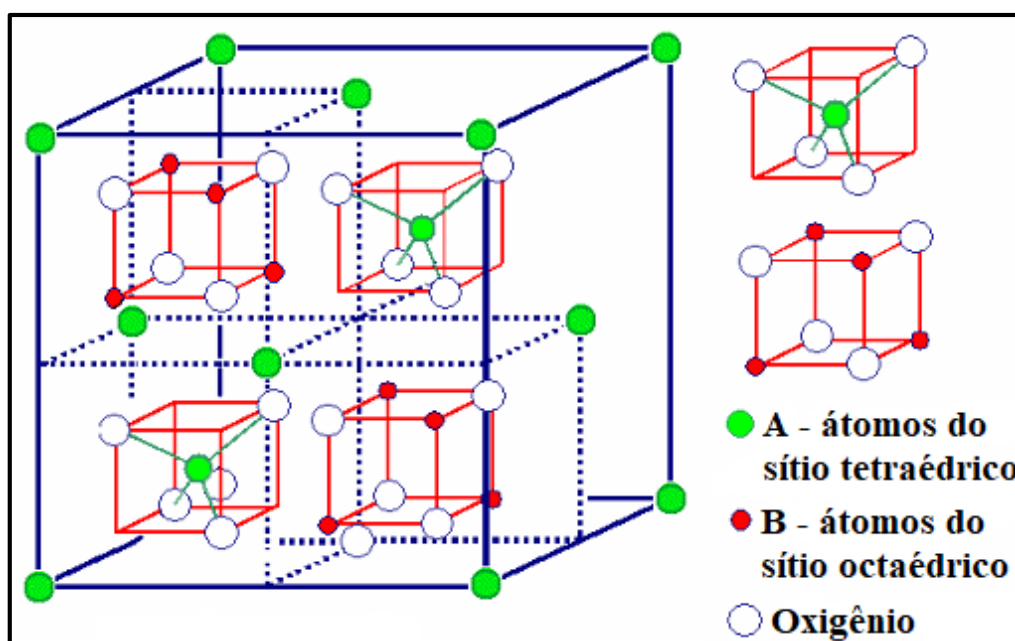
As ferritas são materiais cerâmicos magnéticos com potencial aplicabilidade para atribuição de característica magnética a um sistema, considerando que, devido à sua alta coercividade, possuem magnetização “permanente”. O fator denominado coercividade (H_c), é dado pela intensidade do campo necessário para zerar o magnetismo do material após o mesmo ter sido levado à saturação (Venturini Junior, 2015).

Ferritas com arranjo cristalino do tipo espinélio possuem fórmula química AB_2O_4 , onde A e B são cátions metálicos situados na posição tetraédrica (sítios A – cátions divalentes) e octaédrica (sítios B – cátions trivalentes), sendo o principal constituinte em sua estrutura o Fe (III). Estas estruturas apresentam empacotamento cúbico de face centrada, pertencendo ao grupo espacial $Fd3m$, com oito unidades de AB_2O_4 por célula. Os átomos de oxigênio são coordenados aos cátions de ambas posições, tetraédricas e octaédricas, respectivamente, de acordo com a Figura 7. Além disso, há também uma variedade de compostos denominados espinélios invertidos, nos quais a distribuição dos cátions é $B[AB]O_4$ e o cátion mais abundante está distribuído

em ambos sítios tetraédricos e octaédricos. A distribuição dos cátions metálicos na rede cristalina do espinélio é feita de acordo com o balanço de cargas (Hosseini, 2008; Sonu *et al.*, 2019).

As posições dos íons A^{2+} são muito parecidas com as posições ocupadas pelos átomos de carbono na estrutura do diamante, o que pode explicar a alta dureza relativa e elevada densidade típica desse grupo. Os arranjos dos outros íons também se assemelham à estrutura do diamante (Hosseini, 2008).

Figura 7: Esquema para representação de uma ferrita com arranjo cristalino do tipo espinélio com forma AB_2O_4 . Fonte: (Sonu *et al.*, 2019).



Esse material é alvo de grande interesse científico e tecnológico, devido à sua capacidade de acomodar diferentes cátions em sua estrutura, o que viabiliza a alteração de suas propriedades. A composição resulta da combinação entre óxido de Fe (Fe_2O_3) com outros óxidos metálicos, representado por MFe_2O_4 ($M = Co, Ni, Mg, Zn$, etc.).

Algumas ferritas também apresentam elevada atividade catalítica em reações de decomposição de compostos orgânicos (Fu *et al.*, 2012; Kaewmanee *et al.*, 2020; Mahmood *et al.*, 2018; Soltani *et al.*, 2013; Troque *et al.*, 2018). Esses fotocatalisadores ferromagnéticos, especialmente as ferritas do tipo espinélio ($ZnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, etc.) possuem a grande vantagem de serem recuperados sem perda de catalisador, por meio da aplicação de um campo magnético externo, viabilizando sua

reciclabilidade (Choudhary *et al.*, 2022). Essas características tornam esses materiais interessantes para aplicação no tratamento de resíduos industriais e domésticos.

Dentre os diversos estudos publicados com esse tipo de material, a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é um fotocatalisador magnético bastante investigado, o qual apresenta características interessantes para uso na descontaminação de águas residuais, como alta estabilidade química e térmica, absorção óptica desejável, forte magnetização e baixos custos de fabricação. Porém, seu desempenho é comprometido na fotodegradação, devido à rápida recombinação de elétrons e buracos fotoexcitados, além da alta aglomeração devido à sua natureza ferromagnética. Para remediar esse problema é possível combinar o CoFe_2O_4 com outros semicondutores de óxidos metálicos, formando heterojunções e promovendo a supressão da taxa de recombinação dos portadores de carga e o aumento da área superficial. (Choudhary *et al.*, 2022; Kim *et al.*, 2016; Sonu *et al.*, 2019; Sundararajan *et al.*, 2019).

Troque *et al.* (2018) sintetizaram compostos heteroestruturados à base de titanato-ferritas pelo método hidrotérmico *in situ* para aplicação em processo foto-Fenton. Os sistemas $\text{SrTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{SrTiO}_3\text{-NiFe}_2\text{O}_4$ foram obtidos sem a presença de fases secundárias, distribuição altamente homogênea das fases constituintes e garantia de reprodutibilidade do método na obtenção de partículas nanométricas. Na investigação da propriedade fotocatalítica desses compostos, a aplicação do sistema $\text{SrTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ apresentou a melhor taxa de degradação do corante rodamina B, sob irradiação da luz visível, com 82% de redução da cor.

Brahimi e colaboradores (2022) verificaram 100% de fotodegradação do corante recalcintrante vermelho solofenil 3BL em água, na presença do fotocatalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-AgCl}$. A reação foi realizada com irradiação do semicondutor por luz visível durante 150 min, em pH 3, concentração do catalisador de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ e concentração inicial da solução de $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Esse sistema fotocatalítico foi obtido por intermédio de uma técnica simples de precipitação-deposição.

2.3.8 Heteroestruturas

A heteroestrutura é um sistema no qual materiais no estado sólido, de diferentes estruturas e composições, compartilham a mesma interface, chamada heterojunção. Devido aos efeitos de acoplamento e sinérgicos resultantes do contato interfacial, o sistema apresenta, além das propriedades físico-químicas correspondentes aos seus

componentes individuais, novas características que podem ser superiores (Yuepeng *et al.*, 2020).

Estruturas cristalinas e amorfas de materiais semicondutores, condutores ou isolantes podem ser combinadas. No caso de heteroestruturas de semicondutores, o seu comportamento está associado a afinidade eletrônica, posições relativas das BV e BC e à E_G dos semicondutores constituintes. Nesse tipo de sistema é possível controlar diversos parâmetros importantes tais como E_G , mobilidade efetiva de portadores de massa e carga, índice de refração e outros (Bueno *et al.*, 2019).

O interesse pela possibilidade de melhorar o desempenho catalítico de semicondutores a partir da combinação de diferentes óxidos teve início a partir dos estudos de Serpone e colaboradores (1984), onde verificaram o fenômeno de transferência de carga entre os materiais. Os autores demonstraram que uma notável separação de cargas fotogeradas (e^- ; h^+) ocorreu a partir do acoplamento entre TiO_2 e CdS, diminuindo a taxa de recombinação do par e^-/h^+ . Nesse sistema ocorre a transferência dos elétrons fotogerados da BC do CdS para a BC do TiO_2 , enquanto os buracos fotogerados permanecem na BV do CdS, promovendo a separação espacial entre o par e^-/h^+ , além do aumento do tempo de vida destes.

A formação de heteroestruturas por meio da combinação de materiais semicondutores diferentes, pode aumentar a efetividade da propriedade fotocatalítica, pois propicia uma diminuição na taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ formados. Assim, é possível que seja criada uma estrutura com regiões ricas em elétrons e outras ricas em buracos. As regiões de alta densidade eletrônica são responsáveis pelas reações de redução, intermediando, por exemplo, a produção de gás hidrogênio e outras espécies oxidantes. Os buracos possuem potencial de oxidação elevado, propiciando a formação dos radicais $\bullet OH$, a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador. (Machado *et al.*, 2013).

Suspensões coloidais de óxidos simples nanoestruturados são altamente estáveis em meio aquoso, o que se torna um desafio ao fim do processo de fotodegradação de poluentes, pois a suspensão coloidal com alta estabilidade dificulta a separação das nanopartículas para reutilização. Uma alternativa para contornar esse problema é a conjugação de compostos magnéticos a esses materiais nanoestruturados, viabilizando a formação de uma heteroestrutura, por exemplo, que possa ser efetivamente desestabilizada pela aplicação do campo magnético. Logo, a recuperação dos materiais após o uso é facilitada devido à sua propriedade de atração por ímã. Essa associação

pode resultar também em uma sinergia na produção do par e^-/h^+ levando a uma maior eficiência destes (Mourão; Mendonça, 2009).

Dentro deste contexto, definir quais semicondutores serão combinados para exibir uma vida útil maximizada dos portadores de carga, bem como posições apropriadas das BV e BC que viabilizem reações específicas de oxirredução fotoativadas, representa grandes desafios. Portanto, obter experimentalmente heterojunções efetivas que apresentem propriedades de interesse não é uma tarefa fácil, devido a possibilidade das condições de pH, temperatura, entre outros parâmetros, não serem favoráveis para sintetizar ambos os semicondutores. Desse modo, é necessário desenvolver métodos sintéticos para obtenção de heteroestruturas com junções apropriadas e que possuam as propriedades físico-químicas desejadas (Bueno *et al.*, 2019).

Com base nos trabalhos publicados até o presente momento, é notório que as características estruturais dos óxidos semicondutores estão diretamente relacionadas às propriedades apresentadas pelos mesmos. Essas propriedades, por sua vez, estão associadas ao método de síntese utilizado na obtenção dos materiais (Mourão; Mendonça, 2009). Diversas rotas sintéticas têm sido amplamente investigadas, a fim de produzir materiais com características melhoradas que favoreçam a sua aplicação eficaz na catálise de reações de degradação.

2.4 Métodos de Síntese de Semicondutores

As propriedades apresentadas pelos materiais possuem correlação com sua composição química, tipo de estrutura cristalina, morfologia, tamanho dos cristalitos e adição de dopantes (Terna *et al.*, 2021). Essas características possuem relação direta com o método de síntese pelo qual são obtidos. Diversas rotas sintéticas para obtenção de materiais cerâmicos semicondutores já foram propostas, a fim de promover o controle das características das nanopartículas, além da busca por métodos cada vez mais simples, de baixo custo e ambientalmente sustentáveis, com menor demanda energética e baixa geração de resíduos (Cavalheiro, 2019; Ferreira *et al.*, 2014; Rodrigues, 2019).

A escolha do método e do tipo de precursor para a síntese desempenha um papel importante no tamanho e forma das nanopartículas metálicas (Kelly *et al.*, 2002) e semicondutoras devido a diferentes efeitos de confinamento quântico (Buhro; Colvin,

2003). Reações em estado sólido (método cerâmico ou mistura de óxidos) e as reações por via úmida (sol-gel, precipitação, método dos precursores poliméricos, hidrotermal, etc.) ditam a estrutura eletrônica dos materiais, influenciando não apenas a fase final obtida, mas diretamente nas características físico-químicas, alterando a microestrutura, área superficial específica, distribuição do tamanho de partículas e a cristalinidade do material (Mourão; Mendonça, 2009; Terna *et al.*, 2021).

Métodos de síntese em fase líquida são comumente empregados na obtenção de sólidos inorgânicos em escala nanométrica, porque viabilizam um controle eficaz do tamanho e morfologia uniforme, mediante a interação concertada de átomos ou moléculas durante o processo de síntese (Martins; Trindade, 2012). Ainda, apresentam diversas vantagens como baixo consumo de energia e de reagentes, custos menores, metodologia simplificada e alta homogeneidade dos precursores (Sousa Filho; Serra, 2015).

2.4.1 Síntese por coprecipitação (CP)

Reações de coprecipitação tem sido amplamente utilizadas em rotas sintéticas para preparo de semicondutores nanoestruturados com propriedades ópticas e catalíticas de interesse (Choudhary *et al.*, 2022; Gonçalves *et al.*, 2019; Xia *et al.*, 2022). Esse método envolve a formação de espécies de baixa solubilidade em situação de supersaturação resultante de reações químicas. A CP possibilita a produção das nanopartículas em temperatura ambiente, resultando em pós com elevado grau de homogeneidade química e estrutural, aliado a um menor consumo energético e baixo custo (Cruz, *et al.*, 2014).

Na CP a formação de partículas na fase sólida ocorre por meio de uma reação de precipitação em fase líquida, a partir de soluções homogêneas. Isso facilita o ajuste de variáveis experimentais, como a concentração de reagentes, temperatura, pH, presença de aditivos (sais, polímeros, tensoativos, etc.), tipo de solvente utilizado, adição de sementes de nucleação, entre outros. A influência desses fatores durante os processos de nucleação, onde ocorre a formação de numerosos cristalitos iniciais, em equilíbrio instável com o líquido parental, e crescimento das partículas, definem o tamanho e a morfologia final das partículas (Martins; Trindade, 2012, Sousa Filho; Serra, 2015).

A nucleação em solução homogênea engloba um conjunto de eventos que resultam na formação de um núcleo de tamanho crítico da nova fase sólida. A variação

da energia livre total (ΔG) relacionada com esse processo reflete o balanço entre a contribuição da variação do potencial químico, relacionada com a formação de uma nova fase sólida em meio líquido (energia e volume) e uma contribuição referente à criação de uma nova superfície (energia de superfície). A ΔG atinge um máximo (ΔG^*) em relação a um certo valor do raio do núcleo, designado por raio crítico (r^*). Para um valor do raio superior a r^* , o crescimento da partícula é acompanhado por uma diminuição da energia livre total e por isso o processo ocorre espontaneamente. Porém, quando o núcleo é menor do que r^* , o seu crescimento implica um aumento da ΔG e o núcleo fica propenso a se dissolver (Martins; Trindade, 2012).

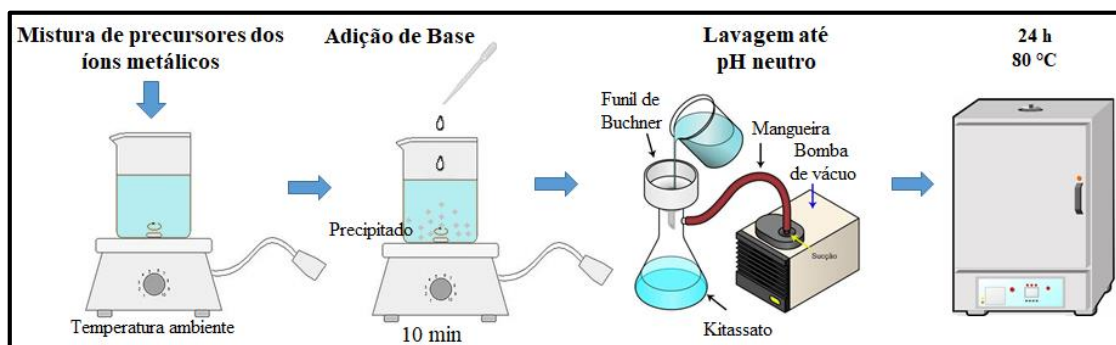
Os núcleos primários são muito pequenos, o que leva à probabilidade de se ultrapassar a barreira da energia de Gibbs, ditando a sobrevivência de alguns núcleos primários e o seu crescimento. Assim, a nucleação determina o número de partículas e o seu tamanho final, enquanto, por sua vez, a cinética de crescimento determina a velocidade de consumo do material existente e condições de supersaturação. Quando as espécies precursoras do sólido se encontram praticamente consumidas, as nanopartículas ainda podem diminuir sua energia de superfície por intermédio de um mecanismo de crescimento secundário, que corresponde à agregação. Nesse sentido, é necessário um controle rigoroso do processo de crescimento, a fim de obter partículas morfologicamente uniformes (Martins; Trindade, 2012).

As soluções aquosas dos precursores metálicos, ao serem misturadas, estequiometricamente na presença de um agente precipitante alcalino, permitem a formação um elevado número de núcleos primários que crescem no decorrer do tempo. Desse modo, os sais precursores dissolvidos em água geram cátions e ânions, que se recombinaem formando o precipitado referente a um composto insolúvel, conforme apresentado na Figura 8. O pó obtido é lavado até pH neutro para remoção das impurezas e seco em estufa. Os hidróxidos formados são condensados durante etapas subsequentes à precipitação, de modo que o tratamento térmico não é necessário (Sousa Filho; Serra, 2015). Nessa rota sintética não são necessários equipamentos sofisticados, nem elevado consumo de energia elétrica. A CP, pela sua simplicidade, é particularmente vantajosa para produção em larga escala.

Em alguns casos, é necessário um controle rígido de parâmetros como o pH da solução, viscosidade, temperatura, concentração dos reagentes e diferenças de solubilidade entre as várias fases precipitantes. Esses fatores afetam fortemente a

cinética de precipitação, para a obtenção de pós com as características adequadas para que possuam eficiência em uma determinada aplicação (Vieira *et al.*, 2013).

Figura 8: Esquema do procedimento experimental aplicado para síntese de semicondutores nanoestruturados via coprecipitação. Fonte: (Próprio autor).



Embora a cristalização direta de nanopartículas inorgânicas seja possível, normalmente a reação de CP leva à formação de um precursor que, após uma etapa de secagem ou calcinação, gera os produtos. Além disso, o preparo de óxidos não amorfos por meio de reações diretas de coprecipitação em condições brandas se limita a estruturas que possuem elevada estabilidade termodinâmica (Sousa Filho; Serra, 2015). Sendo assim, a cristalização efetiva de um sólido pode não ser favorecida em baixas temperaturas, necessitando de algum tipo de tratamento térmico posterior.

2.4.2 Síntese por coprecipitação seguida do tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (CPTHAM)

O termo “hidrotermal” possui origem geológica e foi usado pela primeira vez por um geólogo britânico, Sir Roderick Murchison (1792-1871) para descrever a ação da água à temperatura e pressão elevadas, provocando mudanças na crosta terrestre, levando à formação de várias rochas e minerais (Byrappa; Adschiri, 2007).

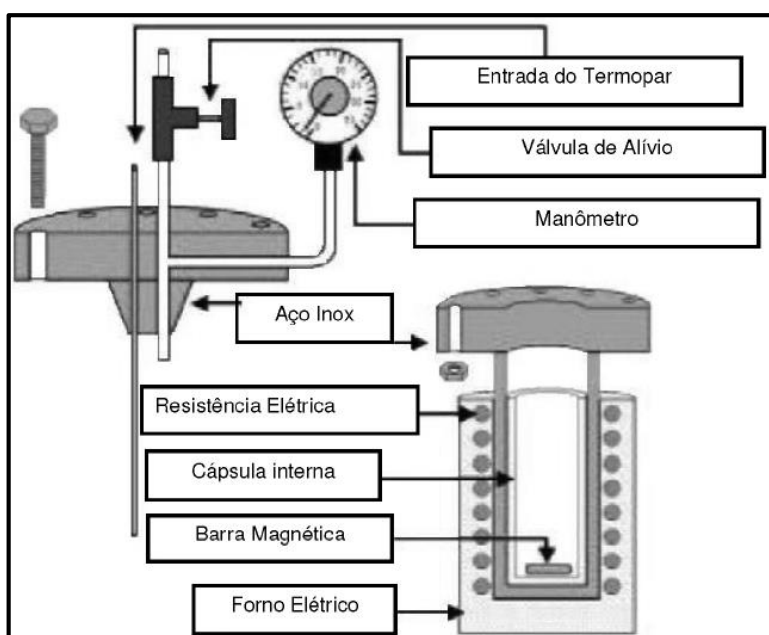
Em relação às tecnologias de processamento de materiais avançados, processos hidrotermais ou hidrotérmicos referem-se a técnicas que envolvem reações heterogêneas em solventes aquosos ou mineralizadores, em altas temperaturas e pressões de vapor maiores que 1 atm, em sistema fechado. Para isso são utilizados recipientes especiais para o processamento (autoclaves, tubos de pressão, etc.) (Byrappa; Adschiri, 2007).

Em condições hidrotermais a solubilidade das partículas amorfas é aumentada de maneira significativa e a cristalização pode acontecer concomitantemente com processos de redissolução e reprecipitação no núcleo cristalino. Isso permite o controle das etapas de nucleação, crescimento e aumento de cristalinidade para que as características dos sólidos de interesse sejam modeladas (Mourão; Mendonça, 2009; Sousa Filho; Serra, 2015).

O aumento da solubilidade das partículas pode favorecer processos de crescimento das mesmas. De acordo com resultados obtidos por Ribeiro *et al.* (2006), a ocorrência do fenômeno de coalescência orientada em partículas hidrotermalizadas pode ser observada devido ao aumento de eventos de colisão interpartículas.

O aparato comumente utilizado em ensaios hidrotermais é composto por um reator em aço inox com uma cápsula interna de politetrafluoretileno (PTFE), para minimização de efeitos de ataque químico proveniente da solução. Esse reator é aquecido externamente por um forno tubular, conforme ilustrado na Figura 9. O sistema é controlado por uma sonda interna de temperatura e uma de pressão, podendo operar em temperatura constante, a uma pressão de até 40 atm, por longos períodos de tempo (Mourão; Mendonça, 2009).

Figura 9: Esquema do aparato experimental para reações hidrotermais. Fonte: (Mourão; Mendonça, 2009).



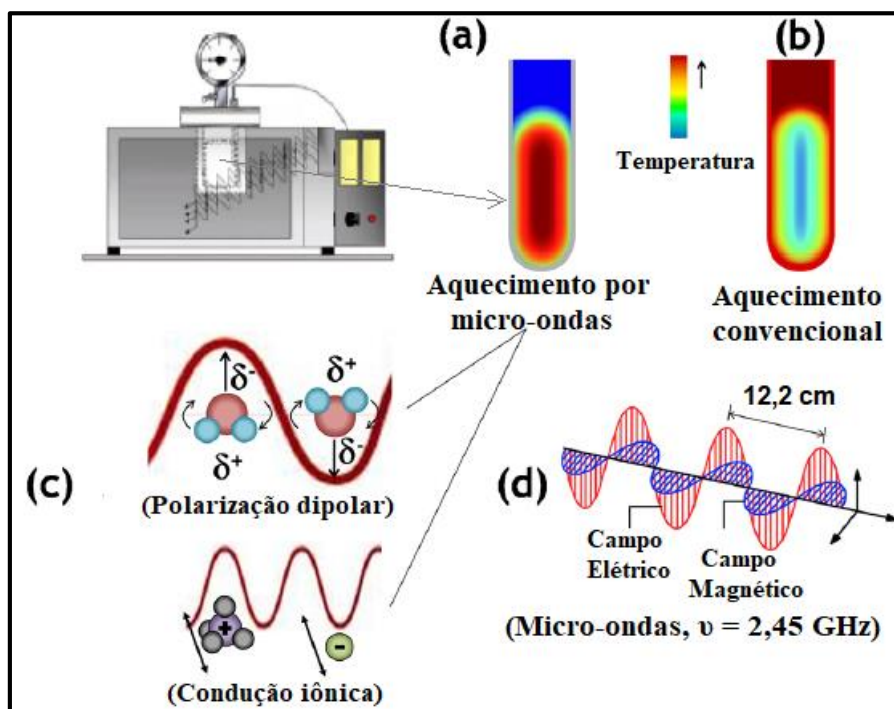
O processamento hidrotérmico de materiais avançados apresenta muitas vantagens, uma vez que, por intermédio de equipamentos simples, pode gerar alta pureza e homogeneidade ao produto, simetria de cristal, compostos metaestáveis com propriedades únicas, distribuição de tamanho de partícula uniforme, obtenção de material nanoparticulado, temperatura de sinterização mais baixa que outros métodos, possibilidade de obtenção de uma ampla gama de composições químicas, crescimento de cristais com modificações polimórficas, menor consumo de energia, menor tempo de reação, entre outros (Byrappa; Adschiri, 2007).

O uso de irradiação por micro-ondas como método de aquecimento em diferentes tipos de reações químicas em condições hidrotérmicas tem se mostrado como uma alternativa interessante às metodologias tradicionais. Em comparação com os métodos de aquecimento comuns por convecção e condução, a transferência de energia na forma de calor por meio de micro-ondas permite aquecimentos volumétricos rápidos e com menores tempos de processo. Assim, as reações ocorrem com maior velocidade e seletividade, com diminuição de custos e economia de energia (Sousa Filho, Serra, 2015).

Os aparelhos utilizados em laboratório, assim como os domésticos, operam com frequência de 2,45 GHz, que corresponde a um comprimento de onda de aproximadamente 12,2 cm. Moléculas polares e íons em um solvente ou em um sólido, tendem a se orientar ou se movimentar na presença de micro-ondas nessa frequência, de acordo com o campo eletromagnético da radiação, o que leva ao aquecimento de qualquer material contendo esse tipo de espécies, como observado na Figura 10 (Zu; Chen, 2014).

Em solventes polares, as moléculas tem uma tendência a orientar-se com o campo alternante, gerando calor resultante da rotação, fricção e colisão entre as moléculas (mecanismo de aquecimento por polarização dipolar). No caso de íons, há uma mobilidade das espécies carregadas em solução devido à flutuação do campo elétrico, ocorrendo mudanças constantes de direção e um aumento local de temperatura. Esse efeito é denominado aquecimento por mecanismo de condução iônica e ocorre em amostras semicondutoras e condutoras, em razão da dissipação de energia na forma de calor provocada pela resistência elétrica intrínseca do material (Zu; Chen, 2014).

Figura 10: Ilustração (a) do perfil de aquecimento de amostras sob irradiação de micro-ondas em comparação com (b) perfil de aquecimento convencional (condução/convecção); (c) representação dos mecanismos de aquecimento (polarização dipolar e condução iônica) envolvidos nos processos químicos induzidos pelas micro-ondas, descritas figurativamente em (d). Fonte: (Sousa Filho; Serra, 2015).



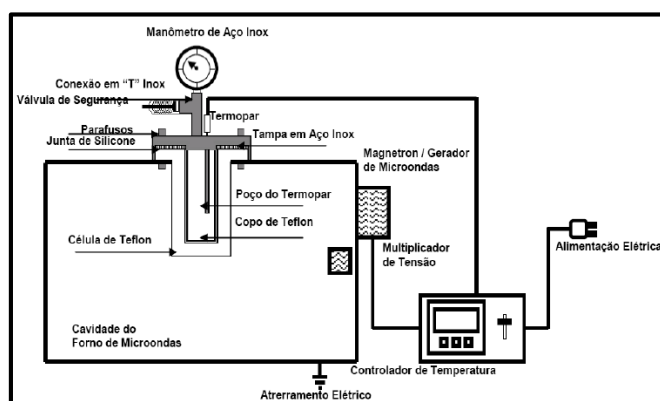
A síntese hidrotermal assistida por micro-ondas proporciona um aquecimento uniforme e rápido do sistema, diminuindo o tempo de síntese e o consumo energético, quando comparada a outros métodos como o hidrotermal convencional, precursores poliméricos, combustão, entre outros. Também se observa a contribuição para a regulação da taxa de nucleação e crescimento, o que permite um melhor controle e uniformidade do tamanho e morfologia das partículas, além de reduzir os níveis de agregação, o que o torna um método altamente vantajoso para a síntese de vários tipos de nanopartículas (Mikhailik *et al.*, 2008; Volanti *et al.*, 2007).

Materiais que não atingem cristalização efetiva por meio da precipitação direta, como a coprecipitação, podem ser submetidos ao posterior tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, sendo possível obter as fases desejadas em temperaturas menores que $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.4.3 Equipamento adaptado para tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas

O forno de micro-ondas doméstico pode ser adaptado para viabilizar o uso de irradiação por micro-ondas como método de aquecimento em condições hidrotermais no processamento de reações químicas em um laboratório. Nesse tipo de equipamento as micro-ondas geradas no magnetron incidem no copo de Teflon, recipiente que contém o meio reacional, local onde ocorre a hidrotermalização, conforme demonstrado no esquema referente à Figura 11. O magnetron é ligado diretamente ao controlador, o qual, com ajuda de um termopar, faz o controle da temperatura.

Figura 11: Esquema do forno de micro-ondas doméstico adaptado para síntese de materiais nanoestruturados. Fonte: (Andrade, 2010).



As emissões de micro-ondas não ocorrem constantemente, da mesma forma que em um forno micro-ondas convencional, havendo incidência apenas quando o controlador ajusta a temperatura. A pressão varia em função da temperatura, não ultrapassando 3 atm em aquecimentos até 150 °C. Um manômetro auxilia o monitoramento da pressão.

2.5 Corantes Orgânicos

Cada molécula absorve somente fótons com faixas de energia específicas e equivalentes à diferença de energia entre os níveis eletrônicos. Uma vez que a energia de um fóton de luz depende do seu comprimento de onda, λ , as amostras absorvem e emitem energia luminosa em comprimento de onda específicos, o que confere a elas

cores características, considerando a relação inversa entre o comprimento de onda da cor observada e da luz absorvida (Kasvi, 2022).

As moléculas de corantes orgânicos produzem uma variedade de cores devido à forte absorção de luz em comprimentos de onda na região da luz visível. Esses compostos são utilizados para fornecer cores aos tecidos, alimentos, cosméticos, medicamentos, tintas, plásticos, na citologia, para revelação de biomoléculas de células e tecidos, como padrão de fluorescência, entre outros (CRQ, 2022).

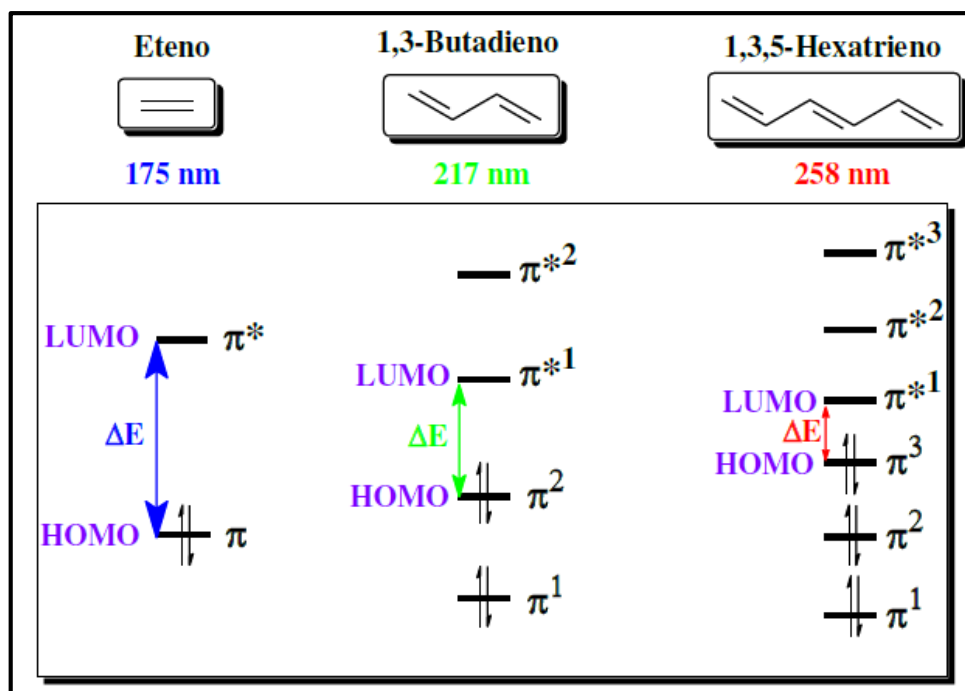
A absorção da luz na região visível do espectro eletromagnético é um fenômeno óptico que ocorre quando a radiação eletromagnética visível incide na superfície de um material, permitindo que uma parcela da energia carregada por essa energia radiativa permaneça retida. A luz incidente sobre o corpo é convertida em energia, provocando a oscilação dos elétrons, os quais ficam mais agitados até que relaxam e emitem novas ondas eletromagnéticas de menor frequência, produzindo o aquecimento do meio. Entretanto, para que isso ocorra a luz que incide sobre o material precisa ter uma frequência de oscilação próxima da frequência de vibração dos elétrons dos átomos desse material (Brown *et al.*, 2005).

A teoria do orbital molecular explica o processo de absorção de luz pelas moléculas. Quando é formada uma ligação dupla ou tripla entre dois átomos, dois orbitais p paralelos formam um só orbital molecular ligante (π) e outro antiligante (π^*). O orbital molecular π ocupado de mais alta energia é o HOMO, este contém os elétrons disponíveis da molécula. O orbital π^* desocupado de mais baixa energia é o LUMO. Conforme pode ser observado na representação da Figura 12, a separação em energia entre esses níveis está relacionada com a quantidade mínima de energia necessária para excitar um elétron em uma molécula, variando de 125 a 650 kJ.mol^{-1} (Pavia *et al.*, 2013).

Quando ocorre a incidência de luz é possível que aconteça a promoção dos elétrons do orbital HOMO para o LUMO (transições $\pi \rightarrow \pi^*$) ou também a transição de elétrons não ligantes para os orbitais antiligantes ($n \rightarrow \pi^*$). A diferença de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes será menor quanto maior for o número de ligações duplas conjugadas presentes. Desse modo, quanto mais alta for a quantidade de ligações duplas em uma molécula, menor será a energia necessária para excitá-la (Figura 12). Assim, ao ocorrer a absorção de fótons em uma molécula, quanto maior for o número de conjugações no sistema, menor é a diferença de energia de transição dos orbitais

HOMO-LUMO, necessitando de ondas com menor frequência para promover as transições eletrônicas (Brown *et al.*, 2005; Pavia *et al.*, 2013).

Figura 12: Representação das transições HOMO-LUMO que ocorrem durante a absorção de energia por um sistema conjugado e da diferença de energia relacionada com o número de ligações duplas conjugadas. Fonte: (Martins *et al.*, 2015a; Pavia *et al.*, 2013).



As moléculas orgânicas dos corantes contêm extensivamente elétrons π deslocalizados. Os átomos dessas moléculas possuem híbridos do tipo sp^2 e orbital p não hibridizado, onde cada átomo pode formar ligações π com os átomos vizinhos. Estes orbitais p estão arranjados de modo que os elétrons podem sofrer ressonância, possibilitando que sejam deslocalizados pela molécula inteira, dando origem às ligações π conjugadas (Brown *et al.*, 2005).

Por conseguinte, considerando que a energia de uma onda eletromagnética é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda, quanto mais conjugado for um sistema, maiores serão os λ absorvidos por ele, tendo em vista que necessitará de menor energia para ser excitado. Desse modo, sistemas contendo várias ligações duplas conjugadas tendem a absorver próximo à região do vermelho, enquanto os que possuem

poucas ligações duplas conjugadas tendem a absorver na região do violeta e ultravioleta (Martins *et al.*, 2015a).

O grupo de átomos que formam as moléculas influenciam no espaçamento de energia entre os estados fundamental e excitado. Logo, a energia característica de uma transição e o comprimento de onda da radiação absorvida são propriedades de um grupo de átomos e não dos elétrons isolados. Os sistemas conjugados capazes de absorver energia na faixa do visível são denominados cromóforos, os quais dão origem à cor emitida pelo sistema (Pavia *et al.*, 2013).

Influências eletrônicas de outros grupos próximos ao sistema cromóforo, denominado auxocromos, podem gerar modificações na cor emitida pelo composto. Esses grupos auxocromos podem influenciar o grupo cromóforo deslocando o λ absorvido para um valor maior, de energia mais baixa (batocrômico – deslocamento para o vermelho). Quando o deslocamento do λ absorvido ocorre para um valor menor, de mais alta energia, é denominado hipsocrômico (deslocamento para o azul). Os auxocromos podem, também, alterar a intensidade de absorção dos comprimentos de onda, de modo a aumentá-la (efeito hiperocrômico) ou diminuí-la (efeito hipocrômico) (Martins *et al.*, 2015a; Pavia *et al.*, 2013).

A mistura de diferentes cromóforos gera diferentes cores e a sua concentração também influencia na cor observada. Essa mudança de coloração em função da concentração de cromóforos permite o desenvolvimento de sistemas de análise de compostos, como por exemplo a determinação de metanol em combustíveis e bebidas, e de formol em diversos produtos comerciais (Martins *et al.*, 2015b; Suarez, *et al.*, 2012).

Os componentes principais dos corantes são o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz, e o grupo funcional, que está diretamente ligado à fixação e solubilidade em água. O grupo mais representativo e amplamente aplicado pertence à família dos corantes azóicos, os quais se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados aos sistemas aromáticos (Kunz *et al.*, 2002).

A nomenclatura química dos corantes é pouco usada, visto que são compostos complexos e nem sempre é possível identificá-los por uma só fórmula química, dado que alguns são resultantes da mistura de vários compostos e outros não possuem estrutura química definida. Por esse motivo, os nomes comerciais são mais utilizados, os quais foram publicados pelo Colour Index (CI), de acordo com a lista organizada de nomes e números publicada pela *American Association of Textile Chemists and Colorists* e *British Society of Dyes and Colorists* (Portal São Francisco, 2022).

Os corantes naturais utilizados pela indústria obtiveram expressiva substituição pelos corantes orgânicos sintéticos ou artificiais, em função do baixo custo de produção, maior estabilidade, maior capacidade tintorial, maior faixa de coloração e possibilidade de maior uniformidade de cor na produção em grande escala. Entretanto, os resíduos industriais que contém esses compostos, representam graves problemas quando descartados em corpos hídricos sem o tratamento adequado (Freitas, 2012). Isso se deve, principalmente, porque corantes sintéticos apresentam compostos aromáticos em sua estrutura, os quais podem ser biotransformados por metabolismos microbiológicos e gerarem subprodutos tóxicos e/ou carcinogênicos (Clarker; Aniliker, 1980).

Diversos estudos ao longo das últimas décadas têm se dedicado a buscar materiais inovadores para remediação ambiental, como o desenvolvimento de sistemas para a remoção de poluentes em corpos d'água. A fotodegradação de diversos corantes de várias classes, sejam naturais ou artificiais; neutros, catiônicos ou aniônicos tem sido investigada (Rafiq *et al.*, 2021).

A estrutura química das moléculas de corante define sua cor, propriedades e sensibilidade à degradação. Características como estabilidade estrutural e diversidade de cores são requisitos importantes para a escolha de um corante a ser utilizado na indústria. No entanto, tal necessidade gera produtos que são de difíceis de degradar por processos biológicos ou podem apresentar uma cinética de degradação lenta por microorganismos presentes no ecossistema (Ostroski *et al.*, 2005).

2.5.1 Corantes catiônicos

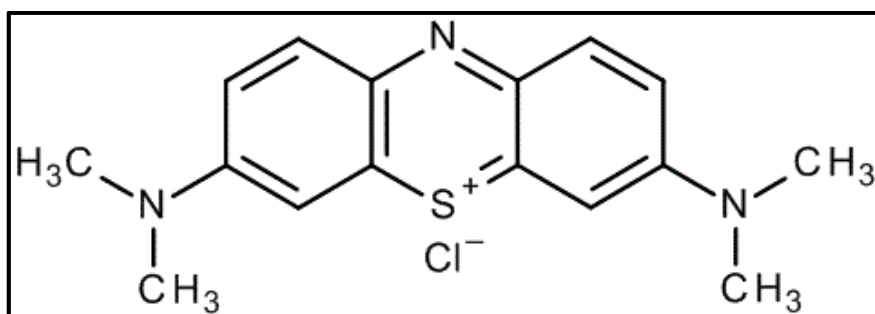
Os corantes catiônicos exibem grupos funcionais catiônicos, os quais podem se dissociar em íons carregados positivamente em uma solução aquosa. Dentre os principais corantes dessa classe podem ser citados o verde malaquita, rodamina B, cristal violeta, rodamina 6G, azul de metileno, entre outros (Rafiq *et al.*, 2021; Zanoni; Hideko, 2016).

