



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LUÍS HENRIQUE SEGANTINI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURA CORE-
SHELL $\text{BiVO}_4@ \text{TiO}_2$ VISANDO APLICAÇÃO
FOTOCATALÍTICA**

LUÍS HENRIQUE SEGANTINI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURA CORE-SHELL $\text{BiVO}_4@ \text{TiO}_2$ VISANDO APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química, da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Roberto de Matos

Londrina
2021

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

Segantini, Luís Henrique.

Síntese e Caracterização de Estrutura core-shell $\text{BiVO}_4@\text{TiO}_2$ Visando Aplicação Fotocatalítica / Luís Henrique Segantini. - Londrina, 2021.
61 f.

Orientador: Roberto De Matos.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

Inclui bibliografia.

1. Fotocatálise - Tese. 2. Semicondutores - Tese. 3. Síntese - Tese. I. De Matos, Roberto. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título. C A ficha catalográfica é elaborada pelo próprio autor.

LUÍS HENRIQUE SEGANTINI

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ESTRUTURA CORE-SHELL $\text{BiVO}_4@ \text{TiO}_2$ VISANDO APLICAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Departamento de Química, da Universidade Estadual de Londrina - UEL, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall' Antonia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Londrina, 10 de dezembro de 2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Roberto de Matos por ter me recebido em seu grupo de pesquisa e pela orientação e ensinamentos prestados durante todo o desenvolvimento do projeto.

Aos professores da banca examinadora pelas contribuições e tempo dedicados a este trabalho.

Aos Professores (a). Dra. Roberta Antigo Medeiros, Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia, Dr. Marcelo Zampieri e Dr. César Ricardo Teixeira Tarley por disponibilizarem recursos imprescindíveis e conhecimentos para a realização do projeto.

Aos grupos de pesquisa parceiros LEMA e LADEMA por compartilharem materiais e recursos para este trabalho.

A todos os amigos de laboratório dos grupos LaEEM, LEMA, GMPC e LADEMA pelo acolhimento e ajuda prestadas e em especial à Caroline, Beatriz e Ana Paula pelas valiosas contribuições e pela amizade construída nesse tempo.

Em especial a minha mãe Sonia Maria por sempre ter acreditado, me incentivado a nunca desistir, por não medir esforços para me apoiar e pelos abraços reconfortantes nos momentos mais difíceis. Você foi essencial durante toda a minha etapa acadêmica.

A minha companheira e melhor amiga Isabelle por sempre ter me apoiado, me incentivado, pelo carinho e compreensão em todos os momentos. Sem você isso não seria possível.

SEGANTINI, Luis Henrique. **Síntese e Caracterização de Estrutura core-shell BiVO₄@TiO₂ Visando Aplicação Fotocatalítica**. 2021. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

RESUMO

As grandes quantidades de resíduos produzidos atualmente e descartados em efluentes têm se tornado um problema socioambiental devido à falta de legislação e processos de tratamento adequados. A fotocatalise heterogênea, por meio do uso de semicondutores irradiados com luz, tem se mostrado um método eficaz para a degradação e remoção de poluentes. O objetivo do trabalho foi sintetizar heteroestruturas de TiO₂ e BiVO₄ por meio do método hidrotérmico assistido por micro-ondas, no presente trabalho foram utilizados óxidos de TiO₂ e BiVO₄ puros, bem como estruturas core@shell buscando aumentar a eficiência fotocatalítica através do sinergismo entre os semicondutores, foram avaliados as influências de parâmetro de síntese como valores de pH da solução precursora, tempo de síntese e exposição ao tratamento térmico. A Atividade fotocatalítica foi avaliada pela degradação do corante azul de metileno. As amostras de core@shell apresentaram fotoatividade superior aos óxidos puros de TiO₂ e BiVO₄, as amostras TiBV15-3-C e TiBV15-5-C degradaram em 90 minutos 96,9 % e 95,4 % do corante AM indicando sinergismo entre os óxidos de TiO₂ e BiVO₄ no core@shell. As amostras sintetizadas em pH 8,5 apresentaram alta capacidade de adsorção. As heteroestruturas sintetizadas em 15 minutos apresentaram eficiência fotocatalítica similar ou superior as sintetizadas em 60 minutos. A metodologia aplicada mostrou-se eficaz na produção de materiais com alta atividade fotocatalítica em condições de síntese amenas em curto intervalo de tempo.

Palavras-chave: fotocatalise; síntese; semicondutores; heteroestruturas.

SEGANTINI, Luis Henrique. **Synthesis and Characterization of core-shell Structure $\text{BiVO}_4@ \text{TiO}_2$ Aiming At Photocatalytic Application.** 2021. 75 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

ABSTRACT

The large amounts of waste currently produced and disposed of in effluents have become a social and environmental problem due to the lack of legislation and adequate treatment processes. Heterogeneous photocatalysis, through the use of light-irradiated semiconductors, has been shown to be an effective method for the degradation and removal of pollutants. The objective of this work was to synthesize heterostructures of TiO_2 and BiVO_4 using the microwave-assisted hydrothermal method. In this work, pure TiO_2 and BiVO_4 oxides were used, as well as core@shell structures, seeking to increase the photocatalytic efficiency through the synergism between the for semiconductors, the influences of synthesis parameters such as pH values of the precursor solution, synthesis time and exposure to heat treatment were evaluated. Photocatalytic activity was evaluated by the degradation of the methylene blue dye. Core@shell samples showed photoactivity superior to pure oxides of TiO_2 and BiVO_4 , TiBV15-3-C and TiBV15-5-C samples degraded in 90 minutes 96.9% and 95.4% of the AM dye indicating synergism between the TiO_2 and BiVO_4 oxides in core@shell. Samples synthesized at pH 8.5 showed high adsorption capacity. The heterostructures synthesized in 15 minutes showed similar or higher photocatalytic efficiency than those synthesized in 60 minutes. The applied methodology proved to be effective in the production of materials with high photocatalytic activity under mild synthesis conditions in a short period of time.

Key words: photocatalysis; synthesis; semiconductor; heterostructures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Classificação de processos oxidativos avançados.....	17
Figura 2 -	Modelo de bandas para sólidos isolante, semicondutor e condutor.	20
Figura 3 -	Estruturas cristalinas das três principais fases do TiO ₂	22
Figura 4 -	Estruturas cristalinas das principais fases de BiVO ₄	24
Figura 5 -	Tipos de heteroestruturas entre semicondutores.	25
Figura 6 -	Ilustração da metodologia de síntese utilizada.....	29
Figura 7 -	(A) Ilustração do fotoreator e (B) espectro de emissão da lâmpada xênon (inserção lâmpada xênon).....	31
Figura 8 -	Classificação das isotermas de fisissorção de N ₂ a 77 K.	36
Figura 9 -	Classificação das histereses em isotermas de fisissorção de N ₂ a 77 K.....	37
Figura 10 -	Difratogramas das amostras sintetizadas em (A) pH 3, (B) pH 5, (C) pH 8,5 e (D) amostras de TiO ₂ puros. Inserção dos planos cristalinos (a) TiO ₂ anatase, (b) TiO ₂ brookita, (m) BiVO ₄ monoclinico e (t) BiVO ₄ tetragonal.....	41
Figura 11 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (A) BV15-3-C, (B) BV15-8,5-C, (C) Ti15-3-C e (D) Ti15-8,5-C. Inserção: BV15-3-C com aumento de 50.000 vezes (Barra de escala: 2 µm).....	46
Figura 12 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (A) TiBV15-3-C, (B) TiBV15-5-C, (C) TiBV15-8,5-C, (D) TiBV15-3-C com aumento de 50.000 vezes.....	47
Figura 13 -	Espectros de reflectância difusa UV-Vis da função modificada de Kubelka-Munk versus energia das amostras de (A) BiVO ₄ puros, (B) TiO ₂ puros, (C) heterojunções sintetizadas em 15 min e (D) heterojunções sintetizadas em 60 min.	48
Figura 14 -	Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras (A) BiVO ₄ puros, (B) TiO ₂ puros, (C) heterojunções sintetizadas em 15 min e (D) heterojunções sintetizadas em 60 min.	52
Figura 15 -	Curvas de adsorção do corante azul de metileno utilizando os óxidos sintetizados em (A) pH 3, (B) pH 5 (b) e (C) pH 8,5.....	56

