

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**INVESTIGAÇÃO FOTOCATALÍTICA DAS HETEROESTRUTURAS
BIVO₄/CoFe₂O₄ NO CORANTE AZUL DE METILENO**

LETÍCIA GUIMARÃES OLIVEIRA

Catalão-GO, 2020



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

2. Nome completo do autor

Leticia Guimarães Oliveira

3. Título do trabalho

INVESTIGAÇÃO FOTOCATALÍTICA DAS HETEROESTRUTURAS
BIVO₄/CoFe₂O₄ NO CORANTE AZUL DE METILENO

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 **Mário Godinho Júnior, Professor do Magistério Superior**, em 13/08/2020, às 12:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **LETICIA GUIMARÃES OLIVEIRA, Discente**, em 17/08/2020, às 17:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



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 **1484290** e o código CRC **67FB7144**.

Referência: Processo nº 23070.030191/2020-68 SEI nº 1484290

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**INVESTIGAÇÃO FOTOCATALÍTICA DAS HETEROESTRUTURAS
BIVO₄/CoFe₂O₄ NO CORANTE AZUL DE METILENO**

LETÍCIA GUIMARÃES OLIVEIRA

Catalão-GO, 2020

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

Guimarães Oliveira, Leticia
INVESTIGAÇÃO FOTOCATALÍTICA DAS
HETEROESTRUTURAS BIVO₄/CoFe₂O₄ NO CORANTE AZUL DE
METILENO [manuscrito] /
Leticia Guimarães Oliveira. - 2020.
LX, 60 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Mario Godinho Junior.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2020.

Bibliografia.

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

1. Vanadato de bismuto. 2. Ferrita de cobalto. 3. Heteroestruturas. 4. Fotocatálise heterogênea. 5. Química. I. Godinho Junior, Mario, orient. II. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 02 da sessão de Defesa de Dissertação de **Letícia Guimarães Oliveira**, que confere o título de Mestre(a) em **Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química da UFG - Regional Catalão

Ao/s **vinte e dois dias do mês de julho de dois mil e vinte**, a partir da(s) **14:30 horas**, por videoconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada **“INVESTIGAÇÃO FOTOCATALÍTICA DAS HETEROESTRUTURAS BIVO4/CoFe2O4 NO CORANTE AZUL DE METILENO”**. Os trabalhos foram instalados pelo(a) Orientador(a), Professor(a) Doutor(a) **Mário Godinho Junior (UAEQ/UFG-RC)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor(a) Doutor(a) **Domingos Lopes da Silva Junior (IFC/UFG-RC)**, membro titular externo; Professor(a) Doutor(a) **Maria Fernanda do Carmo Gurgel (UAEQ/UFG-RC)**, membro titular interno, cujas participações ocorreram por meio de videoconferência. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido(a) o(a) candidato(a) **aprovado(a)** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo(a) Professor(a) Doutor(a) **Mário Godinho Junior**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, ao(s) **vinte e dois dias do mês de julho de dois mil e vinte**. TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

Não houve

alteração no título



Documento assinado eletronicamente por **Mário Godinho Júnior, Professor do Magistério Superior**, em 22/07/2020, às 18:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Fernanda Do Carmo Gurgel, Professora do Magistério Superior**, em 22/07/2020, às 19:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Domingos Lopes Da Silva Júnior, Professor do Magistério Superior**, em 22/07/2020, às 20:22, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site tps://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1451462** e o código CRC **99A2E6A7**.

Referência: Processo nº 23070.030191/2020-68

SEI nº 1451462

RESUMO

Materiais tais como: o BiVO_4 e o CoFe_2O_4 são de grande importância por apresentarem características e propriedades únicas. O BiVO_4 pode ser aplicado em catálise, fotoluminescência, watersplitting, dentre outras. O CoFe_2O_4 é um material magnético e um fotocatalisador utilizado em reações Fenton e Foto-Fenton. Neste trabalho, os pós BiVO_4 e o CoFe_2O_4 foram sintetizados na sua forma pura por coprecipitação com posterior tratamento hidrotérmico assistido por microondas (CPTHAM), a $130\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Heteroestruturas compostas pelos materiais, BiVO_4 e o CoFe_2O_4 foram obtidas com proporções de 1 e 2 mols de BiVO_4 para 1 mol de CoFe_2O_4 utilizando o CPTHAM. As amostras de CoFe_2O_4 foram obtidas com fase cúbica monofásica do tipo espinélio e para o BiVO_4 foram obtidas as fases monoclinica e tetragonal. Na caracterização estrutural por difração de raios X (DRX) das heteroestruturas, foram observadas todas fases de interesse. Os valores de “band gap” dos materiais foram determinados por reflectância difusa utilizando a espectroscopia de UV-Vis. Os valores da banda gap foram 2,41 para BiVO_4 e 1,75 para CoFe_2O_4 , respectivamente. As investigações da propriedade fotocatalítica e magnética, observou-se uma descoloração do corante Azul de Metileno de 60 % e 58% em 120 min usando a heteroestrutura $\text{BiVO}_4 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$ nas proporções de 1:1 e 2:1 respectivamente. Notou-se que na atração das heteroestruturas por imã foi eficiente. Desta forma, os resultados obtidos demonstram que as heteroestruturas são eficazes na descoloração do corante Azul de metileno e que podem ser recuperadas após o uso aplicação de um campo magnético.

Palavras-chave: vanadato de bismuto, ferrita de cobalto, heteroestruturas, método hidrotérmico, fotocatalise heterogênea.

Abstract

Materials such as: BiVO_4 and CoFe_2O_4 are of great importance because they have unique characteristics and properties. BiVO_4 can be applied in catalysis, photoluminescence, partition, among others. CoFe_2O_4 is a magnetic material and a photocatalyst used in Fenton and Foto-Fenton reactions. In this work, BiVO_4 and CoFe_2O_4 powders were synthesized in their pure form by coprecipitation with subsequent microwave-assisted hydrothermal treatment (CPTHAM), at 130°C for 30 min, with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Heterostructures composed of materials, BiVO_4 and CoFe_2O_4 were displaced with proportions of 1 and 2 mol of BiVO_4 to 1 mol of CoFe_2O_4 using CPTHAM. CoFe_2O_4 prey were anterior with spinel-type monophasic cubic phase and for BiVO_4 they were eliminated as monoclinic and tetragonal phases. In the structural characterization by X-ray diffraction (XRD) of the heterostructures, all phases of interest were observed. The band gap values of the materials were determined by diffuse reflectance using UV-Vis spectroscopy. The values of the gap band were 2.41 for BiVO_4 and 1.75 for CoFe_2O_4 , respectively. The investigations of the photocatalytic and magnetic properties, observed a discoloration of the methylene blue dye of 60% and 58% in 120 min using a $\text{BiVO}_4 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$ heterostructure in the proportions of 1: 1 and 2: 1. It was noted that in the attraction heterostructures per magnet was efficient. In this way, the results obtained demonstrate that the heterostructures are effective in discoloration of the methylene blue dye and that they can be recovered after using a magnetic field.

Keywords: bismuth vanadate, cobalt ferrite, heterostructures, hydrothermal method, heterogeneous photocatalysis

Agradecimentos

De forma especial, agradeço a Deus, por me conceber a oportunidade de realizar um mestrado e que me agregou muito na minha vida tanto profissional quanto pessoal.

Agradeço ao meu orientador Mario Godinho Junior, que sem sua compreensão e amor pelos orientados, não seria possível a realização deste trabalho. Agradeço aos meus pais que sempre me deram força para nunca desistir dos meus sonhos e alcançar os meus projetos.

Aos meus familiares, que sempre estiveram comigo e sempre me auxiliando quando precisava. Aos colegas do laboratório, meu eterno agradecimento, em especial as alunas de doutorado, Kellen, Ariadne e Rívia, que me ajudaram tanto para realização deste trabalho.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para que eu conseguisse finalizar estes dois anos de pós graduação.

Sem vocês, com certeza eu não conseguiria. Meu eterno agradecimento!!!

"A cruz sagrada seja minha luz"

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura esquemática do BiVO_4 monoclinico	17
Figura 2: Representação da ferrita CoFe_2O_4 , considerando um espinélio inverso.....	19
Figura 3: Fluxograma dos tipos utilização de POAs	21
Figura 4: Sistema representativo da foto-ativação de semicondutor	22
Figura 5: Fluxograma da síntese de Ferrita de cobalto	26
Figura 6: Fluxograma da síntese do Vanadato de Bismuto	27
Figura 7: Fluxograma da Heteroestrutura 1:1	27
Figura 8: Fluxograma da Heteroestrutura 2:1	28
Figura 9: Reator de Fotocatálise	32
Figura 10: Fluxograma do ensaio fotocatalítico	33
Figura 11: Difratoograma de raios X para o material BiVO_4 , CoFe_2O_4 , e a heteroestrutura $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1	35
Figura 12: Espectro de absorção óptica na região do UV-Vis o material. a) BiVO_4 . b) CoFe_2O_4 . c) $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1 d) $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 2:1	37
Figura 13: Espectro de infravermelho.....	39
Figura 14: Espectro Raman do material BiVO_4	42
Figura 15: Espectro Raman dos materiais CoFe_2O_4 , $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1 e CoFe_2O_4 2:1.....	42
Figura 16: Espectro Raman dos materiais misturados 1:1 e o $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1	43
Figura 17: MEV do BiVO_4 (a)Dimensão $10\mu\text{m}$ (b) Dimensão $2\mu\text{m}$	44
Figura 18: MEV do CoFe_2O_4 (a)Dimensão $100\mu\text{m}$ (b) Dimensão $10\mu\text{m}$	45

Figura 19: MEV do $\text{BiVO}_4 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1 (a)Dimensão 5 μm (b) Dimensão 2 μm	45
Figura 20: MEV do $\text{BiVO}_4 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$ 2:1 (a)Dimensão 10 μm (b) Dimensão 5 μm	46
Figura 21 : Degradação por fotólise do corante azul de metileno.....	47
Figura 22 : Degradação do corante de metileno para o material BiVO_4	48
Figura 23 : Perfil cinético de pseudo-primeira ordem para os materiais BiVO_4	49
Figura 24 : Degradação do corante de metileno para o material CoFe_2O_4	49
Figura 25 : Perfil cinético de pseudo-primeira ordem para o material CoFe_2O_4	50
Figura 26 : Degradação do corante de metileno para a heteroestrutura $\text{BiVO}_4 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1	51
Figura 27 : Perfil cinético de pseudo primeira ordem o a heteroestrutura $\text{BiVO}_4 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1	52
Figura 28 : Degradação do corante de metileno para a heteroestrutura $\text{BiVO}_4 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$ 2:1	53
Figura 29 : Perfil cinético de pseudo primeira ordem o a heteroestrutura $\text{BiVO}_4 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$ 2:1.....	54
Figura 30: Teste qualitativo da magnetização do CoFe_2O_4	55
Figura 31: Teste qualitativo da magnetização das heteroestruturas.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Potencial de oxidação	21
Tabela 2: Valores de FWHM e tamanho médio do cristalito	36
Tabela 3 : Modos Vibracionais de IR-TF	39
Tabela 4: Atividade fotocatalítica e constantes de velocidade	55

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

PHAM – Processamento Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas

CP – Coprecipitação

BiVO_4 – Vanadato de Bismuto

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – Nitrato de Bismuto pentahidratado

NH_4VO_3 – Metavanadato de Amônio

VO_4 - Vanadato

UV – Ultravioleta

nm - nanômetro

BV – Banda de Valência

BC – Banda de condução

E_g – Energia de gap

$\text{OH}\cdot$ - radical hidroxila

$\text{O}_2 \cdot \cdot$ - Radical Superóxido

POA's – Processos oxidativos avançados

DRX – Difração de Raios - X

MET – Microscopia Eletrônica de Trânsmissão

FWHM – Largura a $\frac{1}{2}$ altura

TC – Tamanho de Cristalito

IVTF: Infravermelho transformada de Fourier

SUMÁRIO

Capítulo 1: INTRODUÇÃO

- 1.1 Vanadato de Bismuto
- 1.2 Ferritas de Cobalto
- 1.3 Fotocatálise Heterogênea

Capítulo 2: OBJETIVOS

Capítulo 3: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

- 3.1 Reagentes
- 3.2 Sínteses
- 3.3 Síntese do CoFe_2O_4
- 3.4 Síntese do BiVO_4
- 3.5 Sínteses das Heteroestruturas
- 3.6 Técnicas de caracterização

Capítulo 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

- 4.1 DRX
- 4.2 Reflectância na região da Ultravioleta-Visível
- 4.3 Absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier
- 4.4 Espectroscopia de RAMAN
- 4.5 Microscopia eletrônica de varredura
- 4.6 Fotocatálise
 - 4.6.1 Fotólise
 - 4.6.2 Fotocatálise Heterogênea

Capítulo 5: MAGNETIZAÇÃO

Capítulo 6: CONCLUSÕES

Capítulo 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 1: INTRODUÇÃO

No momento atual, a nanociência é uma das áreas de maior relevância no campo científico, em virtude da vasta aplicação tecnológica dos nanomateriais na área de informática, produção de sensores, biomedicina, catálise e descontaminação do meio ambiente, entre outras. Nesses nanomateriais, são estudados, novas propriedades, as quais a partícula depende de suas dimensões, ou seja, podem ser controladas pelo tamanho (size-tunable). Estas novas características são oriundas principalmente da pequena quantidade de átomos por partícula, das propriedades originais dos átomos de superfície e da elevada relação área de superfície/volume (SU, 2019).

Devido à progressão dessas estratégias usadas para produção de nanomateriais, é possível manipular as estruturas cristalinas, formas e tamanhos de cristalino. Isto possui um resultado de propriedades, e conseqüentemente, o rumo a se seguir para o avanço de diversos campos de estudo (WU; MATHEWS; SUM, 2017).

Nos nanomateriais, os semicondutores tratam ou eliminam resíduos não biodegradáveis, provenientes de industriais que vêm sendo pesquisados para que possam dar um fim ecologicamente correto, cada vez mais, principalmente em materiais que são descartados de forma incorreta no meio ambiente.