Dentre os vários métodos desenvolvidos para a degradação de corantes catiônicos presentes em efluentes, podem ser citados os processos foto-Fenton, a eletrocatalise, a fotólise direta, incluindo a fotocatalise heterogênea (Byrappa, *et al.*, 2006; Gao *et al.*, 2022; Rafiq *et al.*, 2021).

2.5.1.1 Azul de metileno (AM)

O azul de metileno (AM) é um corante catiônico, cuja nomenclatura oficial (IUPAC) é cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)fenilatazin-5-íio. Sua fórmula química é $C_{16}H_{18}ClN_3S$, conforme estrutura mostrada na Figura 13, com massa molar $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$. É um composto aromático heterocíclico da classe das fenotiazinas. Comumente é aplicado na coloração de papel, tintura temporária de cabelo, tingimento de lã, algodão, histologia, além de ser utilizado na farmacologia e na medicina. É solúvel em água e álcool e seu sólido verde escuro possui coloração azul em solução, com comprimento de onda máximo de absorção em 665 nm. (Mohabansi *et al.*, 2011).

Figura 13: Estrutura química do corante azul de metileno. Fonte: (Merck, 2022a).



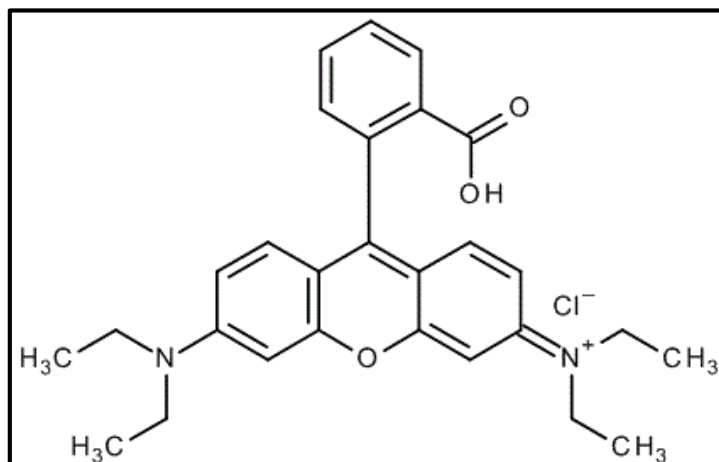
Embora o AM não seja um corante considerado tóxico, o contato pode causar irritação na pele, vias aéreas e, se ingerido, pode gerar substâncias mutagênicas e carcinogênicas, oriundas de reações de metabolização. Desse modo, a presença desse contaminante na água pode acarretar efeitos nocivos aos seres vivos (Mohabansi *et al.*, 2011).

2.5.1.2 Rodamina B (RB)

Rodamina B (RB), ou N,N, N',N'-tetraetil-rodamina é um corante catiônico pertencente à família dos compostos orgânicos xantenos, os quais apresentam estrutura básica heterocíclica. Sua estrutura é rígida e por isso os corantes xantenos tem um alto rendimento quântico de fluorescência. No caso da RB, o rendimento quântico de fluorescência compreende o intervalo entre 0,41 a 0,97. Sua estrutura química, presente na Figura 14, apresenta fórmula molecular $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ e massa molar $479,02 \text{ g.mol}^{-1}$.

É um corante fluorescente, básico e possui carga positiva, sendo solúvel em água e em diversos álcoois (Soylak *et al.*, 2011). Possui coloração rosa avermelhado e máximo de absorção em 554 nm.

Figura 14: Estrutura química do corante rodamina B. Fonte: (Merck, 2022b).



No cromóforo dos xantenos os elétrons π podem, de uma maneira aproximada, serem descritos por duas estruturas mesoméricas idênticas, em que a carga positiva é localizada em qualquer um dos átomos de nitrogênio (Magde *et al.*, 1999).

O corante RB é nocivo se ingerido por seres humanos e animais, podendo provocar irritação na pele, olhos e trato respiratório. Inicialmente foi amplamente utilizado na indústria têxtil e de plásticos. Dentre suas diversas aplicações se destacam o uso em tintas de impressoras, coloração de papel, marcadores biológicos e aplicação na área de química analítica, sendo considerado um importante poluente descartado por indústrias têxteis (Soylak *et al.*, 2011).

De acordo com publicações do *European Rapid Alert for Food and Feed*, a RB foi identificada em produtos alimentícios como pimenta em pó, óleo de pimenta, colorau e pimenta vermelha. Essa adição em classes alimentares de produtos foi feita ilegalmente devido à cor, disponibilidade e baixo custo da RB (QI *et al.*, 2014).

2.5.2 Corantes aniônicos

Os corantes aniônicos compreendem aqueles classificados como reativos, diretos e ácidos. Como exemplos dessa classe podem ser citados o laranja ácido 7, vermelho ácido 14, vermelho de fenol, eosina Y, amarelo tartrazina, etc. Esses apresentam peso

molecular relativamente baixo, contendo sais sódicos dos grupos funcionais sulfônicos (um a três grupos) e ácido carboxílico responsáveis pela solubilidade em água. Da literatura, tem-se que são compostos monoazo, podendo incluir também os diazo, nitro, 1-amino-antraquinona, entre outros grupos. A subclassificação dos corantes aniônicos depende da afinidade do mesmo pela fibra e da presença ou não de grupos funcionais específicos (ácido, reativo, direto, mordente) (Souza, 2013).

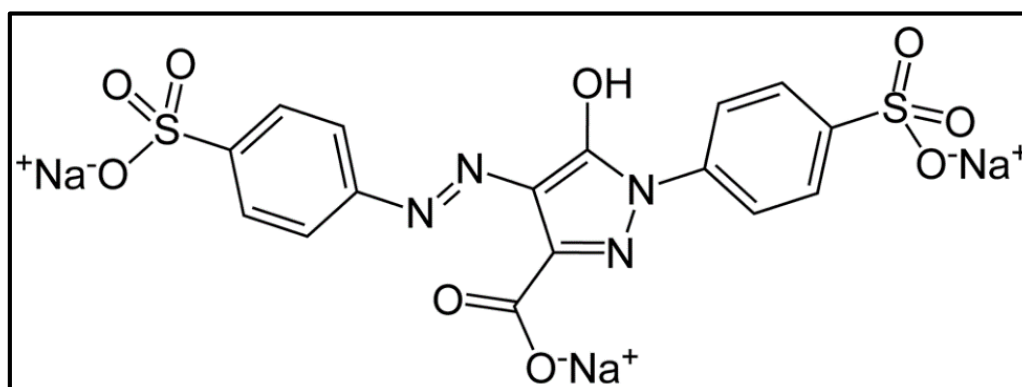
Em solução aquosa, o corante ácido é inicialmente dissolvido e os grupos sulfonatos da molécula (C-SO₃Na) são dissociados e convertidos em íons de corantes aniônicos (C-SO₃⁻) (Mall *et al.*, 2005).

2.5.2.1 Amarelo tartrazina (AT)

O amarelo tartrazina (AT) é um corante ácido do tipo azo, que corresponde à compostos orgânicos que apresentam nitrogênio em sua estrutura química, além da presença do grupo sulfônico. Apresenta alta solubilidade em água, por ser uma molécula polar. Esse corante é comumente adicionado em formulações provenientes da indústria alimentícia, tendo como exemplo balas, sucos, refrigerantes, sorvetes. Está presente também na indústria cosmética e farmacêutica, como em sabonetes, xampu, creme dental, em medicamentos, entre outros (Kashanian; Zeidali, 2011).

O AT está incluído na classe dos corantes monoazo aniônicos e possui fórmula química: C₁₆H₉N₄Na₃O₉S₂, conforme a Figura 18. A nomenclatura oficial (IUPAC) da tartrazina é sal trissódico 5-hidroxi-1-(4-sulfonatofenil)-4-(4-sulfonato-fenilazo)-H-pirazol-3- carboxilato, sendo também conhecido como INS 102. O AM possui coloração amarela alaranjada e máximo de absorção em 428 nm (Freitas, 2012).

Figura 15: Estrutura química do corante amarelo tartrazina. Fonte: (Freitas, 2012).



Dentre os diversos corantes artificiais permitidos no Brasil, a tartrazina é um deles, conforme portaria nº 540, de 27 de outubro de 1997 e decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965. Apesar disso, seu uso é permitido de forma controlada, por ser tóxico e promover reações alérgicas. Estudos realizados nos Estados Unidos e na Europa evidenciaram casos de reações alérgicas a esse composto, com ocorrência de asma, bronquite, rinite, náuseas, broncoespasmos, urticária, eczemas e dor de cabeça (CRN 1, 2019).

O AT faz parte de um subgrupo conhecido por não ser biodegradável em condições aeróbicas. Aminas aromáticas, bezidinas e outros intermediários podem ser produzidos em condições anaeróbicas, os quais são passíveis de apresentar efeito mutagênico e carcinogênico após serem metabolizados pela microflora intestinal (Moutinho *et al.*, 2007).

Devido ao alto consumo desses corantes orgânicos artificiais, sua presença é comum em resíduos industriais, resultando em uma contaminação ambiental substancial. Cerca de 20% dos corantes utilizados em indústrias têxteis, por exemplo, são perdidos durante as operações de síntese e processamento, sendo conduzidos às águas fluviais através dos efluentes. Águas poluídas por corantes não biodegradáveis podem ser altamente danosas aos organismos vivos, prejudicando a vida aquática, além de prejuízos à saúde dos animais e seres humanos que consumirem essa água (Kumar; Pandey, 2017). Com isso a busca por métodos para a remoção eficaz de corantes em águas residuais, de forma economicamente e ambientalmente viável, é extremamente relevante.

Como discutido anteriormente, a utilização de semicondutores com propriedade fotocatalítica em processos para degradação de corantes orgânicos tem sido amplamente investigada. A fotocatalise heterogênea tem se mostrado um método altamente promissor para o tratamento de águas contaminadas, efluentes industriais, ar e solo. Elevadas taxas de eficiência de degradação, diminuição do uso de recursos energéticos e de reagentes tem atribuído à essa tecnologia um atrativo custo-benefício, econômico e ambiental, para aplicação em larga escala. Sendo assim, o presente trabalho apresenta significativa relevância para o provimento de dados que contribuem com o desenvolvimento científico e tecnológico acerca do tema em questão.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência da remoção/degradação dos corantes: azul de metileno, rodamina B e amarelo tartrazina em meio aquoso mediante processo de fotocatalise heterogênea na presença de diferentes materiais semicondutores sintetizados pelos métodos de coprecipitação (CP) e coprecipitação seguida pelo tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (CPHAM), como: ferritas de Co^{2+} , Zn^{2+} e Bi^{3+} ; BiVO_4 ; ZnO e heteroestruturas resultantes de combinações desses materiais.

3.2 Objetivos Específicos

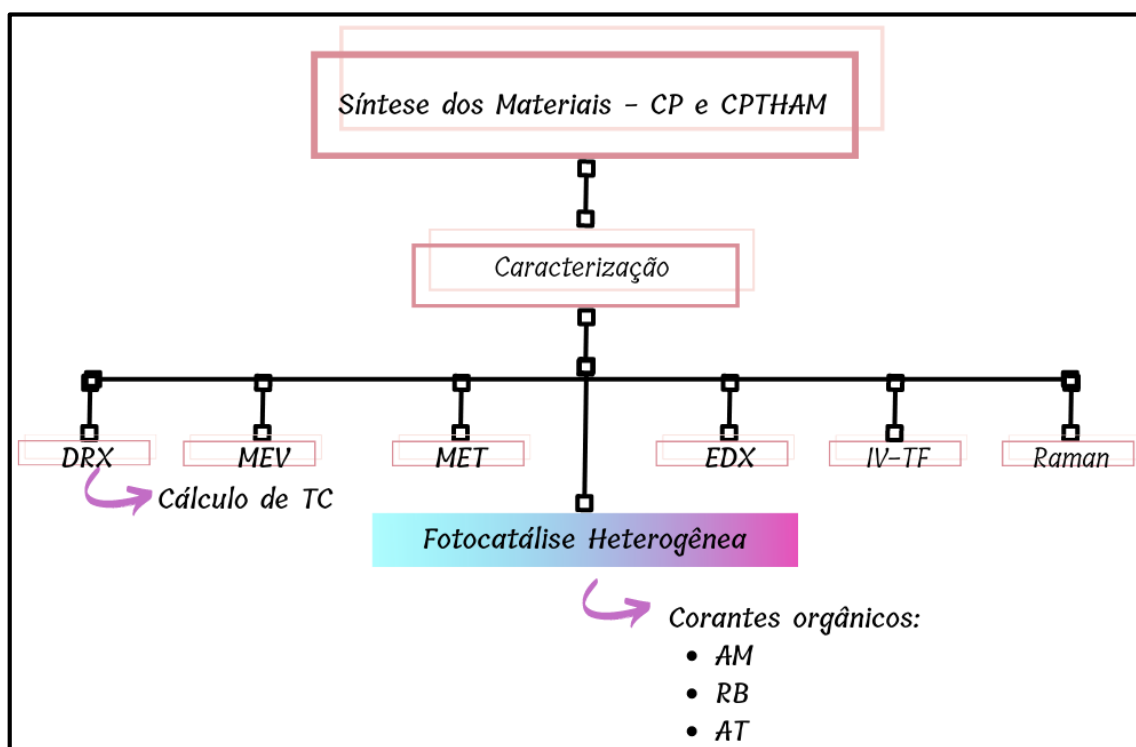
- ✓ Sintetizar ferritas de Co^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} ; BiVO_4 ; ZnO e heteroestruturas resultantes de combinações desses materiais pelos métodos CP e CPHAM.
- ✓ Avaliar a influência das rotas de síntese utilizadas no tamanho das partículas, morfologia, na estrutura cristalina, na composição e cristalinidade dos materiais, bem como para a formação de fases secundárias.
- ✓ Avaliar a relação entre o tipo de catalisador, suas características ópticas, estruturais e morfológicas, e a atividade apresentada na fotodegradação, sob radiação visível, dos corantes AM, RB e AT.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Esquema Geral do Procedimento Experimental

O procedimento experimental realizado nesse trabalho está apresentado em um esquema geral na Figura 16. Por meio desse fluxograma é possível ter uma ideia geral das estratégias utilizadas para alcançar os objetivos aqui propostos, observando o fluxo de processos executados. As etapas de síntese foram realizadas para obtenção dos materiais semicondutores de interesse, os produtos obtidos foram analisados e caracterizados e, por fim, aplicados no processo de fotocatalise frente à degradação de três corantes orgânicos.

Figura 16: Fluxograma geral do procedimento experimental.



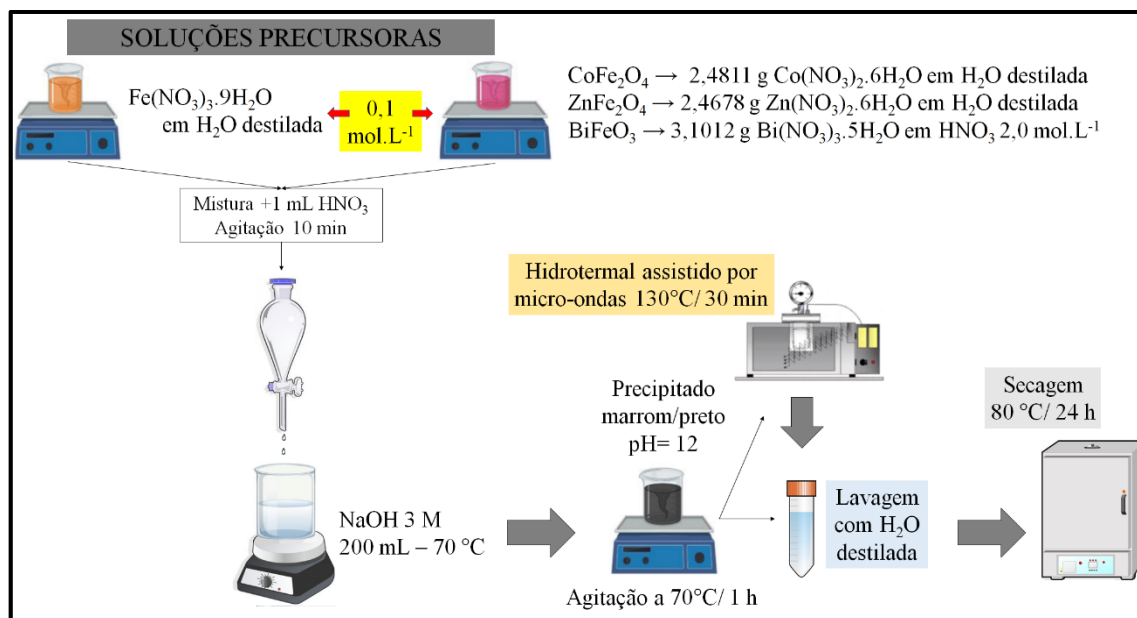
4.2 Síntese das Ferritas de Cobalto, Zinco e Bismuto por CP e CPTHAM

Para a síntese das ferritas de cobalto, zinco e bismuto utilizou-se o nitrato de ferro nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99% pureza, Aldrich) e os nitratos de cobalto hexahidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% pureza, Aldrich), zinco hexahidratado

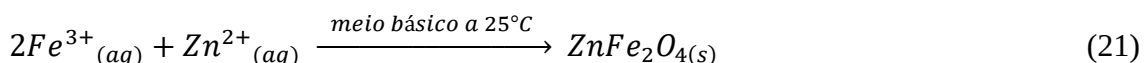
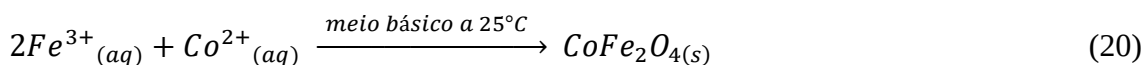
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% pureza, Synth) e bismuto pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99% pureza, Aldrich). A Figura 17 apresenta um esquema detalhado do preparo das ferritas.

Figura 17: Representação esquemática da síntese das ferritas de Co^{2+} , Zn^{2+} e Bi^{3+} .

Fonte: próprio autor.



Os cálculos estequiométricos para a realização das reações de síntese das ferritas de Co^{2+} , Zn^{2+} e Bi^{3+} foram feitos baseados nas respectivas equações químicas de formação (20-22), levando em consideração a obtenção de 2,0 g de ferrita.



Os nitratos de Fe^{3+} , Co^{2+} e Zn^{2+} foram dissolvidos separadamente em água destilada sob constante agitação, obtendo-se soluções a 0,1 mol.L⁻¹. O nitrato de bismuto foi dissolvido em ácido nítrico (HNO_3) 2,0 mol.L⁻¹. As soluções precursoras de cada material foram misturadas e adicionou-se 1,0 mL de HNO_3 concentrado sob agitação por 10 min. Em seguida, essa mistura foi gotejada, com auxílio de um funil de adição, em um béquer, sob agitação constante, contendo uma solução 3,0 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH – Merck, P.A.) a 70 °C. A interação entre os cátions

metálicos no meio básico resultou na formação do precipitado e o sistema, mantido sob agitação a 70 °C por 1 h, na síntese de cada uma das ferritas de interesse. Metade do material obtido foi submetido a um tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas a 130 °C durante 30 min. Os pós preparados por CP e CPTHAM foram lavados, separadamente, com água deionizada até pH neutro e levados à estufa para secagem a 80 °C durante 24 h.

4.3 Síntese do BiVO₄ por CP e CPTHAM

Para a síntese do BiVO₄, os reagentes nitrato de bismuto pentahidratado Bi(NO₃)₃.5H₂O (99% pureza, Aldrich) dissolvido em ácido nítrico HNO₃ (solução 2,0 mol.L⁻¹) (Synth P.A.) e o pentóxido de vanádio V₂O₅ (99% pureza, Aldrich) dissolvido em hidróxido de amônio NH₄OH (solução aquosa 1:1), foram misturados sob constante agitação, promovendo à reação de CP e resultando na formação do BiVO₄, sob o qual se adicionou HNO₃ até atingir pH = 1. Metade do material obtido foi submetido a um tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (THAM) a 130 °C durante 30 min e a outra metade foi lavada e seca. A síntese utilizando o THAM foi repetida aumentando o tempo para 60 min. Todas as amostras oriundas destas etapas foram lavadas com água deionizada até pH neutro e levadas à estufa para secagem a 80 °C durante 24 h. Os cálculos estequiométricos para a realização das reações de síntese foram feitos para obtenção de 2,0 g de BiVO₄.

4.4 Síntese do ZnO por CP e CPTHAM

Para a síntese das amostras a base de ZnO, foram utilizados os reagentes nitrato de zinco hexahidratado Zn(NO₃)₂.6H₂O - Synth, P.A.) e hidróxido de sódio (NaOH – Synth, P.A.). Inicialmente foi solubilizado o Zn(NO₃)₂.6H₂O (Synth, P.A.) em água deionizada, em um béquer sob agitação, obtendo-se uma solução 0,1 mol.L⁻¹. Simultaneamente, em outro béquer solubilizou-se NaOH em água deionizada, perfazendo uma concentração de 5,0 mol.L⁻¹. A solução de NaOH foi adicionada lentamente (gotejando com uma pipeta Pasteur) à solução de Zn(NO₃)₂. A mistura foi mantida sob agitação constante durante 4 h, em temperatura ambiente. Metade do material foi submetido ao THAM a 130 °C durante 30 min. Os precipitados oriundos da

CP e CPTHAM foram lavados repetidas vezes com água deionizada até pH neutro e secos em estufa durante 24 h.

4.5 Síntese das Heteroestruturas: $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$; $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$; $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ com proporção molar 1:1 por CP e CPTHAM

Para a síntese das heteroestruturas foram utilizados os mesmos reagentes já informados na síntese dos materiais puros. Inicialmente, 0,5 g de BiVO_4 e ZnO já sintetizados, foi suspenso, separadamente, em água deionizada, utilizando o ultrassom de ponteira por 5 min. Em seguida, foram preparadas soluções $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ contendo os cátions de Fe e Co. As reações químicas para obtenção dos precipitados mencionados foram executadas de duas maneiras diferentes.

Na primeira síntese (S1) a suspensão de BiVO_4 ou ZnO foi adicionada à uma solução de $\text{NaOH } 3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e, nessa mistura, a solução contendo os cátions metálicos (Fe^{3+} e Co^{2+}) foi gotejada lentamente, observando-se a formação do precipitado marrom. A reação aconteceu a 70°C e sob constante agitação. Essas condições foram mantidas durante 1 h após a adição de todos os reagentes.

Na segunda síntese (S2) a suspensão de BiVO_4 ou ZnO foi adicionada à solução contendo os cátions de Fe e Co. A solução de $\text{NaOH } 3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ foi gotejada nessa mistura observando-se a formação do precipitado marrom. A reação ocorreu a 70°C sob constante agitação. Essas condições foram mantidas durante 1 h após a adição de todos os reagentes.

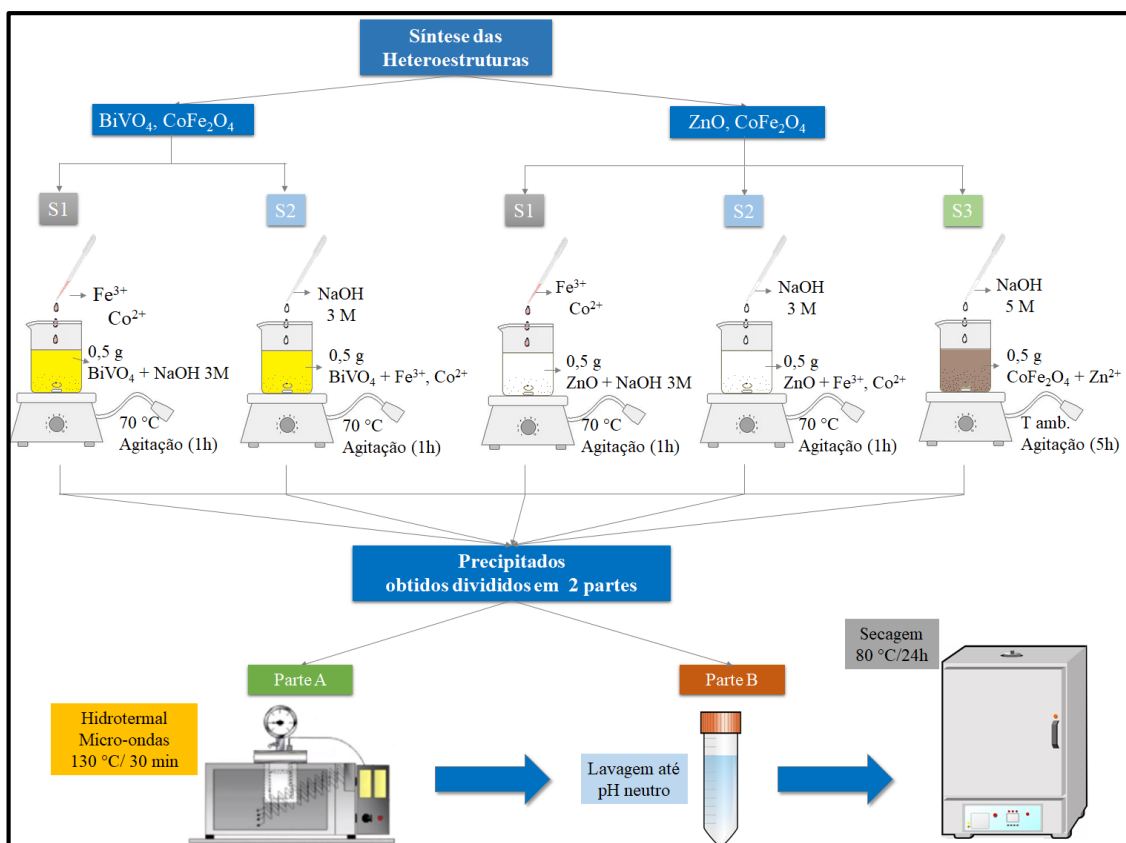
Heteroestruturas do tipo $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ também foram preparadas (S3) a partir da suspensão de nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas anteriormente. O reagente precursor $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado à suspensão de modo a atingir uma concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. A mistura foi homogeneizada à temperatura ambiente, sob agitação durante 3 min. Uma solução de $\text{NaOH } 5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ foi gotejada no meio reacional, ocorrendo a formação do precipitado branco que ao interagir com as partículas de CoFe_2O_4 , tornou-se cinza escuro. O sistema foi mantido sob agitação, em temperatura ambiente, durante 5 h para estabilização e crescimento dos cristais.

Metade do precipitado obtido em cada síntese foi submetido a um tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, a $130^\circ\text{C}/30 \text{ min}$, e a outra metade foi lavada e seca. Todo o material foi lavado com água deionizada até pH neutro, sendo levado, em seguida, à estufa para secagem a 80°C por 24 h. A Figura 18 mostra um esquema do

fluxo dos processos realizados para a síntese dos semicondutores BiVO_4 e ZnO conjugados a CoFe_2O_4 .

Os cálculos estequiométricos para determinação das quantidades de reagentes utilizados nas reações foram realizados baseados em uma proporção molar de 1:1.

Figura 18: Representação esquemática do processo de síntese das heteroestruturas via CP e CPTHAM. Fonte: próprio autor.



A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) foi escolhida para o preparo das heteroestruturas devido ao seu maior grau de magnetização, em relação às ferritas de Zn^{2+} e Bi^{3+} . Ao serem submetidas à ação de um ímã de neodímio, observou-se uma maior atração do CoFe_2O_4 pelo ímã, viabilizando a recuperação completa do material.

No presente estudo foram preparados cinco sistemas diferentes: $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (S1 e S2); $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (S1 e S2) e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ (S3) por meio da CP e CPTHAM, gerando um total de dez sistemas de semicondutores conjugados. A análise das estruturas obtidas foi realizada por meio de técnicas de caracterização.

4.6 Caracterização Estrutural

A formação das estruturas de interesse, grau de organização estrutural, planos cristalinos e tamanho de cristalitos foram avaliados a partir dos difratogramas obtidos por Difração de raios X (DRX); a morfologia, aglomeração, tamanho de partículas, distâncias interplanares e composição das estruturas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET) acoplada à Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDX). As técnicas de Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF) e Espectroscopia de Espalhamento Raman foram utilizadas para obtenção de informações importantes sobre a composição química do material irradiado, por meio das energias vibracionais das ligações, entre outras informações.

4.6.1 Difração de raios X (DRX)

A verificação das fases foi realizada por meio de um difratômetro de raios X da marca SHIMADZU, modelo XRD-6100, na Universidade Federal de Catalão. As amostras, na forma de pó, foram colocadas em um porta amostra de vidro e analisadas com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), corrente de 30 mA e tensão de 40kV. A varredura foi feita de 10 a 80°, em rotina lenta com passo de 0,5 °/min, à temperatura ambiente. Os padrões do arquivo na ficha cristalográfica ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) foram utilizados para fins de comparação dos difratogramas obtidos.

4.6.1.1 Cálculo do tamanho de cristalito

A partir dos difratogramas obtidos foi possível realizar o cálculo da largura à meia altura (FWHM) em relação ao pico 100% e aplicar na equação de Scherrer (1918) (Equação 23), para o cálculo do tamanho médio do cristalito, D (Klung; Alexander, 1974):

$$\text{Tamanho de Cristalito } (D_{hkl}) = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (23)$$

Onde:

D – diâmetro das partículas

K – constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas (para esfera = 0,9).

λ – comprimento de onda da radiação eletromagnética

θ – ângulo de difração

β (2θ) – largura à meia altura do pico de difração

A largura à meia altura do pico correspondente ao ângulo θ é corrigida pela Equação 24:

$$\beta = \sqrt{FWHM_a^2 - FWHM_p^2} \quad (24)$$

Onde a corresponde ao pico 100% da amostra e p ao pico 100% da amostra padrão (SiO_2).

O cálculo do tamanho do cristalito é normalmente feito por esse método para partículas entre 20 a 500 Å. Partículas menores que 20 Å apresentam picos de difração muito achatados, enquanto os picos apresentados para partículas maiores que 500 Å são muito estreitos, o que dificulta a avaliação.

4.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET)

As formas e tamanhos dos cristais foram observados por intermédio das imagens de MEV, as quais foram obtidas utilizando um microscópio da marca Shimadzu Scientific Instruments, modelo SSX-550 Superscan, operando sob sistema de resfriamento por nitrogênio líquido (N_2). Um feixe de elétrons, defletidos por um sistema de bobinas, é guiado de modo a varrer a superfície da amostra, explorando-a ponto a ponto, por linhas sucessivas, sendo o sinal do detector transmitido a uma tela catódica.

Imagens detalhadas da morfologia, orientação das fases, distâncias interplanares referentes aos planos cristalinos e composição dos nanomateriais foram analisadas mediante o uso de um microscópio eletrônico de transmissão, da marca JEOL, modelo JEM- 2100, equipado com EDX (espectrômetro de raios X de energia dispersiva), Thermo Scientific. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Alta Resolução (LabMic), na Universidade Federal de Goiás – Campus Samambaia. As

amostras foram preparadas por suspensão dos pós em acetona e a dispersão feita por um ultrassom.

Para as análises de MET, um feixe de elétrons primários foi utilizado como fonte de “iluminação” sobre a amostra observada, sendo colimados por lentes magnéticas condensadoras e objetivas. O feixe de elétrons é gerado por um filamento de tungstênio sob alta tensão. Ao entrar em contato com as amostras, o feixe é capaz de atravessar o material, resultando em uma série de elétrons secundários, coletados em um cintilador e depois convertidos em sinais eletrônicos injetados em um tubo de raios catódicos (monitor de vídeo), onde as imagens foram capturadas (Central Analítica, 2020). A interação do feixe de elétrons com o material ocasiona a emissão de raios X característicos que fornecem informações sobre a composição química elementar da amostra.

As imagens obtidas pelos equipamentos de microscopia foram analisadas utilizando o programa ImageJ.

4.6.3 Espectroscopia na região do infravermelho (IV-TF)

A caracterização por IV-TF foi realizada para avaliar a presença de grupos funcionais que auxiliam na identificação das estruturas obtidas nas sínteses. A espectroscopia na região do IV, que corresponde aproximadamente a parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e micro-ondas, baseia-se nas vibrações dos átomos na molécula. A porção utilizada na análise e identificação de materiais está, geralmente, situada entre 4000 e 400 cm^{-1} . A partir da incidência de radiação infravermelha em uma amostra, é determinada a fração da radiação que é absorvida em cada frequência de energia (Stuart, 2004).

Ao absorver radiação infravermelha as moléculas são excitadas a estados de energias mais elevados e cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis rotacionais. O comprimento de onda de absorção de uma radiação tem relação de dependência com as massas relativas dos átomos, da geometria dos átomos na estrutura do composto e das constantes de força das ligações (Silverstein, 2000), o que possibilita a identificação das amostras.

As amostras foram analisadas em pó, com auxílio do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante, em um espectrômetro Perkin Elmer modelo FT-IR Frontier Single Range – MIR, na região de 4000 a 250 cm^{-1} . O

equipamento utilizado situa-se no Laboratório de Fotoquímica e Ciências dos Materiais (LAFOT-CM), na Universidade Federal de Uberlândia.

4.6.4 Espectroscopia de espalhamento Raman

Essa técnica é sensível às mudanças estruturais de ordem local em um material e fornece medidas intrínsecas às interações entre os átomos constituintes, sendo uma importante ferramenta de caracterização. Os espectros de espalhamento Raman, assim como os de IV, tem origem na interação entre a radiação eletromagnética e o movimento vibracional dos núcleos atômicos. Enquanto a radiação IV é relacionada a processos ressonantes com espalhamentos elásticos, o espalhamento Raman é associado a espalhamentos inelásticos, ocorrendo na região do visível. As frequências vibracionais são dadas pela diferença de energias das radiações incidente e espalhada, chamado também de deslocamento Raman. O espectro corresponde ao registro gráfico dos componentes absorvidos em função da energia da radiação, a qual é expressa em número de ondas (cm^{-1}) (Frost *et al.*, 2006).

As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro modelo LabRAM HR Evolution – HORIBA, do Grupo de Espectroscopia de Materiais do Instituto de Física (GEM-INFIS), da Universidade Federal de Uberlândia.

4.7 Propriedade Fotocatalítica

A propriedade fotocatalítica dos semicondutores sintetizados foi avaliada a partir de sua aplicação como agentes catalisadores em reações de fotocatalise heterogênea, para a degradação dos corantes orgânicos AM, RB e AT. Os mesmos foram escolhidos devido ao seu extenso uso pelas indústrias e a grande quantidade de trabalhos disponíveis na literatura que os utilizaram em estudos de degradação, disponibilizando dados para comparação. Além disso, esses corantes representam riscos à saúde e ao meio ambiente quando descartados de maneira inapropriada, sem tratamento prévio.

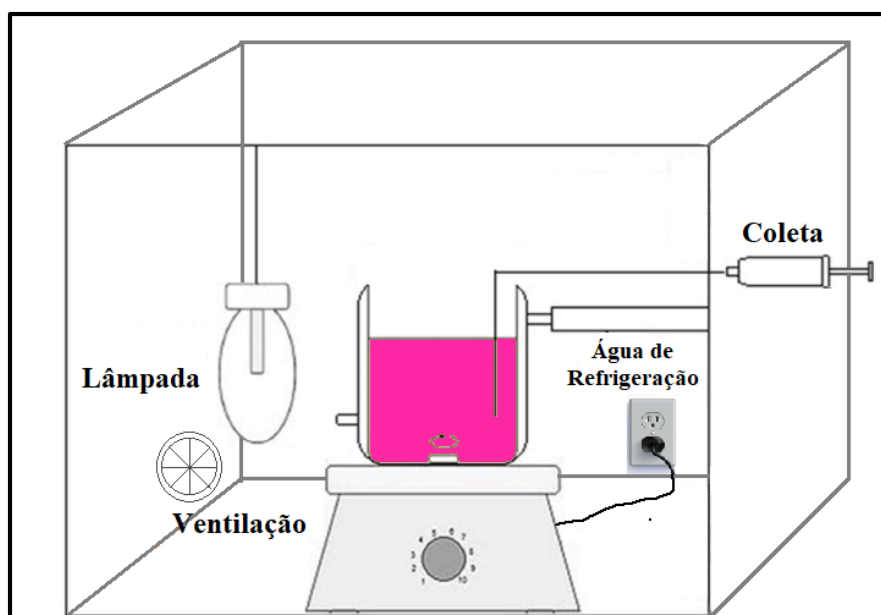
As reações fotocatalíticas foram realizadas em um fotorreator de bancada (Figura 19), onde as soluções aquosas foram testadas sob iluminação proveniente de uma lâmpada de vapor metálico, de 400 W de potência, luz branca, da marca EMPALUX, modelo MT24015, com o bulbo de vidro bloqueador dos raios UV. Esse sistema foi mantido em temperatura aproximada de 25 °C durante todo o ensaio. Os

comprimentos de onda utilizados nas leituras de absorbância das amostras de cada corante estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1: Comprimentos de onda de máxima absorção dos corantes AM, RB e AT.

Corante	λ_{max} absorção (nm)
AM	665
RB	554
AT	428

Figura 19: Representação esquemática do reator utilizado no processo da fotocatalise.
Fonte: próprio autor.



O fotorreator consiste em um béquer encamisado sobre um agitador magnético. Mangueiras de borracha são conectadas nas saídas laterais do béquer, por onde passa o fluxo contínuo de água para arrefecimento do sistema, mantendo o meio reacional em temperatura constante. A lâmpada está posicionada ao lado do béquer. O reator é isolado em uma caixa de MDF para bloqueio da radiação. Uma ventoinha no canto inferior esquerdo da caixa auxilia na exaustão do ar quente confinado na câmara, produzido pelo aquecimento da lâmpada. As amostras são coletadas com o auxílio de uma seringa e uma mangueira, posicionada através de um pequeno orifício na parede da caixa do reator.

Em todos os experimentos, 30 mg das amostras dos semicondutores testados foram suspensos em água e dispersos durante 5 min, com o auxílio de um ultrassom de ponteira, a fim de obter uma suspensão homogeneamente dispersa. A solução do corante orgânico foi adicionada até volume de 300 mL, com uma concentração pré-estabelecida de 10^{-5} mol.L⁻¹. A mistura foi submetida à agitação vigorosa em uma placa magnética por 5 min, para homogeneização. Uma amostra de 5,0 mL foi coletada e centrifugada em um tubo FALCON (15 mL), a 3000 rpm/5 min. Esse procedimento viabiliza a sedimentação de todos os cristais em suspensão, preparando a amostra para leitura no espectrofotômetro UV-Vis. Em seguida a suspensão foi transferida para o béquer de vidro com trocador de calor, mantendo-se a temperatura de aproximadamente 25 °C.

Antes do processo de iluminação, a suspensão composta por corante e semicondutor foi armazenada dentro da caixa de fotocatalise, no escuro, para permitir o equilíbrio adsorção-dessorção. Depois de 15 min no escuro, sob agitação, foram coletados 5,0 mL desta suspensão não iluminada e o catalisador recuperado por centrifugação a 3000 rpm/5 min. Para as amostras magnéticas, um ímã de neodímio também foi utilizado na recuperação do catalisador. Em seguida realizou-se a leitura da absorbância no comprimento de onda específico do corante utilizado no ensaio (ver Tabela 1). Após o início da iluminação, coletou-se as amostras de modo semelhante ao descrito anteriormente, em intervalos de 15 em 15 min, até um tempo total de 120 min.

Finalmente, as variações na máxima intensidade das bandas de absorção da solução sobrenadante foram monitoradas a partir de um espectrofotômetro UV-Vis AJMICRONAL (AJX-1000) e a porcentagem de descoloração foi calculada usando a Equação 25.

$$\% \text{ Descoloração} = 100 - (A_f \times 100)/A_i \quad (25)$$

Onde:

A_f corresponde ao último valor de absorbância da reação fotocatalítica;

A_i corresponde a primeira amostra coletada (maior valor de absorbância).

A cinética das reações de descoloração foi estudada para os ensaios fotocatalíticos selecionados.

4.7.1 – Fotólise dos corantes

O mesmo ensaio foi realizado sem a presença do fotocatalisador, para avaliar a influência da luz nas moléculas dos corantes. Desse modo, foi analisado o processo de fotólise para os corantes AM, RB e AT, mantendo as mesmas condições e parâmetros utilizados no experimento de fotocatalise heterogênea, sem a utilização do catalisador.