Figura 16 - Curvas de degradação do corante azul de metileno utilizando os óxidos sintetizados em (A) pH 3, (B) pH 5 e (C) pH 8,5.	58
Figura 17 - Curva de cinética de degradação do azul de metileno utilizando BiVO ₄ puro e as heteroestruturas sintetizadas.	62
Figura 18 - Esquema ilustrativo para a heterojunção BiVO ₄ @TiO ₂	64

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Proporção das fases cristalinas obtidas pelo refinamento Rietveld a partir dos difratogramas de raios X dos óxidos puros e das heterojunções43
- Tabela 2** - Valores de E_{gap} dos óxidos sintetizados obtidos pela equação de Kubelka-Munk50
- Tabela 3** - Informações sobre as propriedades de área superficial e porosidades dos óxidos puros e das heterojunções obtidas através da fisissorção de nitrogênio.....53
- Tabela 4** - Taxas de degradação do corante azul de metileno obtidas pelo modelo de pseudo primeira ordem.....63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PEs	Poluentes Emergentes
POAs	Processos oxidativos avançados
UV	Ultravioleta
E_f	Nível de Fermi
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
E_{gap}	Energia de Band gap
e^-	Elétron
h^+	Lacuna
E_λ	Energia correspondente a determinado comprimento de onda
λ	Comprimento de onda
\hbar	Constante de Planck
c	Velocidade da luz no vácuo
DRX	Difratometria de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
BET	Brunauer-Emmett-Teller
ERD	Espectroscopia de Reflectância Difusa
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
AM	Azul de metileno
Θ	Ângulo entre radiação incidente e os planos hkl (Índice de Miller)
d	Distância interplanar para um dado conjunto de planos hkl
χ^2	Parâmetro Goodness-of-fit
LARX	Laboratório de Análises de Raio-X
CMLP	Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa
LMEM	Laboratório de Microscopia e Microanálise
X_A	Quantidade molar de gás adsorvido/dessorvido
p	Pressão do gás
p_0	Pressão de vapor do adsorvato
V_A	Volume do gás
X	Quantidade de gás adsorvido
X_m	Área transversal ocupada pela molécula do adsorvato
C	Constante relacionada a energia de adsorção da monocamada

αm	Área transversal ocupada pela molécula do adsorvato
N	Número de Avogadro
F(R)	Função de Kubelka-Munk
R	Reflectância
α	Coefficiente de absorção
n	Coefficiente associado à transição eletrônica
ν	Frequência da luz
ESPEC	Laboratório de Espectroscopia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	16
1.2	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	18
1.3	DIÓXIDO DE TITÂNIO	22
1.4	VANADATO DE BISMUTO.....	23
1.5	HETEROJUNÇÃO DE SEMICONDUTORES.....	24
1.6	MÉTODO HIDROTHERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS	26
2	OBJETIVOS	28
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
3.1	SÍNTESE DO CORE@SHELL	29
3.2	SÍNTESE DO BIVO ₄ PURO	30
3.3	SÍNTESE DO TIO ₂ PURO.....	30
3.4	FOTORREATOR	31
4	CARACTERIZAÇÕES	32
4.1	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	32
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	33
4.3	FISSORÇÃO DE NITROGENIO	34
4.4	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA UV- VIS.....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	40
5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	45
5.3	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA.....	47
5.4	FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET).....	51
5.5	EQUILÍBRIO ADSORÇÃO-DESSORÇÃO.....	55
5.6	DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO.....	58
6	CONCLUSÃO	65

REFERÊNCIAS.....	66
-------------------------	-----------

1 INTRODUÇÃO

Atualmente devido ao aumento populacional e industrial tornaram-se comuns a presença de substâncias classificadas como poluentes emergentes (PEs) em diferentes fontes aquáticas. Os recursos hídricos são de suma importância à sociedade e a economia, e estudos indicam que apenas 2,5% da água disponível está apropriada para consumo doméstico e industrial (MALATHI et al., 2018).

Os poluentes emergentes podem ser definidos como substâncias naturais ou sintéticas que não possuem monitoramento adequado, mas que em contato com o meio ambiente podem causar danos ecológicos, a saúde humana e animal (GEISSEN et al., 2015). Podem ser classificados em mais de 20 classes, entre eles estão os defensivos agrícolas, produtos químicos industriais, produtos farmacêuticos e corantes. (GEISSEN et al., 2015; BOGER et al., 2015; LIMA et al., 2017).

Os corantes são substâncias de coloração intensa que possuem origem sintética ou natural, são utilizados na indústria fotográfica, gráfica, alimentícia, automotiva, têxtil entre outras. As indústrias que utilizam corantes são responsáveis por gerar um grande volume de efluentes que caso não seja tratado de forma adequada pode acarretar contaminação ambiental. A presença de corantes em corpos hídricos pode afetar os processos de fotossíntese de plantas aquáticas e algas afetando a cadeia alimentar aquática, além de gerar poluição visual, algumas classes de corantes são conhecidas como sendo cancerígenas e mutagênicas. A estrutura química dessa classe de substâncias favorece estabilidade dificultando a degradação completa em processos de tratamentos. Os processos de tratamentos mais utilizados envolvem etapas de separação (processo não destrutivo) e degradação por micro-organismos, esses processos geram grande quantidade de lodo com concentração elevada de corante. Outra técnica utilizada é a ozonização, no entanto, o processo pode gerar intermediários de elevada toxicidade (CERVANTES; ZAIA; DE SANTANA, 2009; KUNZ et al., 2002).

Cabe então à comunidade científica buscar métodos a fim de complementar os atuais processos de tratamento, que sejam mais eficazes na remoção e (ou) degradação dessas substâncias. Nesse sentido destacam-se os processos oxidativos avançados (POAs) como uma alternativa promissora para a degradação de poluentes orgânicos e larga escala (DA COSTA et al., 2018; DE AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009). Os POAs consistem basicamente na formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) com alto caráter oxidante, além das espécies peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons superóxidos ($\text{O}_2^{\bullet-}$), sendo capazes de degradar compostos orgânicos até suas formas mais simples como CO_2 e H_2O (DENG, 2009; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Entre as classes de POAs a fotocatalise heterogênea se destaca, principalmente em processos envolvendo materiais semicondutores como fotocatalisadores. Na fotocatalise heterogênea o fotocatalisador se encontra em fase diferente da matriz contendo o poluente. Uma fonte de radiação luminosa induz o semicondutor a um estado eletricamente excitado de energia, gerando assim as espécies oxidantes (CHAN et al., 2011). A fotocatalise heterogênea tem se destacado por utilizar radiação luminosa como fonte de energia renovável e sustentável, e possuir grande potencial na produção de energia limpa por meio da eletrolise da água (PARRINO et al., 2019).

Entre os fotocatalisadores mais utilizados estão o dióxido de titânio (TiO_2) e o vanadato de bismuto (BiVO_4). O TiO_2 foi um dos fotocatalisadores mais estudados e possui grande aplicabilidade devido ao seu baixo custo, baixa toxicidade e alta estabilidade física e química. Apresenta três principais fases cristalinas: anatase ($E_{gap} = 3,2 \text{ eV}$), rutilo ($E_{gap} = 3,0 \text{ eV}$) e brookita ($E_{gap} = 3,3 \text{ eV}$) (MASHIMO et al., 2017; PELAEZ et al., 2012). A fase anatase, em decorrência da alta densidade de sítios ativos para adsorção, elevada área superficial e a baixa taxa de recombinação do par e^-/h^+ se tornou a fase mais utilizada para ensaios de degradações (KALEJI; SARRAF-MAMOORY; SANJABI, 2011; SCLAFANI; HERRMANN, 1996). No entanto, o TiO_2 tem sua aplicabilidade e desempenho fotocatalítico limitados pela região de absorção da radiação eletromagnética devido ao valor do *gap* de energia do óxido ($\geq 3,0 \text{ eV}$), que correspondente a região do ultravioleta (UV). Região esta que se refere a apenas 4% da radiação solar (RAHIMI; PAX; GRAY, 2016).