Nos últimos anos, materiais fotoativados tem sido utilizados em Processos Oxidativos Avançados, basicamente na oxidação de resíduos orgânicos, como corantes: azul de metileno, tartrazina, rodamina B, entre outros, que são utilizados como corantes de indústrias, e que as vezes são descartados de forma incorreta no meio ambiente, e que podem apresentar danos e riscos não só para saúde humana, mas também para a fauna e a flora do meio ambiente (FENG et al., 2017; MOLINARI et al., 2017).

O azul de metileno, assim como alguns corantes básicos, apresenta atividade biológica, empregado em antissépticos e em alguns medicamentos como anti-histamínicos e antipsicóticos (FABRÍCIO *et al*, 2010). Foi usado no início do século XX para o tratamento da malária, porém deixou de ser utilizado

devido aos seus efeitos colaterais. Em relação à toxicidade, a exposição acentuada pode causar aumento do batimento cardíaco, dores de cabeça, náuseas, vômitos, diarreia e até mesmo necrose do tecido humano (Associação e Normas Técnicas, 2012).

O estudo da remoção ou mesmo da degradação de corantes sintéticos presentes em sistemas aquáticos é de extrema importância e necessário para manutenção e obtenção de águas de boa qualidade para o retorno à utilização do homem. A contaminação de águas por corantes industriais é sem dúvida um dos problemas atuais do Brasil.

A liberação de águas coloridas no ecossistema é uma fonte de poluição estética, dificultando a fotossíntese de plantas aquáticas e assim causando o desequilíbrio da vida aquática (BANAT *et al.*, 1996). Águas residuais coloridas constituem efluentes líquidos de diversas indústrias tais como de celulose, têxteis, tintas etc.

Na literatura, vários processos têm sido utilizados para a remoção de corantes de águas dentre eles podemos citar: a oxidação fotocatalítica, adsorção com carvão ativado, decomposição enzimática e processos microbiológicos (Kunz, 2002). Uma grande desvantagem destes processos é o alto custo operacional e em alguns casos a baixa eficiência de adsorção.

Neste sentido, há um aumento de pesquisas tecnológicas nos últimos anos na busca materiais como catalisadores que permitam a fotodegradação destes no meio ambiente.

1.1 Vanadato de Bismuto

Nas últimas duas décadas, o vanadato de bismuto (BiVO_4) tem sido estudado intensivamente devido as suas interessantes propriedades físico-químicas, por ser um material semicondutor importante e é considerado um material “quente” (Meng, 2011).

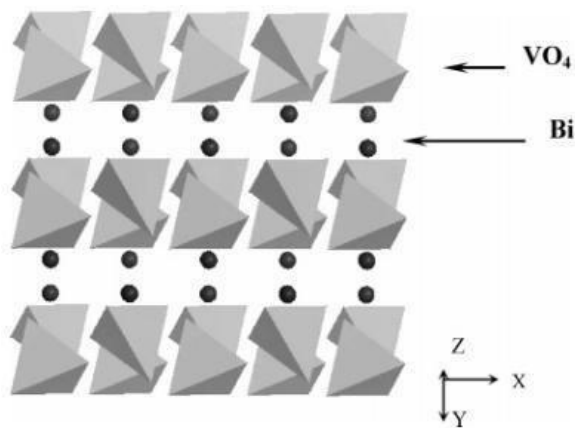
Este material cerâmico inorgânico apresenta distintas propriedades de interesse tecnológico, como ferroelasticidade, termocromicidade, birrefringência,

condutividade iônica e atividade catalítica o que tem possibilitado sua utilização em uma ampla faixa de aplicações tais como: os sensores de gás, eletrólitos no estado sólido, materiais para fabricação de eletrodos positivos para baterias de lítio recarregáveis e os fotocatalisadores para decomposição de poluentes pigmentos e produção de hidrogênio e oxigênio a partir da decomposição da água.

O vanadato de bismuto, como fotocatalisador, apresenta vantagem em relação do dióxido de titânio, material amplamente utilizado em fotocatalise, uma vez que apresenta menor energia de *band gap* (2,4 – 2,9 eV em comparação com os 3,2 eV do TiO_2), o que possibilita sua utilização em uma faixa mais ampla de comprimento de onda, se estendendo até para regiões do espectro visível (Zhang, 2007).

O BiVO_4 , um composto de estrutura lamelar (Figura 1) que pode ser encontrada em diferentes estruturas: a tetragonal sheelita, tritagonal zircônia e monoclinica sheelita. Na figura abaixo, mostra a estrutura do tipo monoclinica sheelita. (Zhoug, 2016).

Figura 1: Estrutura esquemática do BiVO_4 monoclinico



Fonte:(Zhoug , 2016)

As propriedades dos vanadatos de bismuto estão justamente correlacionadas com o método de síntese e com a sua estrutura cristalina.

Na literatura, os métodos mais utilizados para a síntese deste material, é por coprecipitação, combustão, sol-gel, entre outros. Com a mudança de síntese, percebe-se que a estrutura pode ser alterada.

A estrutura monoclinica tem um *band gap* de 2,4 -2,6 eV e tem

propriedade de absorver na região do visível, já a estrutura tetragonal, por exemplo, absorve energia na região do ultravioleta (*band gap* de 2,4- 2,9 eV). Desta maneira, a atividade fotocatalítica do BiVO₄ tetragonal será distinta da fase monoclínica (Gotic, 2005).

O BiVO₄ com estrutura monoclínica sofre uma transformação reversível para a fase tetragonal em temperaturas próximas de 250°C com modificação de pigmentação de amarelo para avermelhado, sendo este comportamento termocrômico interessante para aplicação como indicadores de temperatura em pratos de aquecimento e fornos (Sun, 2009). Já quando atinge temperaturas acima de 400° C ocorre uma transição irreversível da fase monoclínica a tetragonal.

Outra situação para determinar outras propriedades do material é o. Isso será determinante para sua morfologia, assim como, o tamanho das partículas e estrutura de defeitos.

Na literatura, diferentes métodos de síntese vêm sendo realizados para obtenção de BiVO₄, por exemplo, coprecipitação, método sol-gel, reações no estado sólido, decomposição de metalorgânicos, entre outros. (Liu, 2007). Dentre os processamentos de síntese, os tratamentos hidrotérmicos tem atraído muitas pesquisas nos últimos tempos, devido à sua facilidade de procedimento e efetividade na produção de BiVO₄ com estrutura cristalina perfeita e morfologia regular (Meng, 2001). No processamento hidrotérmico poderá surgir resultados importantes na estrutura cristalina, no simples fato de variar a concentração, as temperaturas no reator, pH da solução, entre outros fatores. (Zhão, 2008). Além desses fatores, o aquecimento por micro-ondas também pode influenciar em novos resultados.

1.2 Ferritas de Cobalto

Ferritas são materiais cerâmicos magnéticos e referem-se a óxidos de ferro do tipo espinélio, granadas, hexaferritas e ortoferritas, encontrando-se mais comumente a estrutura de tipo espinélio (SUZUKI, 2001). Na composição geral da estrutura do tipo espinélio é representada por XYO₄ e possui esse nome devido ao mineral espinélio MgAl₂O₄, com oito unidades por cela unitária. As ferritas apresentam moderada magnetização de saturação [cerca de 4.105 J/m³

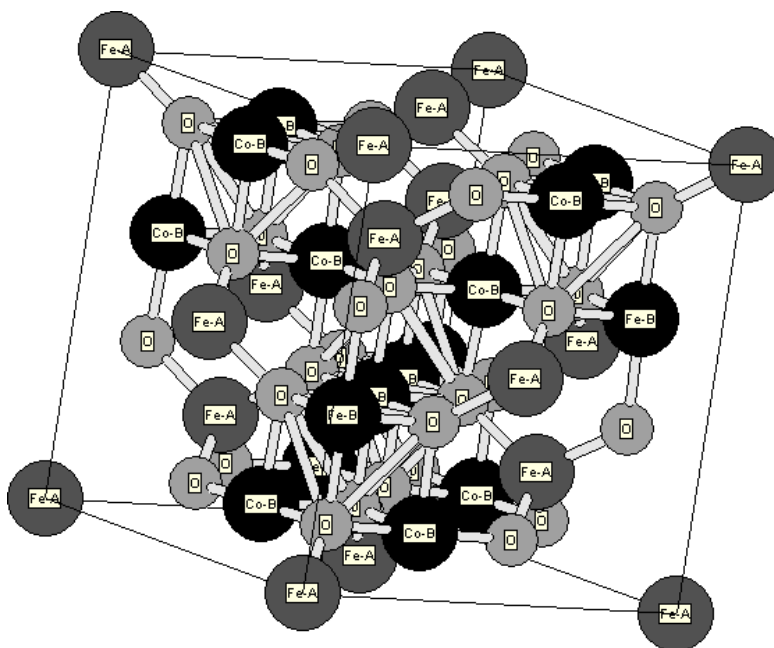
(ZHANG, 2010), excelente estabilidade química e elevada dureza, tornando-se um ótimo material para mídias de gravação e outras aplicações tecnológicas (XIAO, LUO e ZHANG, 2010).

As ferritas podem ser do tipo normal ou inverso, de acordo com a distribuição dos cátions entre os sítios tetraédricos e octaédricos, sendo que o espinélio é dito normal quando os cátions X^{2+} ocupam os sítios tetraédricos, enquanto os cátions Y^{3+} os octaédricos. Segundo Verwey e Heilmann (1947), os arranjos catiônicos normal e inverso são apenas os limites, sendo que há uma faixa contínua de distribuições possíveis, que atendem a simetria espinélio.

Uma característica da ferrita de cobalto é que o material possui uma constante de anisotropia magnetocristalina de valor relativamente grande e positivo (MATHEW e JUANG, 2007); devido a essa propriedade, o cobalto é comumente usado como aditivo em outras ferritas para compensar a anisotropia pequena e negativa das mesmas quando puras.

Figura 2 – Representação da ferrita $CoFe_2O_4$, considerando um espinélio inverso.

Fonte:(SHOBANA, 2014)



1.3 Fotocatálises Heterogênea

O estudo da remoção ou mesmo da degradação de corantes sintéticos presentes em sistemas aquáticos é de extrema importância e necessário para manutenção e obtenção de águas de boa qualidade para o retorno à utilização do homem. A contaminação de águas por corantes industriais é sem dúvida um dos problemas atuais do Brasil. A soltura de águas coloridas no ecossistema é uma fonte de poluição estética, além do que pode provocar perturbação a vida aquática (BANAT et al., 1996).

Águas residuais coloridas constituem efluentes líquidos de diversas indústrias tais como de celulose, têxteis, tintas etc. Na literatura, vários processos têm sido manipulados para a remoção de corantes de águas dentre eles pode-se citar: a oxidação fotocatalítica, adsorção com carvão ativado, decomposição enzimática e processos microbiológicos (Pascoal, 2001). Uma grande desvantagem destes processos é o alto custo operacional e em alguns casos a baixa eficiência de adsorção. Neste sentido, nos últimos tempos, vem buscando materiais como catalisadores que permitam a fotodegradação destes no meio ambiente.

O conceito de POA foi primeiro definido por Glace, Kang, e Chapin em 1987. Em geral, eles caracterizam por usar espécies excessivamente oxidantes, como o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que favorecem uma degradação satisfatória do poluente a ser tratado, convertendo em CO_2 , água e ânions inorgânicos. São processos não seletivos, ou seja, degradam todos os compostos que estão no meio a ser tratado (ZIOILLI, 1998).

Contudo, os POAs têm sido bastante utilizados para o tratamento de diferentes efluentes contaminados com substâncias difíceis de serem degradadas pelos tratamentos convencionais (PASCOAL, 2007). Os radicais hidroxila, são gerados a partir de reações com oxidantes fortes, como ozônio O_3 , peróxido de hidrogênio H_2O_2 , ou por semicondutores de óxidos metálicos como TiO_2 , ZnO , entre outros, na presença da radiação UV. Estes radicais hidroxilas reagem com os compostos orgânicos presentes no meio resultando radicais orgânicos, que por sua vez, reagem com o oxigênio provocando a mineralização

de todos os compostos orgânicos levando a formação basicamente de H₂O e íons.(OLIVEIRA, 2012). A Tabela 1 mostra o potencial de oxidação de alguns oxidantes:

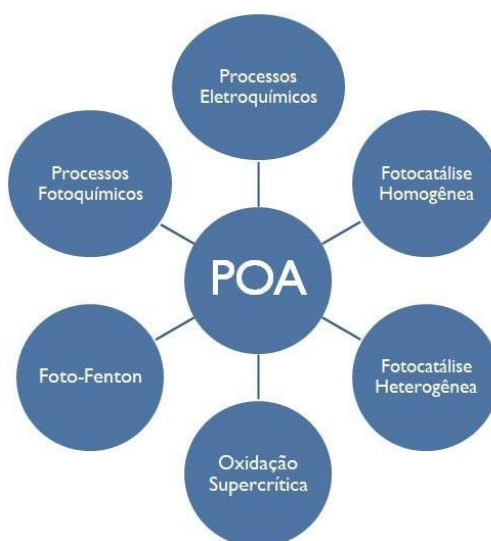
Tabela 1- Potencial de oxidação (TEIXEIRA E JARDIM, 2004)

Agentes Oxidantes	Potenciais de Oxidação (eV)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Cloro	1,30

Depois do flúor, o radical hidroxila tem o maior potencial de oxidação despertando o interesse de pesquisadores no desenvolvimento e/ou aprimoramento de processos que geram esses radicais, tais como fotocatalise homogênea e heterogênea.