4.7.2 – Reuso do fotocatalisador

A eficiência e reciclabilidade do fotocatalisador foi testada, utilizando o material recuperado do experimento de fotocatalise realizado anteriormente, o qual foi aplicado em um novo processo fotocatalítico. As amostras de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ (S3) utilizadas nos testes de fotocatalise foram recuperadas por meio da sedimentação das partículas, separação com auxílio de uma centrífuga e ímã de neodímio, seguida da secagem em estufa (80 °C). O material recuperado foi aplicado novamente na fotocatalise, utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente. A concentração utilizada para o corante foi proporcional à quantidade de catalisador recuperado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ferritas de Cobalto, Zinco e Bismuto

As análises por DRX foram realizadas para identificação da estrutura cristalina, pureza de fase e cristalinidade dos materiais. Os padrões de DRX para as ferritas de Co (CoFe_2O_4) e de Zn (ZnFe_2O_4) obtidas por CP e CPTHAM, apresentaram os picos de difração referentes à estrutura cristalina do tipo espinélio cúbico, com grupo espacial $P4132$ e $FD-3m$, respectivamente. Para CoFe_2O_4 , os picos de difração foram indexados com base na ficha cristalográfica ICDD 00-003-0864 e para ZnFe_2O_4 , ICDD 00-022-1012, confirmando a formação das ferritas monofásicas, conforme as Figuras 20 e 21.

Os picos de difração observados são bem definidos, indicando que as amostras já possuem grau de organização e cristalinidade suficientes para identificação das estruturas cristalinas formadas pelo método de CP. Para estas amostras não foram observadas diferenças significativas nos difratogramas alterando a rota de síntese, o que indica que a estrutura cristalina das ferritas pode ser obtida com temperaturas mais baixas, nesse caso, menor que 70°C , via CP, o que viabiliza menor gasto energético e tempo nessa síntese.

Figura 20: Difratogramas das amostras de CoFe_2O_4 sintetizadas por CP e CPTHAM a $130^\circ\text{C}/30\text{ min}$.

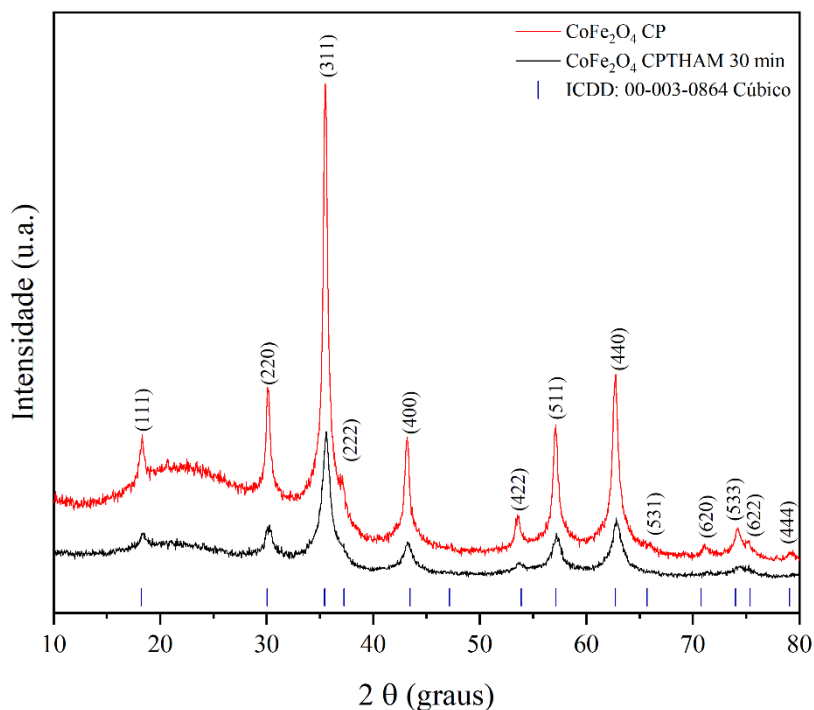
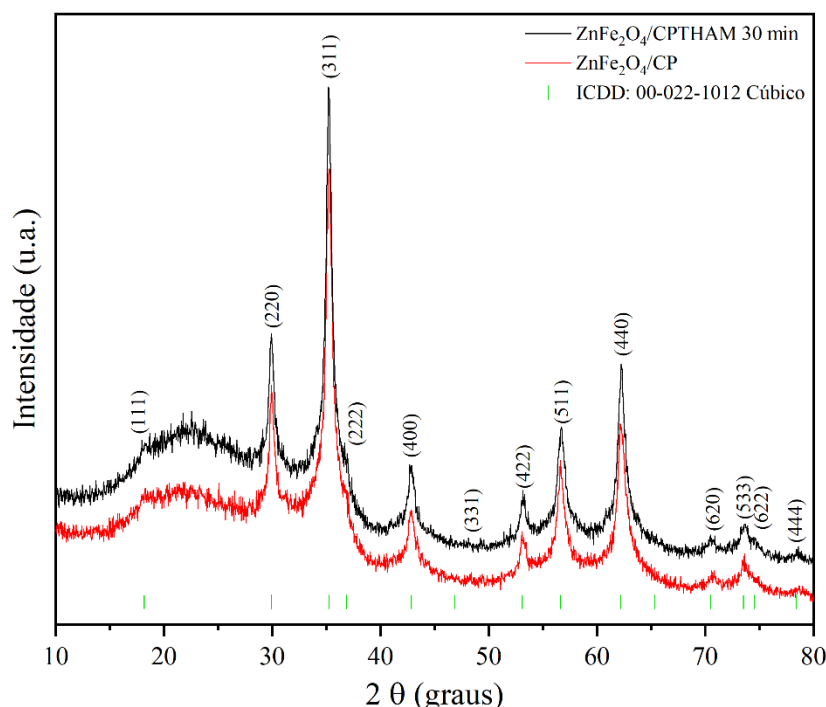


Figura 21: Difratogramas das amostras de ZnFe_2O_4 sintetizadas por CP e CPTHAM a $130^\circ\text{C}/30\text{ min}$.



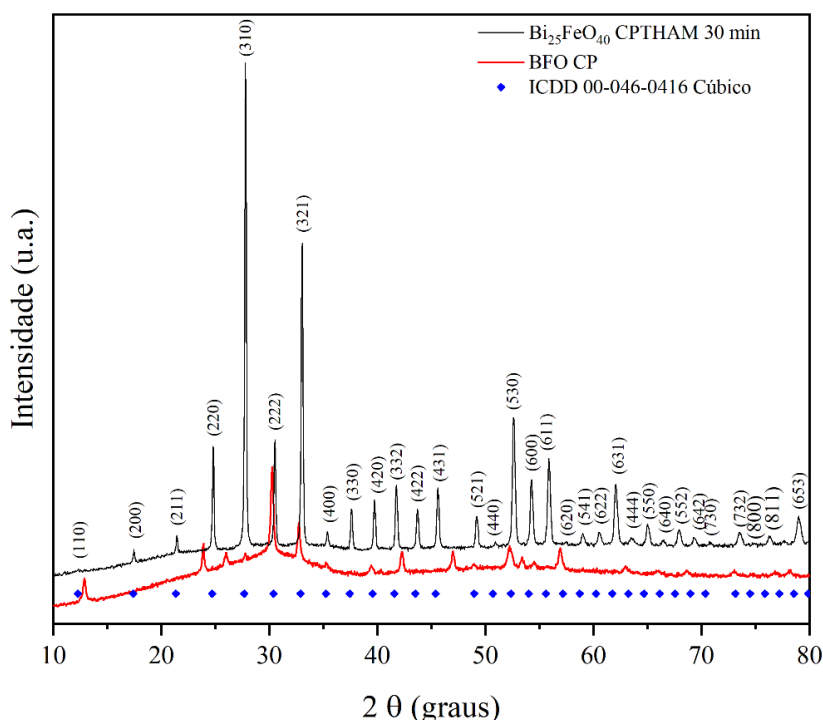
De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 20 e 21, os difratogramas das ferritas de cobalto e zinco apresentam perfil de difração semelhante. Os picos de difração são referentes aos mesmos índices de Miller. O mesmo plano cristalino representa o pico 100% (311) em ambas as estruturas, com base na comparação das fichas cristalográficas citadas anteriormente. Os difratogramas das ferritas de cobalto e zinco não apresentaram diferenças significativas em relação ao tipo de síntese empregada. A maior intensidade e resolução dos picos do $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{:CP}$, na Figura 20, ocorreu porque essa amostra foi submetida a uma análise mais lenta do que as outras.

O difratograma obtido para a amostra produto da síntese realizada para obtenção da ferrita de bismuto, por CP, apresenta picos de difração de baixa intensidade, atribuídos à estrutura cristalina do tipo silenita, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (BFO), além da presença de picos adicionais, conforme pode ser observado na Figura 22. A amostra sintetizada via CPTHAM possui picos de difração bem definidos, com fase única atribuída ao $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, espínlio cúbico, conforme indexação dos picos com base na ficha padrão ICDD 00-046-0416.

De acordo com esses resultados, a energia das micro-ondas, o tempo e a temperatura de exposição do material precursor possuem influência na estrutura cristalina da ferrita de Bi formada. O $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ pode ser um produto intermediário

durante a síntese hidrotérmica. A mudança estrutural depende do ajuste do mineralizador, temperatura e duração da reação hidrotermal (Kumari e Khare, 2016). Geralmente, as ferritas de Bi podem ser do tipo silenita ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$), materiais multiferroicos com estrutura ortorrômbica ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) ou do tipo perovskita (BiFeO_3) (Verma *et al.*, 2019).

Figura 22: Difratomogramas das amostras obtidas nas sínteses de ferrita de bismuto, por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min.



A família das silenitas é constituída por cristais cúbicos pertencentes ao grupo espacial I23 (Zmija *et al.*, 2002). Esse composto possui forma geral do tipo $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20}$, onde M representa um íon tetravalente ou uma combinação de íons com carga 4+, os quais podem ser os elementos do grupo IIB-VIIIB (Ti, Si, etc.) da Tabela Periódica (Burkov *et al.*, 2000). Os materiais do tipo silenita mostram semelhança estrutural com $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Kumari; Khare, 2016). Craig e Stephenson (1975) estudaram a fase metaestável $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ com adição do elemento ferro (Fe) e, a partir dos seus resultados, concluíram que a fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ é, na verdade, o composto $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ sendo estabilizado pelo ferro.

As silenitas possuem propriedades fotorefrativas, eletro-ópticas, piezoelétricas e fotocromáticas, que atribuem a elas potencial para aplicação em processamento de sinal

e em memórias de armazenamento de dados (Kumari; Khare, 2016). O $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ é um material magnético que apresenta uma variedade de propriedades físicas viáveis a aplicações tecnológicas (Góis, 2016; Wu *et al.*, 2012). Essa estrutura possui alta absorção na região de 500 nm, o que atribui uma ampla absorção da luz visível e E_G baixo (1,68 eV), o que pode resultar em boa aplicabilidade como fotocatalisador (Sun, *et al.*, 2013).

Köferstein e colaboradores (2014) sintetizaram pós de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ puro por hidrotermal, utilizando atmosfera de argônio e sistema de refluxo por 6 h, e, também por combustão (750 °C/2h). Kumari e Khare (2016) obtiveram $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ em uma reação entre nitrato de bismuto e nitrato de ferro, dissolvidos em HNO_3 10%, usando KOH como agente mineralizador. O precipitado marrom correspondente ao $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ foi filtrado, lavado e submetido ao tratamento hidrotérmico em autoclave, com forno a 120 °C/16h.

Acerca do exposto, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ monofásico foi obtido no presente estudo utilizando baixa temperatura de processamento (130 °C) em tempo reduzido (30 min) em comparação aos trabalhos encontrados na literatura. Assim, o método de síntese CPTHAM foi eficiente para a formação de uma estrutura monofásica, com alto grau de cristalinidade.

Os valores obtidos pelo emprego da equação de Scherrer (15) no cálculo do tamanho dos cristalitos estão dispostos na Tabela 2, juntamente com os valores de FWHM. Para as amostras de ferrita de cobalto e ferrita de zinco, o pico 100% utilizado como base para o cálculo refere-se ao plano cristalino (311). O pico 100% do difratograma obtido para a amostra de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ corresponde ao plano (310).

Tabela 2: Tamanho médio de cristalito (*D*) utilizando equação de Scherrer para amostras de ferritas e silenita obtidas pelos métodos de CP e CPTHAM.

Amostra	FWHM (CP)	<i>D</i> - CP (nm)	FWHM (CPTHAM)	<i>D</i> - CPTHAM (nm)
CoFe ₂ O ₄	0,654	13,3	0,801	10,7
ZnFe ₂ O ₄	0,675	12,9	0,585	15,1
Bi ₂₅ FeO ₄₀	0,281	39,5	0,172	-

FWHM: largura à meia altura; *CP*: coprecipitação; *CPTHAM*: coprecipitação seguida de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas; *D*: tamanho de cristalito.

A ferrita de cobalto apresentou um pequeno aumento no FWHM após o tratamento hidrotérmico, com diminuição do tamanho dos cristalitos, conforme apresentado na Tabela 2. Já o pico de difração das amostras sintetizadas com zinco e bismuto mostraram uma pequena diminuição no FWHM, com valor de D maior. No entanto, os valores de FWHM dos picos de difração observados para ambas as ferritas são muito próximos. Assim, a diminuição ou aumento de D não foram significativos. Logo, por meio dos difratogramas e pelo cálculo do tamanho médio dos cristalitos não foram observadas alterações significativas nas amostras de CoFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 sintetizadas por CP e CPTHAM.

A ferrita de bismuto apresentou picos de difração mais estreitos, com menores valores de FWHM e valores de D mais elevados. Por essa razão, compreende-se que as amostras de CoFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 possuem distribuição de tamanho heterogênea e maior grau de desordem estrutural em relação às amostras de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, que são mais ordenadas estruturalmente. O cálculo pela equação de Scherrer do tamanho de cristalito da amostra de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ proveniente de CPTHAM não foi possível, isso porque o pico analisado no difratograma é muito estreito, com FWHM menor que o do padrão de silício. Entretanto, infere-se que houve um aumento no tamanho dos cristalitos dessa amostra em relação ao mesmo material obtido por CP devido à diminuição do valor de FWHM observado após o tratamento hidrotérmico. A irradiação de micro-ondas contribui para uma nucleação do material de forma homogênea e favorece o crescimento da partícula (Rios *et al.*, 2005; Volanti *et al.*, 2007).

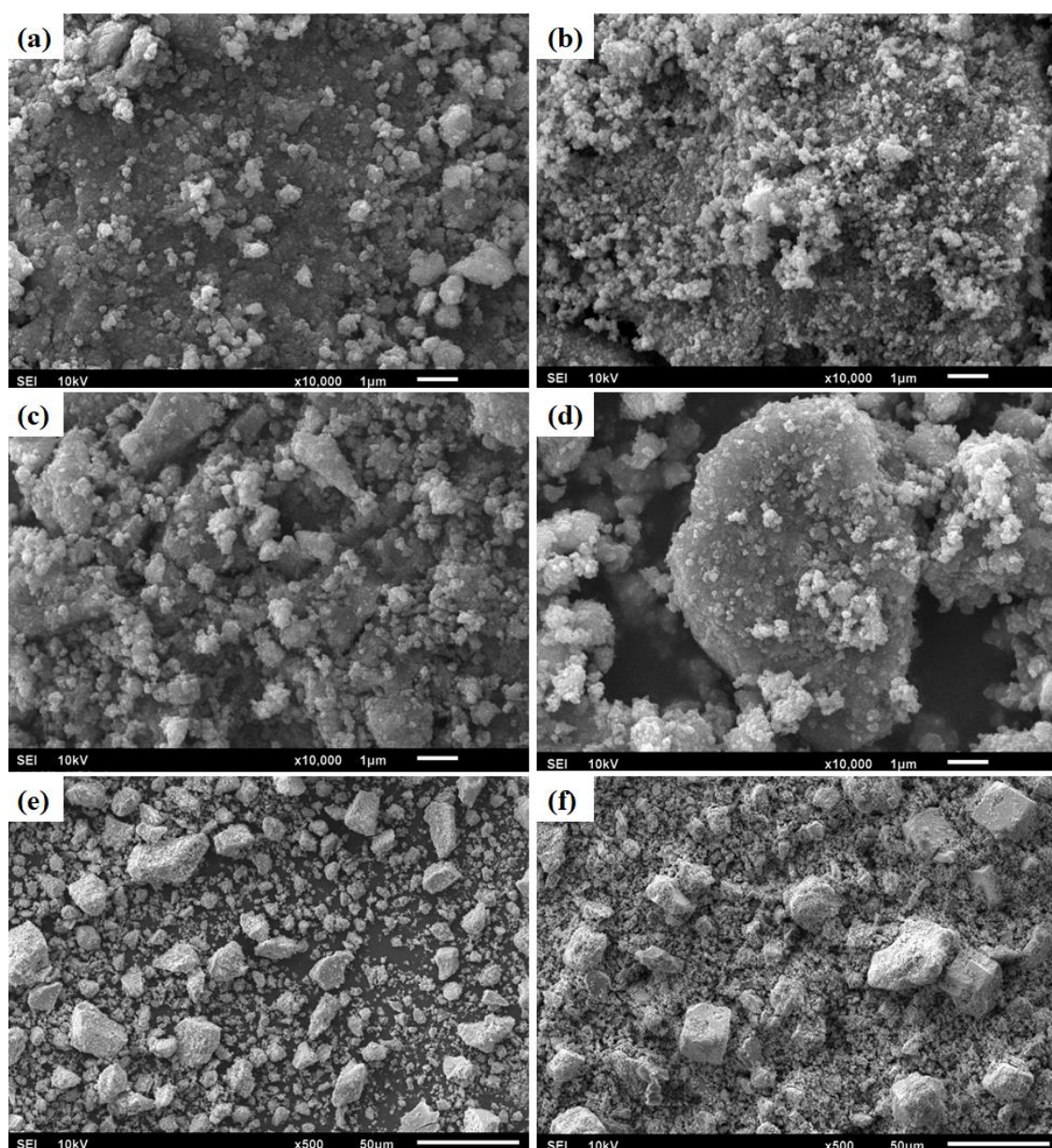
O tamanho da partícula possui influência nas propriedades magnéticas do óxido. Nos materiais ferromagnéticos de grande volume, o processo de magnetização passa por duas etapas principais, sendo o crescimento dos domínios que formam o menor ângulo com o campo aplicado e rotação dos domínios até todos estes se alinharem com o campo magnético aplicado ao atingir a saturação. Em nanopartículas magnéticas o processo de magnetização ocorre somente por rotação dos domínios (monodomínio), sendo possível atingir o estado superparamagnético. Em partículas magnéticas muito pequenas, os momentos magnéticos atômicos acoplados encontram-se em apenas uma direção, mesmo sem campo externo aplicado (Stoner; Wohlfarth, 1948).

Néel (1949) fez uma descrição física importante do comportamento magnético de partículas de tamanho nanométrico. Neste estudo foi sugerido que cada uma das nanopartículas magnéticas estariam suficientemente longe uma das outras para que não houvesse interação magnética (partículas isoladas). Desse modo, propôs que as

nanoestruturas eram constituídas de um momento magnético total resultante do alinhamento dos momentos magnéticos de cada átomo presente na partícula, apresentando um eixo fácil de magnetização.

A morfologia da superfície e topografia dos materiais preparados foram analisadas por meio de MEV. Fotomicrografias das amostras das ferritas sintetizadas, representadas na Figura 23, mostram a distribuição das partículas e sua morfologia.

Figura 23: Imagens obtidas por MEV das ferritas sintetizadas por CP e CPTHAM, respectivamente: cobalto (a, b); zinco (c, d) e bismuto (e, f).



As amostras obtidas por CP (a, c, e) apresentam partículas disformes, com aglomerados de nanopartículas, resultando em uma superfície irregular. É possível observar, Figura 23 (b), que após o tratamento hidrotérmico os agregados CoFe_2O_4 diminuíram, o que pode ter acontecido por uma separação das partículas após receberem a energia proveniente da radiação micro-ondas. Nas fotomicrografias das amostras da ferrita de zinco resultantes de CP e CPTHAM não se observa modificações significativas (d).

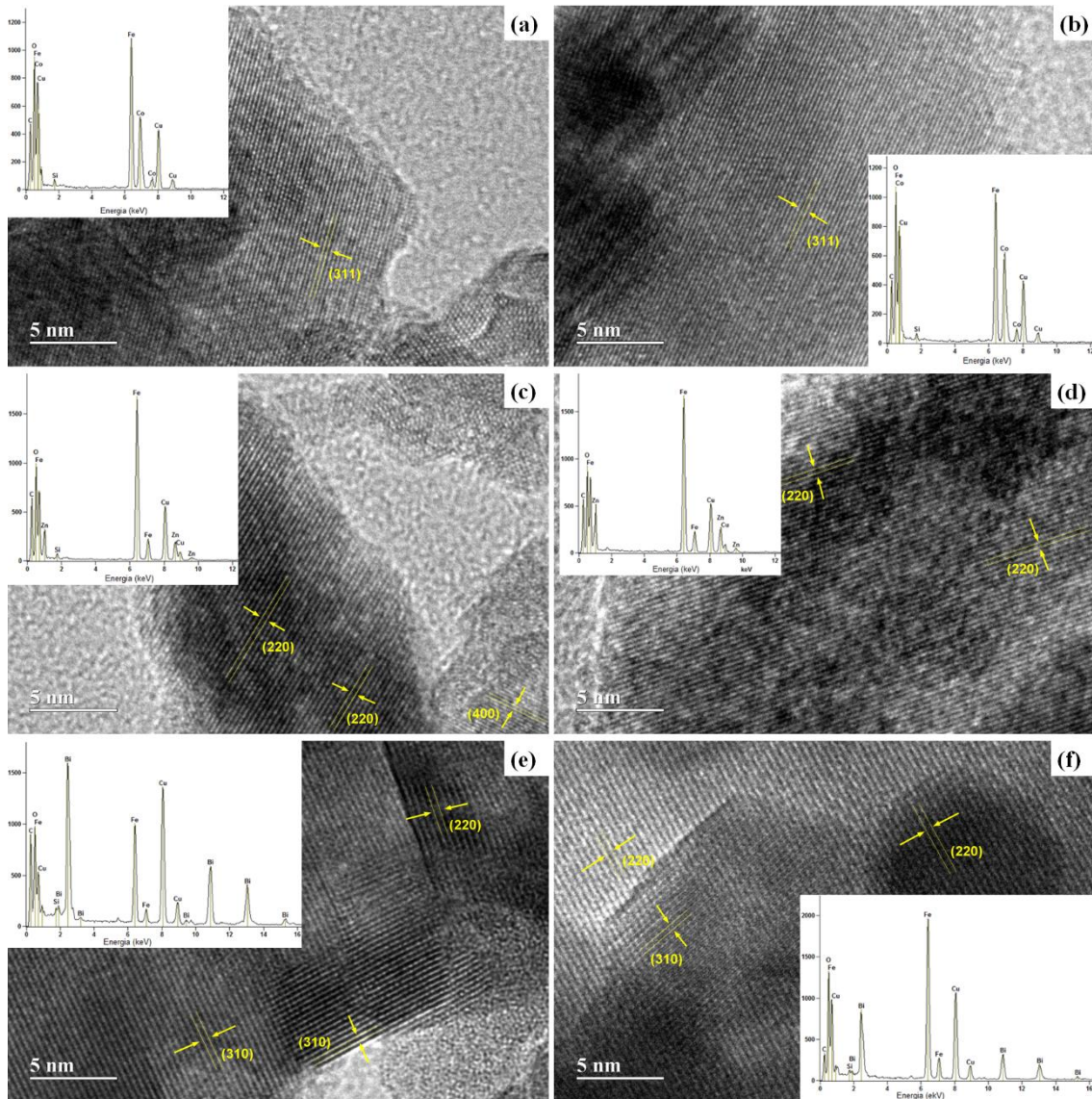
As fotomicrografias obtidas por MEV da estrutura silenita de bismuto, Figura 23 (e,f), evidenciam mudança morfológica das partículas após THAM. Os aglomerados com indícios de formação de planos em seus lados, Figura 23 (e), presentes nas amostras sintetizadas por CP, são formados por partículas de menor raio, as quais, quando submetidas ao THAM, passaram por um processo de solubilização (Zhang, et. al., 2013) seguida do crescimento sobre partículas maiores, dando origem à cubos, Figura 23 (f). As amostras obtidas na síntese da ferrita de bismuto apresentaram morfologia diferente das ferritas de bobalto e zinco, que são esféricas, indicando também uma maior organização estrutural. O difratograma dessa amostra evidenciou o aumento da cristalinidade e ordem estrutural após o THAM, o que concorda com os resultados de MEV.

A aplicação do THAM no material obtido por CP promove interações entre a radiação de micro-ondas e as moléculas dielétricas, formando dipolos orientados em função da aplicação do campo elétrico alternado e a oscilação do campo magnético, provocado pelo equipamento. Assim, é gerado um acúmulo de energia nessas moléculas, sendo dissipada na forma de calor por fricções moleculares, resultando em uma distribuição uniforme de calor em todo o sistema. Também pode ocorrer um aumento na taxa de difusão e uma diminuição da energia de ativação pela polarização, por temperaturas elevadas em regiões microscópicas ou por relaxação dielétrica dos nanomateriais (Perreux e Loupy, 2001; Volanti *et al.*, 2007).

Os planos de difração identificados pelos resultados de DRX foram confirmados pela técnica de MET, Figura 24. Do tratamento das imagens de MET foram calculadas as distâncias interplanares, $d = 0,25$ nm, relativa ao plano cristalográfico (311) para as amostras de CoFe_2O_4 obtidas por CP e CPTHAM (Figura 24 a, b). Para as amostras de ZnFe_2O_4 observou-se um $d = 0,30$ nm; $d = 0,21$ nm, valores equivalentes aos planos (220) e (400), respectivamente (Figura 24 c, d).

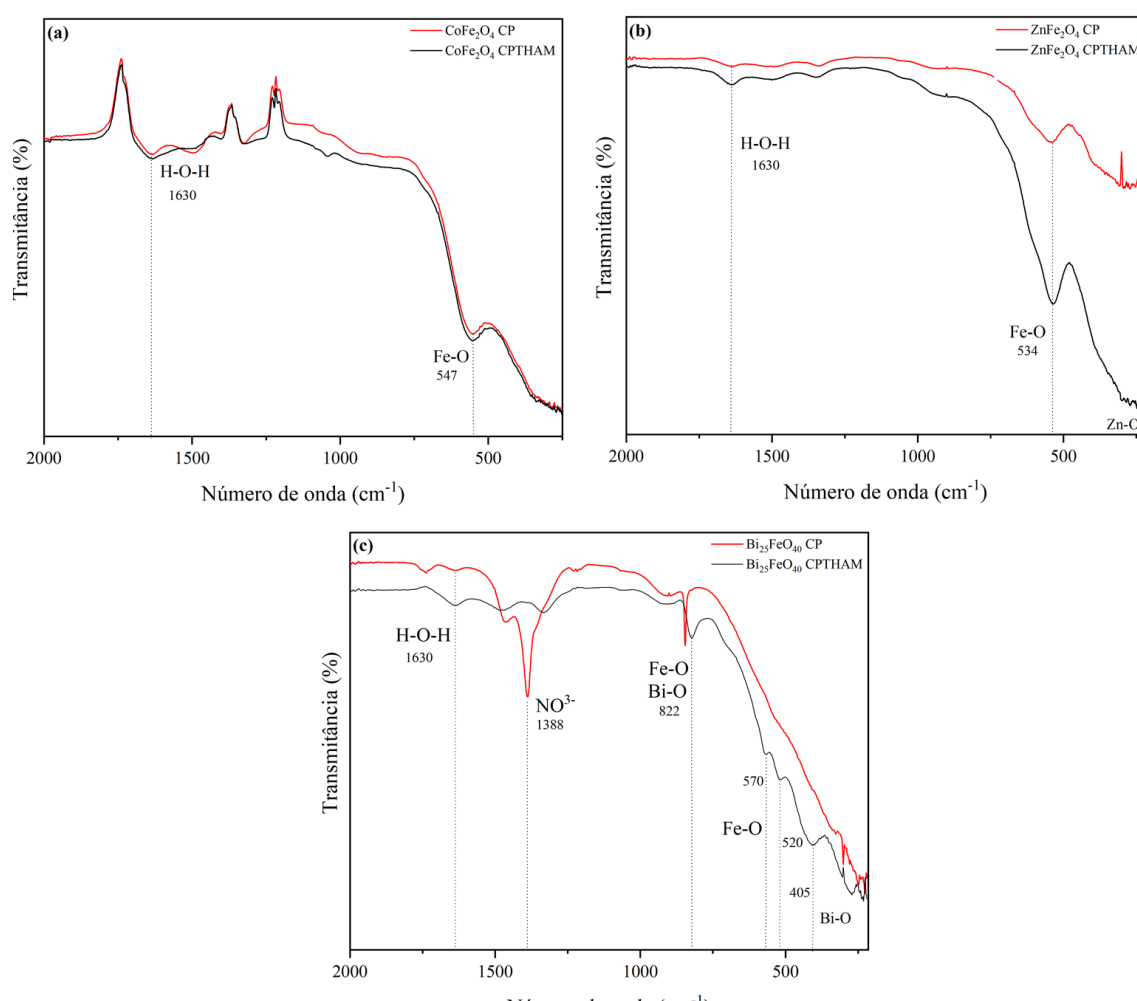
Os planos cristalográficos (310) e (220) foram visualizados nas imagens de alta resolução de MET das amostras da ferrita de Bi sintetizadas por CP e CPTHAM (Figura 27 e, f), com $d = 0,33$ nm e $0,36$ nm, respectivamente. As análises por dispersão de energia de raios X (EDX) apresentadas na Figura 24 (a-f) confirmam a presença dos elementos químicos constituintes das ferritas, contribuindo para a confirmação da formação dessas estruturas. O pico do elemento cobre (Cu) observado refere-se ao sinal do porta amostra utilizado nas análises.

Figura 24: Imagens de MET de alta resolução e espectros de EDX das ferritas obtidas por CP e CPTHAM: (a, b) CoFe_2O_4 ; (c, d) ZnFe_2O_4 e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (e, f).



Os resultados de espectroscopia na região do IV obtidos para as estruturas férricas de Co, Zn e Bi, sintetizadas por CP e CPTHAM, fornecem informações sobre a presença de grupos funcionais e natureza de ligações das substâncias, Figura 25 (a), (b) e (c). As bandas indicam vibrações de estiramento intrínsecas do metal-oxigênio dos sítios A e B, características da formação de ferrita do tipo espinélio para as amostras de CoFe_2O_4 (a) e ZnFe_2O_4 (b). As vibrações abaixo de 900 cm^{-1} referem-se à interação dos íons metálicos com o oxigênio, comuns em compostos inorgânicos. Uma banda sutil na região 595 cm^{-1} (b) e uma banda na região de 547 (a); 534 cm^{-1} (b), indicam a vibração dos átomos em sítios tetraédricos, o que pode estar associado ao modo de estiramento M-O (Co-O, Zn-O e Fe-O) (Troque *et al.*, 2018).

Figura 25: Espectros na região do IV obtidos para amostras de ferritas de cobalto (a), zinco (b) e silenita de bismuto (c), sintetizadas por CP e CPTHAM a $130\text{ °C}/30\text{ min}$.



A banda abaixo de 400 cm^{-1} é referente ao estiramento M-O (Co-O, Zn-O) nas posições octaédricas (Silva *et al.*, 1996). A vibração no sítio tetraédrico é mais intensa do que no sítio octaédrico, devido aos valores de comprimento de ligação mais curtos em tetraedros do que em octaedros (Mouallem-Bahout *et al.*, 2005). As bandas localizadas na região de 3300 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} , nos espectros da Figura 25 (a), (b) e (c), são características da vibração e estiramento O-H e vibração de flexão H-O-H. Isso indica a presença de grupos hidroxila e moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do óxido metálico (Ahmadi *et al.*, 2021; Simonescu *et al.*, 2021).

Ainda da Figura 25, os espectros de IV das ferritas de cobalto (a) e zinco (b) apresentaram as mesmas bandas de absorção para as amostras sintetizadas por CP e CPTHAM. As diferenças observadas se referem a um leve deslocamento para a região de menor número de onda, para frequências mais baixas e uma melhor definição das bandas após o THAM. Este deslocamento pode ser atribuído a mudanças no comprimento das ligações M-O nos sítios tetraédricos e octaédricos (Simonescu *et al.*, 2021). Bandas de absorção melhores definidas podem estar associadas ao aumento da ordem estrutural resultante do THAM.

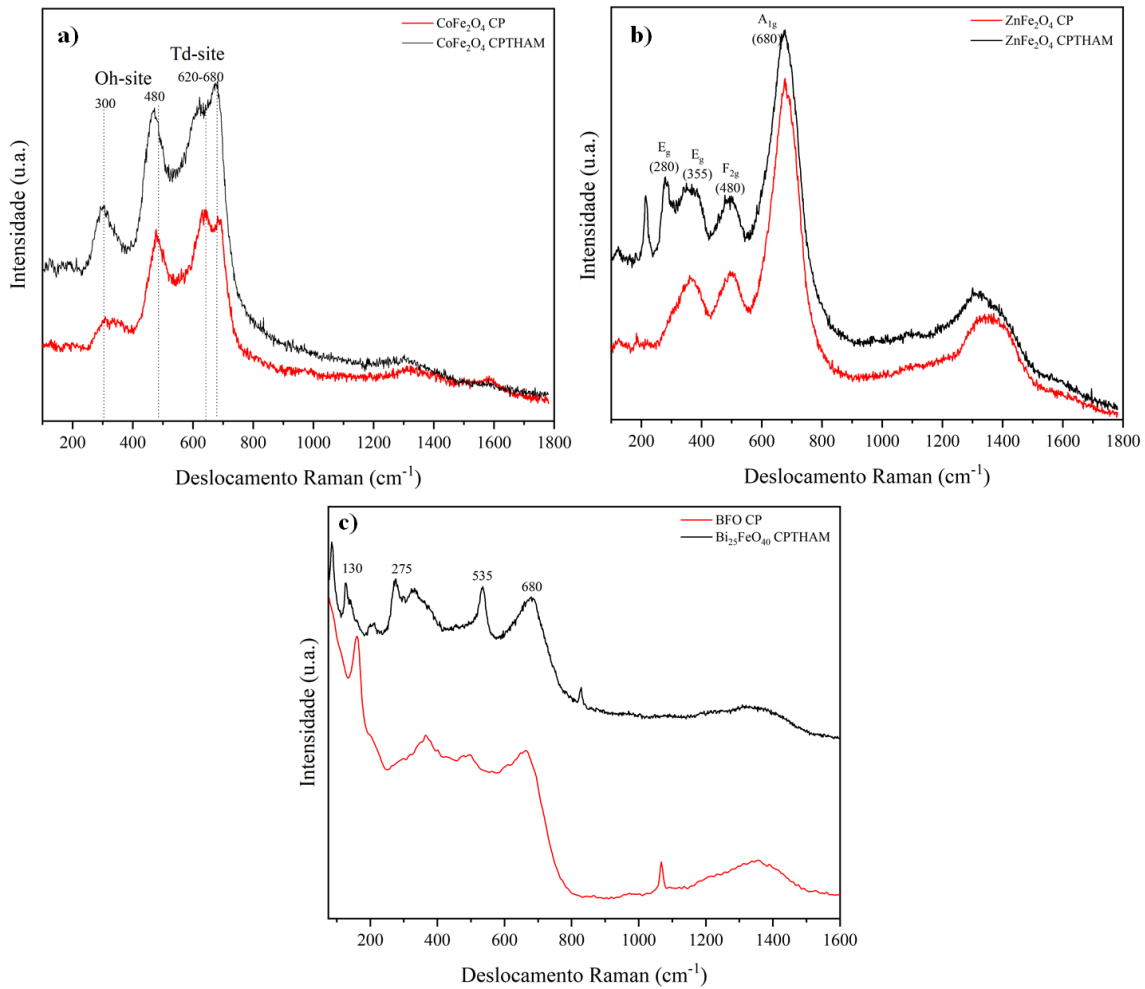
A silenita de bismuto (c) obtida por CP apresentou uma banda em 1388 cm^{-1} , característica de estiramentos de alta intensidade de NO_3^- , proveniente dos nitratos metálicos precursores. Assim como nos difratogramas, os espectros de IV das amostras com bismuto indicaram que o tratamento hidrotermal alterou a estrutura. O material oriundo do THAM apresentou bandas nas regiões de 570, 520 e 407 cm^{-1} , que se referem aos modos de alongamentos de vibrações ao longo do eixo de Fe-O e a vibração axial Fe-O. A banda de absorção na região de 822 cm^{-1} resulta do alongamento simétrico das ligações Bi-O e Fe-O (Cabral, 2017; Köferstein *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2019). Essas bandas não foram identificadas com boa definição no espectro da amostra oriunda de CP.

Da espectroscopia Raman, Figura 26 (a), tem-se para CoFe_2O_4 modos vibracionais externos, encontrados abaixo de 206 cm^{-1} . As bandas na região de 300, 480 e, entre 620 e 680 cm^{-1} , representam os modos vibracionais da estrutura espinélio da CoFe_2O_4 (Ballarini, 2009). Na região entre 200 e 700 cm^{-1} a estrutura espinélio CoFe_2O_4 apresenta modos vibracionais descritos como *Td* e *Oh*. O modo *Td-site* corresponde às bandas de alta frequência entre 620 e 680 cm^{-1} , que são atribuídos à sub-rede tetraédrica. O modo *Oh-site* refere-se às bandas de baixa frequência, presentes entre 300 e 480 cm^{-1} , relacionadas ao efeito da rede local no octaedro sub-rede.

Dos espectros Raman das amostras de ZnFe_2O_4 , Figura 26 (b), se confirma a formação dessa ferrita. Os modos vibracionais em 280 e 355 cm^{-1} , estão relacionados ao modo E_g . As bandas nas regiões de 480 e 680 cm^{-1} são relativas aos modos F_{2g} e A_{1g} , respectivamente.

As bandas evidentes para as estruturas de ferro contendo bismuto, Figura 26 (c), encontram-se em 130, 275 e 535 cm^{-1} , regiões correspondentes à interação Bi-O com vibrações do Bi, O_1 e O_2 . O modo em 680 cm^{-1} é atribuído aos cátions metálicos na sub-rede tetraédrica (Mihailova *et al.*, 1999).

Figura 26: Espectros de espalhamento Raman das ferritas de cobalto (a), zinco (b) e bismuto (c), sintetizadas por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min ($\lambda = 532 \text{ nm}$).



Os modos de vibração observados são melhor definidos nos espectros das amostras com o tratamento hidrotermal. Os espectros de espalhamento Raman das estruturas contendo bismuto evidenciaram bandas a mais, indicando formação completa

da ferrita do tipo silenita após o processamento, corroborando com os demais dados de caracterização estrutural obtidos. O aparecimento de mais bandas no espectro também indica o aumento da cristalinidade da amostra após THAM.

O preparo de óxidos não amorfos via reações diretas de coprecipitação em condições brandas normalmente se limita a estruturas de elevada estabilidade termodinâmica, como é o caso dos óxidos com estrutura do tipo espinélio, compostos por fórmula geral AB_2O_4 (em que A é um cátion divalente e B um cátion trivalente). Essas estruturas normalmente são associadas a estabilidades muito altas (Sickafus *et al.*, 1999). Os hidróxidos formados são condensados durante etapas subsequentes à precipitação, de modo que o tratamento térmico posterior dos materiais pode não ser necessário, como foi observado nos resultados obtidos para análise estrutural das ferritas de cobalto e zinco.

5.1.1 Considerações parciais

A síntese de ferritas do tipo espinélio tem sido relatada na literatura, abordando métodos variados, por rotas secas ou úmidas; diferentes tipos de reagentes precursores; variados recursos para uso de aquecimento; temperatura e tempos de processamento, bem como, de outros parâmetros como: o tipo de base, pH, uso de surfactantes, etc. Os métodos de síntese utilizados nesse trabalho, CP e CPTHAM, foram modelados e estruturados com base na seleção de mecanismos exitosos apresentados em diversos estudos presentes na literatura, os quais foram adaptados e melhorados. A seguir estão descritos alguns trabalhos que nortearam a avaliação dos resultados até então, apresentados neste estudo:

- Nabiyouni e colaboradores (2014) obtiveram partículas de $CoFe_2O_4$ com tamanho médio de 25 nm como produto de uma reação de coprecipitação, partindo de acetato de cobalto tetrahidratado ($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) e nitrato de ferro nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) dissolvidos em água destilada. As soluções precursoras foram misturadas e mantidas sob agitação a 60 °C durante 60 min. Ao realizarem testes com adição de surfactantes catiônico (brometo de cetil trimetil amônio – CTAB), aniônico (dodecil sulfato de sódio - SDS) e neutro (álcool polivinílico – PVA), na solução de precursores, percebe-se que há uma tendência de aumento no tamanho das partículas para até 100 nm. O estudo do efeito do tipo de base também foi realizado, confirmando que o hidróxido de

sódio (NaOH) propicia a obtenção de nanopartículas, enquanto o uso da amônia (NH₃) gera partículas maiores.