Os semicondutores que absorvem na região do visível (> 420 nm), como o BiVO_4 , tem se destacado já que a radiação visível corresponde a 43% da radiação solar incidente na Terra (ZHANG, L et al.; 2012). O BiVO_4 , assim como o TiO_2 , apresenta três fases cristalinas: monoclinica ($E_{gap} = 2,4$ eV), tetragonal-scheelita ($E_{gap} = 2,34$ eV) e tetragonal-zircão ($E_{gap} = 2,9$ eV) (DOLIĆ et al., 2018; TRINH et al., 2019). A fase monoclinica tem chamado atenção em ensaios de fotocatalise por apresentar maior desempenho fotocatalítico, a estrutura distorcida da fase monoclinica favorece a absorção de fótons promovendo a formação do par e^-/h^+ (MARTINEZ SUAREZ et al., 2015; MONFORT, O.; PLESCH, G., 2018).

Os fotocatalisadores podem apresentar alta taxa de recombinação do par e^-/h^+ , interferindo diretamente na geração de radicais oxidantes e, conseqüentemente, na eficiência fotocatalítica do material. Como alternativa para minimizar o processo de recombinação, têm-se utilizado heterojunções entre materiais semicondutores, promovendo assim um aumento no desempenho fotocatalítico do catalisador (LOW et al., 2017; PELAEZ et al., 2012). Com base na literatura, as heterojunções de semicondutores podem ser obtidas utilizando diferentes métodos de síntese como hidrotermal, hidrotermal assistido por micro-ondas, solvotermal, sol-gel, eletrodeposição e eletrofiação (WANG et al., 2019; XU et al., 2020). Li et al.,(2021) por meio da heterojunção entre $\text{ZnWO}_4/\text{TiO}_2$ demonstraram atividade fotocatalítica superior quando comparada aos óxidos puros na degradação do corante azul de metileno (AM). De forma semelhante Bao et al., (2021) e Li et al., (2017) observaram melhora na eficiência fotocatalítica utilizando heterojunções de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ e $\text{Bi}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ na degradação do corante rodamina B (RhB) e laranja de metila. Xu et al., (2020) produziu por meio do método de eletrofiação a heterojunção de $\text{BiVO}_4/\text{MoS}_2$, o material apresentou fotoatividade consideravelmente superior quando comparado ao óxido BiVO_4 puro na degradação do RhB. Zhang et al., (2012b) por meio da heterojunção $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiVO}_4$ obteve maior eficiência fotocatalítica da heterojunção contra o óxido puro e pela mistura entre os óxidos Bi_2WO_6 e BiVO_4 na degradação de fenol. A heterojunção entre $\text{BiVO}_4/\text{CeVO}_4$ produzida por Lu et al.,(2019) também apresentou atividade fotocatalítica superior à dos óxidos puros na degradação do antibiótico levofloxacina.

Estudos utilizando heterojunções de $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ demonstram que os materiais apresentam um importante sinergismo entre si, proporcionando materiais com alta eficiência fotocatalítica em ensaios de degradações e na produção de hidrogênio (H_2) (SAMSUDIN et al., 2018; XIE et al., 2014). Guo et al.,(2016) por meio do método de eletrofiação produziu uma heterojunção de $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ com eficiência fotocatalítica superior quando comparada aos óxidos puros e pela mistura física dos óxidos de TiO_2 e BiVO_4 na degradação do corante RhB, de forma semelhante Lv et al.,(2019) evidenciou a maior degradação do RhB utilizando as heterojunções de $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ produzidas por meio do método hidrotermal. A heterojunção sintetizada por Hu et al.,(2011) também apresentou desempenho fotocatalítico superior na degradação do benzeno gasoso. A maior eficiência foi atribuída ao sinergismo obtido devido ao alinhamento das BV e BC entre os óxidos nas heterojunções que possibilitam uma separação eficiente do par e^-/h^+ , diminuindo dessa forma a taxa de recombinação.

O objetivo principal deste trabalho foi promover a heterojunção entre TiO_2 e BiVO_4 formando estruturas do tipo *core @shell* por meio da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, buscando obter materiais com alta eficiência fotocatalítica em ensaios de degradações. De acordo com a literatura, a mistura entre os materiais TiO_2 e BiVO_4 pode proporcionar um aumento na eficiência quântica devido as respectivas energias de *gap* (E_{gap}) e posições das bandas de valência e condução. Logo, obter um material com estrutura do tipo *core @shell*, contendo o BiVO_4 ao centro e recoberto parcialmente ou totalmente por TiO_2 foi o foco deste estudo.

1.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

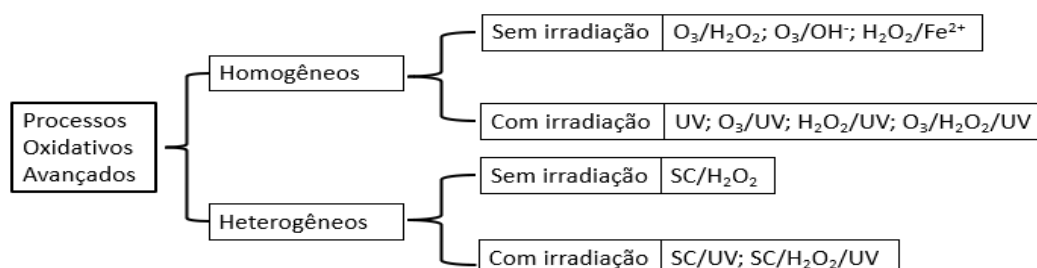
Os processos oxidativos avançados tornaram-se uma solução para complementar os atuais processos de tratamento de esgoto e efluentes (SALIMI et al., 2017). Os estudos envolvendo os POAs iniciaram com Glaze (1987) utilizando ozônio (O_3) como uma alternativa para o tratamento da água. Desde então, pesquisas sobre a temática foram realizadas e novas metodologias foram propostas, atualmente os POAs podem ser divididos de acordo com o processo, podendo ser: químico (Fenton), sonoquímicos, eletroquímico e fotoquímicos (ARAÚJO et al., 2016).

Todos os processos visam promover a formação do radical hidroxila, o radical apresenta alto caráter oxidante (com potencial de oxidação de 2,8 V vs. SCE), baixa seletividade e alta reatividade. A degradação do poluente pode ocorrer através de quatro mecanismos conhecidos: Adição radicalar, combinação de radicais, abstração de hidrogênio e transferência de elétrons. Pode ainda ocorrer, em reação, à formação de espécies reativas e oxidantes como H_2O_2 e $\text{O}_2^{\cdot-}$ capazes de mineralizar poluentes orgânicos. A técnica porém é limitada pelo tempo de vida útil curta do radical $\cdot\text{OH}$, sendo produzidos *in situ* somente durante o processo aplicado aos POAs (DENG; ZHAO, 2015; KANAKARAJU; GLASS; OELGEMÖLLER, 2018).

A variedade de técnicas que podem ser empregadas para o uso de POAs possibilitou a empregabilidade desses processos para diversas aplicações. Na literatura é possível encontrar estudos para tratamento de água em etapas de descontaminação de águas residuais farmacêuticas (CALZA et al., 2006; KLAVARIOTI; MANTZAVINOS; KASSINOS, 2009; PEREIRA; LINDEN; WEINBERG, 2007), industriais (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; COELHO et al., 2006) e na geração de energia (ABE, 2010; KITANO; HARA, 2010).