Na Figura 3, observa-se o fluxograma do uso de POAs em diversos tipos de tratamentos:

Figura 3: Fluxograma dos tipos utilização de POAs

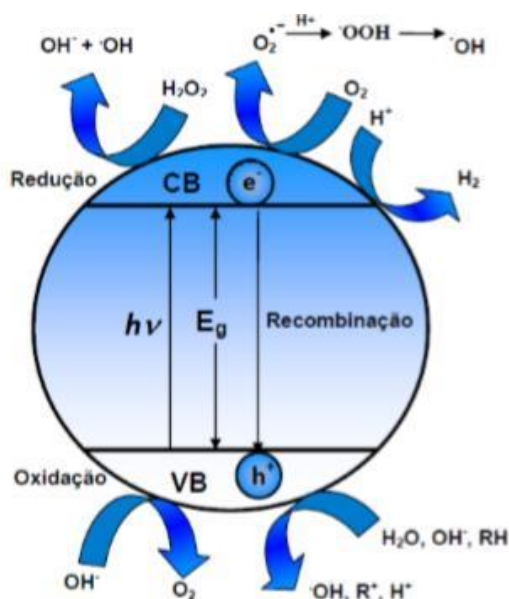


Fonte: Pascoal, 2001

No processo heterogêneo, têm-se semicondutores como catalisadores na fase sólida e a reação química ficam ocorrendo na área de interação entre as duas fases e a velocidade depende de fatores tais como: área superficial de contato, da concentração do material (OLIVEIRA, et al, 2012). Esses semicondutores são ativados através da luz solar ou de uma luz artificial, provocando uma transição eletrônica.

Na Figura 4, mostra a partícula do semicondutor e a ativação do processo.

Figura 4: Sistema representativo da foto-ativação de semicondutor



Fonte: (Machado, 2012)

Na figura 4 ilustra o sistema representativo do foto-ativação de semicondutores e pode-se notar que os elétrons passam da banda de valência para a banda de condução

Pode-se observar na figura 4 que a banda de valência se encontra na região inferior do sistema localiza-se menores níveis de energia e entre a banda de valência e a banda de condução está a banda Gap. A banda de condução esta representada na região acima da banda Gap e apresenta níveis de energia de maior valor.

Neste sistema ilustra a transição eletrônica do elétron localizado na banda de valência para a banda de condução. Assim, a transição eletrônica que ocorre da banda de valência para a banda de condução gera sítios oxidantes e

redutores capazes de catalisar as reações químicas, oxidando os compostos orgânicos e produzindo CO_2 e H_2O . A região entre as duas bandas (banda de valência VB e banda de condução CB) é chamada de “bandgap”. Esse processo só acontece se a irradiação ($h\nu$) recebida pelo semicondutor possuir maior energia que a energia da “band gap”, observado na Figura 4.

Na Figura 4, demonstra o diagrama da recombinação buraco-elétron observa-se que a região da banda de valência localiza-se a região das bandas de energia mais baixa (ligantes), e na banda de condução a região que apresenta as bandas de energia mais alta (antiligantes) e estados de energias mais elevados desocupados (virtuais), para onde os elétrons são promovidos sendo capazes de gerar campos deslocalizados de energia sobre a estrutura cristalina do material, proporcionando capacidade de condutividade elétrica semelhante a apresentada pelos metais.

Quando um fotocatalisador recebe energia de uma fonte de radiação ultravioleta em um comprimento de onda específico, e essa energia é maior ou igual a energia de “band gap”, os elétrons da BV são excitados para a BC, ou seja, saem da banda de valência para a banda de condução quando absorvem a energia fornecida pela fonte luminosa, gerando assim pares de elétron/buraco, que possuem um potencial capaz de oxidar a água e também agentes contaminantes adsorvidos na superfície do fotocatalisador.

Dessa forma, a taxa de recombinação de pares elétron/buraco é uma característica que pode definir se o material é ou não um bom fotocatalisador, ou seja, o melhor fotocatalisador possivelmente pode ser aquele que apresentar a menor taxa de recombinação (recombinação lenta) dos pares elétron/buraco (XIONG et al., 2011).

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

Objetivo principal:

- Sintetizar pelo método coprecipitação seguidas com processamento hidrotérmico das heteroestruturas de $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e avaliar a fotodegradação do corante azul de metileno.

Objetivos específicos:

- Síntese dos pós puros de vanadato de bismuto (BiVO_4) e ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) pela via de coprecipitação com posterior tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (CPTHAM).

- Síntese de heteroestruturas compostas de $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, com duas proporções molares diferentes de BiVO_4 : CoFe_2O_4 de 1:1 e 2:1 em mol de utilizando o processamento hidrotérmico.

- Caracterização dos pós dos materiais sintetizados por Difração de Raios X (DRX), a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (IVTF), Espectroscopia de UV-Vis por Reflectância Difusa (ERD), fotocatalise no reator.

CAPÍTULO 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nessa seção, serão apresentados o procedimento de síntese dos catalisadores, assim como a descrição das técnicas de caracterização e ensaios fotocatalíticos. As sínteses via método hidrotérmico assistido por micro-ondas, e os ensaios fotocatalíticos foram realizados no laboratório de Nanomateriais do Departamento de Química da UFG- Catalão.

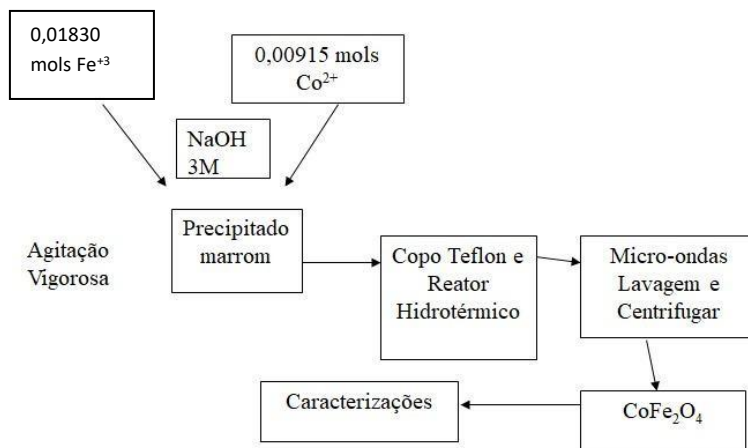
3.1 Sínteses

Foram sintetizadas ferrita de cobalto pura, vanadato de bismuto, heteroestruturas de Vanadato de Bismuto/Ferrita de Cobalto. A etapa de tratamento hidrotérmico foi realizada em um aparelho micro-ondas convencional Brastemp® de potência 1200 W, com abertura na parte superior para inserção do reator, acoplado à um controlador de temperatura, que está instalado no laboratório.

3.2 Síntese do CoFe_2O_4 :

Foram sintetizadas ferritas de Cobalto, onde o nitrato de cobalto e nitrato de ferro foram utilizados como precursores e, água deionizada como solvente. Primeiramente, as respectivas massas dos precursores foram dissolvidas separadamente em água deionizada, sendo em seguida transferidas para um mesmo béquer. A solução permaneceu sob agitação por 15 minutos, sendo na sequência, gotejada sobre um volume de 200 mL de uma solução de NaOH (3 mol L⁻¹), por aproximadamente 1 hora a 70° C (pH = 14). A solução final foi transferida para um copo de teflon e levada ao forno de micro-ondas e submetida ao tratamento hidrotérmico a uma temperatura de 130 °C por 30 minutos. A suspensão foi lavada com água destilada até a solução atingir pH neutro, e eliminar resíduos e íons indesejáveis. Por fim, a amostra foi seca em estufa a 70 °C por aproximadamente por 8 horas e trituradas. Na Figura 5, mostra o fluxograma da síntese da ferrita de cobalto.

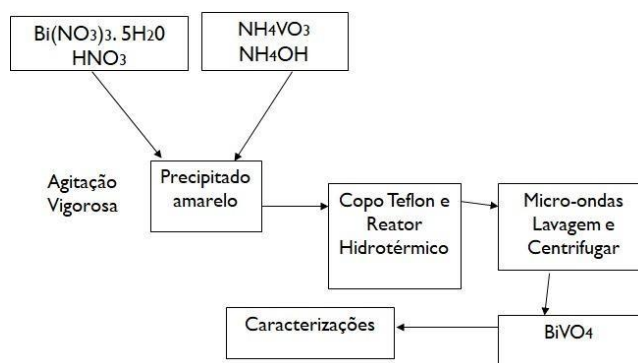
Figura 5: Fluxograma da síntese de Ferrita de cobalto



3.3 Síntese de BiVO_4 :

Foi sintetizado o Vanadato de Bismuto, onde o nitrato de bismuto e Metavanadato de Amônia foram utilizados como precursores. Primeiramente, o nitrato de bismuto foi dissolvido em ácido nítrico, e o metavanadato de amônia em hidróxido de amônia separadamente, sendo em seguida misturados em um béquer. Foi observada a formação de um precipitado amarelo. Após a mistura foi gotejado o HNO_3 até o pH desejado, neste caso no pH 1. A solução final foi transferida para um copo de teflon e levada ao forno de micro-ondas e submetida ao tratamento hidrotérmico a uma temperatura de $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. A suspensão foi lavada com água destilada até a solução atingir pH neutro. Por fim, a amostra foi seca em estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por aproximadamente por 8 horas. A Figura 6, mostra a síntese do vanadato de bismuto

Figura 6: Fluxograma da síntese do Vanadato de Bismuto



3.4 Síntese das Heteroestruturas:

O Vanadato de Bismuto sintetizado foi utilizado para a síntese das heteroestruturas com as Ferritas de Cobalto, com proporção molar Co_2FeO_4 : BiVO_4 igual a 1:1 e 1:2 respectivamente. No início, foi adicionado lentamente 0,001545 mols de vanadato de Bismuto à solução de NaOH 3 mol L^{-1} sob agitação, a 70°C . Em seguida, seguindo o mesmo procedimento utilizado para as ferritas puras, foi adicionada a solução contendo os nitratos, preparada previamente, por meio de gotejamento em vigorosa agitação, por aproximadamente 1 hora ($\text{pH} = 14$). A solução final foi transferida para um copo de teflon e levada ao forno de micro-ondas e submetida ao tratamento hidrotérmico a uma temperatura de 130°C por 30 minutos. A suspensão foi lavada com água destilada até a solução atingir pH neutro. Por fim, a amostra foi seca em estufa a 70°C por aproximadamente por 24 horas. A seguir tem-se os fluxogramas das heteroestruturas 1:1 e 2:1 respectivamente.

Figura 7: Fluxograma da Heteroestrutura 1:1

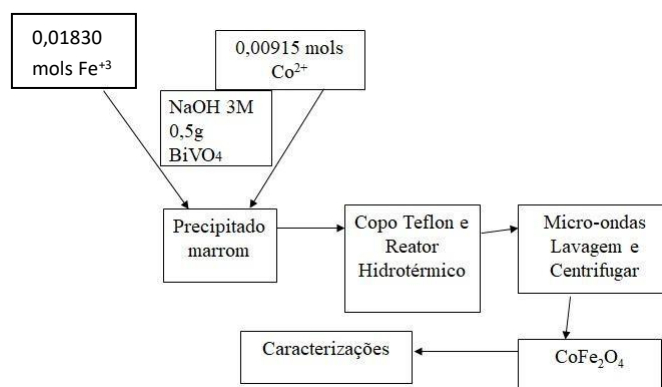
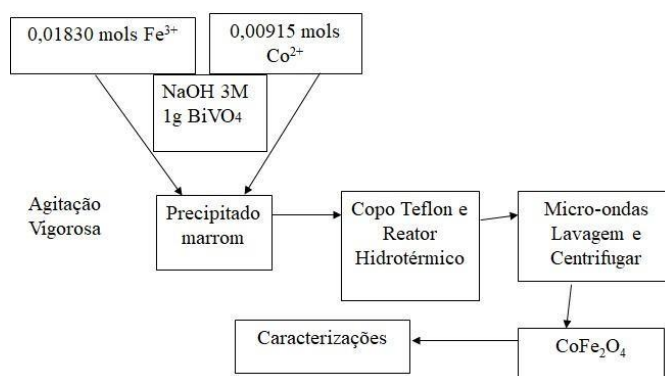


Figura 8 :Fluxograma da Heteroestrutura 2:1



3.5 Técnicas de caracterização

As amostras foram caracterizadas por difração de Raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa (ERD) e IRTF, espectroscopia RAMAN, e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Difração de Raios X (DRX)

As análises de difração de Raios X pelo método do pó foram realizadas em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 6100 com 2θ variando entre 10° e 80° com velocidade de $2^\circ/\text{min}$. Logo após, os difratogramas foram comparados com os padrões das fichas cristalográficas pelo método computacional.

O DRX é uma técnica de fundamental importância no estudo das propriedades estruturais exibida pelos materiais, a difração de raios X é utilizada para a confirmação da formação das fases de um determinado material, composição e avanço da ordem/desordem a longo e curto alcance (SOUZA, 2015).

Por meio desta técnica é possível a identificação de materiais cristalinos desconhecidos por meio de um padrão de DRX já conhecido que é único para cada material. Dessa forma, por meio da comparação do padrão de raio X com

o difratograma obtido para a amostra analisada e chegando-se em um consenso, a identidade da amostra desconhecida pode ser revelada e/ou identificada (BORGES, 2014; SANTOS, 2016; SOUZA, 2015).

Os raios X são gerados quando uma partícula qualquer, eletricamente carregada e com energia cinética satisfatória, sofre uma brusca desaceleração. Um tubo de raios X utilizado como uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos é o responsável pela geração da radiação. Os elétrons são atraídos pela forte voltagem mantida entre os eletrodos para o ânodo, ou alvo qualquer, no qual se colidem. No ponto de impacto desta colisão os raios X são gerados e irradiados para todas as direções (CALLISTER, 2008).

Espectroscopia de UV-Vis por Reflectância Difusa

Os espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível foram obtidos na Universidade Federal de Uberlândia, utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UVPC 2501, com esfera de reflectância difusa, com comprimento de onda na extensão entre 200 e 800 nm.

A espectroscopia é a forma como a ciência que estuda as interações dos exemplos de radiação existentes com a matéria é designada. Dentre os métodos espectrométricos que indicam a intensidade da radiação envolvida, a espectroscopia nas faixas do UV-Vís é bastante usada na indicação quantitativa orgânicas, inorgânicas e biológicas (SKOOG et al., 2009).