- A síntese de nanopartículas de ferrita de cobalto na presença do surfactante bis (2-etil-hexil) sulfosuccinato de sódio foi investigada por Simonescu *et al.* (2021). O efeito da razão molar de CoFe₂O₄ para surfactante (1:0,1; 1:0,25 e 1:0,5) nas propriedades do produto obtido foi avaliado. A ferrita de cobalto foi preparada a partir da mistura de soluções aquosas dos reagentes precursores (Fe(NO₃)₃.9H₂O e Co(NO₃)₂.6H₂O), com ausência e adição das diferentes razões molares do surfactante. A base utilizada foi o NH₄OH e a mistura foi agitada por 2h a 80 °C. O precipitado obtido foi lavado com água destilada e álcool etílico, com posterior secagem em estufa a 80 °C por 4h. A estrutura cristalina cúbica principal, do tipo espinélio, foi evidenciada para todas as amostras preparadas, com presença de 2% de fases secundárias. O uso de surfactante a partir da razão molar 0,25 provocou diminuição da intensidade dos picos e da sua definição e alargamento. Os efeitos observados aumentaram proporcionalmente à adição de maior quantidade de surfactante. O tamanho das partículas variou de dezenas de nanômetros a micrômetros.
- Ahmadi e colaboradores (2021) obtiveram CoFe₂O₄ em uma reação de combustão no estado sólido, utilizando Fe(NO₃)₃.9H₂O e Co(NO₃)₂.6H₂O, em proporções estequiométricas, na presença de glicina e nitrato de amônio (NH₄NO₃). A mistura foi colocada em um forno de micro-ondas doméstico, com potência de 900 W por 30 min. O produto magnético coletado foi lavado e seco em estufa por 12 h, tendo sua caracterização realizada em seguida. A formação bem sucedida da ferrita com estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio foi confirmada, com ausência de picos relacionados à impurezas ou outras fases. Um material com alta cristalinidade e pureza, com morfologia de folhas porosas compostas por partículas magnéticas, com tamanho médio de 56 nm foi observado.
- Cao *et al.* (2009) sintetizaram ZnFe₂O₄ pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, com líquido iônico 1-n-butil-3-metil imidazólio tetrafluoroborato ([BIMM][BF₄]), ureia e precursores acetato de zinco dihidratado e nitrato de ferro nonahidratado. O processamento hidrotérmico ocorreu a 160 °C por 30 min, em pH 4,1.

- Phuruangrat *et al.* (2017) obtiveram nanopartículas cúbicas de ZnFe_2O_4 na reação de nitrato de zinco hexahidratado e nitrato de ferro nonahidratado, pelo método hidrotérmico à 150 °C por 60 min, em pH 6. Andhare e colaboradores (2020) utilizaram a coprecipitação química para o preparo de nanoestruturas de ferrita de zinco, tendo como reagentes precursores o cloreto de zinco e cloreto de ferro, com razão molar 1:2 e adição de hidróxido de sódio 1 M, mantendo o pH da solução em 7, a 60 °C sob agitação constante durante 60 min. O pó obtido foi lavado e seco em temperatura ambiente por 45 h, em seguida foi sinterizado a 900 °C por 4 h.

Assim, as rotas sintéticas foram pensadas com o propósito de serem simples, rápidas, de baixo custo, baixo consumo energético e de reagentes, com a escolha adequada do pH, tipo de base utilizada, tempo e temperatura de processamento. O objetivo foi obter as nanopartículas alvo com distribuição homogênea e estruturas cristalinas desejadas, possibilitando a avaliação da sua aplicabilidade fotocatalítica.

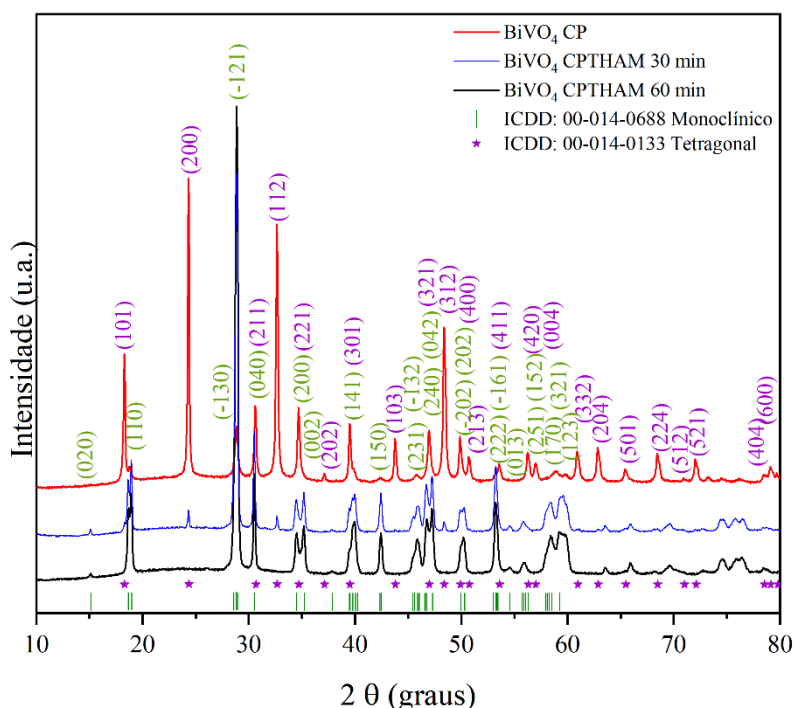
Com base nas análises de DRX, MEV, MET, EDX, IV, Raman e, pela comparação com os dados da literatura, as ferritas ora apresentadas foram obtidas com sucesso. Os parâmetros selecionados metodologicamente para a síntese das ferritas foram adequados para ambos os métodos de síntese. Para as ferritas de Co e Zn, apenas o uso da CP foi suficiente para conseguir a estrutura de interesse. Todavia, na síntese da ferrita contendo o Bi, a estrutura correspondente ao alvo inicial, BiFeO_3 , não foi obtida, sendo identificado o $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Essa ferrita com uma única fase do tipo silenita foi obtida após THAM e, devido à potencialidade e relevância descrita na literatura, os estudos pretendidos neste trabalho seguiram utilizando esse material.

5.2 Vanadato de Bismuto

Na Figura 27 estão apresentados os difratogramas de amostras de BiVO_4 sintetizadas por CP e CPTHAM, bem como a indexação dos picos de difração de acordo com fichas ICDD. O BiVO_4 , sintetizado via CP, apresentou picos de difração referentes à estrutura do tipo tetragonal zircônia (tz), com grupo espacial $I41/amd$, de acordo com o ICDD 00-014-0133. Ainda desta figura, posterior ao THAM, a 130 °C/30 min, observa-se o processo de conversão de fases, sendo identificados alguns picos de difração de baixa intensidade da fase tz, e presença da fase monoclinica scheelita, grupo espacial $I2/a(15)$, de acordo com o ICDD 00-014-0688.

Ao aumentar o tempo de THAM para 60 min, ocorreu a supressão dos picos de difração da fase *tz*. Alguns picos de difração referentes à fase *tz* (índices de Miller em roxo) remanescentes no difratograma com 60 min de tratamento também estão atribuídos à fase monoclinica (índices de Miller em verde), de acordo com as fichas ICDD.

Figura 27: Difratogramas das amostras de BiVO_4 obtidas por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min e 130 °C/60 min.



As fases tetragonais do BiVO_4 podem ser obtidas em temperaturas mais baixas, variando de acordo com o método de síntese empregado, enquanto a obtenção da fase monoclinica requer temperaturas mais elevadas (Gao *et al.*, 2015). O aumento do tempo de processamento hidrotermal assistido por micro-ondas, promove maior interação entre os cátions H^+ do meio e a estrutura tetragonal, resultando em uma melhor organização nas ligações entre os átomos constituintes do material e, conseqüentemente, na obtenção do BiVO_4 em sua fase *ms* (Rodrigues, 2019).

De acordo com a literatura, o BiVO_4 com estrutura do tipo monoclinica apresenta atividade fotocatalítica efetiva na degradação de poluentes orgânicos, devido à menor E_G (Li *et al.*, 2009; Rodrigues, 2019; Sajid *et al.*, 2019). A estrutura *ms* apresenta valores de E_G mais baixos que a estrutura *tz*, o que está relacionado com o

tipo de síntese, uma vez que a radiação de micro-ondas provoca defeitos na estrutura do material, ocasionando uma diminuição da E_G . Esses defeitos podem ser provenientes de distorções na nuvem eletrônica dos átomos presentes, permitindo excitações antes proibidas (Rodrigues, 2019). Desse modo, a estrutura *ms* apresenta maior eficiência na aplicação fotocatalítica em relação à estrutura *tz*.

Para o cálculo do tamanho dos cristalitos pela equação de Scherrer, foram avaliados os picos de difração com intensidade de 100% da fase *ms* e *tz*, com os respectivos ângulos de aproximadamente 28,8° e 24,4°. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3: Tamanho médio de cristalito utilizando equação de Scherrer para amostras de BiVO_4 obtidas pelos métodos de CP e CPTHAM (30 e 60 min).

Amostra	FWHM	D (nm)
BiVO_4 CP	0,164	-
BiVO_4 CPTHAM 30 min	0,290	37,3
BiVO_4 CPTHAM 60 min	0,284	38,5

FWHM: largura à meia altura; CP: coprecipitação; CPTHAM: coprecipitação seguida de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas; D: tamanho de cristalito.

O cálculo do tamanho dos cristalitos para a amostra sintetizada por CP não foi possível devido ao FWHM da amostra ter apresentado valor menor que o do padrão de silício.

O BiVO_4 obtido por CP apresentou no difratograma, um valor de FWHM menor que o material submetido ao tratamento hidrotérmico. Ao comparar as amostras que foram processadas por THAM em função do tempo de tratamento, observa-se que o maior tempo de processamento não modificou significativamente os valores de FWHM e do tamanho médio dos cristalitos.

Posterior à caracterização por DRX foram realizadas as caracterizações por MEV e por MET para avaliação da morfologia formada, possibilidades de fases secundárias, tamanho de partícula e homogeneidade na distribuição dos mesmos.

Na Figura 28 são apresentadas as fotomicrografias referentes às amostras de BiVO_4 obtidas por CP e CPTHAM. Da Figura 28 (a), a amostra de BiVO_4 por CP apresenta partículas com morfologia arredondada e levemente alongada, com heterogênea distribuição do tamanho de partículas. Dentro dessa distribuição de

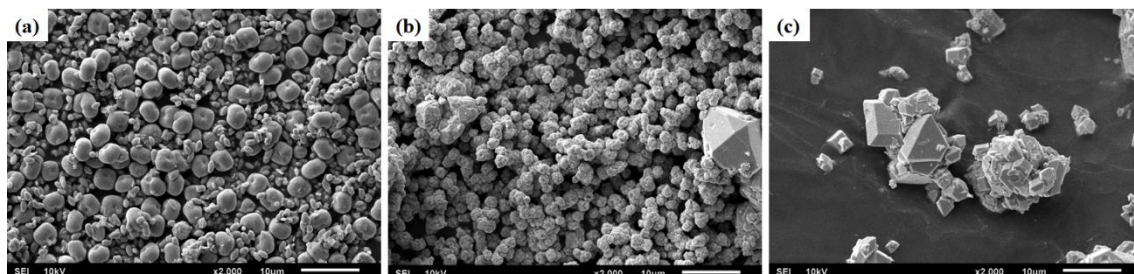
tamanho de partículas, as maiores estão numa escala aproximada de $3\mu\text{m}$, um maior quantitativo de partículas na escala de $1,5\mu\text{m}$, sendo observado também partículas em uma escala de $0,2\mu\text{m}$.

Na Figura 28 (b) observa-se a formação de agregados resultantes da fusão das partículas, as quais estão em escala nanométrica. No entanto, não foi possível calcular o tamanho dessas partículas pela dificuldade em diferenciá-las na imagem. Ainda desta figura, observa-se a formação de sólidos cristalinos com formas geométricas bem definidas que podem ser representantes de uma segunda fase. Este resultado corrobora com os dados da DRX que apresenta para esta amostra fases *tz* e *ms*.

Na Figura 28 (c) tem-se que o aumento do tempo de exposição às micro-ondas define a interação entre as partículas na formação de sólidos cristalinos com formas geométricas, sendo estes sólidos na escala micrométrica.

Por estes resultados apresentados acima, tem-se que o tratamento hidrotérmal modificou completamente a morfologia do BiVO_4 , independente do tempo

Figura 28: Imagens obtidas por MEV do BiVO_4 obtido por CP (a); CPTHAM/30 min (b), CPTHAM/60 min (c).

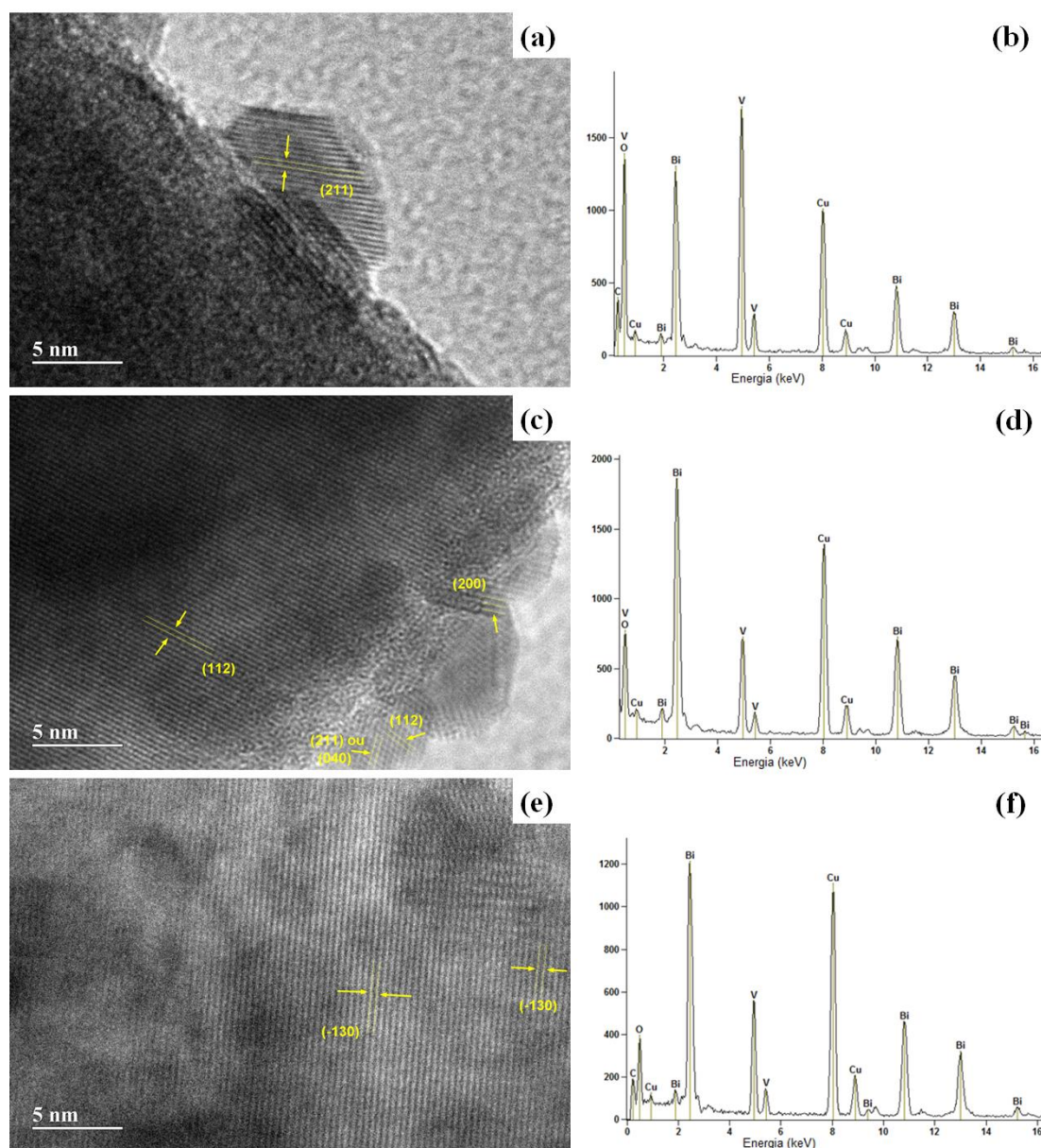


Na Figura 29 (a, c, e) observa-se imagens de alta resolução obtidas por MET, onde são evidenciados em detalhes planos atômicos referentes às partículas. Na Figura 29 (a) o plano cristalino (211) equivalente à fase *tz* do BiVO_4 foi identificado na amostra obtida por CP, com distância interplanar $d = 0,29\text{ nm}$. Na imagem (c), da amostra preparada a partir de CPTHAM/30 min, tem-se os planos (112) e (200) da fase *tz*, com $d = 0,27$ e $0,36\text{ nm}$, respectivamente. Além destes dois planos identificados, também foi verificado uma distância interplanar de $d = 0,29\text{ nm}$ que pode ser atribuída aos planos (211) da fase *tz* ou (040) da *ms*. Para a amostra submetida à 60 min de THAM, observou-se o plano (-130) intrínseco da fase *ms* do BiVO_4 atribuído na imagem (e), com $d = 0,31\text{ nm}$. As distâncias interplanares observadas nas imagens de

alta resolução foram comparadas aos valores de d observados nas fichas padrão ICDD, já identificadas nos difratogramas anteriormente discutidos.

Nas imagens de MET observa-se uma maior organização estrutural nas amostras tratadas hidrotermicamente, Figura 29 (c, e), onde uma quantidade superior de planos cristalinos foi visualizada. Esse resultado está de acordo com as fotomicrografias obtidas por MEV, já que essas amostras apresentaram partículas organizadas em formas geométricas.

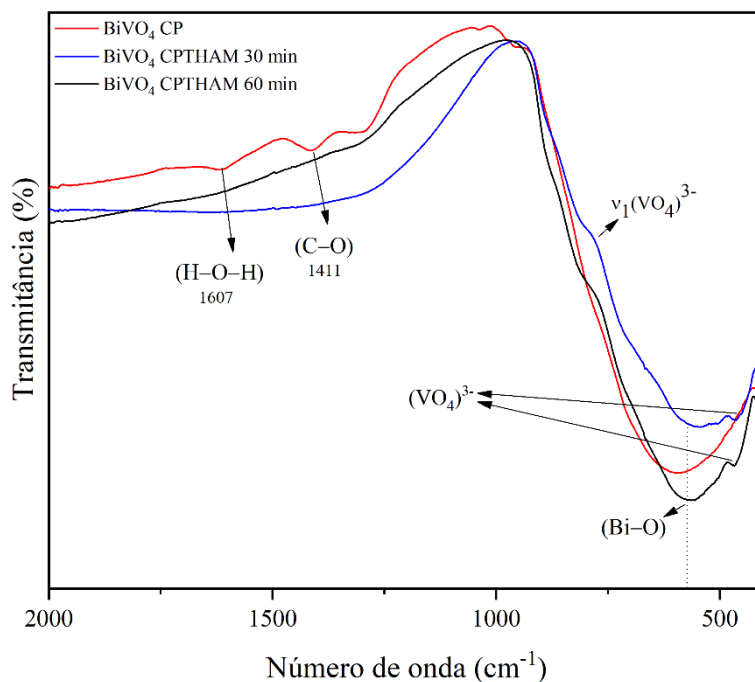
Figura 29: Imagens de alta resolução e espectros de EDX para BiVO_4 obtido por CP (a, b); CPTHAM/30 min (c, d) e CPTHAM/60 min (e, f).



Os espectros de EDX da Figura 29 (b, d, f) mostram para todas as amostras de BiVO_4 picos de alta intensidade de átomos de Bi, V e O, confirmando a composição química dos produtos das sínteses realizadas.

Dando continuidade à caracterização destes materiais, foram realizadas medidas de IV e Raman, descritas a seguir. Na Figura 30 estão dispostos os espectros de infravermelho das amostras de BiVO_4 sintetizadas por CP e CPTHAM (130 °C/30 min e 130 °C/60 min). Os modos vibracionais foram atribuídos de acordo com Hirota *et al.* (1992) e Zhang e Zhang (2009). Na região entre 700 e 900 cm^{-1} , as bandas referem-se aos modos vibracionais assimétrico $\nu_3 (\text{VO}_4)^{3-}$ e simétrico $\nu_1 (\text{VO}_4)^{3-}$. A vibração das ligações Bi-O são atribuídas às bandas próximas da região de 600 cm^{-1} . Uma fraca banda de absorção em 470 cm^{-1} está relacionada ao modo vibracional de flexão ν_4 do $(\text{VO}_4)^{3-}$, presente nas amostras que passaram por THAM (Senasu *et al.*, 2021). A banda que aparece na região de 1411 cm^{-1} no espectro da amostra obtida por CP, é derivada da ligação C-O de moléculas de CO_2 que podem ter sido absorvidas. A vibração de moléculas de H_2O absorvidas é observada em 1607 cm^{-1} .

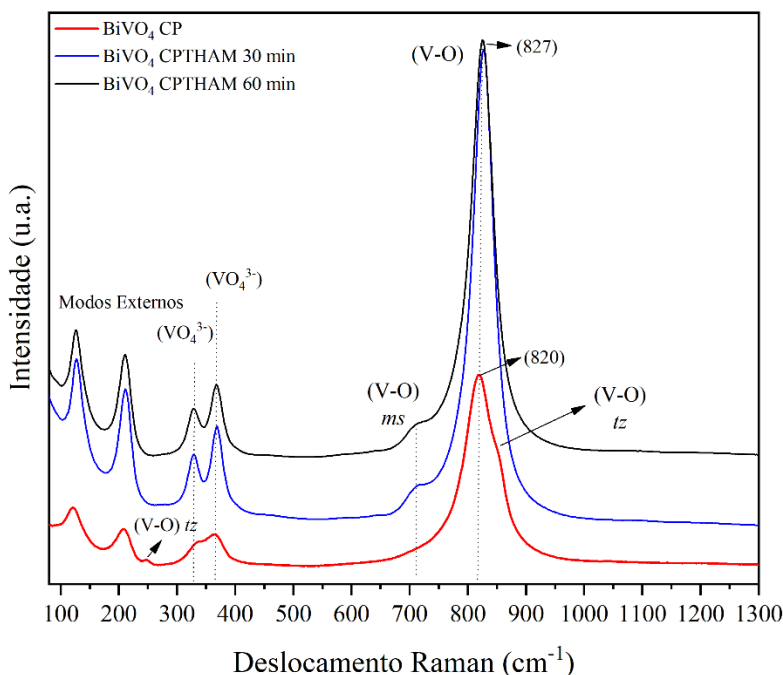
Figura 30: Espectros na região do IV obtidos para amostras de BiVO_4 sintetizadas por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min e 130 °C/60 min.



A identidade das fases cristalinas das amostras de BiVO_4 foi confirmada pelo estudo Raman. Nos espectros de espalhamento Raman, na Figura 31, concernente às amostras sintetizadas por CP e CPTHAM, foi possível observar bandas vibracionais típicas a 128 e 211 cm^{-1} , relacionadas aos modos externos. Em 325 e 365 cm^{-1} , bandas de flexão simétrica do tetraedro $(\text{VO}_4)^{3-}$ para as fases *tz* e *ms* (Jiang *et al.*, 2012). O modo Raman dominante é encontrado em 827 cm^{-1} , para as amostras tratadas a 130 °C , correspondendo a um estiramento simétrico da ligação V-O. Essa banda é deslocada para 820 cm^{-1} para a amostra obtida a temperatura ambiente, significando uma leve distorção no comprimento da ligação associado ao aquecimento hidrotérmico (Ganeshbabu *et al.*, 2020).

Para a amostra preparada por CP é possível observar claramente um ombro na banda do modo Raman dominante, na região de 850 cm^{-1} e uma banda de baixa intensidade em 245 cm^{-1} . Esses picos concordam com o modo de alongamento V-O simétrico (simetria A_g) e modo de alongamento Bi-O, respectivamente, específicos de estruturas do tipo *tz* (Phu *et al.*, 2016). Essas bandas desapareceram dos espectros após o THAM. Além disso, os picos em 325 e 365 cm^{-1} , característicos de estruturas *ms*, estão melhor definidos nas amostras após o THAM.

Figura 31: Espectros de espalhamento Raman do BiVO_4 sintetizado por CP e CPTHAM a $130\text{ °C}/30\text{ min}$ e $130\text{ °C}/60\text{ min}$.



Uma banda com baixa intensidade na região de 709 cm^{-1} é observada somente nos espectros das amostras tratadas hidrotermicamente. Essa banda pode ser atribuída ao modo de alongamento V-O assimétrico (B_g) da fase *ms* (Phu *et al.*, 2016). Esses resultados confirmam que a amostra sintetizada por CP possui fase *tz*, enquanto os materiais submetidos ao tratamento hidrotérmico a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, posterior à coprecipitação, por 30 e 60 min, possuem a fase *ms*, concordando com os resultados de DRX.

5.2.1 Considerações parciais

A síntese e avaliação da atividade fotocatalítica do BiVO_4 tem sido realizada por diversos pesquisadores. Alguns estudos foram considerados para fins de comparação com a metodologia e resultados do presente trabalho:

- Em seu estudo sobre o controle das fases obtidas em BiVO_4 , sintetizado via reação de precipitação assistida por micro-ondas, Phu e colaboradores (2016) observaram que o material obtido a $110\text{ }^{\circ}\text{C}/20\text{ min}$, possui quantidade da fase *ms* inferior à 3%, não sendo detectável por DRX. As amostras recozidas a 200 e $325\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{ h}$, apresentaram transição, com mistura das fases *tz* e *ms*. Amostras recozidas a 350 , 375 e $400\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{ h}$ foram indexadas aos picos do BiVO_4 *ms*, sendo que, com tratamento à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ os picos são mais intensos, indicando maior cristalinidade.
- Chiangraeng *et al.* (2019) obtiveram BiVO_4 com estrutura do tipo *ms* na reação de precipitação usando radiação de micro-ondas. Em $40,0\text{ mL}$ de HNO_3 $1,0\text{ M}$, foram dissolvidos $0,125\text{ mol}$ dos precursores $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e NH_4VO_3 . A solução foi mantida em agitação durante 30 min em temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi irradiada com micro-ondas de frequência $2,45\text{ GHz}$, operando a 300 W por 75 ciclos. Para cada ciclo, a energia do micro-ondas foi ligada por 30 s a cada intervalo de 90 s . Após ser lavado e seco à $70\text{ }^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$, obteve-se o pó amarelo-alaranjado de BiVO_4 , com estrutura do tipo monoclinica sheelita. O emprego de irradiação por micro-ondas de modo cíclico deve-se à redução da ocorrência de pontos quentes, bem como para minimizar o risco de fugas térmicas. Um material com alta pureza e alta cristalinidade foi obtido.
- Microcristais de BiVO_4 foram preparados pelo método hidrotérmico, conforme relatado por Senasu e colaboradores (2021). De acordo com os autores, cerca de $2,4268\text{ g}$ de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidas em 30 mL de ácido nítrico (solução A). A solução B foi preparada com $0,5849\text{ g}$ de NH_4VO_3 , dissolvido em água

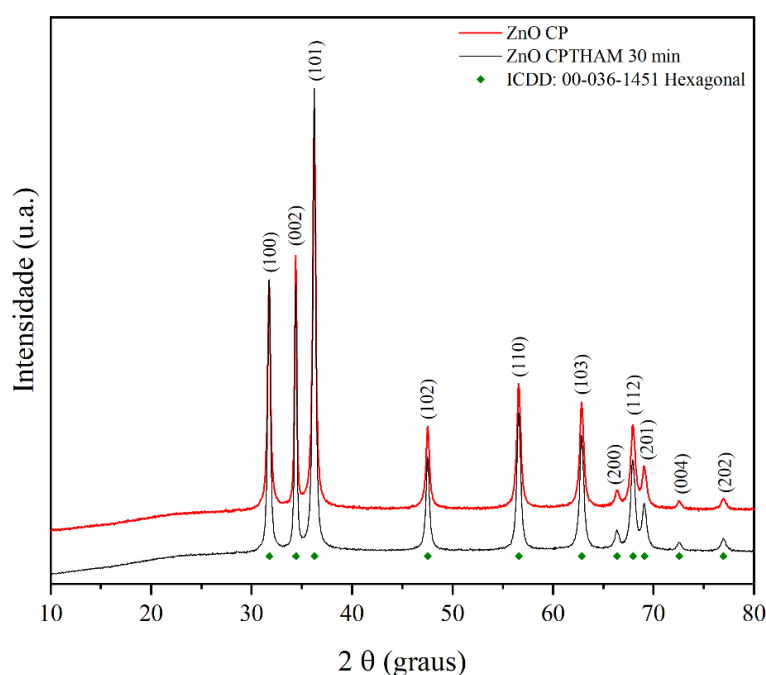
deionizada com adição de ácido etilenodiaminotetracético. A partir da mistura das soluções A e B obteve-se o precipitado amarelo o qual foi transferido para um recipiente revestido com Teflon e, em seguida, submetido ao tratamento hidrotérmico a 180 °C/12 h. A partir da caracterização estrutural realizada pelas técnicas de DRX, IV-TF, micrografia de alta resolução, etc., a obtenção de uma estrutura com alta cristalinidade, do tipo monoclinica sheelita foi confirmada.

Com base nesses estudos, presentes na literatura, os resultados obtidos nesse trabalho são interessantes e relevantes, pois o método de síntese aqui empregado possibilita a obtenção do BiVO_4 *ms/tz*, com 30 min de tratamento hidrotérmico a 130 °C, e, com 60 min de processamento é obtido material monofásico com estrutura *ms*. Sendo assim, pode ser considerado que a síntese ocorreu em baixa temperatura, de forma simples e rápida.

5.3 Óxido de Zinco

A Figura 32 mostra os difratogramas das amostras de ZnO obtidas como produto das sínteses realizadas por CP e CPTHAM. Os picos de difração para ambas as amostras foram indexados com base na ficha ICDD 00-036-1451, identificando a estrutura hexagonal do ZnO, do tipo wurtzita, com grupo espacial $P6_3mc$.

Figura 32: Difratogramas das amostras de ZnO: CP e CPTHAM a 130 °C/30 min.



A presença de picos de difração adicionais não foi verificada em nenhum dos difratogramas, o que indica a obtenção da estrutura monofásica sem a utilização do tratamento hidrotérmico posterior à CP, a qual foi realizada em temperatura ambiente. Nesse sentido, o processo de síntese do ZnO monofásico e cristalino configurou-se como de baixo gasto energético.

O processamento hidrotermal promove um aumento no grau de organização estrutural do ZnO, o que é evidenciado pelo aumento na intensidade dos picos. Uma leve diminuição na largura a meia altura do pico 100%, de ângulo 36,23° é notada, de acordo com os dados da Tabela 4. Com isso, um pequeno aumento no tamanho dos cristalitos, após o tratamento hidrotérmico, também foi observado. Todavia, esse aumento dos valores de FWHM e tamanho dos cristalitos não é significativo.

Tabela 4: Tamanho médio de cristalito utilizando equação de Scherrer para amostras de ZnO obtidas pelos métodos de CP e CPTHAM.

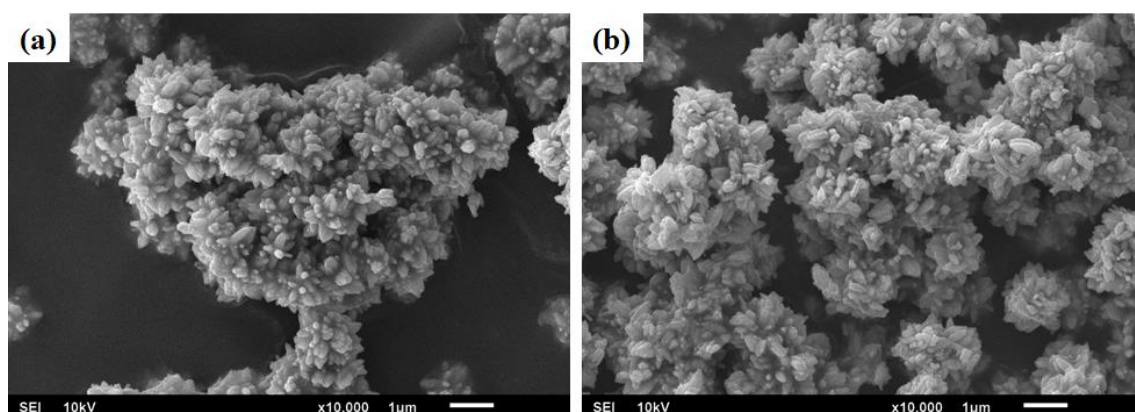
Amostra	FWHM	D (nm)
ZnO CP	0,349	28,5
ZnO CPTHAM 30	0,331	30,3

FWHM: largura à meia altura; CP: coprecipitação; CPTHAM: coprecipitação seguida de tratamento hidrotérmico assistido por microondas. D: tamanho de cristalito.

Nas imagens obtidas por MEV, na Figura 33 (a, b), observa-se que a estrutura do ZnO obtido via CP (a) é composta por pequenas partículas alongadas, que se unem em aglomerados que se assemelham a cachos de flores. A formação dos agregados ocorre porque as partículas finas, particularmente as nanoestruturadas, por apresentarem grandes áreas superficiais, frequentemente se aglomeram formando partículas secundárias. Essa conformação possui menor energia superficial total ou interfacial do sistema, o que lhe confere maior estabilidade (Guaglianoni *et al.*, 2015).

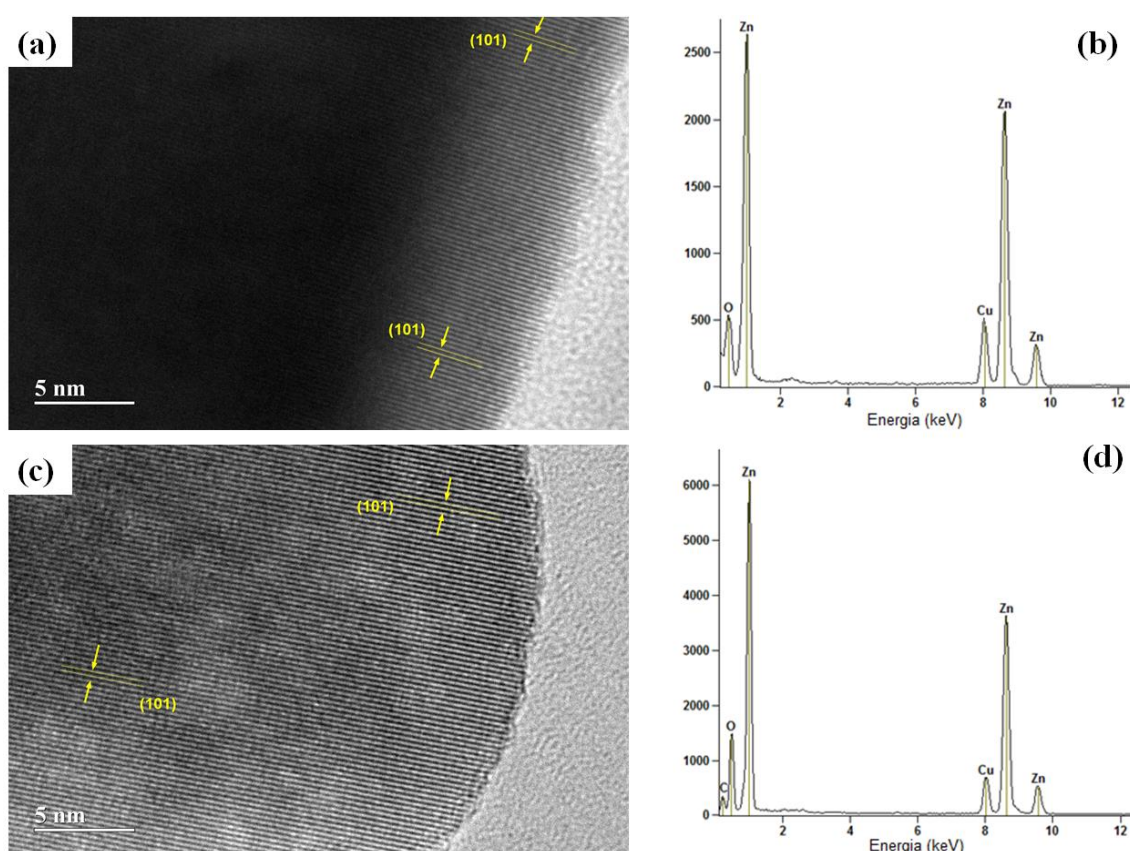
Após passar pelo THAM (b), a morfologia não sofreu mudanças significativas. Assim como verificado nos dados de DRX, o ZnO monofásico é obtido em sua forma cristalina pelo método CP, possuindo uma estrutura estável, a qual não sofre modificações expressivas após ser exposta à irradiação por micro-ondas nas condições definidas nesse estudo (130 °C/30 min).

Figura 33: Imagens obtidas por MEV do ZnO obtido por CP (a) e CPTHAM/30 min (b).



As imagens de MET, na Figura 34, exibem as distâncias interplanares entre os planos cristalinos observados na estrutura hexagonal do ZnO obtido por CP e CPTHAM.

Figura 34: Imagens de alta resolução e espectros de EDX para ZnO obtido por CP (a, b) e CPTHAM (c, d).

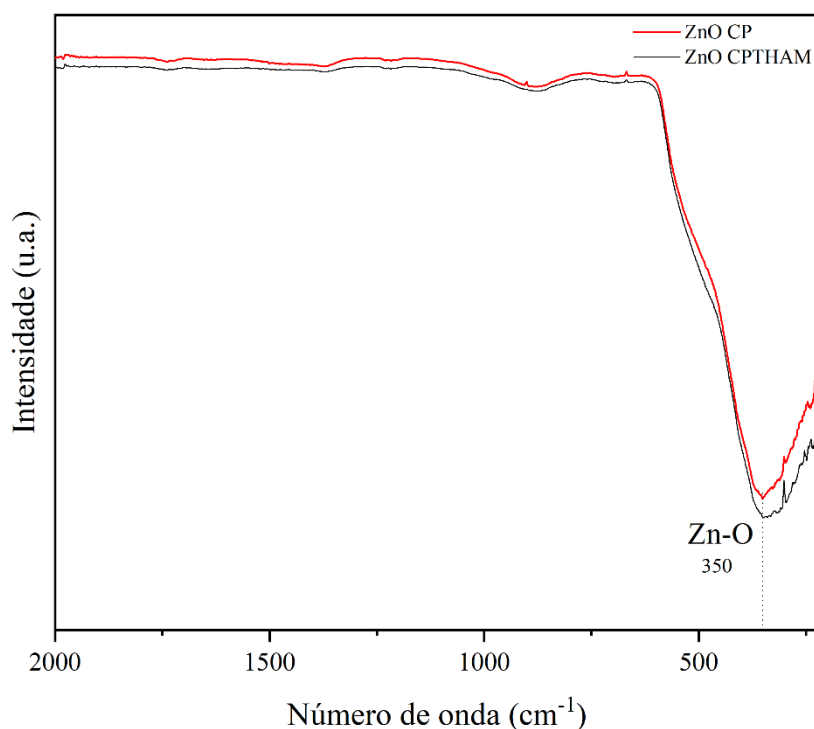


O plano cristalográfico (101) foi claramente identificado na Figura 34 (a, c), associado à $d = 0,25$ nm, de acordo com a ficha padrão desse material. Em ambas as imagens é possível observar o alinhamento dos planos a longa distância, sugerindo alto nível de organização estrutural, confirmando os dados obtidos pela técnica de DRX. A microanálise de EDX mostrou a composição química das amostras de ZnO (b, d), com picos intensos do átomo de Zn e um pico atribuído ao oxigênio, reforçando a pureza das estruturas obtidas.