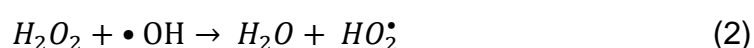
Os POAs podem ser divididos em processos homogêneos e heterogêneos (Figura 1). Os processos são classificados como homogêneos quando a molécula poluente e o catalisador estão presentes na mesma fase. E processos heterogêneos são aqueles na qual o catalisador e molécula poluente estão presentes em fases distintas, a vantagem desse processo é a possibilidade em remover o catalisador do meio reacional quando necessário (AMETA et al., 2018; MIKLOS et al., 2018).

Figura 1 - Classificação de processos oxidativos avançados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A fotocatalise homogênea apresenta limitações quando comparadas as técnicas heterogêneas. Um dos principais desafios dessa técnica é a utilização do peróxido de hidrogênio como reagente (H_2O_2/UV , O_3/H_2O_2 , Fe^{2+}/H_2O_2 , $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) para a formação das espécies responsáveis pelas degradações. O peróxido de hidrogênio sofre cisão homolítica formando radicais hidroxila, os radicais podem ser capturados pelo H_2O_2 cessando as reações de oxidação dos poluentes (Equação 1 e 2) (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).



Além da abstração dos radicais hidroxila, os processos Fenton e Foto-Fenton requerem ainda o controle de pH do meio reacional. A técnica é catalisada pela presença dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} que precipitam (Fe^{3+}) em $pH > 3$. A precipitação diminui a reação com o peróxido de hidrogênio restringindo a formação dos radicais hidroxilas. O meio ácido ainda favorece o consumo dos radicais $\cdot OH$ através da reação com os íons hidrônio (H_3O^+) (NOGUEIRA et al., 2007). O uso do ozônio como agente oxidante também apresenta algumas restrições, entre elas pode-se citar: altos custos operacionais para a produção do gás, solubilidade relativamente baixa em água e a decomposição em pH alcalino (KASPRZYK-HORDERN; ZIÓŁEK; NAWROCKI, 2003).

Entre os processos heterogêneos, o uso de POAs fotoquímicos se destaca. A técnica consiste em empregar radiação luminosa juntamente ao catalisador, neste caso um fotocatalisador constituído por semicondutores como TiO_2 , $BiVO_4$, ZnO entre outros, para promover a formação de espécies radicalares como $\cdot OH$ e $O_2^{\bullet -}$. Os fotocatalisadores podem ser utilizados em sistemas a temperatura e pressão ambiente, permite a reutilização, acoplados a matrizes inertes, e permite a utilização de um agente oxidante adicional (MALATO et al., 2009; VÉDRINE, 2019).

1.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O uso dos semicondutores para a fotocatalise se iniciou na década de 60 com o trabalho de Doerffler e Haufler (1964) e ganhou destaque na comunidade

acadêmica após o trabalho de Fujishima e Honda (1972) utilizando o fotocatalisador TiO_2 na fotólise da água. Desde então, a fotocatalise heterogênea tem se destacado por ser considerada uma tecnologia “verde” e sustentável para a degradação de poluentes não biodegradáveis, podendo ser utilizada em temperatura e pressão atmosférica ambiente, utilizando solventes baratos e não nocivos como água e álcoois, e utiliza como fonte de energia a radiação eletromagnética que é considerada uma fonte barata e sustentável de energia (PARRINO et al., 2019). A vantagem do processo é a possibilidade de ser aplicado na degradação de poluentes presentes na fase líquida ou gasosa, visto que a reação de degradação do poluente ocorre na interface entre o fotocatalisador sólido e a fase presente do contaminante (BYRNE et al., 2015).

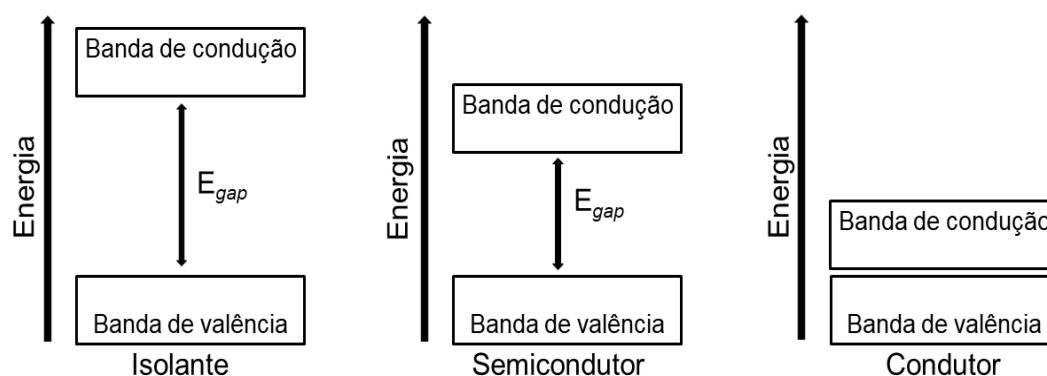
A fotoatividade dos semicondutores (fotocatalisadores) pode ser explicada através de uma extensão da teoria dos orbitais moleculares, aplicada para sólidos. A sobreposição de um número elevado de orbitais atômicos, N , leva a formação de N orbitais moleculares com energias muito próximas, gerando bandas quase contínuas. A ocupação dos orbitais em bandas pode ser descrita como nível de Fermi (E_f), potencial eletroquímico dos elétrons. Níveis de energia maiores que E_f tendem a estar vazios enquanto os níveis abaixo tendem a estar preenchidos com elétrons. O E_f varia com a temperatura e com adição de impurezas, influenciando na densidade dos transportadores de carga. Dessa forma, os semicondutores podem ser divididos em tipo n ou p . Um semicondutor do tipo n é formado pela presença de espécies doadoras que eleva a densidade de elétrons e conseqüentemente o nível o Fermi. Em contrapartida, um semicondutor do tipo p é formado quando espécies aceitadoras estão presentes, deslocando o E_f para níveis de energia mais baixos (BACCARO; GUTZ, 2018; CORONADO, 2013).

Os semicondutores apresentam duas bandas de energia, a banda localizada abaixo do E_f possui menor energia e é denominada como banda de valência (BV), possui caráter ligante e está preenchida com elétrons. A banda de maior energia, encontrada acima do E_f , denominada de banda de condução (BC), possui caráter antiligante e é ausente de elétrons. A região entre a BV e a BC é caracterizada por gap de energia originando uma zona proibida intitulada

como *band gap* (E_{gap}) (ATKINS; JONES, 2006; BACCARO; GUTZ, 2018; SHRIVER; ATKINS, 2003).

Para os semicondutores a E_{gap} varia entre 1,5-4,0 eV, enquanto que para sólidos isolantes $> 5,0$ eV e para sólidos condutores $E_{gap} < 1,0$ eV (Figura 2) (AMETA et al., 2018; BACCARO; GUTZ, 2018).

Figura 2 - Modelo de bandas para sólidos isolante, semicondutor e condutor.

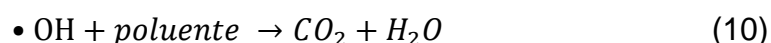
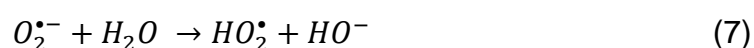
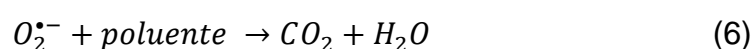
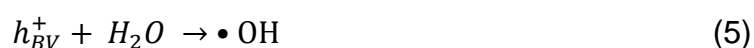
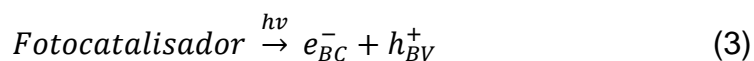


Fonte: Adaptada de AMETA et al., 2018.