Quando a luz incide sobre uma amostra, várias são as formas de interação como, pode ser transmitida de forma espalhada ou regular, ser absorvida, retrorefletida de volta a fonte, refletida de forma difusa ou especular, ou difratada. A maior parte da radiação em materiais especulares é refletido em um ângulo igual ou oposto àquele da radiação incidente. Já para aqueles difusamente reflectivos verifica-se o espalhamento da luz num largo intervalo de ângulos (SANTOS, 2016).

A partir dos espectros de reflectância foi possível determinar pelo método descrito por Wood e Tauc, os valores de energia do *gap* óptico das amostras. Logo foi possível estabelecer o valor da energia do *band gap* para os materiais CoFe_2O_4 , BiVO_4 e as heteroestruturas $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, utilizando-se a Equação 1:

(1)

Onde:

E é energia,

α é a absorvância ,

E_g é a energia do gap óptico

n é uma constante associada aos diferentes tipos de transições eletrônicas (n = 1/2, 2, 3/2 ou 3).

O valor de absorvância pode ser calculada a partir da Lei de Lambert Beer, conforme a Equação 2.

— (2)

Onde: R = Reflectância.

Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica complementar a difração de Raio X pelo fato de e ser mais sensível às mudanças estruturais de ordem local de um dado material.

Na espectroscopia Raman, emprega-se uma fonte monocromática de radiação (laser) geralmente no visível, apesar de serem comuns (principalmente para aplicações em arqueologia) equipamentos interferométricos (FT-Raman) que utilizam radiação laser no infravermelho próximo (near infrared, NIR). Essa radiação incidente interage com os elétrons mais externos das substâncias e nesse processo pode haver ou não transferência de energia. No primeiro caso (chamado de espalhamento inelástico de luz ou espalhamento Raman), a substância em investigação pode ficar em um estado vibracionalmente excitado quando a radiação é espalhada ou então ela já pode estar nesse estado, o que fará com que a radiação espalhada tenha energia maior que a incidente. O espectro Raman é portanto, um registro da intensidade da radiação espalhada pela amostra em função da energia dessa radiação. Para que tenha a mesma escala do espectro de absorção no IV, a energia da radiação espalhada não é fornecida em números

absolutos, mas sim como a diferença entre a energia da radiação incidente e a espalhada muitas vezes chamada de deslocamento Raman.

O espectro corresponde ao registro gráfico dos componentes absorvidos em função da energia da radiação que é expressa em número de ondas (cm^{-1}) no caso da espectroscopia vibracional (FROST et al. 2006). O espectro Raman nos fornece uma medida direta das energias dos modos normais de oscilação de um meio, que por sua vez, dependem intrinsecamente das interações entre os átomos constituintes. Assim, o espectro vibracional de um dado material será significativamente modificado quando na presença de alterações composicionais e estruturais como interdifusão atômica, efeitos de estresse e confinamentos quânticos - fatos que possibilitam que a espectroscopia Raman seja utilizada para o estudo dessas propriedades (GASPARINI, 2018).

Ensaio fotocatalítico

Estudos de degradação fotocatalítica foram feitos em um reator de bancada previamente confeccionado e desenvolvido para este fim, contendo uma lâmpada de mercúrio, que estava inserida no interior de um tubo de vidro, acoplada internamente ao reator, permitindo a passagem de luz UV, a qual foi empregada como fonte de radiação para o monitoramento de degradação do corante azul de metileno.

Para isso, preparou-se uma solução aquosa usando o corante na concentração de 200 mg/L, transferindo para o reservatório do sistema. O reator é alimentado por uma bomba, que torna possível a recirculação da solução sob vazão controlada (rotâmetro) e termostaticada (trocador de calor). A agitação do meio para manter o catalisador em suspensão foi por auxílio de um agitador magnético.

A solução do corante foi colocada dentro do reator fotoquímico com 300 mL de água destilada, resultando em 3,2 mg/L de concentração. 30 mg do pó foi levado ao ultrassom contínuo e com amplitude de 40% no tempo de 15 min, para se dispersar completamente. Posteriormente, a solução de corante foi colocada no reator e ligou-se a luz do equipamento a fim de verificar o efeito da fotólise, por 5 min. Já com a solução contendo o fotocatalisador, antes de

ligar a lâmpada, as soluções foram armazenadas dentro da caixa de fotocatalise, e mantidas sob agitação vigorosa por 15 minutos para análise da absorção saturada e homogênea da suspensão. A Figura 9 ilustra o reator de fotocatalise.

Figura 9: Reator de Fotocatalise



Fonte: A autoria própria

Este sistema foi mantido a 20 °C pelo trocador de calor e durante todo o ensaio, eliminando o efeito de aquecimento pela iluminação da lâmpada de vapor de mercúrio de 450 W e comprimento de onda específico de ($\lambda = 254 \text{ nm}$). Os ensaios foram realizados a partir de alíquotas de aproximadamente 4 mL com o auxílio de uma seringa sendo retiradas em tempos regulares de 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 min, sendo posteriormente centrifugados por 5 min com rotação de 4000 rpm, a fim de separar o pó da solução e logo após armazenados em frascos âmbar para serem analisados em um espectrofotômetro UV-Vis de bancada.

Após, foram realizados experimentos de controle na ausência dos catalisadores com a finalidade de avaliar a influência deles.

O percentual de degradação foi calculado com base nos valores de absorbância da banda em 664 nm, que de acordo com a literatura (Liberatti, 2014), é onde o corante azul de metileno tem a maior absorção pelo comprimento de onda, usando a equação abaixo:

$$\text{Degradação \%} = (C_i \times 100) / C_o$$

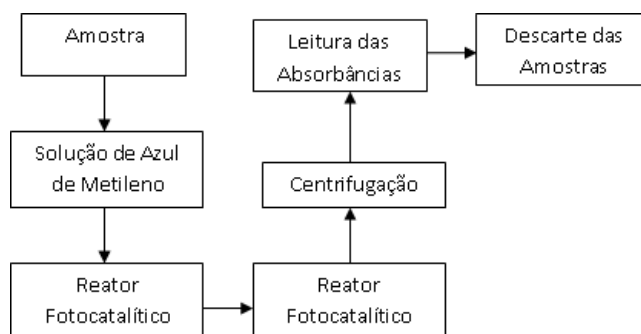
Sendo:

C_0 = a concentração inicial

C_i = a concentração instantânea do corante.

O fluxograma da Figura 10 resume o teste fotocatalítico.

Figura 10: Fluxograma do ensaio fotocatalítico



Fonte: Autoria própria

Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR).

A Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR) é uma técnica de caracterização que detecta transições vibracionais na faixa de comprimento de onda de 10^{-2} - 10^{-4} cm, ou 10^2 - 10^4 cm^{-1} (VIJ, 2006; NAKAMOTO, 2009). Por esta técnica foi possível investigar, qualitativamente, as ligações químicas referentes ao material e das heteroestruturas preparadas. Os espectros foram obtidos no Espectrômetro *Perkin-Elmer*TM, Spectrum® 400 FT-IR/ FT-FIR, realizando varreduras na faixa de espectral do infravermelho médio ($4000\text{-}400$ cm^{-1}), através de medidas de transmitância de pastilhas das amostras. Posteriormente, os espectros das amostras foram tratados no software *OriginLab*®, versão 8.0 para transformação das medidas de transmitância para valores de absorbância.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

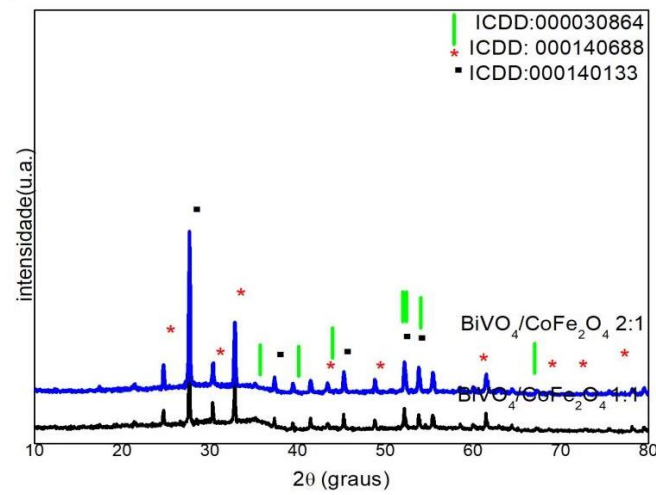
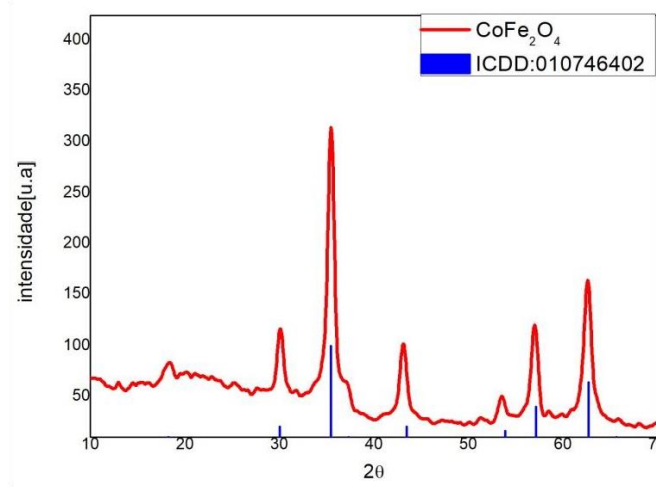
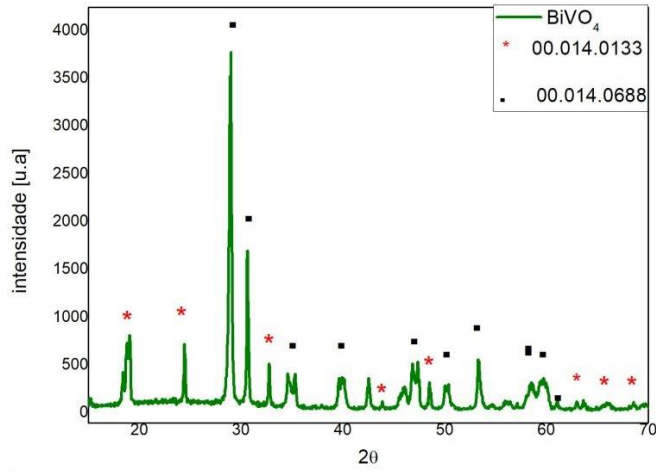
A morfologia dos materiais sintetizados foi estudada a partir das micrografias obtidas pela caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV), coletando as imagens por meio de um microscópio da marca Shimadzu Scientific Instruments, modelo SSX-550 Superscan, operando sob sistema de resfriamento por nitrogênio líquido (N_2). As amostras analisadas foram dispersas em álcool absoluto e ultrassonificadas durante 5 min, depositadas em seguida, nos substratos compostos por fita de carbono, e metalizadas com ouro, submetendo-as por fim, a scanners com potência do feixe de 20.00 kV

CATÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DRX

Na Figura 11(a-c) são apresentados os difratogramas para os materiais sintetizados $BiVO_4$, $CoFe_2O_4$ e as heteroestruturas $BiVO_4/CoFe_2O_4$, respectivamente. A técnica de Difração de raios X favorece a investigação da ordem estrutural e as fases contidas em um material. Permite-se investigar se este material aponta uma ordem a longo alcance do material cristalino ou se não apresenta ordem a longo alcance, sendo um material amorfo. (Callister, 2014; SHRIVER, 2008)

Figura 11: Difratograma de raios X para os materiais : (a) $BiVO_4$, (b) $CoFe_2O_4$, (c) heteroestrutura $BiVO_4/CoFe_2O_4$ 1:1 e heteroestrutura $BiVO_4/CoFe_2O_4$ 2:1.



A Figura 11 (a) ilustra o difratograma de Raios X do material CoFe_2O_4 observa-se os picos indexados conforme a ficha cristalográfica ICDD 30-864, a qual é pertencente a estrutura cúbica. Não foram observados picos de difração referentes a outras fases, dessa forma, é possível constatar que o material obtido é monofásico.

O difratograma de Raio X para o material BiVO_4 , pode ser notado na Figura 11 (b). Nesta Figura 11(b) analisando os picos observou-se que apresentou-se uma mistura de fases, com picos referentes a estrutura scheelita monoclinica, indexados com a ficha cristalográfica ICDD 14-0688, e picos referentes a estrutura tetragonal, indexados com a ficha cristalográfica ICDD 14-0133.

Em relação ao difratograma obtido para as heteroestruturas, Figura 11(c) foi possível verificar que há picos característicos aos materiais BiVO_4 (fases hexagonal e monoclinica) e CoFe_2O_4 (fase cúbica) dos grupos espaciais.

Nos difratogramas de Raio X, ver Figura 11 (a-c), pode-se calcular a largura a meia altura (FWHM) e o tamanho de cristalito, para ver o grau de cristalinidade dos materiais. Na Tabela 3, é mostrado os valores de FWHM e tamanho de cristalito.