Na Figura 35 observa-se os espectros de absorção na região do IV, obtidos no intervalo entre 4000 a 250 cm^{-1} para os pós de ZnO sintetizados por CP e CPTHAM a $130\text{ °C}/30\text{ min}$. Os espectros confirmam a identidade das fases cristalinas das amostras de ZnO.

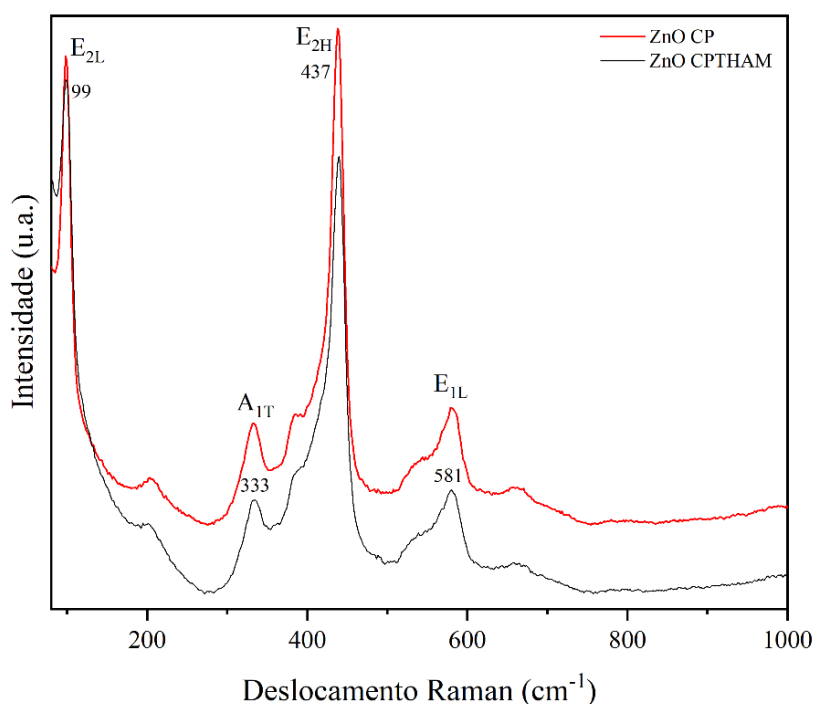
Uma banda de absorção intensa é observada em 350 cm^{-1} , característica da ligação Zn-O, confirmando a formação do ZnO, uma vez que nessa região os modos vibracionais são atribuídos às vibrações metal-oxigênio (Hussain e Rahman, 2006; Rezende *et al.*, 2009).

Figura 35: Espectros de absorção na região do IV obtidos para amostras de ZnO sintetizadas por CP e CPTHAM a $130\text{ °C}/30\text{ min}$.



A Figura 36 mostra os espectros de espalhamento Raman do ZnO, o qual possui os modos ativos no Raman: $A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. A_1 e E_1 são modos de fônons polares, divididos em modos ópticos polares transversal (A_{1T} e E_{1T}) e longitudinal (A_{1L} e E_{1L}), ambos ativos no Raman e IV. E_2 consiste em dois modos não polares de fônons de alta e baixa frequência (E_{2H} e E_{2L}), ativos apenas no Raman. Os modos B_1 são Raman e IV silenciosos. Os picos em 99, 333, 437 cm^{-1} são atribuídos à E_2^{baixo} 2(E_{2L}), modos multifônon e E_2^{alto} 2(E_{2H}), respectivamente. O pico em 581 cm^{-1} foi atribuído ao modo E_1 óptico longitudinal do ZnO (Montenegro *et al.*, 2013; Pereira *et al.*, 2017). As amostras obtidas por CP e CPTHAM possuem estrutura wurtzita hexagonal, com alto grau de organização estrutural e pureza.

Figura 36: Espectros de espalhamento Raman do ZnO sintetizado por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min.



A partir dos resultados das análises estruturais e morfológica das amostras de ZnO resultantes da síntese por CP e CPTHAM, é possível afirmar que os métodos empregados foram eficazes. A estrutura hexagonal do tipo wurtzita, com alta cristalinidade e sem a presença de fases adicionais, foi obtida via CP em temperatura ambiente, utilizando somente o precursor dos íons Zn^{2+} e NaOH. Sendo assim, o método de síntese proposto nesse trabalho é eficaz, rápido, além de permitir baixo

consumo de reagentes e de energia, em comparação a diversos métodos já propostos na literatura:

- Guaglianoni e colaboradores (2015) obtiveram nanopartículas de ZnO, com suficiente grau de cristalinidade, a partir do processo de combustão em solução. O $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi utilizado como oxidante e o ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como combustível. As razões combustível/oxidante foram definidas de acordo com o modelamento termodinâmico baseado na química dos propelentes e explosivos. O $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ foi dissolvido em água e aquecido a 60 °C, sob agitação constante. Após 10 min o ácido cítrico foi adicionado e homogeneizado durante 10 min. Em seguida, a temperatura da chapa elétrica foi elevada a 500 °C. A confirmação da estrutura obtida foi verificada por microscopia eletrônica de varredura, análises termogravimétricas e termodiferencial, além da difração de raios X.
- A síntese de nanopartículas de ZnO via técnica assistida por micro-ondas foi realizada por Kumar e colaboradores (2016). Eles utilizaram o acetato de zinco dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para o preparo da solução precursora. Nessa solução foi adicionada a mistura de NaOH e dimetilformamida (DMF), em uma razão molar de 1:1. A suspensão final foi colocada em um reator de vidro selado e aquecida em um forno de micro-ondas convencional (300 W), por 60 min. Após lavagem e evaporação em vácuo a 60 °C/4 h, o pó foi recozido a 500 °C ao ar. Os difratogramas raios X dos produtos das sínteses mostraram um padrão de difração característico do ZnO com estrutura hexagonal do tipo wurtzita, com grupo espacial $P3m1$. Nenhum pico adicional foi detectado e nenhuma mudança foi evidenciada após o recozimento, indicando que o aquecimento por micro-ondas foi suficiente para a formação da estrutura cristalina do ZnO.
- O método hidrotermal assistido por micro-ondas foi adotado por Chauhan *et al.* (2018), para a obtenção de nanoestruturas de óxido de zinco. Em uma solução aquosa de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, homogeneizada durante 5 min com auxílio de ultrassom, foram adicionadas gotas de uma solução aquosa de NaOH (1 mol.L⁻¹), até atingir pH desejado (6, 8 e 10). A mistura foi agitada e submetida à irradiação por micro-ondas (700 W, 2,45 GHz) durante 6 min. Os precipitados brancos, obtidos para cada pH, foram filtrados e lavados com água deionizada e etanol, sendo secos em estufa a 60 °C/4 h. Os sistemas sintetizados com pH 8 e 10 apresentaram picos

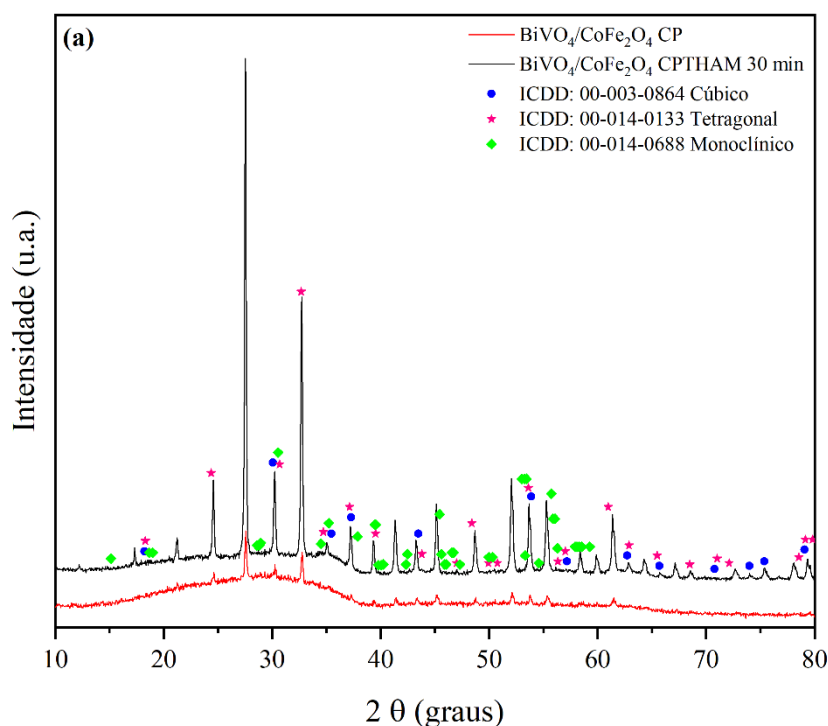
de DRX característicos do ZnO do tipo wurtzita, com alta cristalinidade e ausência de picos adicionais.

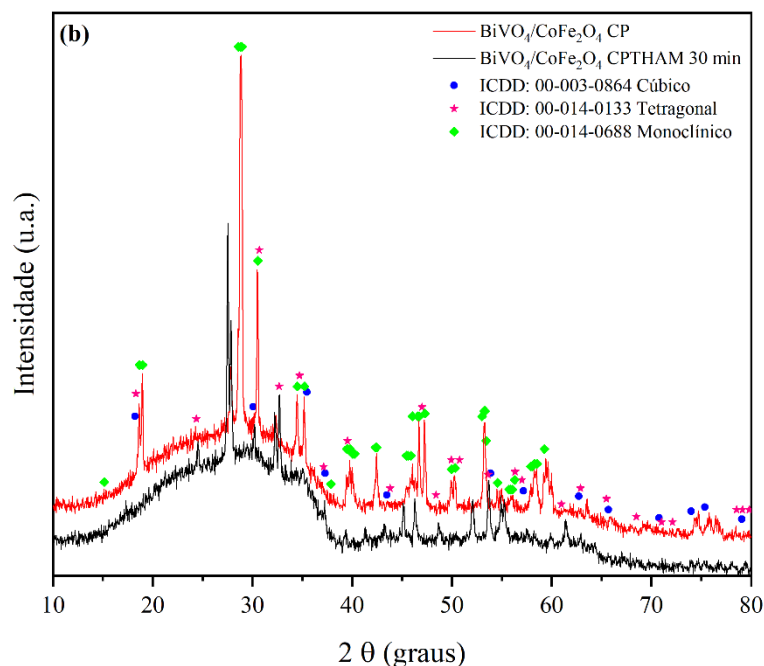
5.4 Heteroestruturas: $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$; $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$; $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$

5.4.1 DRX - $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Os difratogramas da Figura 37 evidenciam os picos de difração dos pós obtidos na síntese dos materiais acoplados $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. As difrações de raios X das amostras obtidas na S1 (a) e na S2 (b), mostram que a ordem em que a base é adicionada na reação de coprecipitação tem influência na fase resultante, uma vez que foram observadas diferenças significativas nos picos de difração. Os materiais provenientes da S1, via CP e CPTHAM, apresentaram um padrão de difração onde observou-se alguns dos picos intrínsecos ao BiVO_4 (*ms* e *tz*) e a CoFe_2O_4 .

Figura 37: Difratogramas das amostras de $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1 obtidas por CP e CPTHAM (130 °C/30 min) nas sínteses S1 (a) e S2 (b).



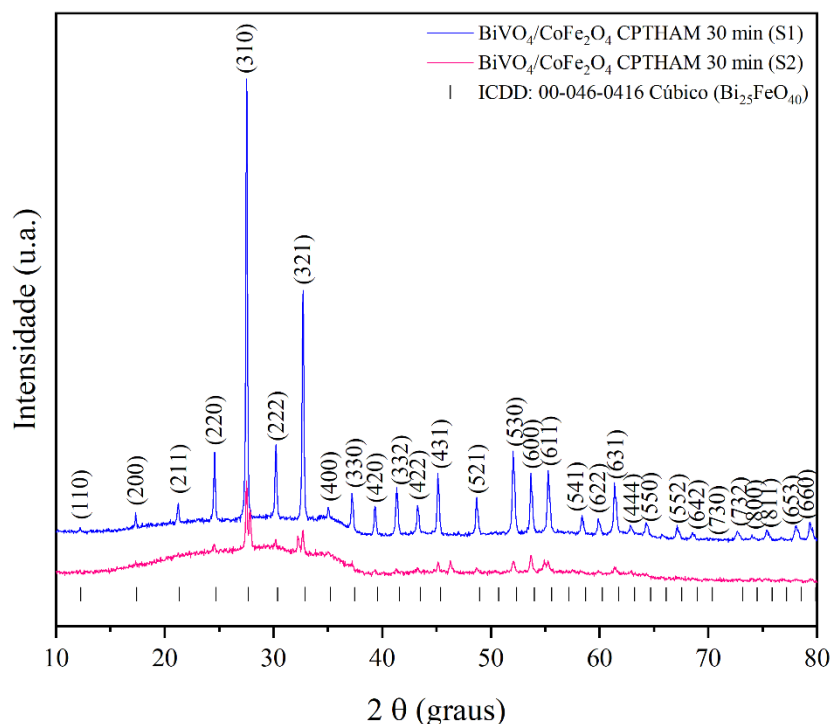


O material obtido por CP na S2, Figura 37 (b), demonstrou um padrão de difração que revelou a presença da mistura de fases do BiVO_4 (*ms* e *tz*) e espinélio cúbico CoFe_2O_4 , o que pode prenunciar a possível formação da estrutura cristalina do composto heteroestruturado $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, ou representar uma evidência da mistura física dos mesmos, cuja confirmação foi feita pelas análises dos espectros de Raman. O processamento hidrotérmico para essa amostra gerou o desaparecimento de alguns picos e surgimento de adicionais.

A formação dos precipitados é um processo cinético, sendo assim, o controle da velocidade de formação e de outras condições, em certa extensão, permite conduzir a precipitação de maneira que se consiga a fase sólida desejada com as melhores características físicas possíveis. Desse modo, a adição da base aos poucos na síntese (S2) por coprecipitação, fornece uma concentração de moléculas diferente de quando uma pequena quantidade dos íons metálicos (S1) é adicionada em uma grande quantidade da solução alcalina, o que interfere na taxa de colisão das moléculas de reagentes e, consequentemente, na formação dos produtos da reação.

Na Figura 38 observa-se picos adicionais, não indexados na Figura 37, que são associados a formação da estrutura espinélio cúbico do $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, fase indexada a ficha cristalográfica ICDD: 00-046-0416. Observa-se que o tratamento hidrotérmico teve influência significativa na formação da fase, promovendo uma maior organização estrutural, indicada pelo aumento na intensidade e quantidade dos picos de difração.

Figura 38: Difratomogramas das amostras de $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1 obtidas por CPTHAM (130 °C/30 min) nas sínteses 1 e 2.



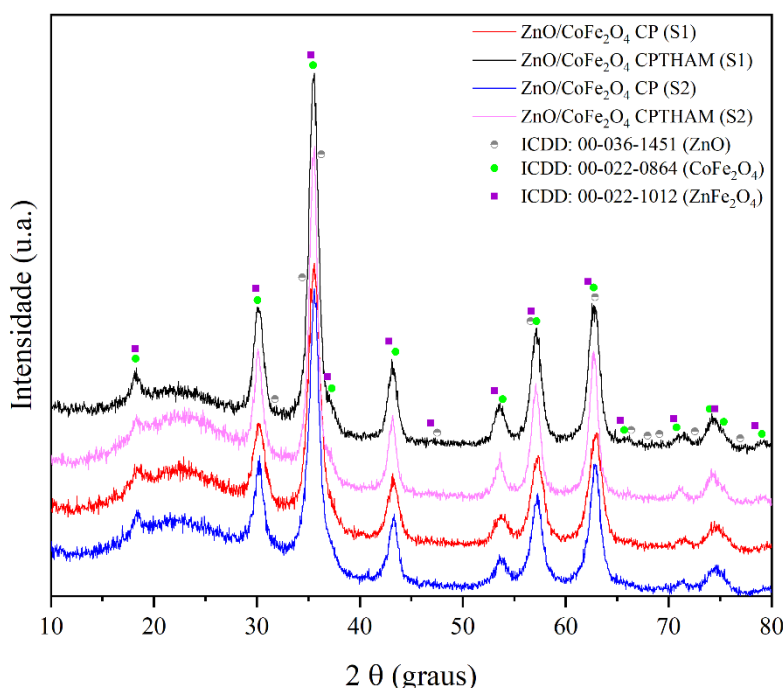
Ao avaliar as amostras resultantes da CPTHAM, nas sínteses 1 e 2, Figura 38, notou-se que o padrão de difração da amostra da S1 está de acordo com a ficha padrão ICDD 00-046-0416, indicando a formação de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (BFO), espinélio cúbico, grupo espacial $I23$ (197). A amostra produzida por S2 apresenta picos de baixa intensidade que indicam o início da formação da fase silenita.

A síntese da ferrita de Bi, discutida anteriormente, foi realizada de um modo semelhante à S1, a qual objetivou a obtenção de uma heterojunção de BiVO_4 e CoFe_2O_4 . Em ambos os processos de síntese, os íons Fe^{3+} foram gotejados em uma solução de NaOH $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$, e, nas duas situações obteve-se $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ após o tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas. A diferença é que, na síntese da ferrita, os íons Bi^{3+} estavam dissolvidos em uma solução juntamente com os íons Fe^{3+} , entrando em contato com o meio básico ao mesmo tempo, enquanto na síntese da heteroestrutura os átomos de Bi em solução eram provenientes do BiVO_4 suspenso. A energia fornecida pela radiação de micro-ondas foi suficiente para formar o $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$.

5.4.2 DRX - ZnO/CoFe₂O₄ e CoFe₂O₄/ZnO

Os difratogramas dos produtos obtidos na síntese da heteroestrutura ZnO/CoFe₂O₄, via S1 e S2, estão dispostos na Figura 39. De acordo com a análise das fichas padrão do ZnO e do CoFe₂O₄, é possível identificar picos referentes ao CoFe₂O₄.

Figura 39: Difratogramas das amostras obtidas nas sínteses 1 e 2 de ZnO/CoFe₂O₄ 1:1, via CP e CPTHAM (130 °C/30 min).

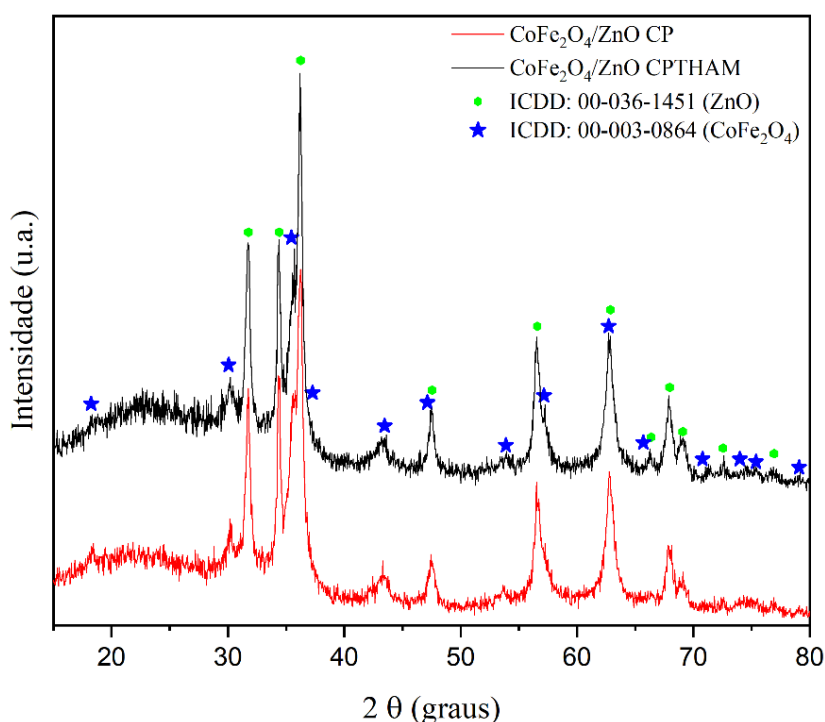


Os difratogramas das amostras resultantes do acoplamento entre ZnO e CoFe₂O₄ via S1 e S2 não apresentaram diferença significativa, sendo verificados os mesmos picos de difração, que ao serem comparados com a ficha padrão da estrutura cristalina do ZnO, não coincidiram. Isso pode estar relacionado ao fato de que, em ambas as sínteses, verificou-se a solubilização do pó de ZnO nas soluções em que o mesmo foi suspenso. Na S1 o ZnO foi adicionado ao meio contendo NaOH 3 mol.L⁻¹ (pH básico - 12), enquanto na S2 foi adicionado na solução contendo Fe³⁺ e Co²⁺ (pH ácido - 1). Nas duas estratégias de síntese, imediatamente após ser adicionado ao meio reacional, o ZnO solubilizou-se, inviabilizando a formação de uma heteroestrutura, tendo em vista que as partículas de ZnO não estavam disponíveis para que a ferrita se depositasse sobre sua superfície.

A ficha padrão ICDD do ZnFe_2O_4 também foi comparada com os difratogramas dos materiais obtidos, a fim de verificar se os íons Zn^{2+} dissolvidos no meio entraram na rede da ferrita. Porém, como o padrão de difração do CoFe_2O_4 é muito semelhante ao do ZnFe_2O_4 , não é possível fazer essa análise somente considerando os picos de DRX.

Os picos de difração das amostras obtidas na síntese 3 (S3) são observados na Figura 40. Comparando-se os difratogramas obtidos com as fichas cristalográficas do ZnO e do CoFe_2O_4 , para ambas as amostras, preparadas via CP e CPTHAM, são evidenciados os picos de difração atribuídos a esses dois materiais.

Figura 40: Difratogramas das amostras obtidas na síntese 3 de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ 1:1, via CP e CPTHAM (130 °C/30 min).



Os resultados de DRX fornecem indícios da possível formação da heteroestrutura, sendo detectadas a presença do material suporte (CoFe_2O_4) e das partículas que se formaram sobre sua superfície (ZnO). Visualmente não foi possível perceber a separação das partículas, apesar de possuírem cores diferentes. Durante o processo de síntese observou-se que o material inicialmente composto por partículas pretas, cor característica do CoFe_2O_4 , se tornou cinza, o que pode ser atribuído às partículas de ZnO , de cor branca, que cresceram sobre a superfície da ferrita.

5.4.3 Demais caracterizações dos produtos das sínteses de heteroestruturas

Os valores de FWHM e TC de todas as amostras obtidas nas sínteses 1 e 2 de heteroestruturas, estão dispostos na Tabela 5. Na Tabela 6 encontram-se os resultados referentes aos materiais obtidos na síntese 3.

Os valores de FWHM para todas as amostras obtidas por CP foram maiores que os valores observados para as amostras sintetizadas por CPTHAM, devido ao aumento da cristalinidade promovido pela energia fornecida pelo micro-ondas no processo de síntese, que gera também um aumento no tamanho dos cristalitos.

Tabela 5: Tamanho médio de cristalito utilizando a equação de Scherrer para as amostras obtidas nas sínteses de heteroestruturas (1 e 2), via CP e CPTHAM.

Amostra	FWHM (S1)	D (S1) (nm)	FWHM (S2)	D (S2) (nm)
BiVO ₄ /CoFe ₂ O ₄ (CP)	0,169	-	0,278	40,1
BiVO ₄ /CoFe ₂ O ₄ (CPTHAM)	0,163	-	0,205	102,4
ZnO/CoFe ₂ O ₄ (CP)	1,858	45,1	1,655	50,7
ZnO/CoFe ₂ O ₄ (CPTHAM)	1,133	74,6	0,928	87,8

FWHM: largura à meia altura; S1: síntese 1; S2: síntese 2; CP: coprecipitação; CPTHAM: coprecipitação seguida de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas; D: tamanho de cristalito.

Tabela 6: Tamanho médio de cristalito utilizando a equação de Scherrer para as amostras obtidas na síntese 3, via CP e CPTHAM.

Amostra	FWHM (S3)	TC (S3) (nm)
CoFe ₂ O ₄ /ZnO (CP)	0,536	16,0
CoFe ₂ O ₄ /ZnO (CPTHAM)	0,505	17,1

Os valores de FWHM para todas as amostras obtidas por CP foram maiores que os valores observados para as amostras sintetizadas por CPTHAM, devido ao aumento da cristalinidade promovido pela energia fornecida pelo micro-ondas no processo de síntese, resultante da redissolução dos agregados e favorecimento do crescimento da partícula (Volanti *et al.*, 2007).

No geral, os tamanhos médios dos cristalitos dessas amostras são maiores que os tamanhos verificados para as amostras de BiVO_4 , ZnO e CoFe_2O_4 puros, exceto a heteroestrutura $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, que mostrou cristalitos maiores que do CoFe_2O_4 , porém menores que os cristalitos do ZnO . Isso pode indicar a influência do CoFe_2O_4 na orientação dos cristalitos de ZnO que cresceram em sua superfície.

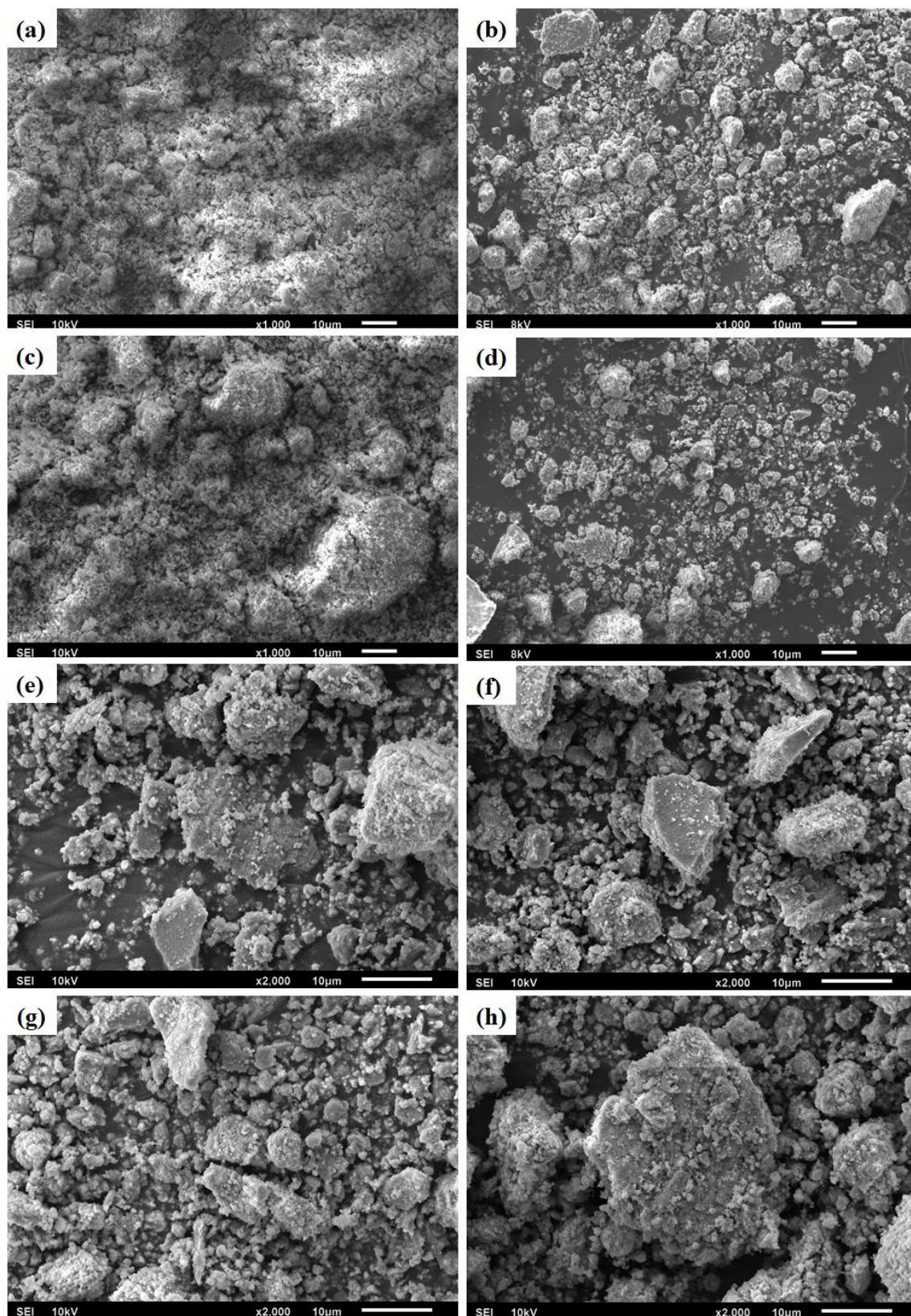
As fotomicrografias obtidas por MEV das amostras resultantes nas sínteses de associação entre CoFe_2O_4 , BiVO_4 ou ZnO , por CP e CPTHAM (S1 e S2), estão apresentadas na Figura 41 (a-h).

Nas amostras de $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, sintetizadas via S1 e S2, observou-se a aglomeração de partículas após o THAM, formando agregados, conforme imagens (a, b) e (c, d). Partículas menores que $1\ \mu\text{m}$ oriundas da CP ao serem submetidas ao THAM formaram agregados com tamanho variando entre 2 e $10\ \mu\text{m}$, aproximadamente, com distribuição heterogênea. Assim, uma mudança significativa na morfologia dessas partículas ocorreu pela influência do tratamento hidrotermal.

Esse efeito gerado pelo THAM não foi verificado de maneira significativa nas amostras de $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. As amostras resultantes da S1, Figura 41 (e, f) e S2 (g, h) possuem distribuição heterogênea de tamanho de partículas, com agregados na faixa de $10\ \mu\text{m}$ até partículas com cerca de $1\ \mu\text{m}$, independente do tratamento hidrotermal. Nessas fotomicrografias não foram observadas partículas com morfologia semelhante àquela observada para as partículas de ZnO , confirmando a ausência desse óxido na amostra, já que a solubilização do mesmo foi observada no processo de síntese. As partículas das amostras provenientes das sínteses utilizando o óxido de zinco e a ferrita de cobalto possuem morfologia semelhante a das ferritas, assim como os picos de DRX também são compatíveis com o difratograma das ferritas de cobalto e zinco.

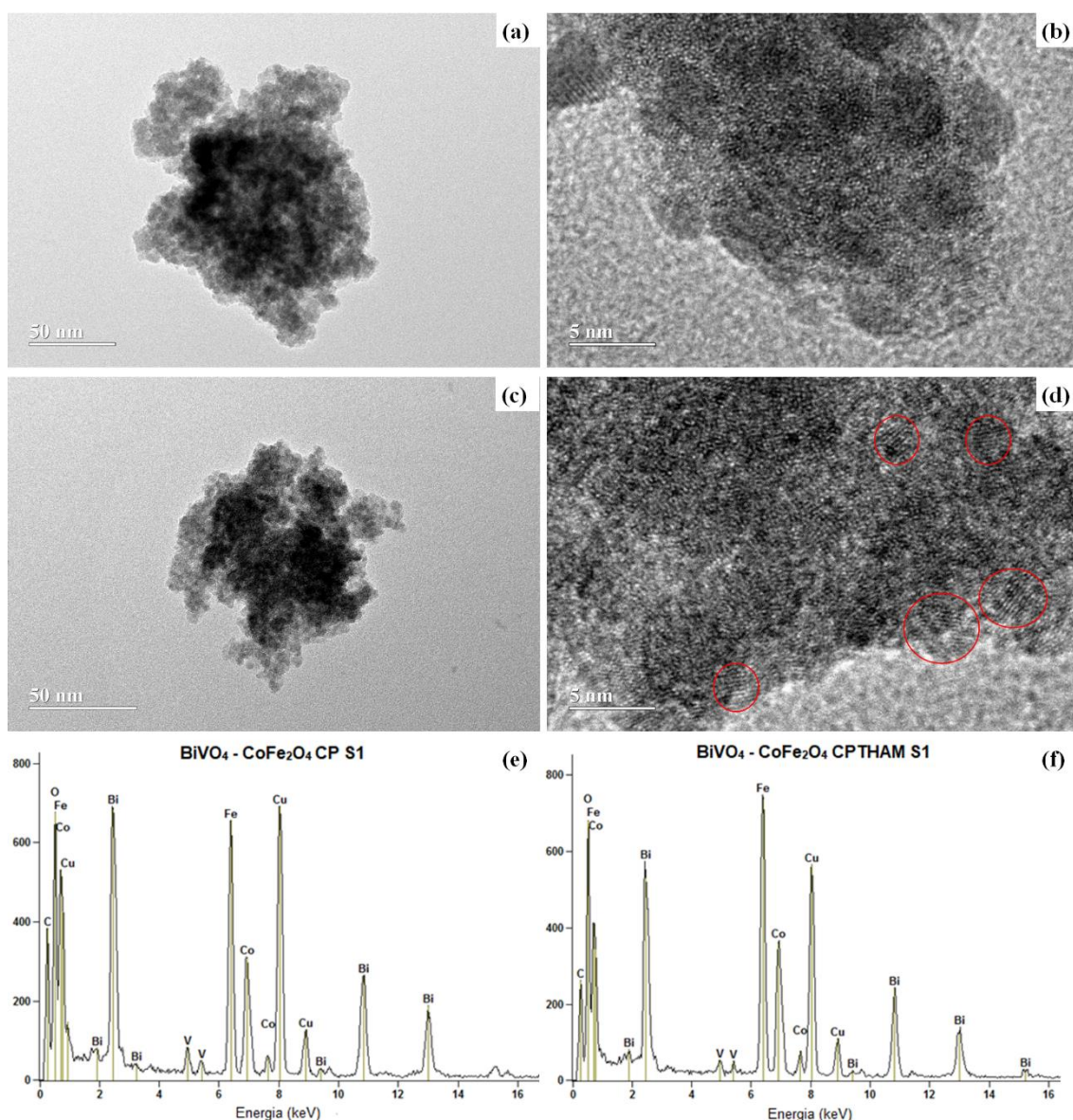
Nas imagens de MEV não foi possível identificar a deposição das partículas de CoFe_2O_4 sobre as partículas dos óxidos suporte BiVO_4 e ZnO . Assim esses resultados não viabilizam a confirmação da formação de heteroestruturas.

Figura 41: Imagens obtidas por MEV das estruturas obtidas por CP e CPTHAM: $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S1 (a, b); $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S2 (c, d); $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S1 (e, f); $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S2 (g, h).



Nas imagens de alta resolução obtidas por MET é possível verificar com maior clareza a morfologia das partículas provenientes do acoplamento do BiVO_4 e ZnO com o CoFe_2O_4 . As imagens das amostras obtidas por CP e CPTHAM estão dispostas na Figura 42 (a, b), (c, d), respectivamente.

Figura 42: Imagens de alta resolução das estruturas $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtidas por CP (a, b) e CPTHAM (c, d) na síntese 1 (S1). Espectros de EDX para $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S1 sintetizado via CP (e) e CPTHAM (f).



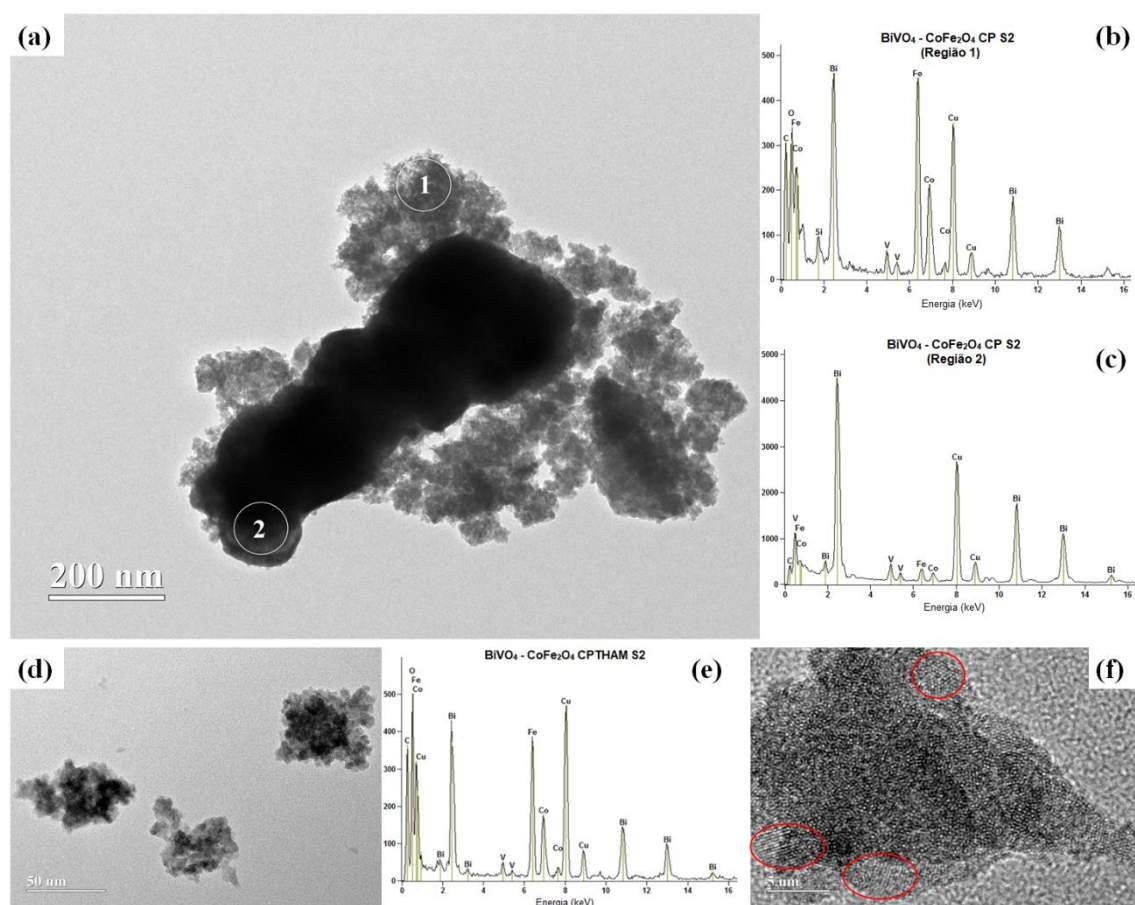
Um nanoaglomerado formado por nanoesferas menores, referente à associação $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ produto da S1 (CP), é observado em (a), todavia não foi possível visualizar os planos cristalinos (b). Os picos intensos atribuídos aos átomos Bi, Fe, O e

Co são vistos no espectro de EDX dessas nanopartículas (e), além de alguns picos de vanádio de baixa intensidade. A presença desses elementos químicos corrobora com a formação de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, detectada via DRX e a presença do vanádio em baixa intensidade pode estar associado à presença de BiVO_4 que não foi convertido.

Após o tratamento hidrotérmico observa-se nos aglomerados de nanoesferas (c) o aparecimento de regiões em que os planos cristalinos se tornam visíveis, sendo algumas delas demarcadas por um círculo vermelho (d). A composição química atribuída à silenita de bismuto foi observada, com picos intensos de átomos de Fe, O e Bi (f), além da presença de átomos de Co.

A associação $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ produto da S2 resultou em imagens de MET, Figura 43 (a), onde é possível verificar nanopartículas de ferrita (região 1) sobre uma partícula de BiVO_4 (região 2), o que é confirmado no espectro de EDX (b, c).

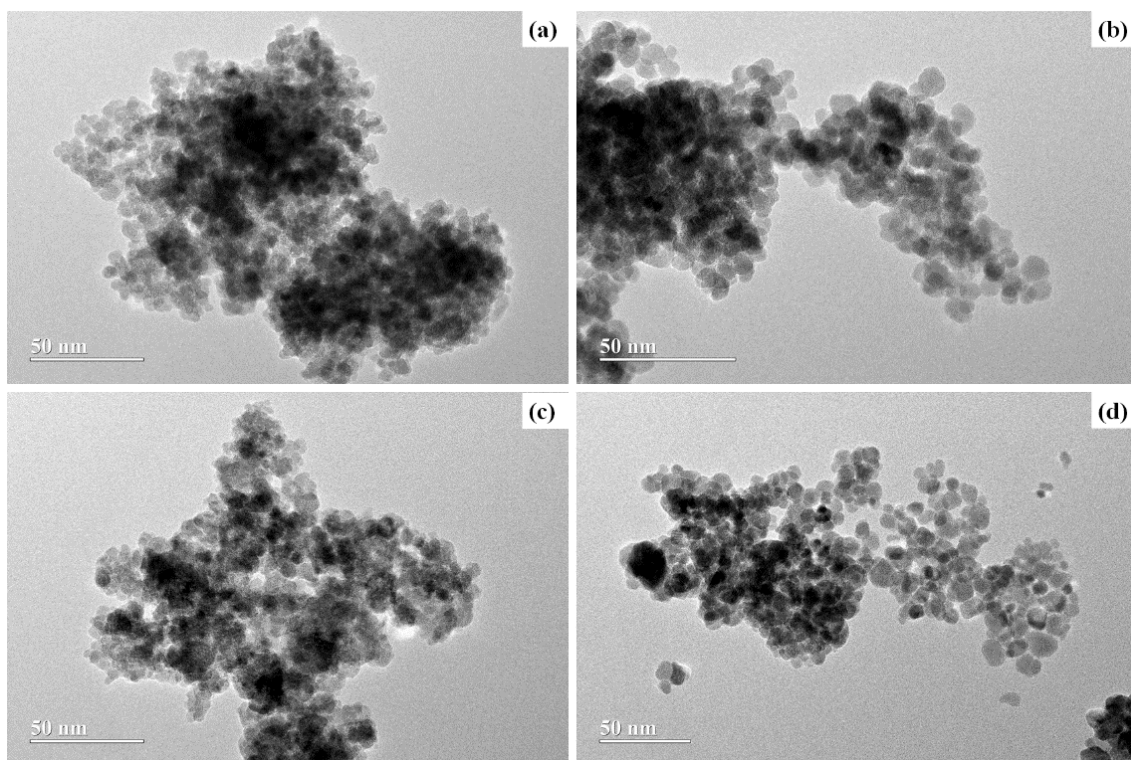
Figura 43: Imagens de alta resolução das estruturas $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtidas por CP (a) e CPTHAM (d, f) na S2. Espectros de EDX para $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ S2 sintetizado via CP (b, c) e CPTHAM (e).