A geração de radicais ocorre quando é incidida sobre o fotocatalisador uma radiação luminosa com energia superior a E_{gap} . A absorção da radiação fornece energia para promover o elétron (e^-) presente na BV para a BC, gerando em concomitância estados vacantes na BV, chamados de lacuna (h^+). O par e^-/h^+ formado pode migrar para a superfície do fotocatalisador em picossegundos e iniciar reações redox com moléculas adsorvidas, ou podem recombinar liberando a energia absorvida na forma de luz ou calor. A recombinação é um processo desfavorável para reações fotocatalíticas e pode ocorrer na superfície ou no interior do sólido. É favorecida principalmente por defeitos e pela presença de impurezas na estrutura, características como estrutura eletrônica, estrutura cristalina e morfologia influenciam na taxa de recombinação dos pares formados (THANGADURAI; BEURA; KUMAR, 2019).

A fotodegradação pode ocorrer de forma direta e indireta. Na forma direta, os poluentes adsorvidos na superfície do fotocatalisador reagem diretamente com o par e^-/h^+ e geram radicais orgânicos que sofrem reações radiculares subsequentes. A degradação na forma indireta ocorre com a reação do par e^-/h^+

com moléculas de água (H₂O), espécies contendo grupos hidroxilas (OH⁻) e oxigênio (O₂) dissolvido em meio aquoso, os radicais formados por essas espécies reagem com o poluente, levando a degradação (Equação 3-10) (PELAEZ et al., 2012; RIBEIRO et al., 2019).



Para que a formação dos radicais ocorra exclusivamente pela incidência da luz, é necessário que o fotocatalisador apresente potenciais de redução para BV e BC que sejam favoráveis para a formação das espécies $\bullet OH$ ($HO^- / \bullet OH E^\circ = 1,6 V \text{ vs EPH}$) e $O_2^{\bullet -}$ ($O_2 / O_2^{\bullet -} E^\circ = -0,33 V \text{ vs EPH}$) (RIBEIRO et al., 2019).

A radiação luminosa necessária para superar a E_{gap} varia com o fotocatalisador. A energia de determinado comprimento de onda, λ , pode ser associada com a equação (Equação 11):

$$E_\lambda = \frac{(h.c)}{\lambda} \quad (11)$$

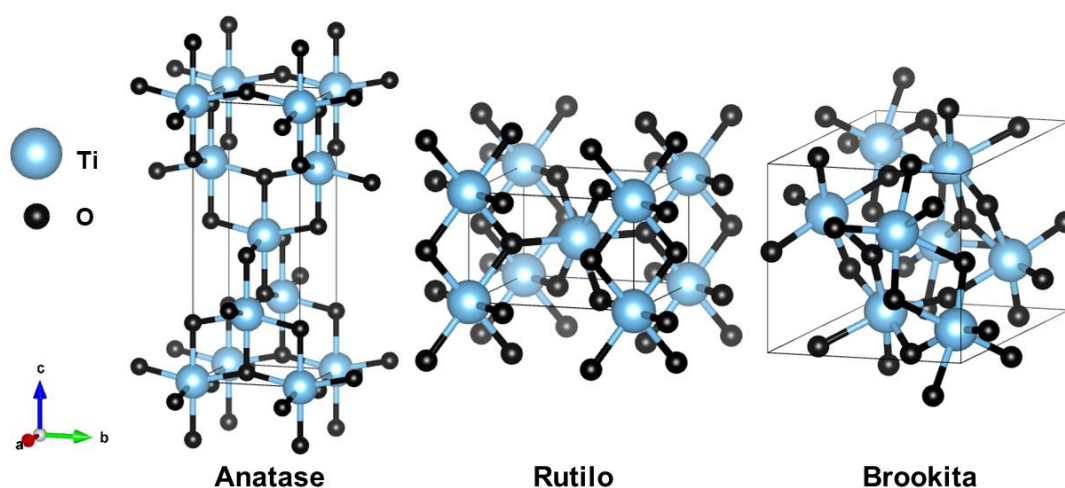
Sendo, E_λ como energia relacionada a determinado comprimento de onda, h constante de Planck, c é igual à velocidade da luz no vácuo e λ é definido como comprimento de onda (ATKINS; PAULA, 2012). Portanto, fotocatalisadores com valores mais elevados de E_{gap} necessitam de radiação com energia correspondente.

1.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO

O dióxido de titânio, TiO_2 , é um dos semicondutores mais utilizados para a fotodegradação devido a sua baixa toxicidade, baixo custo, alta estabilidade física e química sendo não propenso a foto-corrosão, garantindo dessa forma um eficiente desempenho fotocatalítico. Apesar de sua vasta utilização, seu elevado E_{gap} faz com o que material seja fotoativo na região ultravioleta dificultando assim sua aplicação (LI et al., 2016a).

O óxido metálico apresenta estrutura octaédrica (TiO_6) onde os átomos de titânio (Ti^{4+}) estão coordenados com seis átomos de oxigênio (O^{2-}). Estudos sugerem que a BV seja constituída pelos orbitais O 2p enquanto a BC seja formada pelos orbitais 3d do Ti^{4+} . O arranjo espacial dos átomos de oxigênio presente na estrutura proporciona ao fotocatalisador três formas cristalinas distintas e seus respectivos E_{gap} . A Figura 3 ilustra as três fases principais do TiO_2 , sendo elas: Anatase ($a = b = 3,78 \text{ \AA}$, $c = 9,52 \text{ \AA}$, $E_{gap} = 3,2 \text{ eV}$), rutilo ($a = b = 4,59 \text{ \AA}$, $c = 2,96 \text{ \AA}$, $E_{gap} = 3,0 \text{ eV}$) (MASHIMO et al., 2017; PELAEZ et al., 2012) e brookita ($a = 9,18 \text{ \AA}$, $b = 5,44 \text{ \AA}$, $c = 5,14 \text{ \AA}$, $E_{gap} = 3,3 \text{ eV}$) (GRÄTZEL; ROTZINGER, 1985; SHIMURA; YOSHIDA, 2011).

Figura 3 - Estruturas cristalinas das três principais fases do TiO_2 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

A fase anatase apresenta quatro clusters (TiO_6) por célula unitária com estrutura do octaedro distorcida, enquanto que o rutilo apresenta dois clusters por célula unitária e estrutura octaédrica mais concentrada (RAHIMI; PAX;

GRAY, 2016). Já a fase brookita apresenta estrutura cristalina ortorrômbica com átomo de titânio ao centro e átomos de oxigênio nos cantos, a estrutura é formada pelos octaedros que compartilham as bordas e cantos (DI PAOLA; BELLARDITA; PALMISANO, 2013).

Entre os polimorfos, o rutilo exibe maior estabilidade termodinâmica, entretanto, as altas taxas de recombinação do par e^-/h^+ limitam sua utilização. Estudos indicam que a alta densidade de sítios ativos para adsorção, elevada área superficial e a baixa taxa de recombinação do par e^-/h^+ contribuem para a maior fotoatividade da fase anatase (FELTRIN et al., 2013; KALEJI; SARRAF-MAMOORY; SANJABI, 2011).

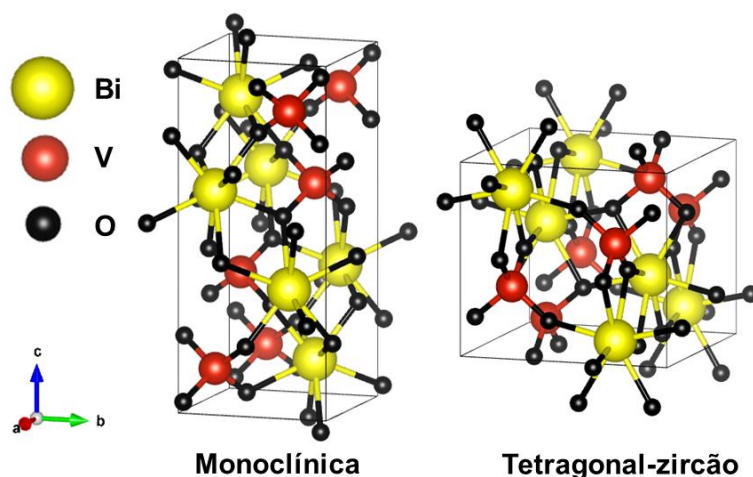
1.4 VANADATO DE BISMUTO

Buscando superar a limitação do TiO_2 , pesquisas têm sido direcionadas a semicondutores com baixo valor de E_{gap} e que sejam ativos sob luz visível ($\lambda > 420$ nm). Estudos sobre o vanadato de bismuto ($BiVO_4$) demonstram propriedades apropriadas para seu uso em fotocatalise como: baixa toxicidade, estabilidade química e física e possuir fotoatividade na região do espectro visível (GUO et al., 2016a; SOUZA; HIRATA; CORIO, 2019).