Tabela 3: Valores de FWHM e tamanho médio do cristalito

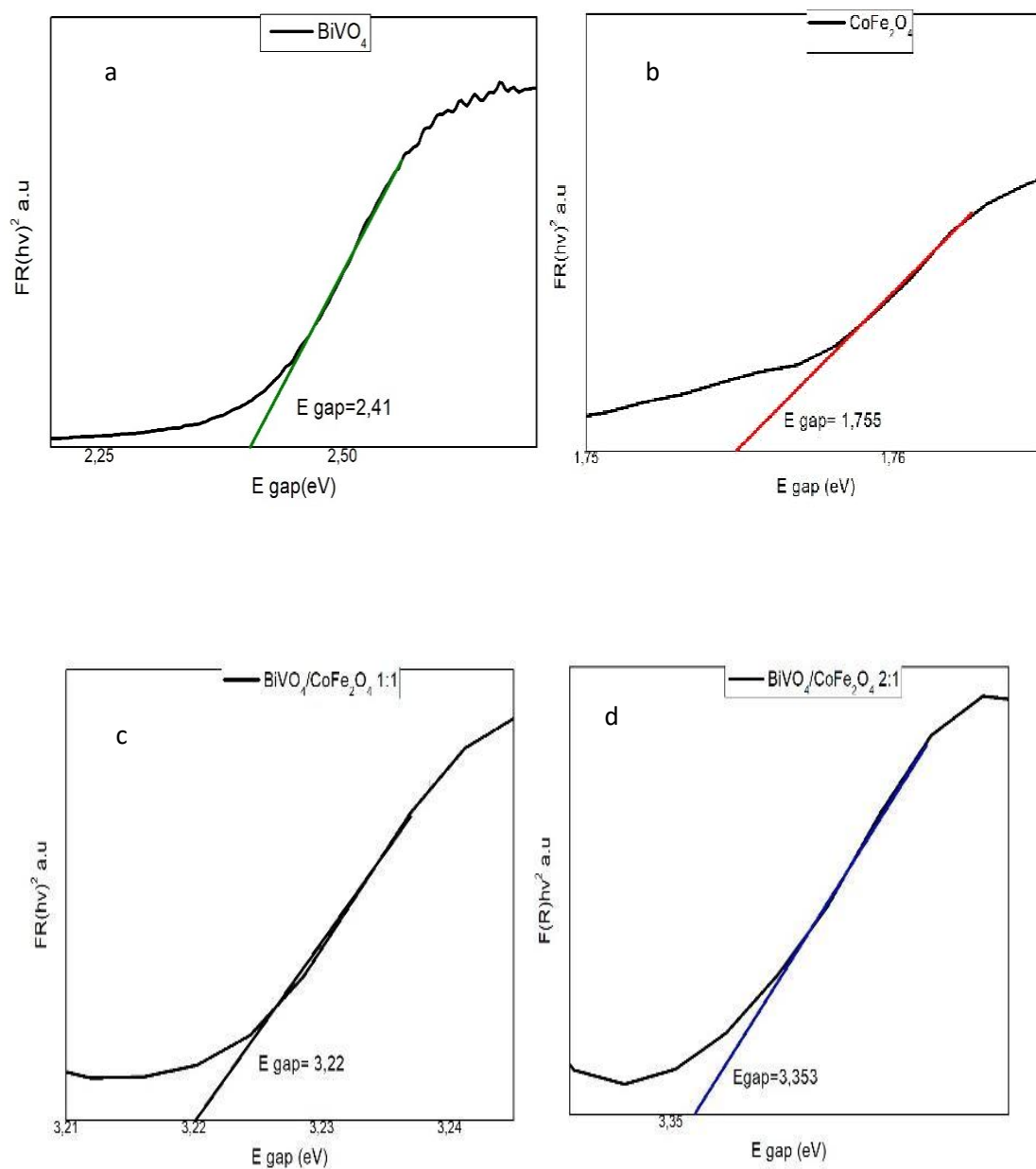
	FWHM	Tamanho de Cristalito (nm)
BiVO_4	0,28319	35,30
CoFe_2O_4	0,78600	10,84
$\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1	0,17000	156,94
$\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 2:1	0,16760	187,33

Na Tabela 3, pode-se perceber que as heteroestruturas tem uma maior cristalinidade e uma maior ordem a longo alcance, devido as valores de FWHM serem menores e o tamanho de cristalito maior.

4.2 Reflectância na região do Ultravioleta-visível

Todos espectros de reflectância foram obtidos para os materiais tratados na rota CPTHAM. A Figura 12 representam os espectros de UV-Vis para os materiais CoFe_2O_4 , BiVO_4 e das heteroestruturas $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1 e 2:1 para averiguar o valor de band gap.

Figura 12: Espectro de absorção óptica na região do UV-Vis o material. a) BiVO_4 . b) CoFe_2O_4 . c) $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1 d) $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 2:1



Analisando os espectros de reflectância, verifica-se que a ferrita de cobalto apresentou menor valor de *gap* direto sendo de $E_g = 1,755$ eV, quando comparado aos demais, o que está de acordo com os dados da literatura . Uma vez que o BiVO_4 é considerado como um semiconductor de *gap* direto (VENKATESAN et al, 2018) , ou seja, não necessita da presença de fônons para a excitação dos elétrons da BV para a BC, seus espectros de absorção óptica na região do UV-visível expressos em termos da $F(R)$ vs. energia dos fótons, por meio da equação de Kubelka-Munk. A heteroestrutura 2:1 $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foi a que obteve maior valor de *band gap* de $E_g=3,35$ eV.

Alguns fatores são importantes na eficiência fotocatalítica como morfologia, área superficial e *band gap*. Dependendo do valor obtido da energia de *band gap*, poderá ou não facilitar as transições eletrônicas entre a banda de condução e a banda de valência.

Cada material terá o seu valor de *band gap* específico para que ocorra a transição do elétron da banda de valência para a banda de condução. Desta forma, se o valor da *band gap* for maior ou menor que o valor *band gap* do material não ocorrerá a transição eletrônica e ocorrerá que o elétron no estado excitado que se encontra na banda de valência passar pela região do *band gap* mas retornará rapidamente para banda de valência, não sendo evidenciado o par elétron/buraco. Sendo assim pode-se sugerir que os materiais que apresentam valores medianos de *gap* apresentará melhores resultados fotocatalíticos, sendo eles o BiVO_4 e a heteroestrutura $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1 com $E_g= 2,41$ e $3,22$ eV respectivamente, conforme a figura 12(c).

4.3 Absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A absorção na região do infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Essa técnica pode ser uma técnica complementar a DRX, que é possível analisar as ligações entre os átomos, e assim, sugerir se houve as ligações no material.

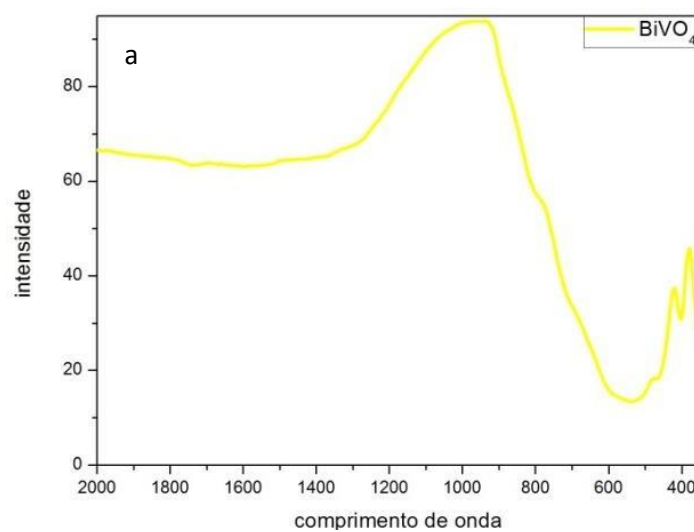
Na **Tabela 4** ilustra os modos vibracionais verificados.

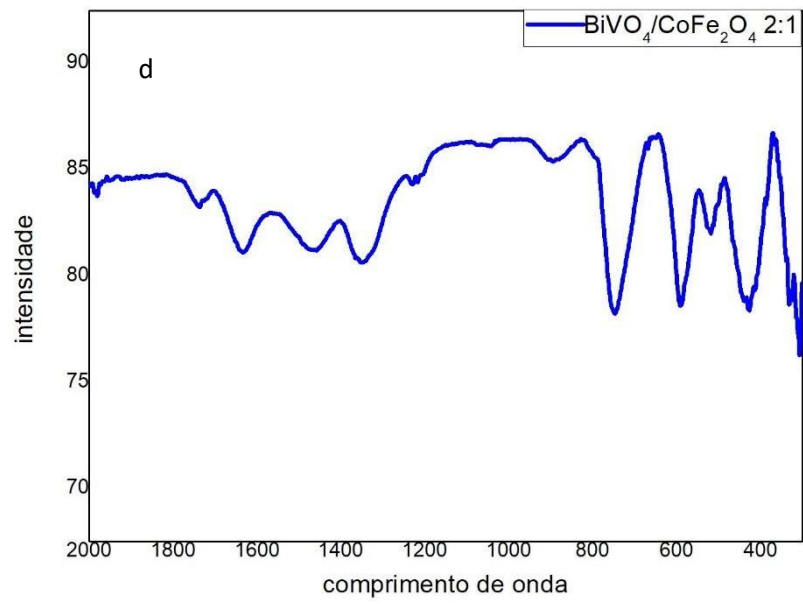
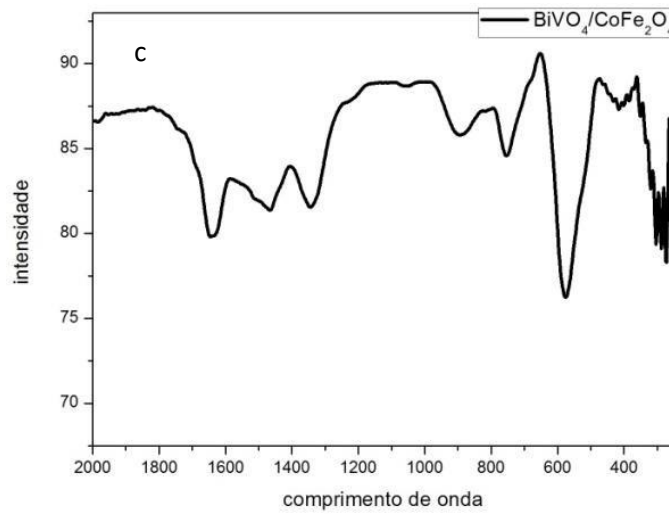
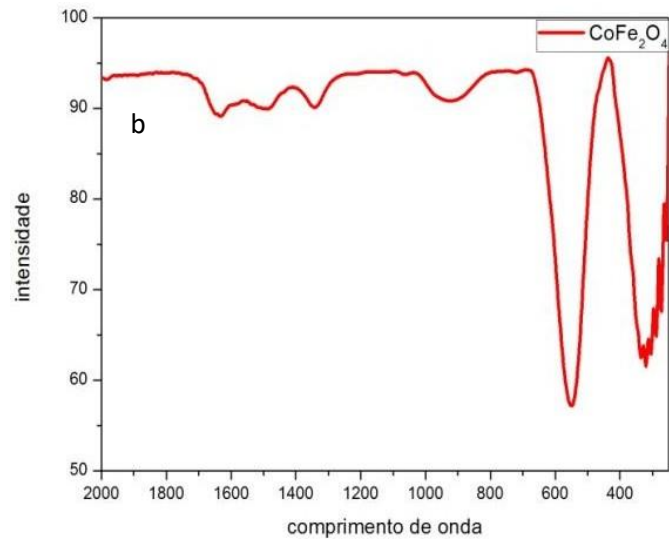
Tabela 4 : Modos Vibracionais de IR-TF.

Número de onda (cm ⁻¹)	Ligação
470	$\delta_{\text{ang}} \text{VO}_4^{3-}$
360	$\delta_s \text{VO}_4^{3-}$
606	$\delta_s \text{Bi-O}$
750	$\nu_{\text{as}} (\text{V-O})$
800	$\nu_s (\text{V-O})$
840	$\nu_s (\text{V-O})$
570	$\nu_s (\text{Fe-O})$
380	$\nu_s (\text{Co-O})$

A **Figura 13** ilustra os modos vibracionais obtidos para os materiais BiVO_4 , CoFe_2O_4 e as heterojunções $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Figura 13: Espectro de infravermelho





As bandas de IV na região entre 330-370 cm^{-1} são as vibrações típicas do BiVO_4 e podem ser atribuídas às deformações assimétricas e simétricas, dos modos do tetraedro VO_4^{3-} . A banda larga entre 500 e 850 cm^{-1} são modos de alongamentos assimétricos e simétricos, típicos da ligação V-O e Bi-O.

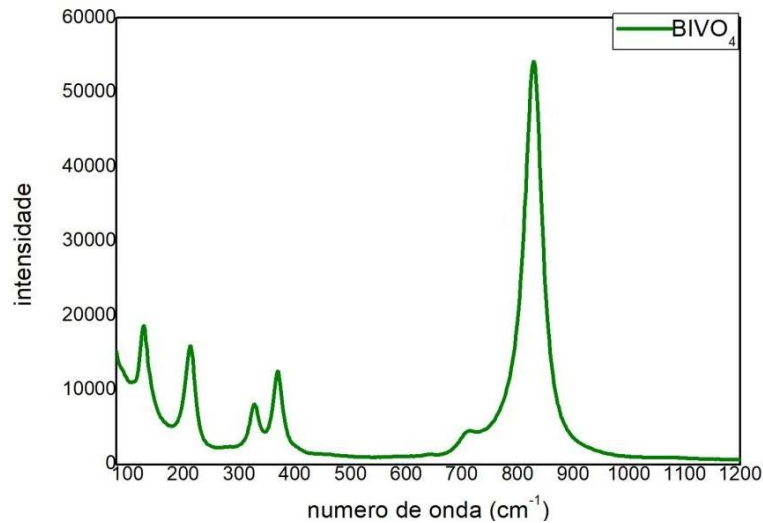
Analisando a Figura 13, mostra-se que região de 570 cm^{-1} é a ligação simétrica do Fe-O e em 380 cm^{-1} é do Co-O. Pode-se observar no espectro da heteroestrutura apresenta todos os picos que o material BiVO_4 , demonstrando a presença do vanadato de bismuto na sua estrutura. Alguns picos de deformações deslocaram-se devido a possível formação da heteroestrutura, já que existe a possibilidade de novas ligações serem feitas. Logo, é possível confirmar a presença dos materiais precursores.

4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é considerada um método complementar a DRX e ao infravermelho, visto que, é capaz de analisar a ordem estrutural a curto alcance, portanto ele percebe as mais sensíveis mudanças estruturais de um material. Logo, a espectroscopia Raman pode fornecer informações estruturais, tais como, a organização local, além de propriedades eletrônicas dos materiais.