Na região 1 da imagem (a) na Figura 43, existe um aglomerado de nanopartículas contendo átomos de Fe, Bi, O e Co (b), revelando que parte dos átomos de Bi entraram na rede da ferrita. Na região 2 (a), observa-se uma superfície contínua e mais escura, composta majoritariamente por átomos de Bi e V (c), indicando ser uma partícula de BiVO_4 . Esse dado confirma a hipótese de formação de uma heteroestrutura, sugerida a partir do difratograma obtido para esse material. Após o processamento hidrotermal observa-se os aglomerados de nanopartículas (d) com composição química semelhante à da estrutura atribuída como silenita de bismuto (e). Em algumas regiões é possível visualizar os planos cristalinos (f).

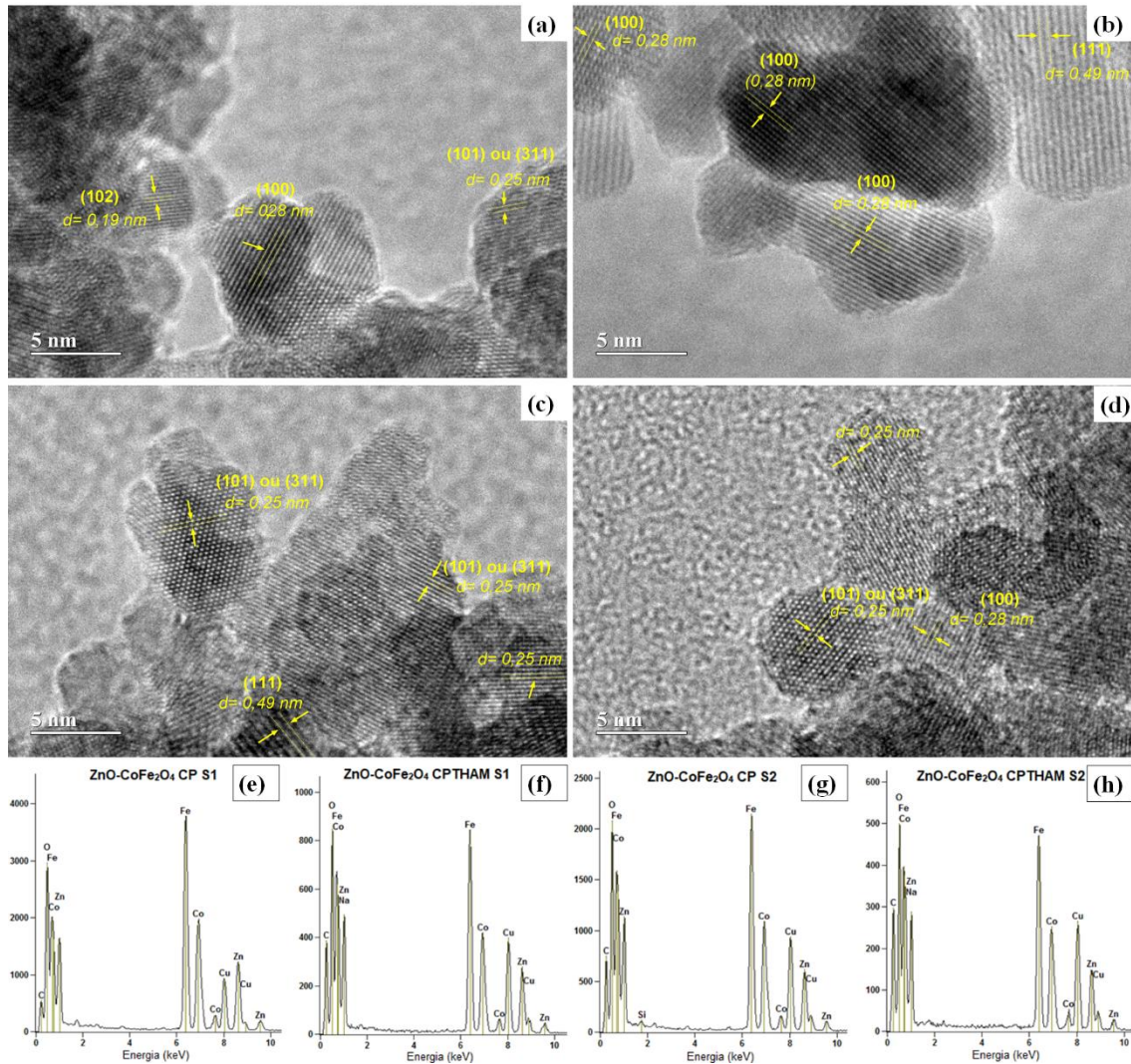
Na Figura 44 (a-d) observa-se imagens obtidas por MET das amostras contendo ZnO e CoFe_2O_4 sintetizadas via CP e CPTHAM (S1 e S2). Das imagens nota-se que, os materiais provenientes tanto da S1 (a, b) quanto da S2 (c, d), possuem aglomerados de nanoesferas com morfologia semelhante, o que concorda com os resultados das demais análises. É possível perceber também, esferas maiores (≈ 12 nm) e com melhor definição nas imagens (b) e (d), correspondente às amostras que passaram pelo tratamento hidrotérmico, em relação àquelas preparadas por CP (esferas ≈ 6 nm).

Figura 44: Imagens de alta resolução das amostras de $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtidas por CP (a, b) e CPTHAM (c, d), nas sínteses 1 e 2.



As distâncias interplanares verificadas para esses materiais, Figura 45 (a-d), coincidiram com alguns planos cristalinos do ZnO, do ZnFe₂O₄ e do CoFe₂O₄ de acordo com as fichas padrão ICDD correspondentes. Para a amostra obtida via CP S1, Figura 48 (a), identificou-se $d = 0,19$ nm, que corresponde ao plano (102) e $d = 0,28$ nm, atribuídos ao plano (100) do ZnO, além de $d = 0,25$ nm, que pode ser associado ao plano (101) do ZnO, (311) do ZnFe₂O₄ ou também ao plano (311) do CoFe₂O₄. Isso porque as três estruturas apresentam o mesmo valor de distância interplanar em relação ao plano cristalino com picos de difração de intensidade 100%.

Figura 45: Imagens de alta resolução das amostras de ZnO/CoFe₂O₄ obtidas por CP e CPTHAM, via S1 (a, b) e S2 (c, d), respectivamente. Espectros de EDX para ZnO/CoFe₂O₄ sintetizado por CP e CPTHAM, via S1 (e, f) e S2 (g, h).



A imagem de alta resolução da amostra preparada via CPTHAM S1, Figura 45 (b), também apresentou o plano cristalino (100) pertencente ao ZnO, com $d = 0,28$ nm, e $d = 0,49$ nm referente ao plano (111) do ZnFe_2O_4 ou CoFe_2O_4 .

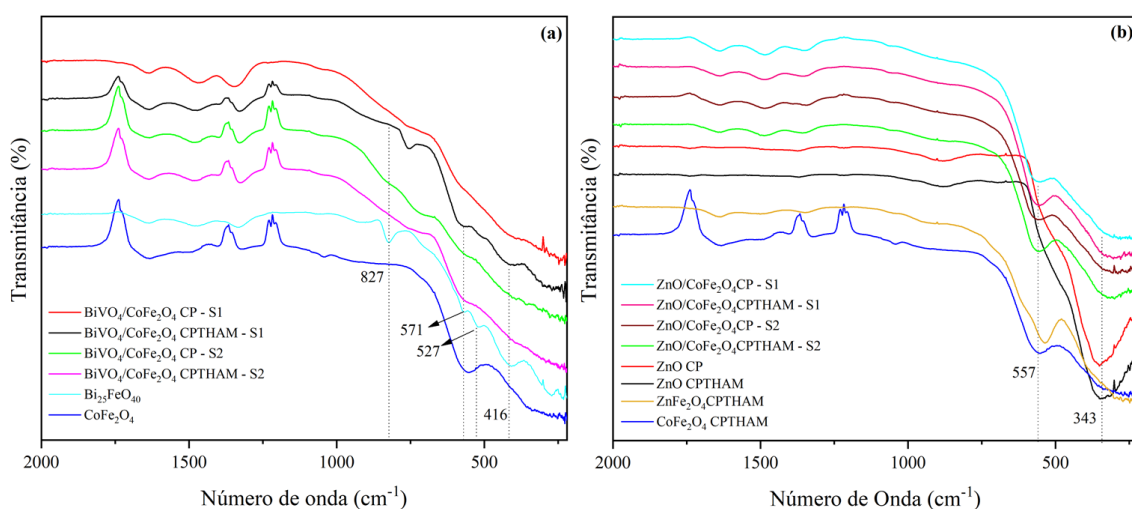
O material sintetizado na S2, por CP, assim como as amostras obtidas na S1, apresentou distâncias interplanares $d = 0,25$ nm, referente ao plano cristalino (101) do ZnO ou (311) que pode ser atribuído ao ZnFe_2O_4 ou CoFe_2O_4 , Figura 45 (c). Uma medida $d = 0,49$ nm também foi visualizada, podendo indicar a presença do plano (111) do ZnFe_2O_4 ou CoFe_2O_4 . Do mesmo modo, a amostra obtida por CPTHAM possui distâncias interplanares $d = 0,25$ e $0,28$ nm, características dos planos cristalinos já descritos. Além disso, os espectros de EDX dessas amostras apresentaram perfil semelhante, com picos que apontam a presença de Fe, O, Co e Zn nas estruturas, como pode ser analisado na Figura 48 (e-h).

À vista disso, considera-se que as quatro amostras resultantes dos processos de síntese executados a partir da associação entre ZnO e CoFe_2O_4 possuem os mesmos planos cristalinos, o que corrobora com os dados de DRX. É possível inferir que os cátions Zn^{2+} resultantes da solubilização do ZnO durante os processos de síntese entraram na rede do produto formado, podendo ter gerado, por exemplo uma ferrita de Co e Zn. Para esses materiais a ordem de adição da base durante a reação de coprecipitação não influenciou no produto, já que as análises por DRX, MEV, MET e EDX mostraram estrutura cristalina, morfologia e composição química semelhantes.

A Figura 46 (a, b) mostra os espectros na região do IV resultantes das análises dos pós obtidos nas sínteses de heteroestruturas de BiVO_4 , ZnO e CoFe_2O_4 por CP e CPTHAM a $130^\circ\text{C}/30$ min.

De acordo com as bandas de absorção na região do IV observadas para as amostras acopladas $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, nota-se em (a) que o material proveniente de CP, na S1, apresentou um perfil de bandas de absorção que se assemelha ao espectro da estrutura do tipo silenita, porém com ausência das bandas características dessa estrutura presentes na região entre 416 e 827 cm^{-1} . Isso pode significar indícios da formação da estrutura silenita no material coprecipitado, que só foi completamente formada após o tratamento hidrotérmico, consonante com os difratogramas analisados anteriormente.

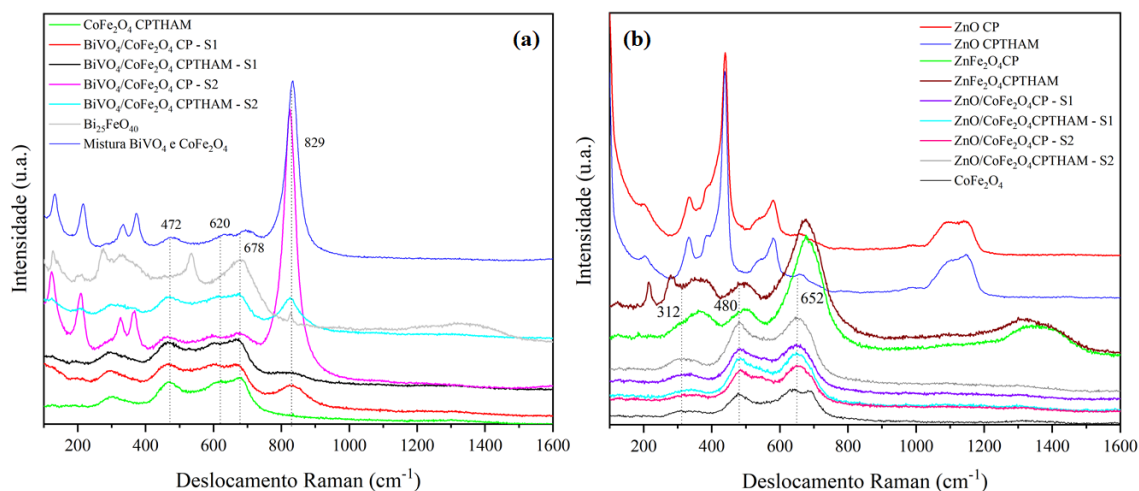
Figura 46: Espectros de absorção na região do IV dos pós resultantes das sínteses das estruturas BiVO₄/CoFe₂O₄ (a) e ZnO/CoFe₂O₄ (b) por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min.



Ao examinar os modos vibracionais Raman, na Figura 47 (a), são vistas bandas características do CoFe₂O₄, na região entre 470 e 680 cm⁻¹, e uma banda referente ao modo Raman dominante do BiVO₄ (região de 820 a 830 cm⁻¹: V-O). Ao passar pelo tratamento hidrotérmico essa amostra (CPTHAM S1) demonstra um perfil de espectros de IV e Raman semelhante ao do CoFe₂O₄ puro, porém com o aparecimento de bandas entre 416 e 827 cm⁻¹, na região do IV, atribuídas à estrutura silenita, Bi₂₅FeO₄₀, confirmando a formação desse material (Wang *et al.*, 2019).

O material BiVO₄/CoFe₂O₄ obtido por CP na síntese 2 apresentou bandas de absorção na região do IV iguais à do CoFe₂O₄ puro, porém com ausência da banda em 547 cm⁻¹. Observando seus picos no espectro de Raman, concluiu-se que a heteroestrutura não foi formada, tratando-se da mistura entre BiVO₄ e CoFe₂O₄. Os modos vibracionais de espalhamento Raman são iguais aos apresentados em um experimento onde foi feita a leitura de uma mistura física dos pós de BiVO₄ e CoFe₂O₄ (espectro azul da Figura 47-a). Ao passar pelo processamento hidrotérmico o material mostrou bandas no espectro Raman características de uma heteroestrutura, sendo evidenciados bandas atribuídas ao CoFe₂O₄ e BiVO₄, porém com perfil diferente da mistura física, podendo estar relacionado à interação entre os átomos da superfície desses materiais.

Figura 47: Espectros de espalhamento Raman dos pós resultantes das sínteses das amostras de $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (a) e $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (b) por CP e CPTHAM a 130 °C/30 min.



A partir da comparação dos resultados de caracterização estrutural dos materiais gerados pelo acoplamento entre BiVO_4 e CoFe_2O_4 , observou-se que a ordem de adição da base durante os processos de síntese resultou em produtos diferentes. Por meio da S1 a estrutura do tipo silenita começou a ser formada via CP, tendo ainda resquícios do BiVO_4 , dando origem à monofase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ após passar pelo tratamento hidrotérmico. O produto da CP na reação da S2 foi a mistura de CoFe_2O_4 e BiVO_4 , que se rearranjaram sob o efeito da irradiação de micro-ondas para formar $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$. Na síntese 2, no entanto, a energia fornecida não foi suficiente para converter todos os precursores e formar a silenita monofásica.

Para os materiais oriundos da combinação de ZnO e CoFe_2O_4 (S1 e S2), observa-se que o perfil do espectro de absorção IV, na Figura 46 (b), apresenta uma banda em 557 cm^{-1} , referente à ligação dos íons metálicos com oxigênio, semelhante ao observado no espectro do CoFe_2O_4 . A banda observada em 343 cm^{-1} coincide com a banda intensa apresentada no espectro IV do ZnO . Já as bandas do espectro de espalhamento Raman (Figura 47 b) na região entre 312 e 652 cm^{-1} , podem ser comparadas às do CoFe_2O_4 puro, com algumas bandas coincidentes com o espectro do ZnFe_2O_4 . Para nenhuma das amostras resultantes da associação entre ZnO e CoFe_2O_4 foram apresentados modos vibracionais no Raman referentes à estrutura do ZnO . Devido à solubilização do ZnO durante a síntese, a formação das heteroestruturas não ocorreu, e por esse motivo os sinais característicos desse óxido não foram detectados nas análises estruturais. O ZnO ,

que funcionaria como o suporte para a formação das ferritas em sua superfície, estava dissociado e os íons livres em solução. A partir das caracterizações realizadas não foi possível elucidar precisamente a estrutura formada nessa síntese. Propõe-se, entretanto, que os íons Zn^{2+} podem ter entrado na rede da ferrita, juntamente com os íons Co^{2+} .

As amostras obtidas na síntese 3 foram sintetizadas em período posterior ao preparo dos demais materiais. Por esse motivo, as análises de MEV, MET, EDX, IV e Raman não serão apresentadas.

5.5 Propriedade Fotocatalítica – Fotocatálise Heterogênea

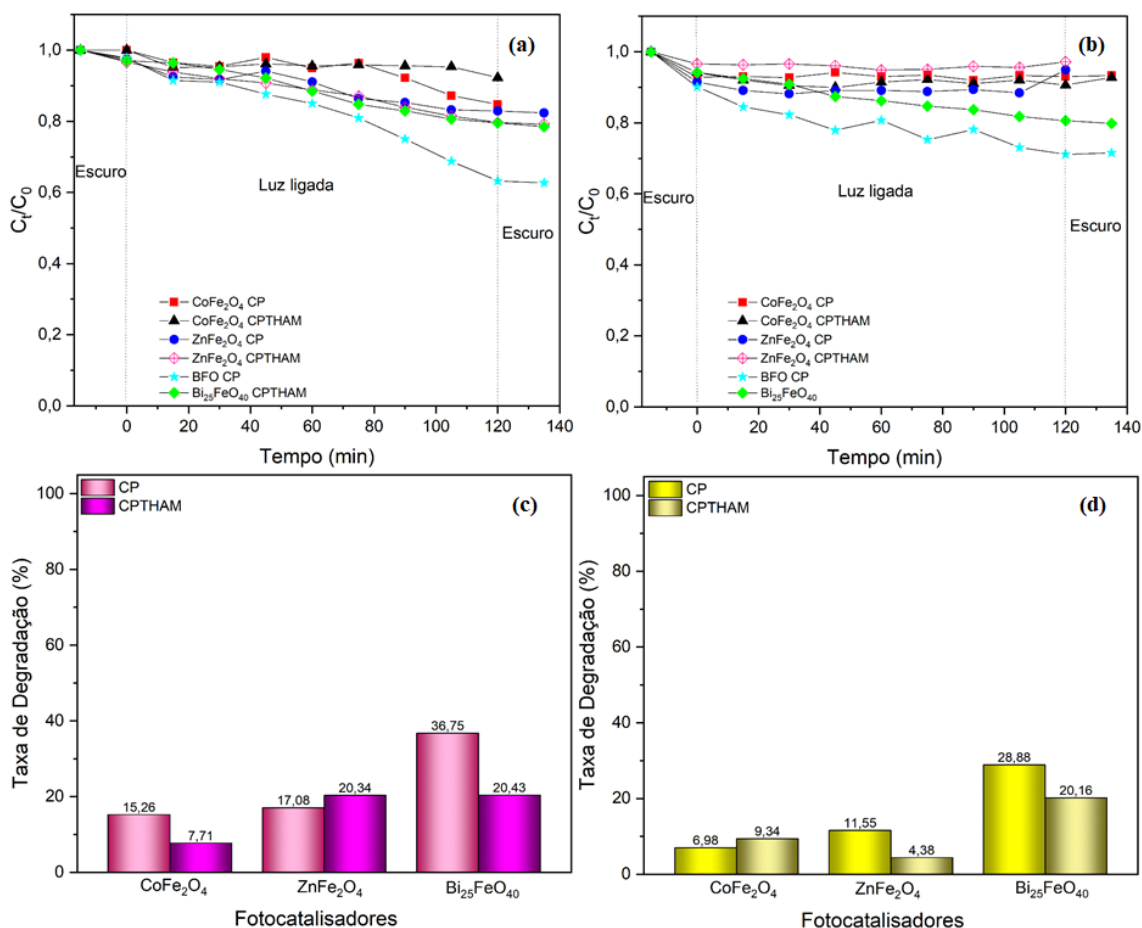
5.5.1 – Atividade fotocatalítica das ferritas e fotólise dos corantes

Os semicondutores, alvos desse estudo, apresentaram características estruturais diversificadas, dependentes do tipo de síntese pelo qual foram obtidos, conforme evidenciado nos resultados.

Ao analisar os resultados das fotocatálises utilizando as ferritas de Co, Zn e Bi nas reações de degradação dos corantes catiônico (RB) e aniônico (AT) não foi observado efeito promissor quanto a este processo. Conforme ilustrado na Figura 51, a adsorção das moléculas dos corantes na superfície do fotocatalisador não influencia de maneira significativa na concentração da solução, durante a reação no escuro. Desta figura, observa-se ao final de 120 min de reação, após desligar a fonte de luz, que a concentração da solução de corante permanece aproximadamente constante evidenciando a dependência da fotoativação do catalisador. No geral, a eficiência de degradação foi maior para o corante rodamina B, sendo que a ferrita de Co apresentou as menores taxas de degradação, para ambos os corantes (15,26%: RB; 9,34%: AT).

A eficiência fotocatalítica depende da competição entre a velocidade de transferência de cargas na superfície do semicondutor e a velocidade de recombinação destas. De acordo com a literatura, as cargas fotogeradas são extremamente instáveis e, CoFe_2O_4 no estado puro mostra alta taxa de recombinação de elétrons e buracos, o que afeta a atividade fotocatalítica (Sonu *et al.*, 2019). Quando um par de cargas e^-/h^+ é recombinado, este não participa mais do processo de degradação, causando a diminuição na eficiência, tal como observado nos resultados apresentados acima.

Figura 48: Degradação fotocatalítica em função do tempo e taxa de degradação dos corantes rodamina B (a) e (c); amarelo tartrazina (b) e (d), na presença dos fotocatalisadores CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, obtidos por CP e CPTHAM.



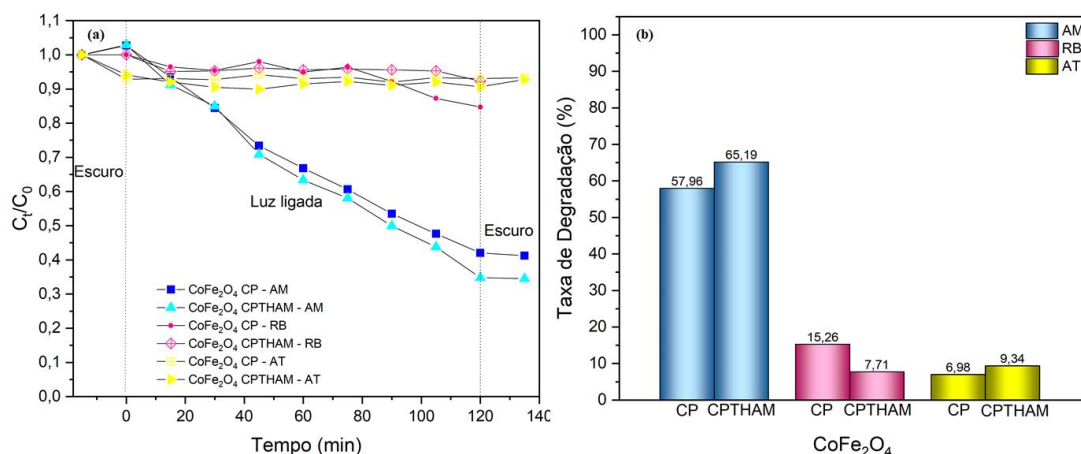
A ferrita de bismuto sintetizada por CP apresentou as melhores taxas de degradação para ambos os corantes (36,75% - RB; 28,88% - AT). O $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ atua com maior eficiência na fotocatalise, mesmo sendo constituído de partículas maiores, tal como observado nas imagens de MEV, MET e pela análise dos valores do tamanho de cristalito ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$: 39,5 nm; CoFe_2O_4 : 13,3 nm e ZnFe_2O_4 : 12,9 nm - preparadas por CP). Desse modo, atribui-se os melhores resultados para a metodologia utilizando CP em função da menor cristalinidade e menor taxa de recombinação das cargas e^-/h^+ . A atividade fotocatalítica do $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$:CPTHAM resultou um potencial de degradação semelhante para RB e AT ($\approx 20\%$), devido a estrutura monofásica e cristalina da silenita. Ao comparar as três ferritas, observa-se que a de bismuto tem maior eficiência na catálise dessas reações do que as ferritas de cobalto e zinco. Este resultado pode ser atribuído ao grau de ordem e desordem destas amostras. Por Raman e IV, bem como por

DRX e MEV, amostras com maior grau de ordenamento apresentam resultados semelhantes da degradação de RB e AT (CoFe₂O₄ com FWHM = 0,65: degradação de 15,26%; ZnFe₂O₄ com FWHM = 0,67: degradação 17,08%). Os melhores resultados de degradação apresentados pelo Bi₂₅FeO₄₀ evidenciam a relação da ordem-desordem com a presença de fase secundária na amostra obtida por CP, tal como apresentado por DRX.

Nessas reações de fotodegradação o pH não foi alterado, sendo levemente ácido ($\approx 6,0$), referente ao pH da água deionizada utilizada nos experimentos. Em um pH menor que 6,8 a superfície do catalisador está carregada positivamente. Desse modo, corantes aniônicos, como o AT, que possui grupos sulfônicos com cargas negativas em sua estrutura, são melhor degradados. Isso porque suas moléculas são atraídas eletrostaticamente, sendo facilmente adsorvidas pelo fotocatalisador. Em pH muito ácido a ocorrência de adsorção total do corante aniônico na superfície do catalisador resulta no bloqueio dos sítios ativos. Assim, a formação de radicais $\bullet\text{OH}$ é impedida devido ao excesso de íons H^+ , ocasionando a diminuição da taxa de degradação (Gaya; Abdullah, 2008; Konstantinou; Albanis, 2004). O fator pH, todavia, não foi preponderante, visto que mesmo em um pH levemente ácido, as taxas de degradação foram maiores para a RB, que é um corante catiônico.

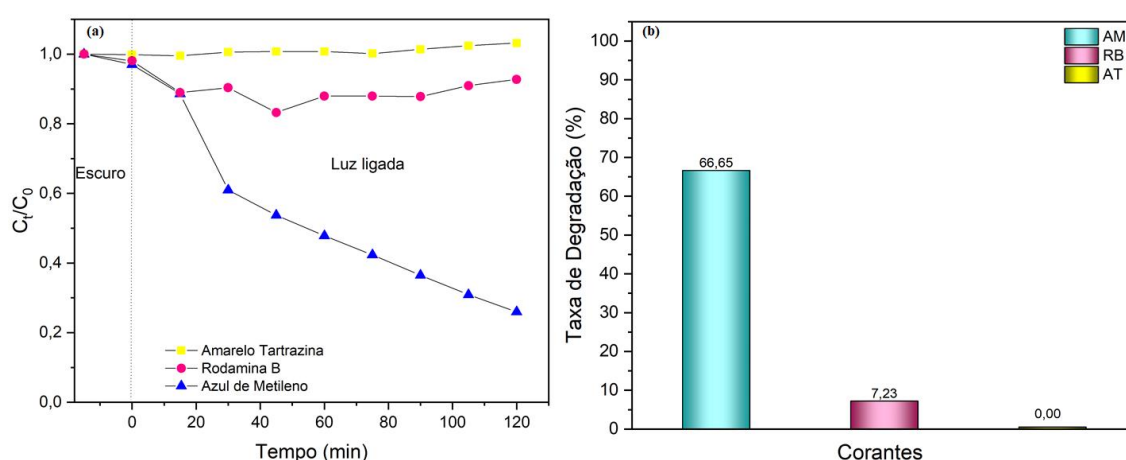
Devido à baixa eficiência fotocatalítica apresentada pelo CoFe₂O₄ nas reações de fotodegradação de RB e AT, foram feitos testes com esse fotocatalisador para a degradação do corante catiônico AM em água, sob as mesmas condições anteriores. Os resultados dessas reações estão demonstrados na Figura 49, juntamente com um comparativo do desempenho do CoFe₂O₄ nas reações de degradação de RB e AT.

Figura 49: Degradação fotocatalítica (a) e taxa de degradação (b) dos corantes AM, RB e AT, na presença do fotocatalisador CoFe₂O₄ obtido por CP e CPTHAM.



A taxa de degradação observada para o corante AM na presença de CoFe_2O_4 (57,96 e 65,19%) é mais elevada em relação aos outros corantes. Porém, ao realizar os ensaios de fotólise dos corantes, na ausência de fotocatalisadores, percebeu-se que a ferrita de cobalto provavelmente não contribuiu para a degradação do AM, visto que a taxa apresentada é equivalente àquela obtida na fotólise, conforme evidenciado na Figura 50.

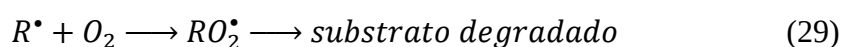
Figura 50: Degradação por fotólise (a) e taxa de degradação (b) dos corantes AM, RB e AT, sem a presença de fotocatalisadores.



A fotólise corresponde à fotodegradação direta, observada quando os fótons emitidos pela fonte de radiação incidente são absorvidos pela molécula do corante, promovendo a clivagem de ligações químicas entre os átomos (Keen *et al.*, 2013). A irradiação da fonte de luz foi suficiente para degradar 66,65% do corante AM, 7,23% de RB e 0,00% de AT. Esse teste mostra o quanto a estrutura da RB e do AT são mais difíceis de serem quebradas, o que concorda com a maior complexidade presente em suas estruturas moleculares (Figura 14 e 15) comparadas à molécula do AM (Figura 13). O AM possui estrutura mais simples, com três anéis aromáticos condensados, sem a presença de ramificações contendo outros anéis, o que pode justificar a elevada fotossensibilidade do substrato em estudo.

Para a solução de AM, a fotodegradação de boa parte do substrato orgânico ocorreu com a utilização somente da radiação, pelo processo de fotólise direta. Nessas reações pode acontecer a transferência eletrônica do substrato no estado excitado (C^* , Equação 26) para uma molécula receptora, geralmente o oxigênio molecular em solução (Equação 27). Essa transferência de elétrons forma radicais catiônicos e

aniônicos que podem ser oxidados ou recombinados, inibindo reações posteriores. A incidência da radiação também pode provocar a quebra do substrato (Equação 28), gerando radicais que reagem com o oxigênio molecular dissolvido (Equação 29), dando origem aos radicais orgânicos peroxila ($RO_2^\bullet$). A propagação dessa reação, poderia levar à completa degradação do substrato, porém na maioria das vezes isso não ocorre (Legrini *et al.*, 1993).



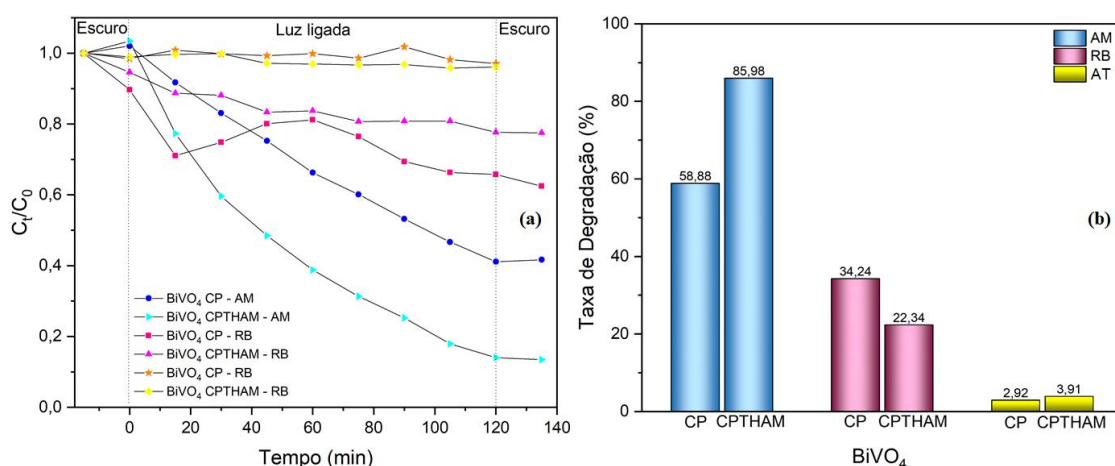
Em alguns casos a fotólise direta pode ser suficiente para a degradação de poluentes (da Luz *et al.*, 2022) mas, comumente requer longos períodos de tratamento com fótons de alta energia, o que explica porque a radiação solar natural não é eficiente para o tratamento da maioria dos resíduos. Como observado neste estudo, a fotólise direta gerou taxa de descoloração do AM de 66,65% em 120 min. Nesse mesmo tempo de reação houve a degradação de 7,23% de rodamina B e amarelo tartrazina não foi degradado, necessitando do uso de fotocatalisadores para acelerar e viabilizar essas reações de degradação (Ikram *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022).

5.5.2 – Atividade fotocatalítica do $BiVO_4$ e ZnO

As reações de fotocatalise utilizando os semicondutores $BiVO_4$ e ZnO apresentaram maior taxa de degradação para o corante AM de 85,98 e 94,03 %, respectivamente, Figura 51. Para esse corante, os materiais sintetizados por CPTHAM tiveram melhor resultado em sua atividade fotocatalítica quando comparados com os materiais obtidos por CP. Essa diferença é evidenciada, principalmente, utilizando o $BiVO_4$ preparado por CP (58,88% de degradação) versus o óxido obtido por CPTHAM (85,98% de degradação). Esse semicondutor apresenta estrutura sheelita do tipo monoclinica que possui atividade fotocatalítica superior devido à sua E_G relativamente baixa (2,4 eV) em comparação com uma fase tetragonal (2,9 eV), o que requer menor energia para excitação dos elétrons (Yan *et al.*, 2016).

De acordo com Wang *et al.* (2015), o BiVO_4 *ms* tem maior atividade fotocatalítica que BiVO_4 *tz*, devido a uma melhor eficiência de separação dos buracos e elétrons, dificultando a recombinação. Os resultados do presente trabalho, no entanto, divergem das considerações desses autores, tendo em vista que, para o corante RB uma taxa mais alta de degradação (34,24%) foi demonstrada com a aplicação do BiVO_4 *tz*, sintetizado por CP, conforme apresentado na Figura 51.

Figura 51: Degradação fotocatalítica em função do tempo (a) e taxa de degradação (b) dos corantes AM, RB e AT, na presença do fotocatalisador BiVO_4 obtido por CP e CPTHAM.



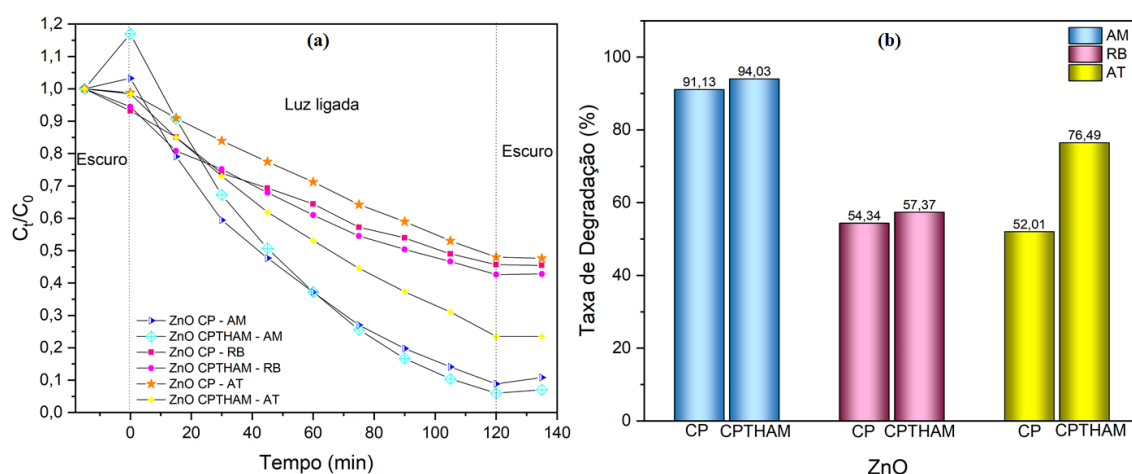
A atividade fotocatalítica do BiVO_4 frente ao corante amarelo tartrazina não apresentou eficiência, com taxas de degradação menores que 4,0%. Esse resultado pode estar associado a alta estabilidade da molécula desse corante, comparado aos outros estudados.

O ZnO apresentou maior atividade fotocatalítica na degradação dos corantes AM, RB e AT, em relação aos resultados alcançados pelo vanadato de bismuto. Na Figura 52, as taxas de degradação foram maiores para o AM, aplicando ZnO preparado por CP e CPTHAM (91,13 e 94,03%), consonante com os dados discutidos anteriormente para os outros fotocatalisadores. A molécula de AM é mais facilmente degradada, inclusive pela irradiação da fonte luminosa, no processo de fotólise explicado anteriormente.

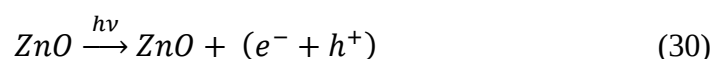
A caracterização estrutural das amostras de ZnO obtidas não demonstrou diferença significativa entre os pós sintetizados por CP e CPTHAM. As reações de

fotocatálise aplicando esses materiais, resultaram em taxas de degradação próximas, cerca de 3% maiores, para os fotocatalisadores obtidos por CPTHAM na fotodegradação do AM e da RB. Nas reações de fotocátalise do AT, uma taxa de degradação 24,48% maior foi observada com o uso do ZnO sintetizado por CPTHAM. Essa diferença não está atribuída às mudanças estruturais e morfológicas, pois as mesmas não foram observadas, mas as micro-ondas podem ter promovido defeitos eletrônicos alterando a disponibilidade do par e^-/h^+ também responsável pela atividade fotocatalítica, tal como discutido no referencial teórico deste trabalho. A formação de defeitos eletrônicos na amostra em função do método de síntese atribui maior potencial fotocatalítico na reação de degradação do AT.

Figura 52: Degradação fotocatalítica (a) e taxa de degradação (b) dos corantes AM, RB e AT, na presença do fotocatalisador ZnO obtido por CP e CPTHAM.

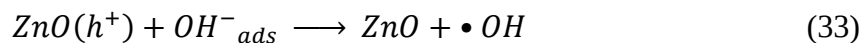
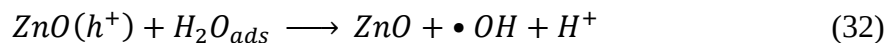
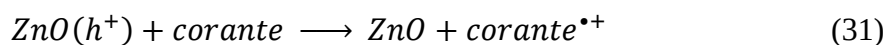


Devido ao valor de E_G do ZnO, são permitidas as excitações nas regiões de UVC, UVB e UVA, além da excitação por energia na região visível do espectro. Quando excitado eletronicamente, o ZnO exibe alto poder de oxidação devido ao buraco (h^+) na BV (Equação 30).

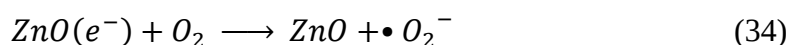


As reações de oxidação são observadas devido a transferência eletrônica direta da molécula do corante para o buraco (Equação 31) ou pela transferência eletrônica das

espécies (H_2O , $-OH$) adsorvidas para o h^+ , formando os radicais $\bullet OH$ (Equações 32 e 33).