O $BiVO_4$ é um semicondutor do tipo n, formado por tetraedro de $[VO_4]$ e poliedro de $[BiO_8]$, com V^{5+} e Bi^{3+} situados no centro da estrutura cristalina. O semicondutor apresenta três polimorfos principais: monoclinico-scheelite ($a = 7,247$ Å, $b = 11,697$ Å, $c = 5,090$ Å, $E_{gap} = 2,4$ eV), tetragonal-scheelite ($a = b = 5,147$ Å, $c = 11,722$ Å, $E_{gap} = 2,34$ eV) e tetragonal-zircão ($a = b = 7,303$ Å, $c = 6,584$ Å, $E_{gap} = 2,9$ eV) (Figura 4) (DOLIĆ et al., 2018; TRINH et al., 2019).

A fase tetragonal-zircão quando submetida a temperaturas de 400-500 °C pode ser convertida na fase monoclinico-scheelite de forma irreversível, a transição tetragonal-scheelite e monoclinico-scheelite ocorre em temperatura 255 °C de forma reversível (KUDO; OMORI; KATO, 1999; NAGABHUSHANA; TAVAKOLI; NAVROTSKY, 2015) .

Figura 4 - Estruturas cristalinas das principais fases de BiVO_4 .



Fonte: Elaborada pelo autor

Nas fases scheelite tetragonal e monoclinica cada $[\text{BiO}_8]$ da célula cristalina é cercado por oito $[\text{VO}_4]$, a estrutura zircão cada unidade de Bi é cercada por seis $[\text{VO}_4]$. A fase monoclinica apresenta maior absorção de fótons e maior fotoatividade, pois nessa estrutura os átomos de Bi e V estão mais distorcidos na célula cristalina quando comparados à fase scheelite tetragonal e zircão (MONFORT; PLESCH, 2018). Pesquisas sugerem que a BV seja formada pela contribuição dos orbitais O 2p e Bi 6s para fase monoclinica e O 2p para scheelite tetragonal, enquanto que a BC é constituída pela junção dos orbitais V 3d e O 2p e Bi 6p (COOPER et al., 2014; PARRINO et al., 2019; TOLOD; HERNÁNDEZ; RUSSO, 2017; WALSH et al., 2009). Apesar de menores valores de energia de *gap* comparado ao TiO_2 o BiVO_4 pode apresentar elevadas taxas de recombinação do par e^-/h^+ interferindo no seu desempenho fotocatalítico (ZHANG et al., 2012c).

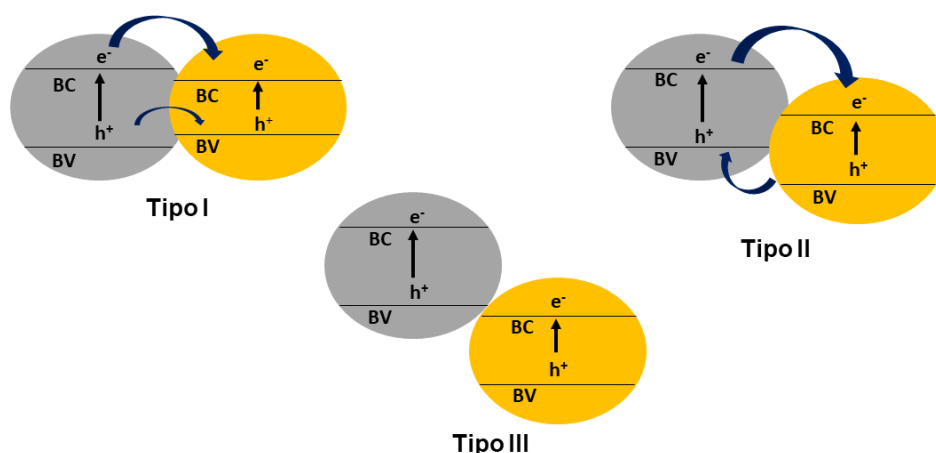
1.5 HETEROJUNÇÃO DE SEMICONDUTORES

O amplo intervalo de *band gap* do TiO_2 e as altas taxas de recombinação do par e^-/h^+ no BiVO_4 limitam a utilização desses materiais em fotodegradações. Dessa forma, estratégias têm sido criadas para aumentar a eficiência dos fotocatalisadores, incluindo dopagens, decoraçã/sensibilização de superfície por meio de corantes (HSIAO et al., 2014; ZHONGYU et al., 2013) e heterojunções. A dopagem de fotocatalisadores com íons metálicos ou

moléculas não metálicas pode alterar a estrutura eletrônica do semicondutor podendo deslocar a amplitude da E_{gap} tornando-o fotoreativo na região do visível (MARQUES et al., 2019), no entanto, a localização, quantidade e tamanho dos dopantes podem influenciar negativamente e favorecer a recombinação do par e^-/h^+ (BLOH; DILLERT; BAHNEMANN, 2012; MARSCHALL; WANG, 2014).

A heterojunção de semicondutores com estruturas de bandas eletrônicas proporcionais tornou-se um método de destaque, devido a sua viabilidade e eficiência para minimizar a recombinação do par e^-/h^+ (LOW et al., 2017). Pode ser realizada combinando duas fases distintas de um mesmo semicondutor (homojunção) ou a junção de diferentes semicondutores. A heterojunção resulta em diferentes tipos de heteroestruturas como demonstrada na (Figura 5).

Figura 5 - Tipos de heteroestruturas entre semicondutores.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A heteroestrutura do tipo I apresenta um dos semicondutores com BV inferior e BC superior às respectivas bandas do outro semicondutor, o par e^-/h^+ é transferido para o material com menor intervalo de E_{gap} . O tipo II de heteroestrutura é a mais indicada para o uso em fotocatalise, devido a maior separação espacial dos portadores de carga. A estrutura é constituída por um semicondutor com BC localizada no intervalo entre a BV e BC do segundo semicondutor. Heteroestrutura do tipo III apresenta diferença mais acentuada entre os níveis de BC e BV dos semicondutores não havendo dessa forma

sobreposição entre as *band gap's* e migração do par e^-/h^+ formado (MARSCHALL, 2014).

Na literatura é relatado que o par $TiO_2/BiVO_4$ é constituído por uma heteroestrutura do tipo II (RESASCO et al., 2016). A heterojunção favorece a transferência de carga entre os semicondutores prolongando o tempo de vida do par e^-/h^+ formado e conseqüentemente a eficiência fotocatalítica é aumentada (HU et al., 2011; LI et al., 2016a; MONIZ et al., 2015; SAMSUDIN et al., 2018; ZHANG et al., 2013).

1.6 MÉTODO HIDROTÉRMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

Os fotocatalisadores podem ser obtidos por meio de diferentes metodologias descritas na literatura, as principais rotas de síntese utilizadas são o método hidrotérmico, hidrotérmico assistido por micro-ondas, solvotérmico, sol-gel, co-precipitação e por combustão.