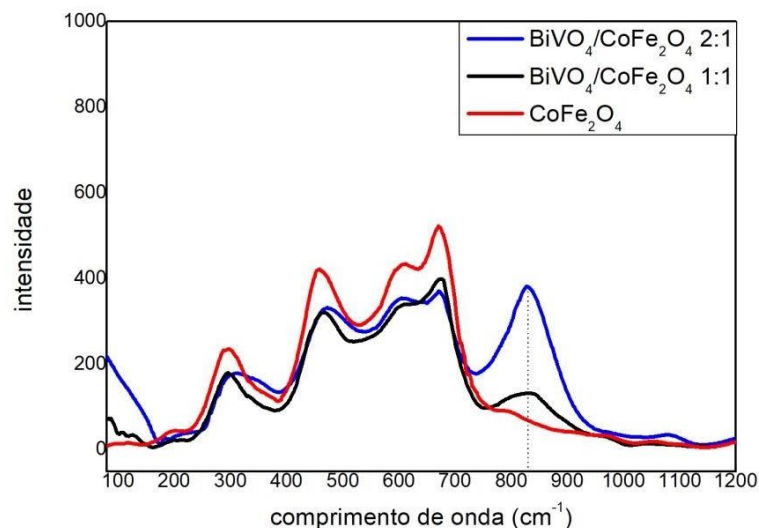
Os espectros de Raman dos materiais analisados estão mostrados nas Figuras 14 e 15.

Figura 14: Espectro Raman do material BiVO_4



As bandas de Raman na região entre 330-370 cm^{-1} são as vibrações típicas do BiVO_4 e podem ser atribuídas às deformações assimétricas e simétricas, dos modos do tetraedro VO_4^{3-} . As bandas entre 710 e 850 cm^{-1} são modos de alongamentos assimétricos e simétricos, típicos da ligação V-O. (YO,2009). Os modos vibracionais abaixo de 250 cm^{-1} são consideradas vibrações externas.

Figura 15 : Espectro Raman dos materiais CoFe_2O_4 , $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1 e CoFe_2O_4 2:1

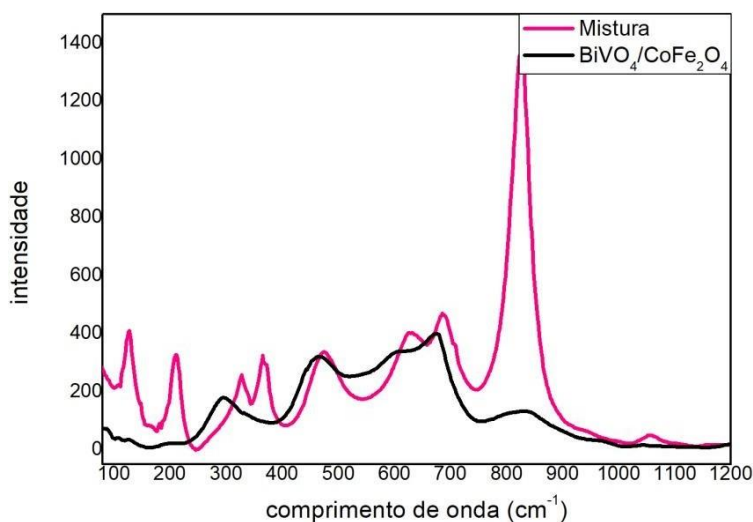


Os modos encontrados abaixo de 206 cm^{-1} , estão associados aos modos externos, correspondentes as vibrações da estrutura cristalina. No espectro da Figura 15 cinco picos bem definidos estão localizados em 230, 300, 480, 610 e 680 cm^{-1} , cujas posições e larguras concordam com o trabalho

(Ballarini, 2009) para o espinélio de ferrita de cobalto. Na faixa de comprimento de onda de 200 a 700 cm^{-1} , a estrutura normal do espinélio ferrita de cobalto possui dois conjuntos de Raman-active modos descritos como Td e Oh. A alta frequência bandas em 682 e 609 cm^{-1} , correspondente a Modo Td-site, são atribuídos ao tetraédrico sub-rede. As bandas de baixa frequência em 480, 287, e 233 cm^{-1} estão relacionados ao modo Oh-site, refletindo o efeito da rede local no octaedro sub-rede. Essas medições indicam que todas as amostras são de ferrita de cobalto monofásica.

Para motivo de comprovação que as heteroestruturas foram formadas, foi feito uma análise de amostra, que constitui na mistura manual na proporção 1:1 das amostras precursoras, vanadato de bismuto e a ferrita de cobalto. A Figura 16, mostra o espectro comparativo desta mistura com a possível heteroestrutura $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1.

Figura 16: Espectro Raman dos materiais BiVO_4 e CoFe_2O_4 misturados 1:1 e da heteroestrutura $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1



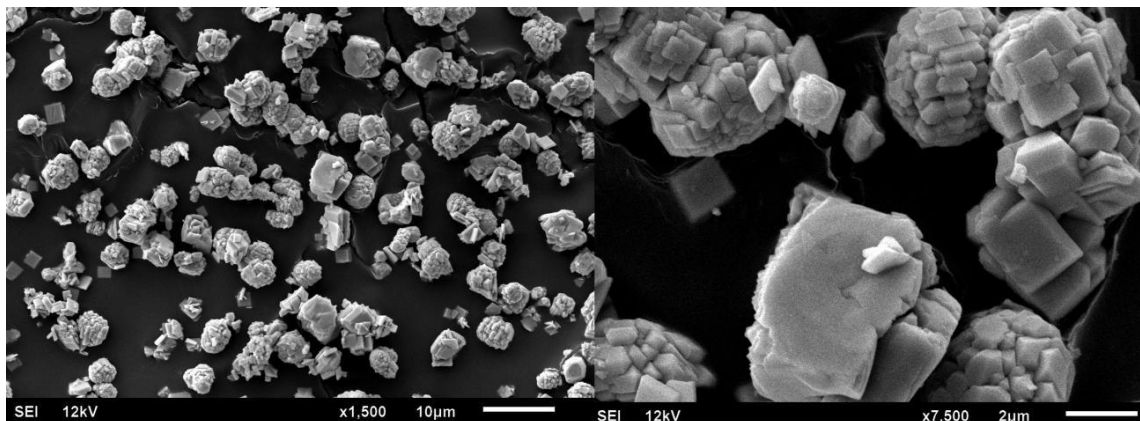
Como se pode perceber, os picos foram totalmente diferentes, podendo assim, comprovar a formação das heteroestruturas. Quando se mistura na proporção equivalente prevê que as ligações sejam das amostras puras, mas quando já uma heterojunção, são formadas novas ligações entre as duas amostras precursoras.

4.5 Microscopia eletrônica de Varredura

Foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura dos materiais para observar as morfologias. As Figuras 17-20 a seguir, mostram as imagens de MEV dos materiais precursores e as heteroestruturas.

A Figura 17(a-b) ilustra a MEV da amostra de BiVO_4 . Nestas Figuras 17(a) e (b) observa a projeção de um aumento de 1.500x e um aumento de 7.500x, respectivamente.

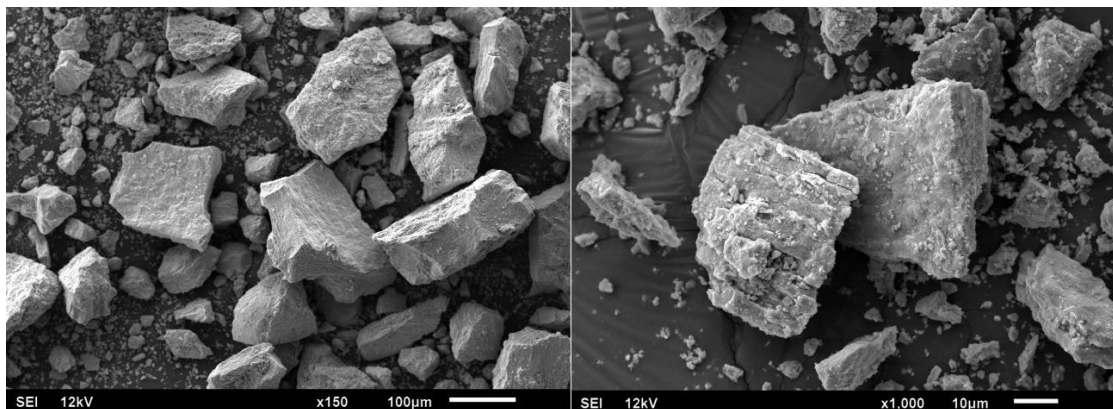
Figura 17: MEV do BiVO_4 (a) Aumento de 1.500x (b) Aumento de 7.500x



Na Figura 17 (a-b) pode-se observar que morfologia do tipo cubo do material vanadato de bismuto, são formadas a partir da junção de placas menores, formando cubos compactos aglomerados.

A Figura 18(a-b), mostra o MEV das ferritas de cobalto sintetizadas a 130°C no tempo de 30 min. Na Figura 18(a-b) pode-se notar a MEV da amostra de CoFe_2O_4 . A Figura 18(a) e (b) observa-se a projeção de um aumento de 150x e um aumento de 1.000x, respectivamente.

Figura 18: MEV do CoFe_2O_4 (a) Aumento 150x (b) Aumento de 1.000x

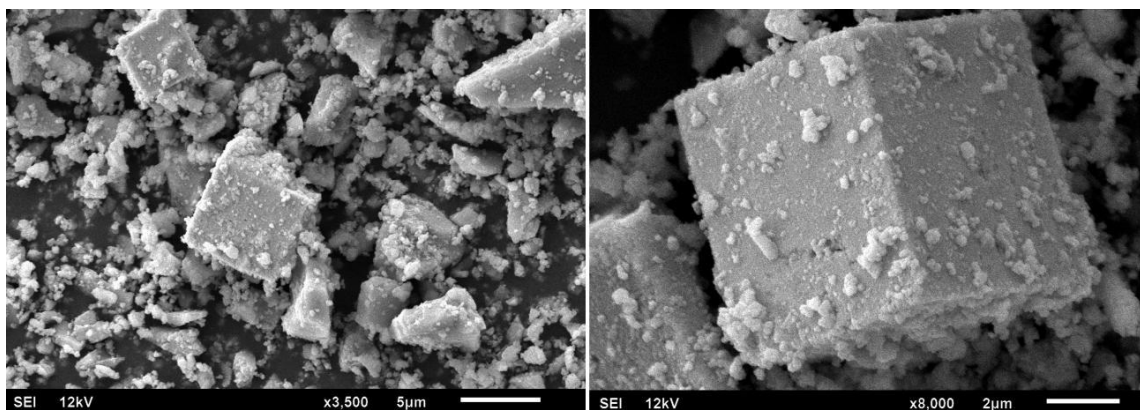


As morfologias das ferritas de cobalto mostradas na Figura 18 (a-b), mostram grãos disformes. A Figura 18b mostra um aumento de 1.000x onde é possível verificar que os grãos maiores são formados por pequenas partículas, deixando uma superfície mais irregular.

Foi analisado as heteroestruturas 1:1 e 2:1 $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ respectivamente e a Figura 19 e 20, mostram as morfologias obtidas.

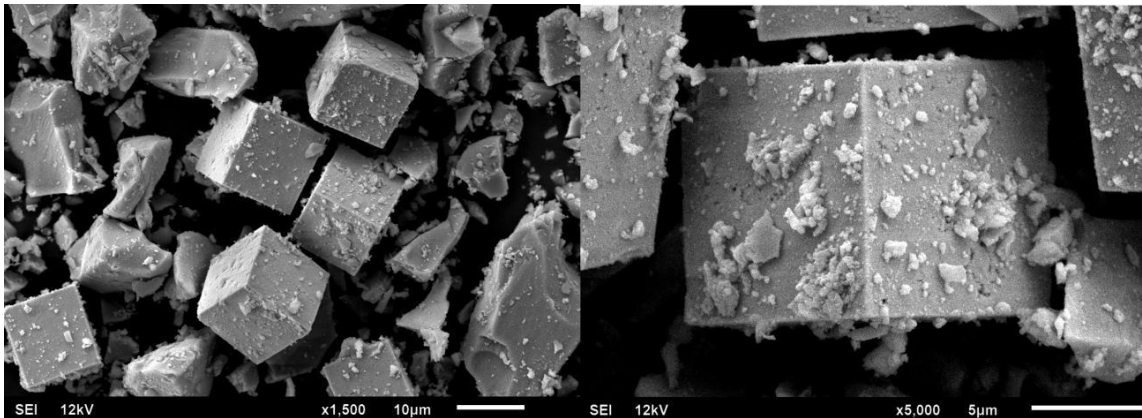
Na Figura 19(a-b) de MEV da amostra do $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1 projetando um aumento de 3.500x e um aumento de 8.000x, respectivamente.

Figura 19: MEV (a) Aumento de 3.500x (b) Aumento de 8.000x



Observa-se na Figura 20 (a-b) da MEV da amostra do $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 2:1 que foi projetado um aumento de 1.500x e um aumento de 5.000x, respectivamente.

Figura 20: MEV do $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 2:1 (a) Aumento de 1.500x (b) Aumento de 5.000x



Pode-se observar nas Figuras 19 (a-b) e 20 (a-b) que o vanadato de bismuto está presente em formato de cubos e as ferritas de cobalto são as partículas impregnadas neste cubos. Analisa-se que a heteroestrutura de proporção 1:1, as ferritas aparecem em maior quantidade e se aderiram mais na superfície em relação a heteroestrutura 2:1. A comprovação que são as ferritas que estão formando a interface com o vanadato e assim formando a heteroestrutura desejada, são os resultados conferidos pela técnica de Raman.

Este sistema no qual materiais de diferentes composições compartilham a mesma interface é denominada heterojunção. A heterojunção formada, permite uma mudança de diversos parâmetros fundamentais, nos quais observou-se valores totalmente diferentes, como o bandgap, a migração de pares elétron/buraco de um material para o outro (como uma junção tipo p-n de semicondutores) e assim também novos resultados fotocatalíticos.