Os elétrons presentes na BC do ZnO são transferidos para um aceptor de elétrons, no caso, o O_2 dissolvido (Equação 34).



Devido à sua alta mobilidade no transporte de carga a temperatura ambiente (115 a $155 \text{ cm}^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$), há uma expressiva redução do processo de recombinação dos elétrons do ZnO (Ubani; Ibrahim, 2019), o que justifica seu alto desempenho nas reações fotocatalíticas.

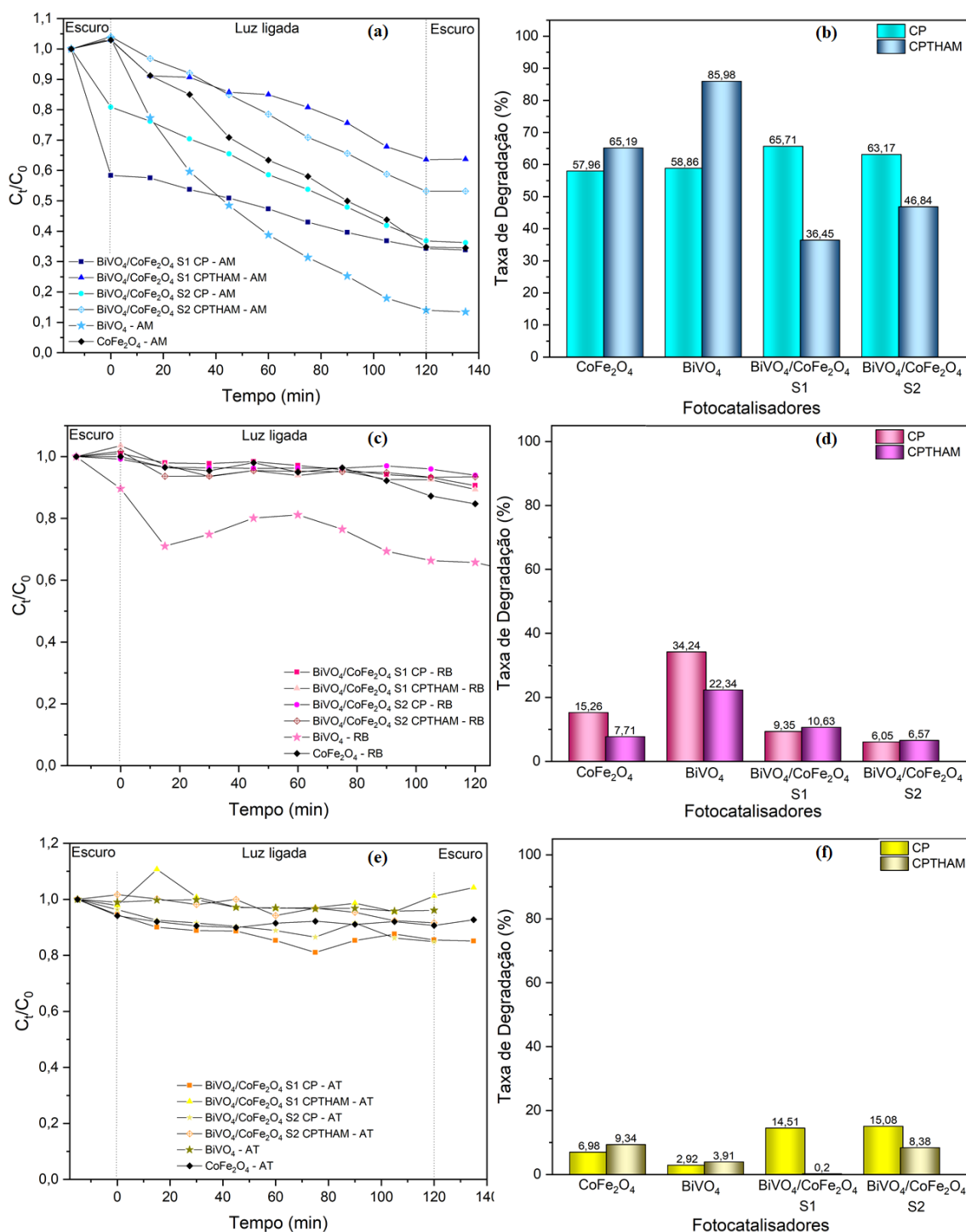
5.5.3 Atividade fotocatalítica das heteroestruturas com $CoFe_2O_4$ e $BiVO_4$

Ao serem aplicadas nas reações de fotocatalise, as estruturas resultantes do acoplamento entre $CoFe_2O_4$ e $BiVO_4$, por CP e CPTHAM, nas sínteses 1 e 2, apresentaram atividade fotocatalítica. Em algumas das heteroestruturas, no entanto, houve uma queda da eficiência de degradação em relação à taxa observada nas reações utilizando os óxidos puros. Na Figura 53 (a, b), as reações aplicando as estruturas preparadas via CP, tanto na S1 quanto na S2, mostraram maior eficiência de degradação do AM (S1: 65,71% e S2: 63,17%), do que nas reações na presença do $CoFe_2O_4$ e $BiVO_4$ puros (57,96 e 58,86%). Como as análises estruturais das amostras obtidas via CP, na S1 e S2 evidenciaram a presença de uma mistura de fases *ms* e *tz* do $BiVO_4$ e $Bi_{25}FeO_{40}$, esse fato pode justificar a maior taxa de degradação, já que estudos mostram que esse material heterofásico tem maior atividade fotocatalítica devido a melhor eficiência na separação entre os elétrons e buracos (Wang *et al.*, 2015).

Contudo, ocorreu uma grande queda na eficiência de degradação desse corante ao aplicar as heterojunções obtidas por CPTHAM (S1: 36,45% e S2: 46,84%). Ambos identificados como estruturas do tipo silenita, o material obtido pela S2 apresentou

menor grau de cristalinidade e maior taxa de degradação do AM do que o material obtido pela S1. Isso pode indicar que a maior cristalinidade dessa estrutura pode resultar em uma maior taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ .

Figura 53: Degradação fotocatalítica e taxa de degradação dos corantes AM (a, b), RB (c, d) e AT (e, f), na presença dos fotocatalisadores CoFe_2O_4 , BiVO_4 , $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (S1) e $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (S2) obtidos por CP e CPTHAM.



Os gráficos na Figura 53, (c) e (d), sugerem que os materiais obtidos na S1 e S2 não são eficientes como fotocatalisadores nas reações de degradação da RB. As taxas de degradação para esse corante foram próximas ao obtido na fotólise, sendo que o material resultante da S1 obteve maior desempenho (CP: 9,35%; CPTHAM: 10,63%) do que aqueles sintetizados via S2 (CP: 6,05%; CPTHAM: 6,57%). O fotocatalisador com a maior eficiência observada nos testes realizados para fotodegradação de RB foi $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ monofásico (10,63%).

As taxas de degradação do corante AT (Figura 53 e, f) apresentaram um perfil semelhante ao observado para a degradação do AM. Embora o percentual de degradação de AT seja bem menor que do AM, semelhante às reações empregando os materiais puros, as estruturas obtidas via CP, por intermédio da S1 e S2, apresentaram maior atividade fotocatalítica (S1: 14,51% e S2: 15,08%) do que os seus óxidos de origem. Esse resultado confirma a ideia de que uma mistura de fases pode gerar um aumento no potencial fotocatalítico.

A silenita de Bi obtida em S2 por CPTHAM também demonstrou maior atividade fotocatalítica, com 8,38% de degradação do AT em comparação à 0,2% de degradação na reação utilizando a silenita obtida por S1, que tem maior cristalinidade. O maior grau de organização estrutural resultou na ausência de estados intermediários entre a BV e a BC, assim, a recombinação do par e^-/h^+ ocorreu com maior facilidade e a atividade fotocatalítica do material diminuiu.

No que se refere ao potencial magnético desses materiais, os compostos resultantes do acoplamento entre o BiVO_4 e CoFe_2O_4 apresentaram uma diminuição da atração pelo ímã de neodímio, quando comparados com a resposta magnética do CoFe_2O_4 puro. Sendo assim, o potencial magnético, importante para a recuperação do material após a fotocatalise, foi afetado de forma negativa.

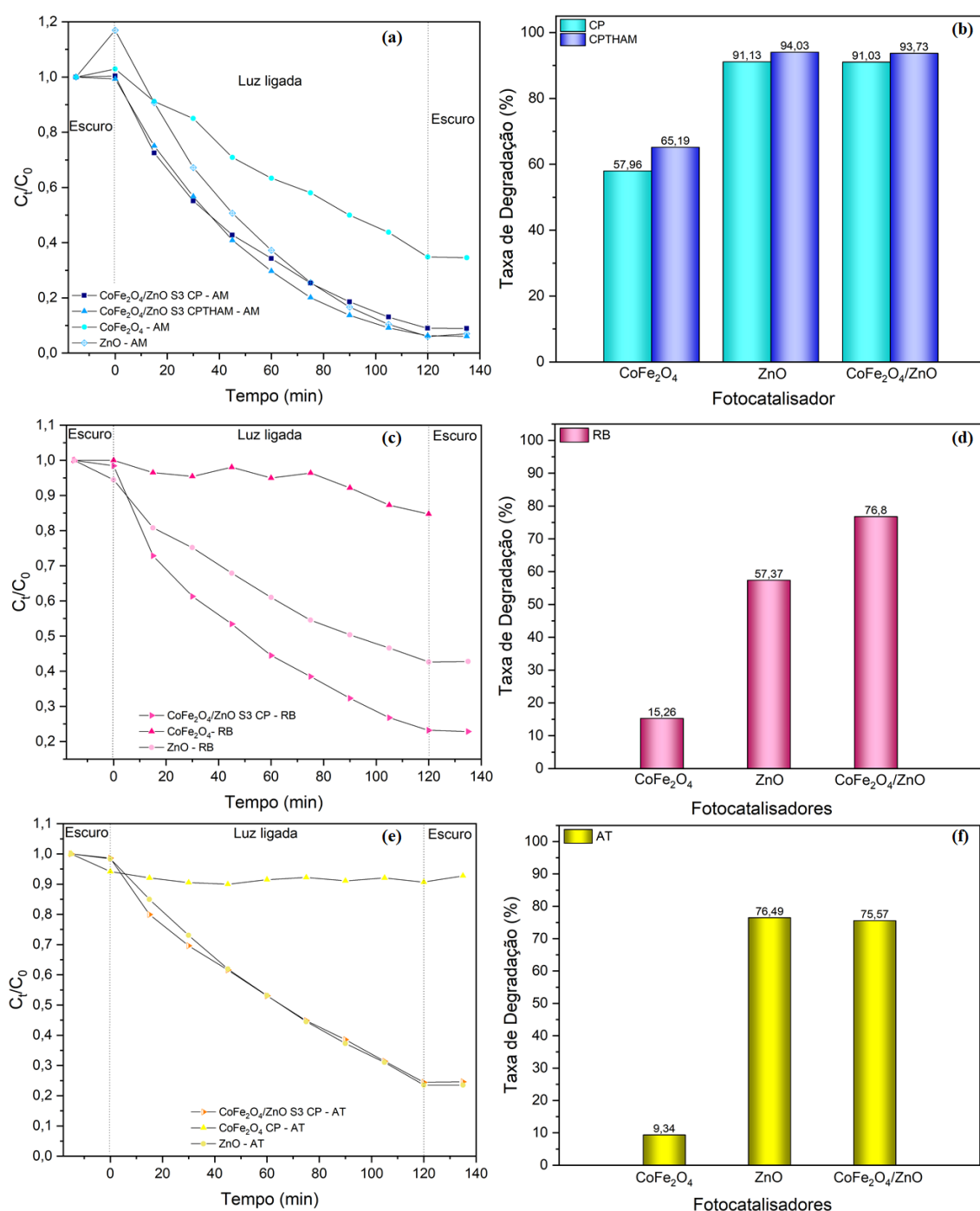
5.5.4 Atividade fotocatalítica das heteroestruturas com CoFe_2O_4 e ZnO

Os materiais oriundos do acoplamento entre CoFe_2O_4 e ZnO na síntese 3 foram verificados quanto a sua atividade fotocatalítica. As amostras geradas nas sínteses 1 e 2 não foram testadas nas reações de fotocatalise, uma vez que não foram identificadas heteroestruturas, sendo reservadas para investigações futuras.

O efeito da heterojunção da superfície do ZnO com nanoestruturas de CoFe_2O_4 no comportamento fotocatalítico desses materiais é observado na Figura 54. Na reação

de degradação do AM, Figura 54 (a, b), a atividade fotocatalítica do $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ resultou em uma taxa de degradação (93,73%) superior à do CoFe_2O_4 (65,19%) e muito próxima à do ZnO (94,03%), para os pós obtidos por CPTHAM.

Figura 54: Degradação fotocatalítica em função do tempo e taxa de degradação dos corantes AM (a, b), RB (c, d) e AT (e, f), na presença dos fotocatalisadores CoFe_2O_4 , ZnO e $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ obtidos por CP e CPTHAM.



Para os três materiais a eficiência de degradação foi levemente menor com a utilização das estruturas obtidas por CP, o que indica que a síntese realizada à temperatura ambiente é suficiente para gerar uma heterojunção entre o CoFe_2O_4 e o ZnO , com elevada atividade fotocatalítica.

Nas reações de fotodegradação do corante RB, Figura 54 (c, d), percebe-se que uma atividade fotocatalítica superior foi apresentada pela heteroestrutura $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$, obtendo-se um aumento expressivo na eficiência de degradação (76,8%) para a heterojunção, em relação aos resultados obtidos com o uso do ZnO puro (57,3%) e CoFe_2O_4 puro (15,26%). A atividade superior do fotocatalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ pode ser atribuída à substituição bem sucedida de Zn^{2+} nos sítios da rede do CoFe_2O_4 , que facilita a separação eficiente de pares e^-/h^+ .

A aplicação do $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ na fotocatalise das reações fotocatalíticas com corante AT mostrou uma eficiência de degradação (75,57%) muito próxima ao percentual de degradação na presença do ZnO puro (76,49%) e superior às reações com uso de CoFe_2O_4 puro (9,34%). Além disso, a característica magnética do material foi mantida, sendo que a heterojunção apresenta atração pelo ímã semelhante ao CoFe_2O_4 . Assim, obteve-se um material com alto desempenho fotocatalítico e susceptível à magnetização, o que viabiliza sua recuperação.

Na Figura 55 é possível visualizar a diminuição da concentração dos corantes em solução a partir da decrescente intensidade das cores, evidenciando a fotodegradação das moléculas de AM (a), RB (b) e AT (c) com a evolução do tempo de reação.

O teste de reuso do $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ CP recuperado após as reações fotocatalíticas de degradação do AT e RB foi realizado, porém os resultados não apresentaram boa eficiência. A etapa de recuperação ocorreu com sucesso com o auxílio da atração das partículas por ímã e centrifugação, sendo recuperados 57% da massa do catalisador utilizado. Todavia, antes da separação o fotocatalisador foi deixado mais de 24 h em repouso na solução do corante para decantação. Acredita-se que esse tempo foi excessivo, podendo ter ocorrido a adsorção de moléculas de corante na superfície do catalisador, prejudicando sua eficiência no reuso. Por essa razão, sugere-se novos testes com a recuperação imediata do fotocatalisador após o término da reação. Na Figura 56 pode-se observar o perfil das reações, que apresentaram taxa de degradação de 32, 14% de AT e 18,09% de RB, empregando o semicondutor reciclado.

Figura 55: Imagens da descoloração dos corantes AM (a), RB (b) e AT (c) em função do tempo de reação de degradação, na presença do fotocatalisador $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ obtido por CP.

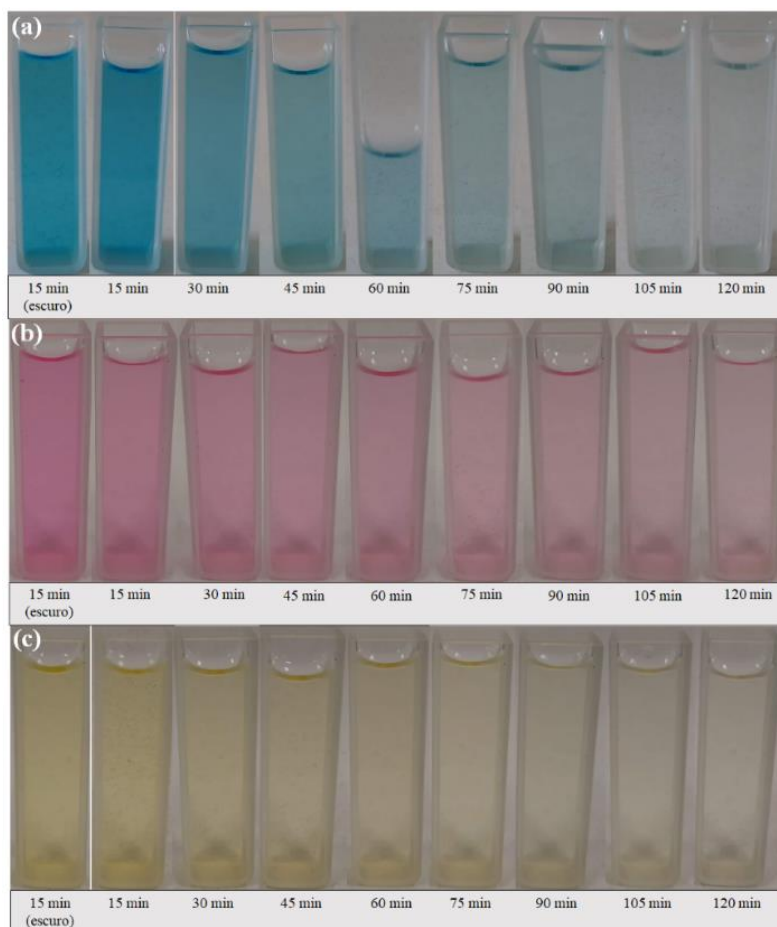
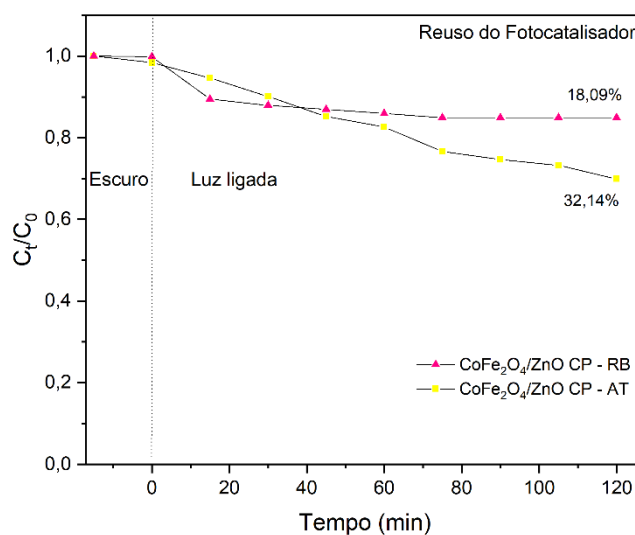


Figura 56: Degradação fotocatalítica em função do tempo dos corantes AT e RB na presença do fotocatalisador reciclado $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ obtido por CP.



Corroborando com os estudos de Choudhary *et al.* (2022), as nanoestruturas de CoFe₂O₄-ZnO apresentaram desempenho altamente aprimorado em relação ao CoFe₂O₄ puro, devido à alta capacidade de utilização da luz e formação de heterojunção que atrasa a recombinação do portador de carga e melhora a capacidade da fotodecomposição.

A heteroestrutura resultante da junção do CoFe₂O₄ e ZnO apresentou sinergia entre as superfícies desses semicondutores. A melhor eficiência de degradação pode ser atribuída a quantidades superiores de sítios ativos, devido à maior área específica de contato entre o fotocatalisador e as espécies moleculares que podem formar os radicais que desencadeiam a decomposição do corante (Dalponte *et al.*, 2016).

Este estudo fornece uma heteroestrutura CoFe₂O₄/ZnO magneticamente recuperável, com boa resposta à luz branca e que atinge eficientemente o objetivo de purificação rápida de águas contaminadas com corantes catiônico (AM e RB) e aniônico (AT).

5.5.5 Cinética das reações de degradação na presença de CoFe₂O₄/ZnO

Conforme foi observado nas curvas apresentadas referente às reações de fotocatalise empregando a heteroestrutura CoFe₂O₄/ZnO (Figura 54), é possível perceber um decaimento exponencial em relação à concentração do corante com o tempo. A variação da concentração é inicialmente rápida e torna-se mais lenta à medida que as moléculas do corante são consumidas. Esse perfil é atribuído a reações de primeira ordem.

A velocidade de uma reação química se refere à variação na concentração de uma substância por unidade de tempo. A velocidade de uma reação em um determinado tempo t está relacionada com as concentrações das espécies presentes nesse tempo mediante uma expressão do tipo (Equação 35):

$$V = k [A]^m \cdot [B]^n \quad (35)$$

Para uma reação genérica $aA + bB \rightarrow xX$, onde m e n são determinados experimentalmente e a sua soma indica a ordem total da reação (zero, primeira, segunda ordem, etc.). A constante de proporcionalidade k , é denominada constante cinética ou constante de velocidade e sua magnitude depende da temperatura e pressão, indicando

como a temperatura afeta a velocidade. A constante k é característica da reação, ou seja, diferentes reações têm diferentes constantes de velocidade. Assim, é possível calcular a velocidade de uma reação, para qualquer conjunto de concentrações, caso o valor de k e a lei de velocidade de sejam conhecidos (Atkins; Jones, 2012).

A lei da velocidade para o consumo de um reagente A em uma reação de primeira ordem em qualquer instante após o começo da reação é dada pela Equação 36:

$$\text{Velocidade de consumo de A} = -d[A]/dt = k[A] \quad (36)$$

Como a velocidade instantânea é a derivada da concentração em relação ao tempo, são aplicadas técnicas do cálculo integral para encontrar a variação de $[A]$ em função do tempo, obtendo como resultado as Equação 37 e 38:

$$\int_{[A]_0}^{[A]_t} \frac{d[A]}{[A]} = (\ln[A]_t + \text{constante}) - (\ln[A]_0 + \text{constante})$$

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = \ln \frac{[A]_t}{[A]_0}$$

Assim, conclui-se que:

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt \quad (37)$$

Tomando os antilogaritmos (naturais) de ambos os lados, tem-se $[A]_t/[A]_0 = e^{-kt}$, portanto a forma exponencial é descrita como:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt} \quad (38)$$

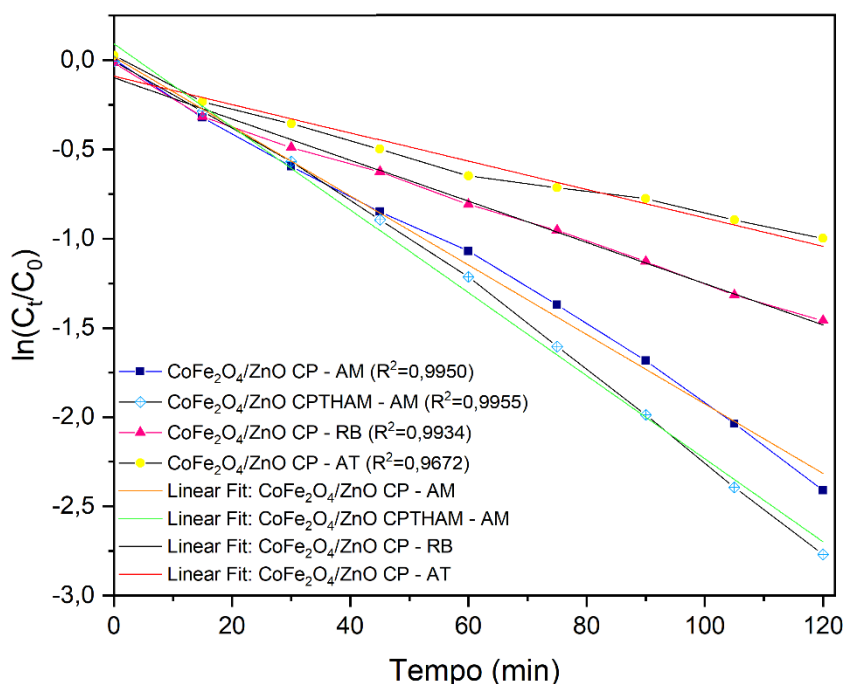
As duas equações derivadas, representadas pelas Equações 37 e 38, são formas da lei de velocidade integrada de uma reação de primeira ordem. O gráfico da concentração de um reagente em uma reação de primeira ordem tem decaimento exponencial. Quanto maior for a constante de velocidade, mais rápido é o decaimento a partir da mesma concentração inicial. Nesse tipo de comportamento, a variação da concentração é inicialmente rápida e torna-se mais lenta à medida que o reagente é consumido. Lançando em gráfico o logaritmo natural ($\ln$) da concentração do reagente

contra o tempo, se a reação é de primeira ordem, o gráfico é linear (Atkins; Jones, 2012). A equação da reta é dada por:

$$\begin{array}{ccccc} \underline{y} & = & \underline{m \cdot x} & + & \underline{b} \\ \updownarrow & & \updownarrow & & \updownarrow \\ \ln[A] & = & -k \cdot t & + & \ln[A]_0 \end{array}$$

Aplicando o ln da concentração do corante contra o tempo, observou-se que, para as reações de degradação dos corantes AM e RB obteve-se gráficos lineares, cuja regressão linear resultou em ajustes com valores de R-quadrado superiores a 99%, de acordo com a Figura 57. Isso indica que os dados estão próximos da linha de regressão ajustada, podendo ser aplicados ao modelo. Nos dados da fotocatalise do AT, o valor de R-quadrado foi um pouco menor, indicando ajuste de 96,72%.

Figura 57: Variação do logaritmo natural da razão da concentração pelo tempo de reação fotocatalítica com CoFe₂O₄/ZnO para degradação dos corantes AM, RB e AT.

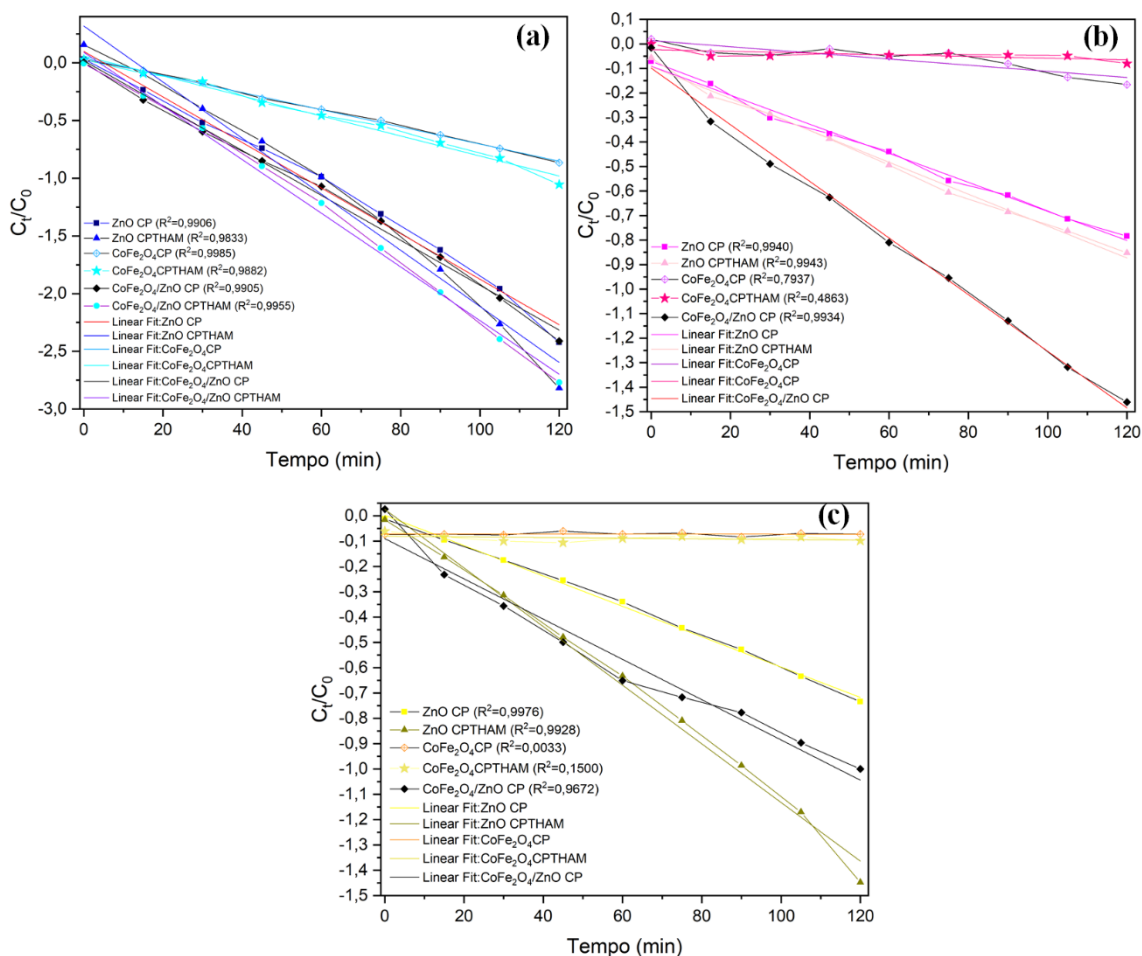


Um gráfico do ln da variação da razão da concentração pelo tempo de reação também foi construído com os resultados das reações de fotocatalise utilizando o CoFe₂O₄ e o ZnO puros, a fim de verificar a cinética dessas reações de degradação. Conforme observado na Figura 58, a regressão linear dos dados referente ao AM (a),

gerou ajuste entre 98 e 99% para todos os fotocatalisadores. Para os resultados de descoloração da RB (b), a regressão linear obteve ajuste acima de 99% para as reações utilizando ZnO e a heteroestrutura CoFe₂O₄/ZnO. Uma vez que se verificou a ocorrência de baixa eficiência de degradação do corante na presença de CoFe₂O₄ puro, a regressão linear não gerou bom ajuste da reta.

As reações de fotocatalise do AT possuem resultados que se ajustam bem à regressão linear (acima de 99%), quando aplicado o ZnO como fotocatalisador e a heteroestrutura ($\approx 97\%$). Na presença da ferrita de Co pura praticamente não houve descoloração da solução, logo, não é possível verificar os dados da cinética de degradação.

Figura 58: Variação do logaritmo natural da razão da concentração pelo tempo de reação fotocatalítica utilizando ZnO; CoFe₂O₄ e CoFe₂O₄/ZnO para degradação dos corantes AM (a); RB (b) e AT (c).



Muitas reações podem ser muito complexas, o que dificulta a determinação de parâmetros como a lei de velocidade, constante de velocidade e a ordem. Porém, há casos em que as taxas dependem mais da concentração de um dos reagentes. Em uma situação em que um reagente B está presente em grande excesso em relação a A, durante o curso inicial da reação a concentração de B não muda muito, podendo ser aproximada como constante. Qualquer alteração na velocidade da reação estará associada a mudanças em [A], assim:

$$\underbrace{\text{Velocidade}}_{\text{medida}} = \underbrace{k}_{\text{constante}} \cdot [A]^m \cdot \underbrace{[B]^n}_{\text{constante}}$$

$$\text{Velocidade} \approx \boxed{k'} [A]^m$$

Pseudo constante de velocidade

Nas reações de degradação de corante em solução aquosa por meio de reações de oxidação e redução, as moléculas de H₂O e O₂ adsorvidos na superfície do semicondutor atuam como reagentes nas reações de formação dos radicais •OH e •O₂ (Wang *et al.*, 2022). A concentração de [H₂O] é muito elevada e quase não varia na reação, de modo que pode ser considerada constante. Já a concentração do corante varia de maneira significativa. Considerando que as reações de degradação dos corantes seguem a cinética de primeira ordem, visto que os gráficos do ln da concentração em um determinado tempo (ln[C_t/C₀]) resultam em retas decrescentes, a lei da velocidade resultante é confirmada como sendo de pseudo-primeira ordem. A inclinação da reta é – k e o intercepto corresponde a [A]₀ (Atkins; Jones, 2012).

Os dados obtidos após a aplicação da regressão linear, referente ao valor do R-quadrado (coeficiente de determinação), da pseudo constante de velocidade da reação, extraída da equação da reta, e a relação com a eficiência de degradação apresentada estão dispostos na Tabela 7.

O ZnO apresentou-se como um excelente fotocatalisador para as reações de degradação dos corantes testados. A estrutura submetida ao tratamento hidrotérmico (CPTHAM) obteve maior eficiência de degradação e maior constante de velocidade para os três corantes em relação à amostra não submetida ao aquecimento (CP), indicando influência do tipo de síntese na propriedade fotocatalítica do semicondutor,

apesar das análises de caracterização estrutural não terem indicado alterações significativas nesse material.

Tabela 7: Eficiência de degradação (%) dos corantes AM, RB e AT após 120 min de fotocatalise, R^2 da regressão linear e pseudo constante de velocidade (k).

Material	Azul de Metileno			Rodamina B			Amarelo Tartrazina		
	%	R^2	k (min^{-1})	%	R^2	k (min^{-1})	%	R^2	k (min^{-1})
ZnO (CP)	91,13	0,991	0,0197	54,34	0,994	0,0059	52,01	0,998	0,0060
ZnO (CPHAM)	94,03	0,983	0,0243	57,37	0,994	0,0065	76,49	0,993	0,0116
CoFe ₂ O ₄ (CP)	57,96	0,999	0,0074	15,26	0,793	0,0012	6,98	0,003	0,0000
CoFe ₂ O ₄ (CPHAM)	65,19	0,988	0,0087	7,71	0,486	0,0003	9,34	0,150	0,0001
CoFe ₂ O ₄ /ZnO (CP)	91,03	0,991	0,0194	76,80	0,993	0,0115	75,57	0,967	0,0079
CoFe ₂ O ₄ /ZnO (CPHAM)	93,73	0,995	0,0232	-	-	-	-	-	-

Não foi observada atividade fotocatalítica relevante do CoFe₂O₄ para nenhum dos corantes testados, já que, mesmo para o AM, onde houve maiores taxas de degradação, a descoloração pode ser atribuída ao processo de fotólise, conforme já discutido anteriormente. Com isso, os valores da pseudo constante de velocidade para esse material foram baixos.

A heterojunção do ZnO com o CoFe₂O₄ une o melhor dos dois semicondutores, visto que apresentou alta eficiência de degradação dos corantes testados, com constantes de velocidade maiores, mantendo a alta magnetização intrínseca ao CoFe₂O₄, o que facilita a recuperação do fotocatalisador.

6. CONCLUSÃO

As técnicas de caracterização viabilizaram a determinação das propriedades estruturais, morfológicas, composicionais e fotoativas das ferritas de Co, Zn e Bi, BiVO_4 , ZnO e estruturas resultantes da associação entre esses materiais. Por meio delas foi possível confirmar a identidade dos materiais sintetizados, bem como a influência das rotas sintéticas utilizadas nas características dos semicondutores alvo. Os métodos de CP e CPTHAM permitiram a obtenção dos materiais de interesse e possibilitaram a análise do papel do tratamento hidrotérmico nas modificações desses óxidos oriundos das reações de coprecipitação. CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , ZnO e associações entre esses semicondutores puderam ser obtidos por CP, sem alterações significativas relacionadas ao emprego do THAM. Já o BiVO_4 e associações desse óxido com CoFe_2O_4 mostraram dependência do tratamento térmico para formação de estruturas monofásicas e com maior cristalinidade. A utilização da energia pela fonte de radiação micro-ondas influenciou no tamanho dos cristalitos obtidos, morfologia e tipo de fase. Estruturas do tipo silenita também foram geradas como produto das reações entre Fe e Bi, com estrutura monofásica e alta cristalinidade após tratamento hidrotérmico. Um material heteroestruturado foi gerado a partir da associação entre CoFe_2O_4 e ZnO, por ambos os métodos de síntese estudados. Comparando-se aos dados presentes na literatura, os materiais de interesse foram obtidos por rotas sintéticas simples, com menor gasto energético e de tempo, tornando-se ambientalmente e economicamente viáveis para aplicações.

Estes resultados propiciaram a investigação da atividade fotocatalítica desses materiais e a influência das características evidenciadas nas propriedades fotoativas dos mesmos. A heteroestrutura $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ obtida via CP e CPTHAM destacou-se em relação ao seu potencial na aplicação como fotocatalisador nas reações de degradação dos corantes AM, RB e AT. A heterojunção sintetizada via CP, sem tratamento térmico posterior, ao ser utilizada como fotocatalisador nas reações de degradação dos corantes, apresentou eficiência de 91,03% para AM, 76,80% para RB e 75,57% para AT. Além disso, sua propriedade magnética viabiliza a recuperação facilitada do catalisador após a fotocatalise. Diante do exposto, esse material mostrou-se com alto potencial fotocatalítico e magnético, sua obtenção é simples, rápida e com baixo consumo de energia e de reagentes.

7. REFERÊNCIAS

Ahmadi, R.; Imani, M.; Tadjarodi, A. **Microwave assisted synthesis of CoFe₂O₄ nanoparticles by utilizing organic promoters and evaluation of its properties.** Chemistry Proceedings, v. 3, p. 1-6, 2021.

Ahmed, S.; Rasul, M. G.; Martens, W. N.; Brown, R.; Hashib, M. A. **Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments.** Desalination, v. 261, p. 3-18, 2010.

Ajmal, A.; Majeed, I.; Malik, R. N.; Iqbal, M.; Nadeem, M. Arif.; Hussain, I.; Yousaf, S.; Zeshan; Mustafa, G.; Zafar, M. I.; Nadeem, M. Amtiaz. **Photocatalytic degradation of textile dyes on Cu₂O-CuO/TiO₂ anatase powders.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, p. 2138-2146, 2016.

Andhare, D. D.; Jadhav, S. A.; Khedkar, M. V.; Somvanshi, S. B.; More, S. D.; Jadhav, K. M. **Structural and chemical properties of ZnFe₂O₄ nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation technique.** Journal of Physics, v. 1644, p.1-5, 2020.

Andrade, J. M. **Síntese de óxido de cobre II (CuO) pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.** *Monografia*. Universidade Federal da Paraíba, Brasil, 2010.

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.** Ambiente & Água, v. 11, p. 387-401, 2016.

Ashik, U.; Viswan, A.; Kudo, S.; Hayashi, J-I. **Chapter 3 – Nanomaterials as Catalysts.** Applications of Nanomaterials, p. 45-82, 2018.

Atkins, P.; Jones, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** Tradução técnica: Ricardo Bicca de Alencastro. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

Ballarini, N., Cavani, F., Passani, S., Pesaresi, L., Lee, A., Wilson, K. **Phenol methylation over nanoparticulate CoFe₂O₄ inverse spinel catalysts: The effect of morphology on catalytic performance.** Applied Catalysis A: General, v. 366, p. 184-192, 2009.

Baskoutas, S. **Zinc oxide nanostructures: synthesis and characterization.** Materials, v. 11 (6):873, 2018.

Bethi, B.; Sonawane, S. H.; Bhanvase, B. A.; Gumfekar, S. P. **Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review.** Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 109, p. 178-189, 2016.

Brahimi, B.; Mekatel, E.; Baaloudj, O.; Trari, M. **High photocatalytic activity of the heterojunction photocatalyst CoFe₂O₄/AgCl for efficient photodegradation of solophenyl red 3BL dye in water.** Water, Air & Soil Pollution, v. 347, 2022.

Brasil. Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. Brasília, DF: Presidência da República, 1998.

Brito, N. N.; Silva, V. B. M. **Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental.** Revista Eletrônica de Engenharia Civil, v. 1, p. 36-47, 2012.

Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Bursten, B. E. **Química: a ciência central.** 9ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

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, p.1-15, 2019.

Buhro, W. E.; Colvin, V. L. **Shape matters.** Nature materials, v. 2, p. 138-139, 2003.

Burkov, V. I.; Egorysheva, A. V.; Kargin, Y. F. **Optical and chiro-optical properties of crystals with sillenite structure.** Journal of Crystallography Reports, v. 46, p. 312-335, 2000.

Byrappa, K.; Adschiri, T. **Hydrothermal technology for nanotechnology.** Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, v. 53, p. 117-166, 2007.

Byrappa, K.; Subramani, A. K.; Ananda, S.; Rai, K. M. L.; Dinesh, R.; Yoshimura, M. **Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO.** Bulletin of Materials Science, v. 29, p. 433-438, 2006.