O método hidrotérmico é constituído por diferentes etapas de preparo, inicialmente soluções de reagentes precursores do semicondutor são adicionadas em um frasco de teflon contido em uma autoclave (recipiente de aço inoxidável), e em seguida são expostos a altas temperaturas e pressões. A utilização do frasco de teflon se deve a resistência do material nas condições empregadas e na estabilidade química em soluções ácidas e básicas impedindo a geração de espécies não desejadas devido a interação com as soluções precursoras. A síntese solvotérmica se assemelha ao método hidrotérmico, a diferença entre os métodos é a utilização de diferentes tipos de solventes (não aquosos). O método hidrotérmico assistido por micro-ondas difere do método hidrotérmico convencional pela utilização de um equipamento de micro-ondas para a geração de energia térmica. A técnica possibilita que a síntese seja realizada em um curto intervalo de tempo, permite uma distribuição uniforme do tamanho de partícula, favorece a nucleação homogênea e utiliza solventes não nocivos ao meio ambiente como a água, a natureza polar da água favorece a absorção de micro-ondas e a conversão em energia térmica em um intervalo de tempo menor quando comparado ao método hidrotérmico convencional (LIU et

al., 2017; SAMSUDIN; SUFIAN; HAMEED, 2018; ZHENG et al., 2012; RAFIQUE et al., 2020).

2 OBJETIVOS

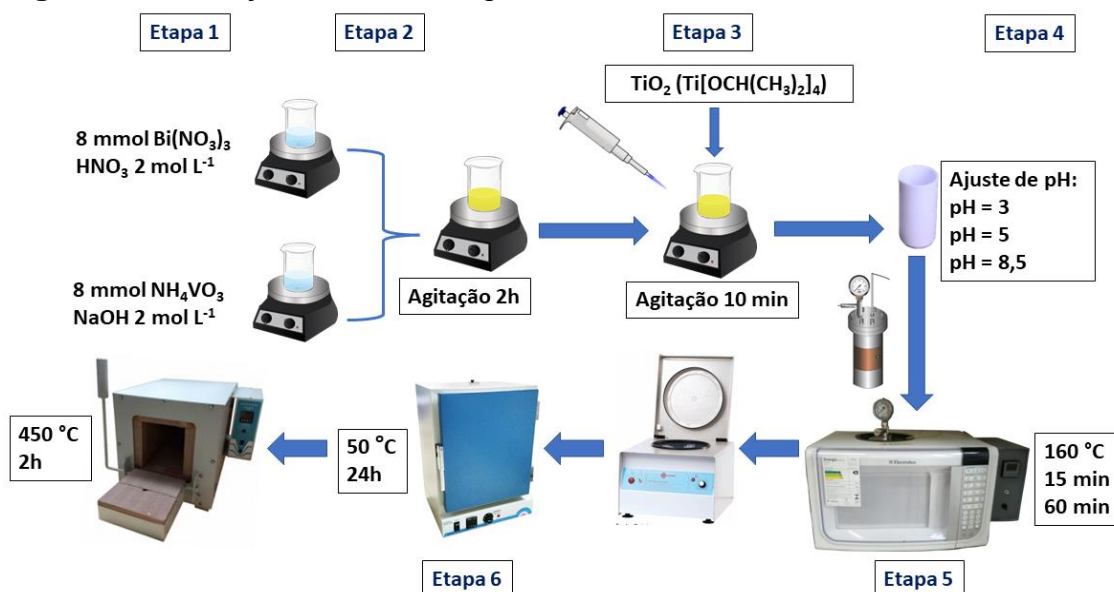
O objetivo geral do trabalho foi sintetizar estruturas do tipo core@shell promovendo a heterojunção entre dióxido de titânio e vanadato de bismuto.

- Sintetizar partículas de dióxido de titânio e vanadato de bismuto puros e em heterojunções utilizando a metodologia de síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas.
- Analisar a influência das variáveis de síntese (pH, tempo de síntese e calcinação) em relação as propriedades morfológicas e fotocatalítica dos óxidos metálicos formados.
- Investigar as atividades fotocatalíticas dos óxidos sintetizados na degradação do corante azul de metileno sob luz xênon.
- Realizar caracterizações morfológicas e químicas utilizando a difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise textural por fisissorção de nitrogênio (BET), espectroscopia de reflectância difusa (ERD).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados nesse trabalho foram sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Neste tópico serão descritos os reagentes utilizados bem como as etapas da metodologia aplicada, uma ilustração dos processos está apresentada na Figura 6.

Figura 6 - Ilustração da metodologia de síntese utilizada.



O precursor isopropóxido de titânio (IV) (97 % Sigma-Aldrich) foi utilizado como fonte de metal para as partículas de TiO_2 . Para o BiVO_4 foram utilizados o nitrato de bismuto (III) pentahidratado (Vetec 96%) e metavanadato de amônio (Sigma-Aldrich 99%), solubilizados em ácido nítrico (Anidrol 65%) e hidróxido de sódio (Vetec 99%) respectivamente. Para os experimentos de fotodegradação foi utilizado o corante orgânico azul de metileno (PA, Nuclear).

3.1 SÍNTESE DO CORE@SHELL

Para a síntese do core@shell $\text{BiVO}_4@\text{TiO}_2$ pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (Electrolux MEF41 (31 L) – 1000 W) foram utilizados como reagentes nitrato de bismuto (III), metavanadato de amônio, ácido nítrico, hidróxido de sódio e isopropóxido de titânio (IV), seguindo as etapas destacadas a seguir; **Etapa 1:** As soluções precursoras do BiVO_4 foram preparadas diluindo 8 mmol de nitrato de bismuto em ácido nítrico 2 mol L^{-1} (solução A) e 8 mmol de metavanadato de amônio diluído em hidróxido de sódio 2 mol L^{-1} (solução B). Ambas as soluções precursoras permaneceram sob agitação por 30 min. **Etapa**

2: A solução A foi adicionada à solução B sob constante agitação, resultando na solução C, que permaneceu sob agitação por mais 120 min. **Etapa 3:** Ao término da etapa anterior, 1,48 mL de isopropóxido de titânio (IV) foram adicionados à solução C sob constante agitação por mais 10 min. Na sequência, a solução resultante foi transferida para um recipiente de Teflon e o volume final foi ajustado para 120 mL adicionando água ultrapura. O volume de isopropóxido de titânio utilizado foi baseado na obtenção da razão 1:1 (m/m) entre BiVO_4 e TiO_2 . **Etapa 4:** O pH da solução resultante foi ajustado utilizando hidróxido de sódio 2 mol L^{-1} obtendo soluções com pH 3, 5 e 8,5. **Etapa 5:** Na sequência o recipiente foi fechado em uma autoclave e levado ao forno micro-ondas, a síntese ocorreu a uma temperatura de $160 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos ou 60 minutos. Após cada período de síntese, as soluções foram deixadas resfriar naturalmente até temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$). **Etapa 6:** O precipitado formado foi lavado com água ultrapura e seco em estufa por 24 h a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. O pó foi macerado em almofariz de vidro e parte dele foi levado ao forno mufla a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 120 minutos para a calcinação.

3.2 SÍNTESE DO BiVO_4 PURO

Para avaliar a influência da heterojunção no desempenho catalítico dos materiais, foram sintetizados, seguindo as mesmas etapas de síntese, os óxidos separadamente (óxidos puros). A síntese do BiVO_4 puro foi realizada utilizando os reagentes e as etapas descritas anteriormente (Etapas 1-6), no entanto, não foi realizada a adição do isopropóxido de titânio (IV) durante a etapa 3 e o tempo de síntese em micro-ondas avaliado foi de 15 minutos.