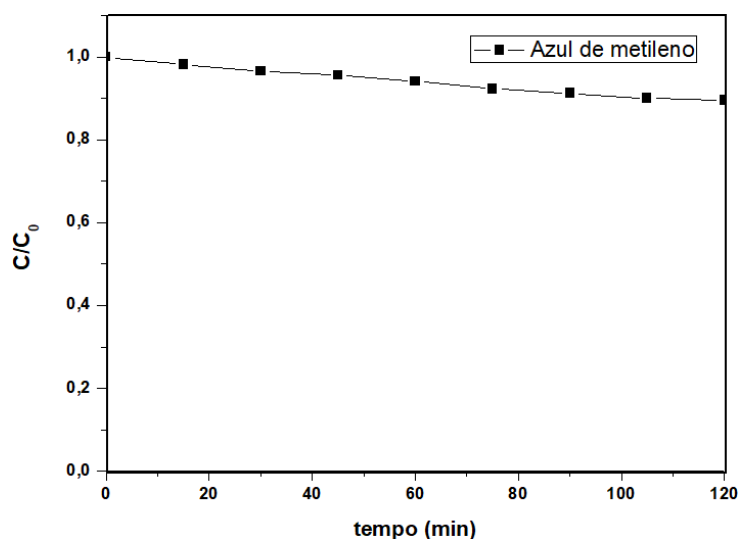
O fato da heteroestrutura 2:1 ter em menor quantidade a ferrita aderida ao vanadato também pode interferir na magnetização da amostra, já que o objetivo do trabalho é além de ter boa atividade fotocatalítica, também ter uma boa resposta magnética, para que consiga ser atraído por um ímã (recuperada após uso).

4.6 Fotocatálise

4.6.1 Fotólise

Antes de fazer as fotocatalises, foram averiguados a degradação do corante azul de metileno frente a exposição da radiação UV, verificando assim o efeito da fotólise. O tempo de exposição foi de 120 min, e foram retiradas alíquotas nos tempos determinados. A Figura 21 ilustra o resultado de degradação por fotólise do corante azul de metileno.

Figura 21 : Degradação por fotólise do corante azul de metileno.



Na Figura 21, pode-se afirmar que no processo de fotólise, na ausência de um semicondutor catalisador, a remoção de cor do corante azul de metileno foi de aproximadamente 10%, durante 120 minutos, mostrando que há uma baixa eficiência de fotodegradação apenas com a irradiação de luz UV.

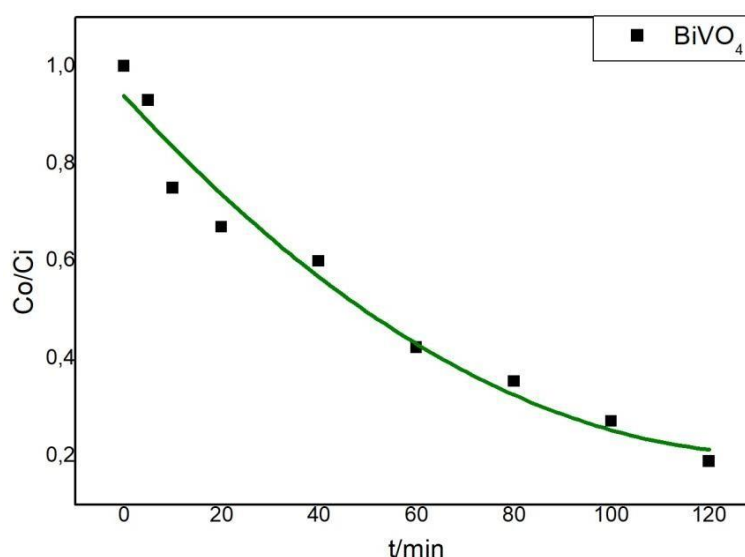
4.6.2 Fotocatálise Heterogênea

A atividade fotocatalítica dos materiais BiVO_4 , CoFe_2O_4 e da heteroestrutura $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1: e 2:1 executada sob incidência de luz, foi observado à descoloração das amostras de corante em função do tempo de exposição à luz. Assim foi investigado o efeito fotocatalítico desses materiais.

Foram realizadas fotocatalises de 300 mL de efluente simulado com concentração de 3,2 mg/L de corante azul de metileno e 30 mg do catalisador em solução aquosa. Uma segunda alíquota das soluções com o catalisador, mantidas no sistema por 5 min no escuro, foi retirada para verificação do efeito de adsorção. Em seguida, após a lâmpada ligada, foram retiradas outras alíquotas de 4,0 mL nos tempos de: 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 min.; a fim de verificar a atividade fotocatalítica em função do tempo.

A Figura 22 mostra o comportamento da atividade fotocatalítica do vanadato de bismuto, frente ao BiVO_4 .

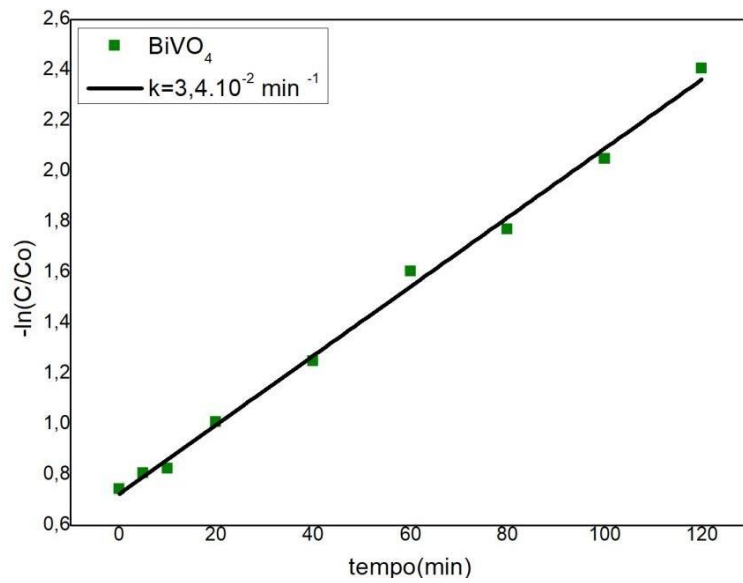
Figura 22 : Degradação do corante de azul de metileno frente ao material de BiVO_4



Na Figura 22 nota-se a degradação corante azul de metileno com o catalisador de BiVO_4 . Verifica-se que o material sintetizado via MHAM apresentou cerca de 80% de fotodegradação, após irradiação UV por 120 minutos.

Cálculos de cinética de reação foram realizados e a Figura 23 descreve os resultados do perfil cinético de pseudo-primeira ordem para os materiais BiVO_4 .

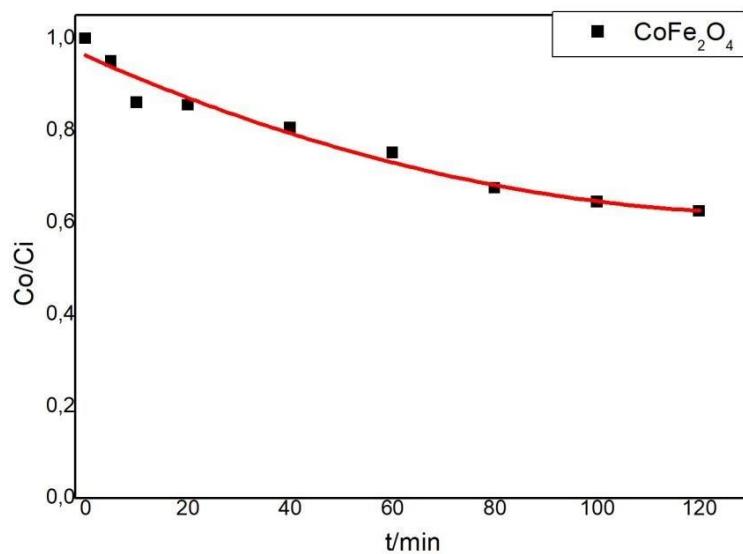
Figura 23 : Perfil cinético de pseudo-primeira ordem para os materiais BiVO_4



A Figura 23 demonstrou que o catalisador BiVO_4 tem uma constante de velocidade igual a $3,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Após os cálculos, foi possível concluir que a degradação do corante azul de metileno utilizando o catalisador de BiVO_4 , o modelo cinético de pseudo-primeira ordem demonstrou maior aplicabilidade, sendo os coeficientes de regressão linear (R^2) com valores de 0,995 .

A Figura 24 ilustra os resultados de degradação do corante de metileno para a ferrita de cobalto.

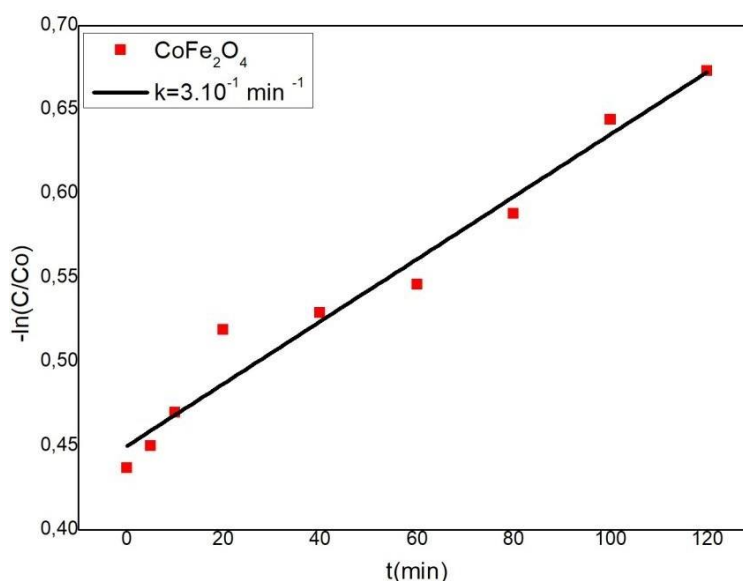
Figura 24 : Degradação do corante de metileno para o material CoFe_2O_4 .



Os resultados da Figura 24 demonstraram a fotodegradação corante azul de metileno com o catalisador CoFe_2O_4 . Constatou-se que o material sintetizado demonstrou cerca de 21 % de degradação, após irradiação UV por 120 minutos.

Cálculos de cinética foram realizados sobre os resultados de degradação do corante com a ferrita de cobalto e a Figura 25, também descreve um perfil cinético de pseudo-primeira ordem quando utilizado os materiais CoFe_2O_4 .

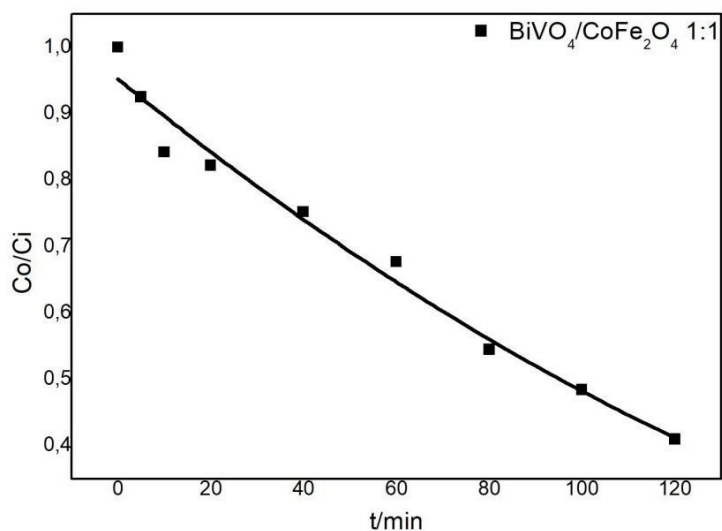
Figura 25 : Perfil cinético de pseudo-primeira ordem para o material CoFe_2O_4



A Figura 25 demonstrou que o catalisador CoFe_2O_4 tem uma constante de velocidade igual a $3 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem demonstrou maior aplicabilidade, sendo os coeficientes de regressão linear (R^2) com valores de 0,9854.

A Figura 26 observa-se os resultados de degradação do corante azul de metileno para a heteroestrutura $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1.

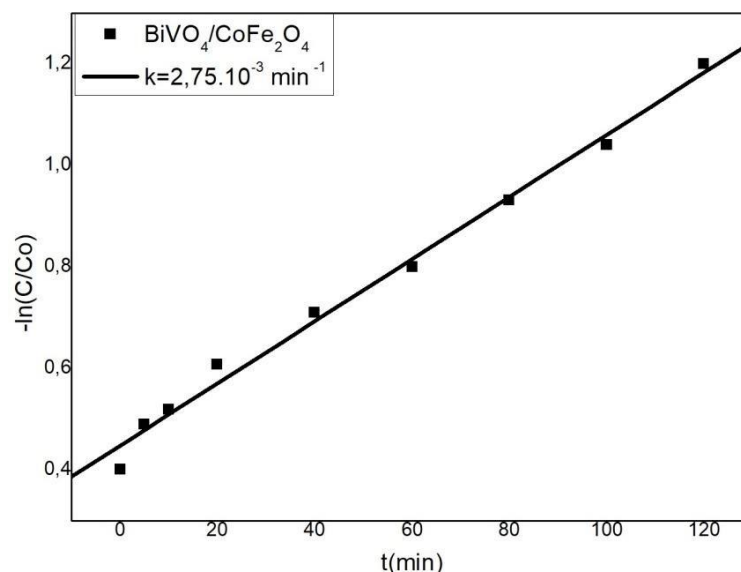
Figura 26 : Degradação do corante de metileno para a heteroestrutura $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1



O resultado da Figura 26 demonstra a eficiência de degradação da heteroestrutura $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1, a qual apresentou cerca de 60 % de degradação do corante azul de metileno, após irradiação UV por 120 minutos.