Cabral, A. M. **Síntese por reação de combustão modificada e caracterização das ferroperovskitas de LFBO aplicados a multiferróicos.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

Callister, W. D. J.; Rethwisch, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais – uma introdução,** 8ª ed.; LTC, 2012, cap. 18.

Cam, N. T. D.; Pham, H.-D.; Pham, T.-D.; Phuong, T. T. T.; Hoang, C. V.; Tung, M. H. T.; Trung, N. T.; Huong, N. T.; Hien, T. T. T. **Novel photocatalytic performance of magnetically recoverable MnFe₂O₄/BiVO₄ for polluted antibiotics degradation.** Ceramics International, v. 47, p. 1686-1692, 2020.

Camarano, A. D.; Giuranno, D.; Narciso, J. **New advanced SiC-based composite materials for use in highly oxidizing environments: syntesis of SiC/IrSi₃.** Journal of the European Ceramic Society, v. 40, p. 603-611, 2020.

Campos Júnior, L. M. **Síntese e caracterização de óxidos magnéticos diluídos nanoestruturados preparados por moagem mecânica.** *Dissertação de Mestrado.* Universidade Federal de Alfenas, Brasil, 2014.

Carey, J. H.; Lawrence, J.; Tosine, H. M. **Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions.** *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, v. 16, p. 697-701, 1976.

Cavalheiro, A. A. **Breve abordagem sobre métodos químicos para a síntese de materiais cerâmicos avançados.** 63º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasil. Disponível em: <https://www.abceram.org.br/63cbc/breve-abordagem-sobre-metodos-quimicos-para-sintese-de-materiais-ceramicos-avancados>. Acesso em setembro de 2020.

Cao, L.; Ma, D.; Zhou, Z.; Xu, C.; Cao, C.; Zhao, P.; Huang, Q. **Efficient photocatalytic degradation of herbicide glyphosate in water by magnetically separable and recyclable BiOBr/Fe₃O₄ nanocomposites under visible light irradiation.** *Chemical Engineering Journal*, v. 368, p.212-222, 2019.

Cao, S.-W.; Zhu, Y.-J.; Cheng, G.-F.; Huang, Y.-H. **ZnFe₂O₄ nanoparticles: microwave-hydrothermal ionic liquid synthesis and photocatalytic property over phenol.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, p. 431-435, 2009.

Central Analítica. Instituto de Química – USP. **Microscopia eletrônica: varredura e transmissão.** Disponível em: http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=16#:~:text=As%20t%C3%A9cnica%20de%20Microscopia%20Eletr%C3%B4nica,centenas%20a%20milhares%20de%20vezes.

Chang, X.; Huang, J.; Cheng, C.; Sha, W.; Li, X.; Ji, G.; Deng, S.; Yu, G. **Photocatalytic decomposition of 4-t-octylphenol over NaBiO₃ driven by visible light: Catalytic kinetics and corrosion products characterization.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 173, p. 765-772, 2010.

Chauhan, D. S.; Gopal, C. S. A.; Kumar, D.; Mahato, N.; Quraishi, M. A.; Cho, M. H. **Microwave induced facile synthesis and characterization of ZnO nanoparticles as efficient antibacterial agents.** *Materials Discovery*, v. 11, p. 19-25, 2018.

Chen, S.-H.; Jiang, Y.-S.; Lin, H.-y. **Easy synthesis of BiVO₄ for photocatalytic overall water splitting.** *ACS Omega*, v. 5, p.8927-8933, 2020.

Chen, X.; Wu, Z.; Liu, D.; Gao, Z. **Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes.** *Nanoscale Research Letters*, v. 12, 2017.

Chiangraeng, N.; Chachvalvutikul, A.; Choklap, W.; Kaowphong, S.; Nimmanpipug, P. **Synthesis of BiVO₄ photocatalyst via cyclic microwave irradiation method.** *Ferroelectrics*, v. 552, p. 42-52, 2019.

Choi, M. **Photocatalytic and photoelectrochemical activities of strained BiVO₄.** *Applied Physics Letters*, v. 118, 161901, 2021.

Choudhary, S.; Sharma, M.; Krishnan, V.; Mohapatra, S. **Facile synthesis, structural, morphological, photocatalytic and optical properties of CoFe₂O₄/ZnO hybrid nanostructures**. *Ceramics International*, p. 1-12, 2022.

Clarker, E. A.; Aniliker, R. **Organic dyes and pigments**. In the Handbook of Environmental Chemistry, 3, Part A Antropogenic Compounds, ed. O huntzinger. Springer, Heidelberg, p. 181-215, 1980.

Costa, G.; Cangerana, F. **Estudo do processo oxidativo avançado como uma alternativa tecnológica e eficaz no tratamento de efluentes**. *Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura*, ed. 19, p. 63-84, 2016.

Craig, D. C.; Sthepheron, N. C. **Structural studies of some body-centered cubic phases of mixed oxides involving Bi₂O₃: the structures of Bi₂₅FeO₄₀ and Bi₃₈ZnO₆₀**. *Solid State Chemistry*, v. 15, p. 1-8, 1975.

CRN 1 – Conselho Regional dos Nutricionistas. **Rotulagem de alimentos que contém o corante tartrazina em discussão**. Publicado em: 03 de outubro de 2019. Disponível em: <<https://novportal.crn1.org.br/rotulagem-tartrazina/>>. Acesso em: 23/09/2022.

CRQ – Conselho Regional de Química. **Corantes e pigmentos**. *Química Viva*. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/quimicaviva_corantespigmentos>. Acesso em 05/09/2022.

Cruz, L. S.; Scienal, C. R.; Correa, D. S.; Paris, E. C. **Síntese por coprecipitação de nanopartículas de hidroxapatita e óxido cúprico para aplicação no agronegócio**. *Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária*, p. 439–442, 2014.

Dalponete, I.; Mathias, A. L.; Jorge, R. M. M.; Weinschutz, R. **Degradação fotocatalítica de tartrazina com TiO₂ imobilizado em esferas de alginato**. *Química Nova*, v. 39, p. 1165-1169, 2016.

Da Luz, V. C.; Bazoti, S. F.; Behling, L.; Rosa, C. D.; Pasquali, G. D. L. **Enhanced UV direct photolysis and UV/H₂O₂ for oxidation of triclosan and ibuprofen in synthetic effluent: an experimental study**. *Water, Air & Soil Pollution*, v. 233, 2022.

Dezotti, M.; Bassin, J. P.; Bila, D. M.; Azevedo, E. B.; Valentim, A. C. S. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. 1ed. RJ: E-papers, 2008.

Estudo da Cor. **Espectro Eletromagnético**. Disponível em: <<https://estudodacor.wordpress.com/aspectos-fisicos/espectro-da-luz/espectro-2/>>. Acesso em 04/09/2022.

Fang, M.; Tan, X.; Liu, Z.; Hu, B.; Wang, X. **Recent progress on metal-enhanced photocatalysis: a review on the mechanism**. *Research A Science Partner Journal*, 2021.

Ferreira, A. M.; Silva, G. C.; Duarte, H. A. **Materiais funcionais para a proteção ambiental**. *Química Nova na Escola*, n. 8, p. 30-38, 2014.

Fincur, N.L.; Krstic J. B.; Šibul, F. S.; Šojić, D. V. Despotović, V. N.; Banić, N. D.; Agbaba, J. R.; Abramović, B. F. **Removal of alprazolam from aqueous solutions by heterogeneous photocatalysis: Influencing factors, intermediates, and products.** Chemical Engineering Journal, v. 307, p. 1105–1115, 2017.

Fioreze, M.; Santos, E. P.; Schmachtenberg, N. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental.** Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital – REGET/UFSM, v. 18, p. 79-91, 2014.

Florêncio, T. M.; Malpass, G. R. P. **A brief explanation about environmental licenses in Brazil.** The Nexus – American Chemical Society, 2014.

Freire, R.S.; Pelegrini, R.; Kubota, L.T.; Durán, N. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** Química Nova, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

Freitas, A. S. **Tartrazina: uma revisão das propriedades e análises de quantificação.** Acta Tecnológica, v. 7, p. 65-72, 2012.

Frost, R. L.; Henry, D. A.; Weier, M. L.; Martens, W. **Raman spectroscopy of three polymorphs of BiVO₄: clinobisvanite, dreyerite and pucherite, with comparisons to (VO₄)³-bearing minerals: namibite, pottsite and schumacherite.** Journal of Raman Spectroscopy, v. 37, p. 722-732, 2006.

Fu, Y.; Chen, H.; Sun, X.; Wang, X. **Combination of cobalt ferrite and graphene: High-performance and recyclable visible-light photocatalysis.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 111–112, p. 280-287, 2012.

Fujishima, A.; Honda, K. **Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.** Nature, v. 238, p. 37-38, 1972.

Gálvez, J. B.; Rodríguez, S. M.; Gasca, C. A. E.; Bandala, E. R.; Gelover, S.; Leal, T. **Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte.** Parte 1. Disponível em: < <https://estrucplan.com.ar/purificacion-de-aguas-por-fotocatalisis-heterogenea-estado-del-arte-parte-1/>>. Acesso em: 25/04/2022.

Ganeshbabu, M.; Kannan, N.; Venkatesh, P. S.; Paulraj, G.; Jeganathan, K.; MubarakAli, D. **Synthesis and characterization of BiVO₄ nanoparticles for environmental applications.** Royal Society of Chemistry, v. 10, p. 18315-18322, 2020.

Gao, H.; Wang, S.; Wang, Y.; Yang, H.; Wang, F.; Tang, S.; Yi, Z.; Li, D. **CaMoO₄/CaWO₄ heterojunction micro/nanocomposites with interface defects for enhanced photocatalytic activity.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 642, p. 1-13, 2022.

Gao, X.; Wang, Z.; Fu, F.; Li, W. **Effects of pH on the hierarchical structures and photocatalytic performance of Cu-doped BiVO₄ prepared via the hydrothermal method.** Materials Science in Semiconductor Processing, v. 35, p.197-206, 2015.

Garza-Campos, B.; Brillas, E.; Hernández-Ramírez, A.; El-Ghenymy, A.; Guzmán-Mar, L.; Ruiz-Ruiz, E. J. **Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis.** Journal of Hazardous Materials, v. 319, p. 34–42, 2016.

Gaya, U. I.; Abdullah, A. H. **Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems.** Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 9, p. 1-12, 2008.

Germani, R.; Bini, M.; Fantacci, S.; Simonetti, F.; Tiecco, M.; Vaioli, E.; Del Giacco, T. **Influence of surfactants in improving degradation of polluting dyes photocatalyzed by TiO₂ in aqueous dispersion.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 418, 2021.

Góis, M. M. **Estudo das propriedades físicas de silenita tipo Bi₂₅FeO₄₀ obtida a partir de minerais.** *Dissertação de Mestrado.* Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Brasil, 2016.

Gonçalves, R. F.; Borges, K. C. M. B.; Rodrigues, M. H. M.; Silva, D. C. S.; Arruda, R. A. R.; Marques, A. P. A.; Santos, M. R. C. S.; Godinho, M. J. **Interface influence on photocatalytic properties of Ag₂MoO₄/ZnO heterojunctions.** Orbital, v. 11, 2019.

Gromboni, C. F.; Nogueira, A. R. A. **Avaliação de processos oxidativos avançados para o tratamento de águas residuais de banhos carapaticidas.** Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2008.

Guaglianoni, W. C.; Garcia, A. P.; Basegio, T. M.; Bergmann, C. P. **Caracterização microestrutural e atividade fotocatalítica de óxido de zinco nanoestruturado sintetizado por combustão em solução.** Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, v.12, p.153-158, 2015.

Hariganesh, S.; Vadivel, S.; Maruthamani, D.; Rangabhashiyam, S. Chapter 12 – **Disinfection by products in drinking water: detection and treatment methods.** Detection and Treatment, p. 279-304, 2020.

Herrmann, J. M. **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.** Catalysis Today, v. 53, p. 115-129, 1999.

Herrmann, J.-M. **Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications.** Topics in Catalysis, v. 34, p. 49-65, 2005.

Hirota, K.; Komatsu, G.; Yamashita, M.; Takemura, H.; Yamaguchi, O. **Formation, characterization and sintering of alkoxy-derived bismuth vanadate.** Materials Research Bulletin, v. 27, p. 823-830, 1992.

Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; **Environmental applications of semiconductor photocatalysis.** Chemical Reviews, v.95, p. 69-96, 1995.

Hosseini, S. M. **Structural, electronic and optical properties of spinel MgAl_2O_4 oxide**. *Physica Status Solidi (B)*, v. 245, p. 2800-2807, 2008.

Huijie, W.; Li, X.; Zhao, X.; Li, C.; Song, X.; Zhang, P.; Huo, P.; Li, X. **A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: from semiconductors to modification strategies**. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 43, p. 178-214, 2022.

Hussain, G.; Rahman, M. M. **An infrared study of co-adsorption of N_2O and CO on ZnO**. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 64, p. 880-885, 2006.

Ikram, M.; Rashid, M.; Haider, A.; Naz, S.; Haider, J.; Raza, A.; Ansar, M. T.; Uddin, M. K.; Ali, N. M.; Ahmed, S. S.; Imram, M.; Dilpazir, S.; Khan, Q.; Maqbool, M. **A review of photocatalytic characterization, and environmental cleaning, of metal oxide nanostructured materials**. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 30, 2021.

Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) – ETEs sustentáveis. **Principais métodos de tratamento de esgoto**. Disponível em: <<https://etes-sustentaveis.org/metodos-tratamento-de-esgoto/>>. Acesso em: 25/04/2022.

Jiang, H.; Dai, H.; Meng, X.; Zhang, L.; Deng, J.; Liu, Y.; Au, C. T. **Hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic properties of bismuth vanadate with multiple morphologies and/or porous structures for Methyl Orange degradation**. *Journal of Environmental Sciences*, v. 24(3), p. 449-457, 2012.

Kaewmanee, T.; Phuruangrat, A.; Thongtem, T.; Thongtem, S. **Solvothermal synthesis of Mn-Zn Ferrite(core)/ SiO_2 (shell)/ $\text{BiOBr}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ nanocomposites used for adsorption and photocatalysis combination**. *Ceramics International*, v. 46, p. 3655-3662, 2020.

Kashanian, S.; Zeidali, S. H. **DNA binding studies of tartrazine food additive**. *DNA and Cell Biology*, v. 30, p. 499-505, 2011.

Keen, O. S.; Thurman, E. M.; Ferrer, I.; Dotson, A. D.; Linden, K. G. **Dimer formation during UV photolysis of diclofenac**. *Chemosphere*, v. 93, p. 1948-1956, 2013.

Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. **The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape and dielectric environment**. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 668-677, 2002.

Kim, K. N.; Jung, H. R.; Lee, W. J. **Hollow cobalt ferrite-polyaniline nanofibers as magnetically separable visible light photocatalyst photodegradation of methyl orange**. *Journal Photochemistry and Photobiology: Chemistry*, v. 321, p. 257-265, 2016.

Klung, H. P.; Alexander, L. E. **X-ray diffraction procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials**. Wiley, New York, EUA, (1974), 966 p.

Köferstein, R.; Buttlar, T.; Ebbinghaus, S. **Investigations on Bi₂₅FeO₄₀ powders synthesized by hydrothermal and combustion-like processes.** Journal of Solid State Chemistry, v. 217, p. 50-56, 2014.

Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A. **TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations, a review.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 49, p. 1-14, 2004.

Kudo, A.; Hijii, S. **H₂ or O₂ evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts consisting of Bi³⁺ with 6s² configuration and d⁰ transition metal ions.** Chemistry Letters, v. 28, p. 1103-1104, 1999.

Kumar, A.; Pandey, G. **A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials.** Material Science & Engineering International Journal, v. 1, p. 106-114, 2017.

Kumar, V.; Gohain, M.; Som, S.; Kumar, V.; Bezuindenhoude, B. C. B.; Swart, H. C. **Microwave assisted synthesis of ZnO nanoparticles for lighting and dye removal application.** Physica B: Condensed Matter, v. 480, p. 36-41, 2016.

Kumari, P.; Khare, N. **Structural, optical and magnetic properties of Bi₂₅FeO₄₀ nanoparticles synthesized by hydrothermal method.** Recent Trends in Materials and Devices, v. 178, p. 139-143, 2016.

Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; De Moraes, S. G.; Durán, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova, v. 25, p. 78-82, 2002.

Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. **Photochemical processes for water treatment.** Chemical Reviews, v.93, p. 671-698, 1993.

Lellis, B.; Fávaro-Polonio, C. Z.; Pamphile, J. A.; Polonio, J. C. **Effects of textile dyes on health and environment and bioremediation potential of living organisms.** Biotechnology Research & Innovation, v. 3, p. 275-290, 2019.

Li, H.; Liu, G.; Duan, X. **Monoclinic BiVO₄ with regular morphologies: hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties.** Materials Chemistry and Physics, v. 115, p. 9-13, 2009.

Li, Y.; Xing, X.; Pei, J.; Li, R.; Wen, Y.; Cui, S.; Liu, T. **Automobile exhaust gas purification material based on physical adsorption of tourmaline powder and visible light catalytic decomposition of g-C₃N₄/BiVO₄.** Ceramics International, v. 46, p. 12637-12647, 2020.

Lu, Y.; Shang, H.; Shi, F.; Chao, C.; Zhang, X.; Zhang, B. **Preparation and efficient visible light-induced photocatalytic activity of m-BiVO₄ with different morphologies.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 85, p.44-50, 2015.

Ma, W.; Li, Z.; Liu, W. **Hydrothermal preparation of BiVO₄ photocatalyst with perforated hollow morphology and its performance on methylene blue degradation.** Ceramics International, v. 41, p.4340-p.4347, 2015.

Machado, A. E. H.; Patrocinio, A. O. T.; França, M. D.; Santos, L. M.; Borges, K. A.; Paula, L. F. **Metal oxides for photoinduced hydrogen production and dye sensitized solar cell applications. Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments.** MéndezVilas A., ed. Badajoz: Formatex, 867, 2013.

Magde, D.; Rojas, G. E.; Seybold, P. G. **Solvent dependence of the fluorescence lifetime of xanthene dyes.** Photochemistry and Photobiology, v. 70, 1999.

Maheshwari, K.; Agrawal, M.; Gupta, A. B. **Dye pollution in Water an Wastewater.** Novel Materials for Dye-containing Wastewater Treatment. Ed. Springer: Singapore, 2021.

Mahmood, M.; Yousuf, M. A.; Baig, M. M.; Imran, M.; Suleman, M.; Sharid, M.; Khan, M. A.; Warsi, M. F. **Spinel ferrite magnetic nanostructures at the surface of graphene sheets for visible light photocatalysis applications.** Physica B: Condensed Matter, v. 550, p. 317-323, 2018.

Mall, I. D.; Srivastava, V. C.; Agarwal, N. K.; Mishra, I. M. **Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly and activated carbon: kinect study and equilibrium isotherm analyses.** Chemosphere, v. 61, p. 492-501, 2005.

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, p. 561-571, 2017.

Martins, G. B. C.; Sucupira, R. R.; Suarez, P. A. Z. **A química e as cores.** Revista Virtual de Química, v. 7, p. 1508-1534, 2015a.

Martins, G. B. C.; Montenegro, M. A., Suarez, P. A. Z. **Kit colorimétrico para detecção de metanol em etanol combustível para o monitoramento da qualidade de combustíveis.** Química Nova, v. 38, 2015b.

Martins, M. A.; Trindade, T. **Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico.** Química Nova, v. 35, p. 1434-1446, 2012.

Meng, X.; Li, Z.; Zhang, Z. **Palladium nanoparticles and rGO co-modified BiVO₄ with greatly improved visible light-induced photocatalytic activity.** Chemosphere, v. 198, p. 1-12, 2018.

Mercola, J. **20% da poluição da água vem de suas roupas.** Disponível em: <https://portuguese.mercola.com/sites/articles/archive/2020/01/21/poluicao-da-industria-do-vestuario.aspx>. Acesso em: 22/04/2022.

Merck. Azul de Metileno (C.I.52015) – Sigma Aldrich. Disponível em: <<https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Methylene-blue-C.I.52015,MDACHEM-115943>>. Acesso em: 24/09/2022a.

Merck. Rodamina B (C.I.45170) – Sigma Aldrich. Disponível em: <<https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Rhodamine-B-C.I.45170,MDACHEM-107599>>. Acesso em: 24/09/2022b.

Mihailova, B.; Gospodinov, M.; Konstantinov, L. **Raman spectroscopy study of sillenites. I. Comparison between $\text{Bi}_{12}(\text{Si,Mn})\text{O}_{20}$ single crystals.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 60, p. 1821–1827, 1999.

Mikhailik, V. B.; Kraus, H.; Kapustyanyk, V.; Panasyuk, M. I.; Prots, Y.; Tsybukskyi, V.; Vasylechko, L. **Structure, luminescence and scintillation properties of the $\text{MgWO}_4\text{--MgMoO}_4$ system.** *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 20, 2008.

Mohabansi, N. P.; Patil, V. B.; Yenkie, N. **A comparative study on photo degradation of methylene blue dye effluent by advanced oxidation process by using TiO_2/ZnO photo catalyst.** *Rasayan Journal of Chemistry*, v. 4, p. 814-819, 2011.

Montenegro, D. N.; Hortelano, V.; Martínez, O.; Martínez-Tomas, M. C.; Sallet, V.; Muñoz-Sanjosé, V.; Jiménez, J. **Non-radiative recombination centres in catalyst-free ZnO nanorods grown by atmospheric-metal organic chemical vapour deposition.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 46, p. 1-4, 2013.

Moraes, J. L.; Sirtori, C.; Peralta-Zamora, P. G. **Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biologico convencional.** *Química Nova*, v. 29, 2006.

Mouallem-Bahout, M.; Bertrand, S.; Peña, O. **Synthesis and characterization of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinels prepared by a citrate precursor.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, p. 1080-1086, 2005.

Mourão, H. A. J. L.; Mendonça, V. R.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C. **Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica.** *Química Nova*, v. 32, p. 2181-2190, 2009.

Moutinho, I. L. D.; Bertges, L. C.; Assis, R. V. C. **Prolonged use of food dye tartrazine and its effects on the gastric mucosa of Wistars rat.** *Brazilian Journal of Biology*, 67, p. 141-145, 2007.

Nabiyouni, G.; Sharifi, S.; Ghanbari, D.; Salavati-Niasari, M. **A simple precipitation method for synthesis CoFe_2O_4 nanoparticles.** *Journal of Nanostructures*, v. 4, p. 317-323, 2014.

Néel, L. **Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites.** *Annales de Géophysique*, v. 5, p. 99–136, 1949, hal-03070532.

Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A.; Villa, R. D. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos de fenton e foto-fenton.** *Química Nova*, v. 30, p. 400-408, 2007.

Noor, M.; Mamun, M. A. A.; Matin, M. A.; Islam, Md. F.; Haque, S.; Rahman, F.; Hossain, M. N.; Hakim, M. A. **Effect of pH variation on structural, optical and shape morphology of BiVO_4 photocatalysts.** 10th International Conference on Electrical and Computer Engineering, v. A2, 2018.

Nguyen, N. T.; Nguyen, V. A. **Photocatalytic activity of ZnO nanomaterials prepared by a green, nonchemical route**. Journal of Nanomaterials, p. 1-8, 2020.

Oliveira, L. G.; Rodrigues, M. H. M.; Eduardo, A. C.; Godinho, M. J.; Santos, M. R. C. **Fotocatálise do corante azul de metileno por sistemas como SrSnO₃, BaSrSnO₃ e CaSrSnO₃**. Revista Processos Químicos, 2020.

Ostroski, I.; Baricatti, R. A.; Lindino, C. A. **Estabilidade dos corantes tartrazina e amarelo crepúsculo em refrigerantes**. Acta Science Technology, Maringá, v. 27, p. 101-106, 2005.

Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4ª ed. São Paulo: Cengage Learning, cap. 7, 2013.

Pereira, M. F.; Silva-Neta, A. R.; Farias, A. F. F.; Souza, A. G.; Fonseca, M. G.; Pontes, L. F. B. L.; Santos, I. M. G. **Pure and Al-doped ZnO obtained by the modified Pechini method applied in ethanolic transesterification of cottonseed oil**. Cerâmica, v. 63, p. 82-89, 2017.

Perreux, L.; Loupy, A. **A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations**. Tetrahedron, v. 57, p. 9199-9223, 2001.

Phu, N. D.; Hoang, L. H.; Vu, P. K.; Kong, M.-H.; Chen, X.-B.; Wen, H. C.; Chou, W. C. **Control of crystal phase of BiVO₄ nanoparticles synthesized by microwave assisted method**. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 27, p. 6452-6456, 2016.

Phuruangrat, A.; Maisang, W.; Phonkhokong, T.; Thongtem, S.; Thongtem, T. **Superparamagnetic and ferromagnetic behavior of ZnFe₂O₄ nanoparticles synthesized by microwave-assisted hydrothermal method**. Physical Chemistry of Nanoclusters and Nanomaterials, v. 91, p. 951-956, 2017.

Pignatello, J. J.; Oliveros, S. E.; Mackay, A. **Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry**. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 36, p. 1-84, 2006.

Portal São Francisco. **Corantes e Pigmentos**. Disponível em: <<https://www.portalsaofrancisco.com.br/quimica/corantes-e-pigmentos>>. Acesso em: 25/09/2022.

Qi, P.; Lin, Z.; Li, J.; Wang, C.; Meng, W.; Hong, H.; Zhang, X. **Development of a rapid, simple and sensitive HPLC-FLD method for determination rhodamine B in chili-containing products**. Food Chemistry, v. 164, p. 98-103, 2014.

Qutub, N.; Singh, P.; Sabir, S.; Sagadevan, S.; Oh, W.-C. **Enhanced photocatalytic degradation of Acid Blue dye using CdS/TiO₂ nanocomposite**. Scientific Reports, v. 12, p. 1-18, 2022.

- Rafiq, A.; Ikram, M.; Ali, S.; Niaz, F.; Khan, M.; Khan, Q.; Maqbool, M. **Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 97, p. 111-128, 2021.
- Rauf, M. A.; Ashraf, S. S. **Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution**. Chemical Engineering Journal, v. 151, p. 10-18, 2009.
- Revankar, M. S.; Lele, S. S. **Synthetic dye decolorization by white rot fungus, *Ganoderma* sp. WR-1**. Bioresource Technology, v. 98, p. 775-780, 2007.
- Rezende, C. P.; Silva, J. B.; Mohallem, N. D. S. **Influence of drying on the characteristics of zinc oxide nanoparticles**. Brazilian Journal of Physics, v. 39, p. 248-251, 2009.
- Ribeiro, C.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Leite, E. R. **Oriented attachment mechanism in anisotropic nanocrystals: a “polymerization” approach**. ChemPhysChem, v. 7, p. 664-670, 2006.
- Rios, P. R.; Siciliano Jr, F.; Sandim, H. R. Z.; Plaut, R. L.; Padilha, A. F. **Nucleation and growth during recrystallization**. Materials Research, v. 8, p. 225-238, 2005.
- Rocha, D. L.; Kamogawa, M. Y.; Rocha, F. R. P. **A critical review on photochemical conversions in flow analysis**. Analytica Chimica Acta, v. 896, p. 11-33, 2015.
- Rodrigues, M. H. M. *Dissertação de Mestrado. Estudo da influência do pH na síntese do BiVO₄ e suas propriedades fotocatalíticas e prospecção antimicrobiana in vitro*. Universidade Federal de Goiás/Regional Catalão, Brasil, 2019.
- Rogers, B.; Adams, J.; Pennathur, S. **Nanotechnology: understanding small systems**. 3^a ed. London: CRC Press, cap. 1, 2015.
- Rueda-Marquez, J. J.; Levchuk, I.; Ibañez, P. F.; Sillanpää, M. **A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters**. Journal of Cleaner Production, v. 258, 2020.
- Sajid, M. M.; Amin, N.; Shad, N. A.; Khan, S. B.; Javed, Y.; Zhang, Z. **Hydrothermal fabrication of monoclinic bismuth vanadate (m-BiVO₄) nanoparticles for photocatalytic degradation of toxic organic dyes**. Materials Science and Engineering: B, v. 242, p. 83-89, 2019.
- Santos, B. M. S.; Dupim, M. S.; Oliveira, P. H. R.; Finelli, F. G. **Reações de transferência de átomo de hidrogênio (HAT) em fotocatalise: avanços recentes na ativação de ligações C-H**. Revista Virtual de Química, v. 13, p. 1-31, 2021.
- Santos, L. M.; Amorim, K. P.; Andrade, L. S.; Batista, P. S.; Trovó, A. G.; Machado, A. E. H. **Dye degradation enhanced by coupling electrochemical process and heterogeneous photocatalysis**. Journal Brazilian Chemical Society, v. 26, p. 1817-1823, 2015.

Santos, L. M. *Tese de Doutorado. Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea*. Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2017.

Scherrer P. **Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgensrahl**en [Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays]. *Nachr Ges Wiss Goettingen, Math-Phys Kl.* 1918; 98-100. German.

Sczancoski, J. C.; Avansi, W.; Costa, M. G. S.; Li, M. S.; Mastelaro, V. R.; Santos, R. S.; Longo, E.; Cavalcante, L. S. **Effect of different strontium precursors on the growth process and optical properties of SrWO₄ microcrystals**. *Journal of Materials Science*, v. 50, p. 8089-8103, 2015.

Senasu, T.; Youngme, S.; Hemavibool, K.; Nanan, S. **Sunlight-driven photodegradation of oxytetracycline antibiotic by BiVO₄ photocatalyst**. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 297, p. 1-10, 2021.

Serpone, N.; Borgarello, E.; Grätzel, M. **Visible light induced generation of hydrogen from H₂S in mixed semiconductor dispersions; improved efficiency through inter-particle electron transfer**. *Journal of the Chemical Society*, 1984.

Shriver, D. F.; Atkins, P. **Química Inorgânica**. Tradução: Roberto de Barros Faria, 4^a ed. Porto Alegre: Bookman, cap. 3, 2008.

Sickafus, K. E.; Wills, J. M.; Grimes, N. W. **Structure of spinel**. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, p. 3279-3292, 1999.

Silva, J. B.; Vieira, F.; Nascimento, G. L. T.; Mohallem, N. D. S. **Caracterização de ferritas de cobalto sintetizadas via coprecipitação e processo hidrotermal**. *Cerâmica*, v. 42, p. 312-315, 1996.

Silverstein, R. M.; Webster, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 7^a ed., Rio de Janeiro: LTC, Editora S.A., 2006.

Simonescu, C. M.; Tătarus, A.; Culiță, D. C.; Stănică, N.; Butoi, B.; Kuncser, A. **Facile synthesis of cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles in the presence of sodium bis (2-ethyl-hexyl) sulfosuccinate and their application in dyes removal from single and binary aqueous solutions**. *Nanomaterials*, v. 11, p. 1-27, 2021.

Singh, Z.; Chadha, P. **Textile industry and occupational cancer**. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, v. 11, 2016.

Sirés, I.; Brillas, E.; Oturan, M. A.; Rodrigo, M. A.; Panizza, M. **Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review**. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, p. 8336–8367, 2014.

Soltani, T.; Entezari, M. H. **Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation**. *Journal of molecular Catalysis A: Chemical*, v. 377, p.197-203, 2013.

Sonu, V. D.; Sharma, S.; Raizada, P.; Hosseini-Bandegharai, A.; Gupta, V. K.; Singh, P. **Review on augmentation in photocatalytic activity of CoFe_2O_4 via heterojunction formation for photocatalysis of organic pollutants in water.** Journal of Saudi Chemical Society, v. 23, p.1119-1136, 2019.

Sousa Filho, P. C.; Serra, O. A. **Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras.** Química Nova, v. 45, p. 424-434, 2015.

Souza, N. K. **Adsorção de corantes catiônicos e aniônicos em solução aquosa usando novos materiais bi-funcionalizados a partir do bagaço de cana-de-açúcar.** *Dissertação de Mestrado.* Universidade Federal de Ouro Preto, Brasil, 2013.

Soylak, M.; Unsal, Y. E.; Yilmaz, E.; Tuzen, M. **Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction.** Food and Chemical Toxicology, v. 49, p.1796-1799, 2011.

Stoner, E. C.; Wohlfarth, E. P. **A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys.** Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, v. 240, p. 599-642, 1948.

Stuart, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications,** John Wiley & Sons, Ltd., 2004.

Suarez, P. A. Z.; Martins, G. B. C. INPI patente nº BR 10 2012 012197 2, 2012.

Subramanian, B.; Prakash, N.; Thirumalai, K.; Muruganandham, M.; Sillanpää, M.; Swaminathan, M. **Facile construction of heterostructure BiVO_4 – ZnO and Its Dual Application of Greater Solar Photocatalytic Activity and Self-Cleaning Property.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 53, p. 8346-8356, 2014.

Sun, M.; Han, X.; Chen, S. **Synthesis and photocatalytic activity of nano-cobalt ferrite catalyst for the photo-degradation various dyes under simulated sunlight irradiation.** Materials Science in Semiconductor Processing, v. 91, p. 367-376, 2019.

Sun, Y.; Xiong, X.; Xia, Z.; Liu, H.; Zhou, Y.; Luo, M.; Wang, C. **Study on visible light response and magnetism of bismuth ferrites synthesized by a low temperature hydrothermal method.** Ceramics International, v. 39, p. 4651–4656, 2013.

Sundararajan, M.; Sailaja, V.; Kennedy, L. J.; Vijaya, J. J. **Photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite: kinetics and mechanism.** Ceramics International, v. 43, p. 540-548, 2017.

Teixeira, C. P. A. B.; Jardim, W. F. **Caderno Temático Volume 03: Processos Oxidativos Avançados – Conceitos Teóricos.** Universidade Estadual de Campinas, 2004.

Teixeira, A. R. F. A.; Neris, A. M.; Longo, E.; Carvalho Filho, J. R.; Hakki, A.; Macphee, D.; Santos, I. M. G. **SrSnO_3 perovskite obtained by the modified Pechini method-Insights about its photocatalytic activity.** Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, v. 369, p. 181-188, 2019.

Terna, A. D.; Elemike, E. E.; Mbonu, J. I.; Osafire, O. E.; Ezeani, R. O. **The future of semiconductors nanoparticles: synthesis, properties and applications**. Materials Science & Engineering B, v. 272, 2021.

Troque, B. F.; Eliziário, S. A.; Godinho, M. J.; Kiminami, R. H. G. A. **Síntese *in situ* pelo método hidrotérmico de heteroestruturas de titanato-ferritas e sua atividade fotocatalítica**. Cerâmica, v. 64, p. 248-253, 2018.

Ubani, C. A.; Ibrahim, M. A. **Complementary processing methods for ZnO nanoparticles**. Materials Today: Proceedings, v. 7, p. 646-654, 2019.

Umbuzeiro, G. A. **Pesquisadores avaliam impactos provocados pela presença de corantes em rios e córregos do Estado de São Paulo**. Disponível em: <https://www.ecodebate.com.br/2012/06/28/pesquisadores-avaliam-impactos-provocados-pela-presenca-de-corantes-em-rios-e-corregos-do-estado-de-sao-paulo/>. Acesso em 22/04/2022.

Vargas, V. M. M.; Dalmolin, C.; Pezzin, S. H.; Oliveira, M. M.; Peralta-Zamora, P. A. **polianilina no cenário ambiental: uma abordagem sobre fotocatalise heterogênea**. Química Nova, v. 41, p. 315-325, 2018.

Venturini Junior, J. **Dissertação de Mestrado. Síntese por sol-gel de ferrita de cobalto e sua caracterização microestrutural e de propriedades magnéticas**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2015.

Verma, M. K.; Kumar, A.; Singh, L.; Sonwani, R. K.; Das, T.; Singh, S.; Kumar, V.; Singh, N. B.; Mandal, K. **Bi₂₅FeO₄₀ polycrystalline ceramic as highly efficient photocatalyst synthesized via economical chemical route**. Materials Technology: Advanced Performance Materials, p. 1-11, 2019.

Vieira, E. G.; Sousa, P. A. A.; Matos, J. M. E.; Santos, M. R. M. C. **Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura do tipo scheelita**. Cerâmica, v. 59, p. 417-425, 2013.

Volanti, D. P.; Cavalcante, L. S.; Keyson, D.; Lima, R. C.; DE Moura, A. P.; Moreira, M. L.; Godinho, M.; Longo, E.; Varela, J. A. **Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas**. Metalurgia e Materiais, v. 63, p. 352-357, 2007.

Wang, G.; Cheng, D.; He, T.; Hu, Y.; Deng, Q.; Mao, Y.; Wang, S. **Enhanced visible-light responsive photocatalytic activity of Bi₂₅FeO₄₀/Bi₂Fe₄O₉ composites and mechanism investigation**. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 30, p. 10923-10933, 2019.

Wang, H.; Li, X.; Zhao, X.; Li, C.; Song, X.; Zhang, P.; Huo, P.; Li, X. **A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: from semiconductors to modification strategies**. Chinese Journal of Catalysis, v. 43, p. 178-214, 2022.

Wang, Y.; Huang, J.; Tan, G.; Huang, J.; Zhang, L. **Controllable synthesis and photocatalytic properties of C-doped BiVO₄ with self-heterostructure under different light sources**. NANO: Brief Reports and Reviews, v. 10, p. 1-9, 2015.

Wood, D.L.; Tauc, J. **Weak absorption tails in amorphous semiconductors**. Physical Review B, v. 5, p. 3144, 1972.

Wu, L.; Dong, C.; Chen, H.; Yao, J.; Jiang, C.; Xue, D. **Hydrothermal synthesis and magnetic properties of bismuth ferrites nanocrystals with various morphology**. Journal American Ceramic Society, v. 95, p. 3922-3927, 2012.

Xia, Z.; Xing, S.; Wang, H.; Zhao, D.; Wu, S.; Jiang, W.; Wang, N.; Liu, S.; Liu, C.; Ding, W.; Zhang, Z. **Weak-visible-light-driven Fe doped TiO₂ photocatalyst prepared by coprecipitation method and degradation of methyl orange**. Optical Materials, v. 129, 2022.

Xu, C.; Anusuyadevi, P. R.; Aymonier, C.; Luque, R.; Marre, S. **Nanosructured materials for photocatalysis**. Royal Society of Chemistry, v. 48, p. 3868-3902, 2019.

Yacobi, B. **Semiconductor materials: an introduction to basic principles**. Springer US, Boston, 2003.

Yan, X. L.; Chen, Y.; Liu, B. T.; Tu, M. J. **Progress in BiVO₄ photocatalyst under visible light**. Materials Science Forum, v. 852, p. 1429-1435, 2016.

Yang, T.; Xia, D.; Chen, G.; Chen, Y. **Influence of the surfactant and temperature on the morphology and physico-chemical properties of hydrothermally synthesized composite oxide BiVO₄**. Materials Chemistry and Physics, v. 114, p. 69-72, 2009.

Yang, X.; Wang, D. **Photocatalysis: from fundamental principles to materials and applications**. ACS Applied Energy Materials, v. 1, p. 6657-6693, 2018.

Yargeau, V.; Metcalfe, C. D. **Photocatalytic degradation of contaminants with titanium dioxide: A 40-year retrospective on the paper by John Carey and colleagues published in BECT**. Springer Link, v. 98, p. 147-148, 2017.

Yupeng, L.; Duan, S.; Wang, R. **Structure design, controllable synthesis and application of metal-semiconductor heterostructure nanoparticles**. Progress in Natural Science: Materials International, v. 30, 9. 1-12, 2020.

Zanoni, M. V. B.; Hideko, Y. **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1^a ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

Zaoui, A.; Sekkal, W. **Pressure-induced softening of shear modes in wurtzite ZnO: A theoretical study**. Physical Review B, v. 66, 2002.

Zhang, A.; Zhang, J. **The effect of hydrothermal temperature on the synthesis of monoclinic bismuth vanadate powders**. Materials Science-Poland, v. 27, p. 1015-1023, 2009.

Zhang, W.; Qiao, X.; Qiu, X.; Chen, Q.; Cai, Y.; Chen, H. **Controllable synthesis and ostwald ripening of silver nanoparticles**. *Current Nanoscience*, v. 9, p. 753-758, 2013.

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.

Ziulli, R. L.; Jardim, W. F. **Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂**. *Química Nova*, v. 21, 1998.

Zmija, J.; Borowiec, M. T.; Majchrowski, A.; Szymczak, H; Zayarnyuk, T. **Higly photoconducting sillenite single cristals**. *Crystal Engineering*, v. 5, p. 273-282, 2002.

Zu, Y-J.; Chen, F. **Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase**. *Chemical Reviews*, v. 114, p. 6462-6555, 2014.