Cálculos de cinética foram realizados e a Figura 27 descreve os resultados do perfil cinético de pseudo primeira ordem para a heteroestrutura $\text{BiVO}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

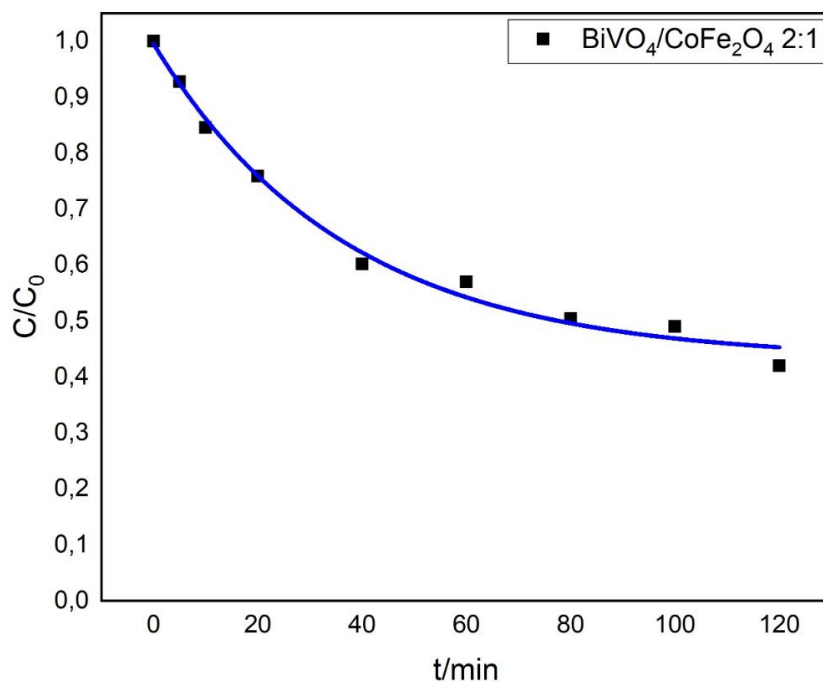
Figura 27 : Perfil cinético de pseudo primeira ordem o a heteroestrutura
BiVO₄/CoFe₂O₄ 1:1



A Figura 27 mostra que a heteroestrutura apresentou uma constante de velocidade igual a $2,75 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, com modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Essa heteroestrutura demonstrou o coeficiente de regressão linear (R^2) com valor de 0,9954.

A Figura 28 descreve os resultados de degradação do corante azul de metileno para a heteroestrutura BiVO₄/CoFe₂O₄ 2:1.

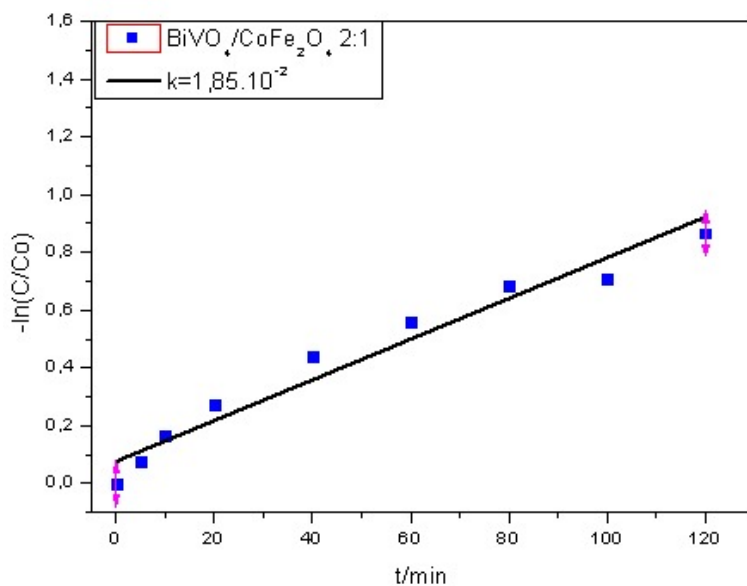
Figura 28: Degradação do corante de metileno para a heteroestrutura BiVO₄/CoFe₂O₄ 2:1



O resultado da Figura 28 demonstra a eficiência de degradação da heteroestrutura BiVO₄/ CoFe₂O₄ 2:1, a qual apresentou cerca de 58% de degradação do corante azul de metileno, após irradiação UV por 120 minutos.

Cálculos de cinética foram realizados e a Figura 29 descreve os resultados do perfil cinético de pseudo-primeira ordem para a heteroestrutura BiVO₄/CoFe₂O₄ 2:1.

Figura 29 : Perfil cinético de pseudo primeira ordem o a heteroestrutura BiVO₄/CoFe₂O₄ 2:1



A Figura 29 demonstra que a heteroestrutura apresentou uma constante de velocidade igual a $1,85 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, com modelo cinético de pseudo- primeira ordem. Essa heteroestrutura demonstrou o coeficiente de regressão linear (R^2) com valor de 0,935.

Tabela 5: Atividade fotocatalítica e constantes de velocidade

Material	% de fotodegradação	Const. de velocidade k (min^{-1})
BiVO_4	80	$3,4 \cdot 10^{-2}$
CoFe_2O_4	21	$3 \cdot 10^{-1}$
$\text{BiVO}_4 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$ 1:1	60	$2,75 \cdot 10^{-3}$
$\text{BiVO}_4 / \text{CoFe}_2\text{O}_4$ 2:1	58	$2,75 \cdot 10^{-3}$

CAPITULO 5: MAGNETIZAÇÃO

Para evidenciar a magnetização dos materiais da ferrita de cobalto e as heteroestruturas, foram feitos testes qualitativos, em que consistiu a aproximação de um imã nos materiais.

Na Figura 30, pode verificar que a CoFe_2O_4 , tem uma ótima magnetização, podendo ser totalmente atraída pelo imã. O BiVO_4 não é magnético, foi verificado através do mesmo experimento e assim as imagens não foram colocadas neste trabalho.

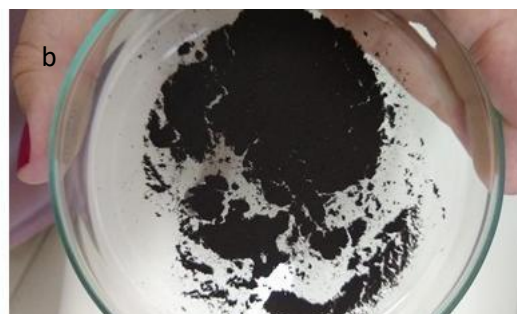
Figura 30: Teste qualitativo da magnetização do CoFe_2O_4



Na heteroestrutura 1:1, Figura 31a, observa-se que também a magnetização foi eficaz, pois ao arrastar o imã, todo o material era levado, evidenciando assim, que foi formado uma possível heteroestrutura.

Já na segunda heteroestrutura 2:1, pela imagem, pode perceber que a quantidade de amostra atraída pelo imã não foi total, porém ainda evidencia que uma boa quantidade foi atraída pelo imã e assim também houve a formação da heteroestrutura. Isso já seria previsto, devido ao fato de diminuir a concentração em 50% da ferrita de cobalto. A seguir tem-se as fotos dos testes qualitativos da magnetização dos materiais magnéticos.

Figura 31: Teste qualitativo da magnetização das heteroestruturas



CAPITULO 6: CONCLUSÕES

O emprego de partículas de vanadato de bismuto com a ferrita de cobalto na decomposição do corante azul de metileno. Demonstraram que o uso das heteroestruturas de semicondutores como fotocatalisadores apresentaram uma boa atividade fotocatalítica. O material que teve a melhor atividade fotocatalítica foi o vanadato de bismuto puro, porém, quando comparado as heteroestruturas desenvolvidas, estas tem a atividade fotocatalítica próxima, mas com a vantagem de serem recuperadas por atração magnética e assim o material pode ser reutilizado. Constata-se por este trabalho que, os resultados apresentados foram satisfatórios de acordo com os objetivos da proposta apresentada.

CAPITULO 7 :REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14725-4: 2012 Produtos químicos – Informações sobre segurança, saúde e meio ambiente. Parte 4: Ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ) – Rio de Janeiro, 2012. 25 p

Ballarini, N., Cavani, F., Passani, S., Pesaresi, L., Lee, A., Wilson, K. Phenol methylation over nanoparticulate CoFe_2O_4 inverse spinel catalysts: The effect of morphology on catalytic performance, 366, 184-192, 2009

BANAT, I.M., NIGAM, P., SINGH, D., MARCHANT, R.,. Microbial de colourization of textile dyes and pigments. *BIORESOUR. TECHNOL*, 58, 217-227, 1996

BORGES, K.C.M. Síntese e Caracterização de Cerâmicas do Tipo BZYO e BCGO Para Uso em Células a Combustíveis. 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Física e Química, Regional Catalão - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2014.

CALLISTER, W. D. and RETHWISCH, D. G. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma abordagem Integrada. Vol. 4. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

FROST, R. L.; HENRY, D. A.; WEIER, M. L.; MARTENS, W. "Raman spectroscopy of three polymorphs of BiVO_4 : clinobisvanite, dreyerite and pucherite, with comparisons to $(\text{VO}_4)_3$ -bearing minerals: namibite, pottsite and schumacherite". *Journal of Raman Spectroscopy*, 37: 722-732, 2006.

CALLISTER, W.D. "Ciência Engenharia de Materiais: Uma Introdução." 7ª ed. São Paulo: LTC Editora, 2008.

GASPARI, F. Semiconductors. In: DINCER, I. *Comprehensive Energy Systems*. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2018. 266-302.

Gotic M, Music S, Ivanda M, Soufek M, Popovic S. Synthesis and characterisation of

bismuth(III) vanadate. Journal of Molecular Structure 2005 Jun 3;744:535-40.

John Wiley & Sons.;Chemical Physics, Compounds part a: theory and applications in inorganic chemistry. v. 15, n. 4, p. 174–180 , 2009.

Kuntz,A.,Perallta-Zamora.P.;Moraes,S.G., Duran.N;Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, Quim.Nova, 25,(1),78-82, 2002

LIBERATTI, Vanessa Rocha. Fotocatálise do azul de metileno na presença de oxido de bismuto na presença de radiação UV e solar. Seminario: Ciência Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 35, n. 1, p. 55-62, 18 jan. 2014.

Liu JB, Wang H, Zhang HM, Zhang WX, Yan H. Preparation of oriented BiVO₄ thin film by chemical bath deposition. Chinese Journal of Inorganic Chemistry 10: 23:1299-302, 2007

MACHADO, A.E.H. et al. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. Capítulo 19, "Solar Radiation". Ed. In Tech.Rijeka, Croatia, 2012

Meng X, Zhang, L., Dai, H., Zhao, Z., Zhang, R., Liu, Y. Surfactant- hssisted hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic degradation of methylene blue over multiple morphological BiVO₄ single-crystallites. Materials Chemistry and Physics 125:59-65. 2011.

OLIVEIRA.A.S, SAGGIORO; E.M.; PAVESI.T.; MOREIRA,J.C.; VIEIRA FERREIRA, L.F. Solar Photochemistry for Environmental Remediation- Advanced Oxidation Processes for Industrial Wastewar Treatment : 195-222, 2012

PASCOAL, S. D. A.; LIMA, C. A. P.; SOUSA, J. T.; LIMA, G. G. C.; VIEIRA,F. F. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume, QUIMICA NOVA,v.30, p.1082, 2007 Research, 31: 1, 265–289, 2001.

SANTOS, M. A. B. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Hidróxidos de Terras Raras e Investigação da Propriedade Fotoluminescente. 2016. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Física e Química, Regional Catalão - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.

SHRIVER, D. F. and ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*. Vol. 4. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SHOBANA, N. S. Solid State: Perovskites and Spinel. ' Queen Mary's College 2014.

SKOOG, D. A. et al. *Princípios de Análise Instrumental*. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SOUZA, C.R. Degradação do Corante Tartrazina Utilizando o TiO₂:Ce em um Sistema Conjugado dos Processos Eletroquímico/Fotocatalítico. 2015. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Física e Química, Regional Catalão - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015.

SPRINGSTEEN, A. 6 - Reflectance Spectroscopy: An Overview of Classification and Techniques. In: (Ed.). *Applied Spectroscopy*. San Diego: Academic Press, p.193-224, 1998.

SU, L. et al. A new instrument prototype to measure the geometric surface area of nanoparticles with a time resolution of 1s. *Journal Of Aerosol Science*, 132: 32-43, 2019.

Sun YF, Wu CZ, Long R, Cui Y, Zhang SD, Xie Y. Synthetic loosely packed monoclinic BiVO₄ nanoellipsoids with novel multiresponses to visible light, trace gas and temperature. *Chemical Communications* 30 :4542-4 2009.

TEIXEIRA, C.P. JARDIM.; W.F; *Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos*. Caderno Temático v. 3 UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINAS- Unicamp, 2004

VENKATESAN, R.; VELUMANI, S.; ORDON, K.; MAKOWSKA-JANUSIK, M.; CORBEL, G.; KASSIBA, A. "Nanostructured bismuth vanadate (BiVO₄) thin films for eficiente visible light photocatalysis". *Materials Chemistry and Physics*, 205: 325-333, 2018.

VERWEY, E. J. W.; HEILMANN, E. L. *Physical Properties and Cation Arrangement of VIJ*, D. R. *Handbook of applied solid state spectroscopy* . New York: Springer Science, 2006.

WU, B.; MATHEWS, N.; SUM, T. Plasmonic Organic Solar Cells. *Springerbriefs In Applied Sciences And Technology*, p. 0-114, 2017.

XIAOA S. H., LUOB K. e ZHANGA L., The structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles formed in situ in silica matrix. *Mater. Chem. Phys.* 123.: 385–389, 2010.

ZHANG Y., YANG Z., YIN D., LIU Y.,FEI C. L., XIONG R., SHI J. e YAN G. L.,
Composition and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by the co-precipitation method. *J. Magn. Magn. Mater.*, 322: 3470–3475, 2010.

Zhao Y, Xie Y, Zhu X, Yan S, Wang SX. Surfactant-free synthesis of hyperbranched monoclinic bismuth vanadate and its applications in photocatalysis, gas sensing, and lithium-ion batteries. *Chemistry – European Journal*; 5:1601-6.. 2018

ZIOLLI, R.; JARDIM, W. F. Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO₂, *QUÍMICA. NOVA* n.21, p.319, 1998