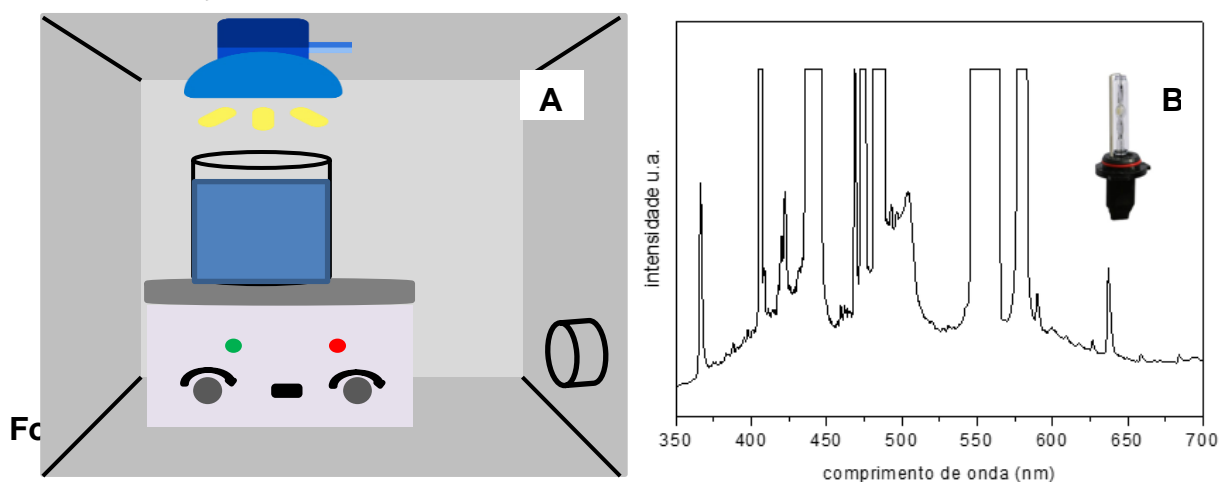
3.3 SÍNTESE DO TiO_2 PURO

O TiO_2 puro também foi sintetizado seguindo as etapas descritas na síntese do core@shell (Item 3.1). Entretanto, nas etapas 1 e 2 foram utilizadas somente as soluções de ácido nítrico 2 mol L^{-1} e hidróxido de sódio 2 mol L^{-1} (ausência dos precursores de BiVO_4). As etapas 3-6 foram seguidas sem modificações.

3.4 FOTORREATOR

As análises de fotodegradação foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica, Electroanalítica e Materiais (LaEEM) utilizando um fotorreator (Figura 7-A) com radiação sendo proveniente de uma lâmpada xênon automotiva, com emissão na região do ultravioleta e visível (35 W, 360 - 637 nm) (Figura 7-B), anexada em um suporte a uma distância de 15 cm em relação a solução.

Figura 7 - (A) Ilustração do fotorreator e **(B)** espectro de emissão da lâmpada xênon (inserção lâmpada xênon).



A solução de corante azul de metileno utilizada foi depositada em um béquer juntamente com o fotocatalisador ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) sob agitação magnética constante e temperatura controlada ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) por meio de um banho termostatizado.

4 CARACTERIZAÇÕES

4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A difratometria de raios x é uma técnica apropriada para fornecer informações sobre o arranjo dos átomos em um material sólido. Através da técnica é possível obter dados qualitativos e quantitativos das fases, determinar os parâmetros de rede e tamanho de cristal entre outras informações.

De forma sucinta, a técnica consiste na emissão de elétrons por um cátodo, acelerados por um campo magnético, em direção ao alvo metálico (ânodo), emitindo radiação eletromagnética de curto comprimento de onda, os raios x. Neste trabalho, o alvo utilizado era constituído de Cu ($\text{Cu K}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$). A radiação é incidida na amostra com ângulo θ , interagindo com os átomos presentes na amostra, de forma construtiva, e se dispersando pelas camadas subsequente de átomos, gerando o efeito de difração. A difração segue a lei de Bragg (Equação 12), sendo θ o ângulo de difração, λ comprimento de onda incidente, n número inteiro, d distância interplanar para um dado conjunto de planos da estrutura cristalina hkl (índice de Miller). O difratograma é obtido ao alterar o ângulo de incidência, identificando os diferentes grupos de planos cristalinos presentes na amostra (LADD; PALMER, 2013).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (12)$$

A análise quantitativa das fases presente foi determinada utilizando o refinamento Rietveld. O método consiste no ajuste de parâmetros cristalográficos entre um espectro de difração de raios x pré-determinado com o espectro de difração obtido das amostras. O refinamento é obtido através de ajustes de parâmetros pelo método de mínimos quadrados. A qualidade pode ser estimada utilizando, como indicativo, o parâmetro X^2 (goodness-of-fit), onde valores próximos de 1 indicam um bom ajuste entre o difratograma obtido pelo refinamento e relação ao obtido experimentalmente (LADD; PALMER, 2013; MCCUSKER et al., 1999).

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Análises de Raio X (LARX) localizado na Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa

(CMLP) da Universidade Estadual de Londrina. Para a obtenção dos difratogramas de raios x, foi utilizado o difratômetro Panalytical X'Pert PRO MPD, com configuração Bragg-Bretano, sob radiação Cu-K α ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$), com passo de tempo de 3,0 s por ponto, passo angular de 0,02° e 2θ com range de 5-140°. A análise qualitativa e quantitativa das fases e o refinamento Rietveld foi realizada por meio do software X'Pert HighScore Plus.

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura é uma importante técnica para caracterização morfológica, por possuir elevada resolução de imagens, com aparência tridimensional, e na maioria das vezes de fácil interpretação. As vantagens frente às técnicas de microscopia óptica são por utilizar como fonte luminosa um feixe de elétrons que possibilita a obtenção de imagens com aumento de até 300.000 vezes.

O MEV é constituído por um canhão de elétrons responsável pela formação do feixe de elétrons. No interior do canhão, o feixe é produzido ao aquecer um filamento (cátodo), geralmente de tungstênio (W) (efeito termoiônico). O feixe é acelerado em direção ao ânodo por tensões de aceleração na ordem de 1 a 50 kV. Em seguida, o feixe passa por uma coluna composta de lentes eletromagnéticas, condensadoras e objetiva, responsáveis por controlar o diâmetro e focalizar o feixe sob a amostra. O feixe interage com a amostra gerando sinais, sendo os mais importantes para a técnica, os originários dos elétrons secundários e elétrons retroespalhados, os sinais elétricos produzidos são convertidos na forma de imagem. Além dos sinais descritos anteriormente, o feixe de elétrons em contato com a amostra gera raios x com comprimento de onda característico para cada elemento. A técnica de microanálise por energia dispersiva, permite a obtenção de informações a respeito da composição química da amostra através de mapa composicional da região observada em análise (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; MANNHEIMER, 2002).

As amostras foram submetidas à análise por MEV no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMEM), localizado na Central Multiusuário de Laboratórios de Pesquisa (CMLP) da Universidade Estadual de Londrina,

utilizando o microscópio eletrônico de varredura FEI 46 QUANTA 200, 106 μA e 30 mA de corrente e aumento de 50.000 vezes.

4.3 FISISSORÇÃO DE NITROGENIO

O método de fisissorção de nitrogênio é uma importante técnica para determinar a área superficial e a distribuição do tamanho de poros em um sólido. O método é baseado na adsorção física de gases (adsorvato) na superfície do sólido (adsorvente) por meio de interações fracas como forças de van der Waals entre as moléculas individuais do gás com os átomos constituintes do sólido, formando uma monocamada de adsorção. O processo inverso, ou seja, a saída de espécies gasosas da superfície sólida, é denominado dessorção (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001; THOMMES et al., 2015).

Para obter as informações desejadas, é necessária a construção de uma curva de adsorção. A curva é obtida através da relação entre a quantidade molar de gás adsorvido ou dessorvido, X_A , a temperatura constante, em função da pressão relativa do gás (p/p_0). A quantidade de gás adsorvido é dada em função do volume, V_A , nas condições padrões de temperatura e pressão (0 °C e 1 atm), enquanto a pressão relativa é expressa em função da pressão do gás, p , dividido pela pressão de vapor do gás, p_0 . Para realizar a isoterma é necessário que a temperatura seja mantida constante, a um valor ao qual o gás esteja em estado líquido, à pressão atmosférica, para o nitrogênio a temperatura requerida é 77 K (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001; THOMMES et al., 2015).

A curva de adsorção tem relação direta com a porosidade do material. Portanto, os poros em um adsorvente poroso, podem ser classificados de acordo com seu tamanho: (i) poros cuja largura seja superior a 50 nm são chamados de macroporos; (ii) poros com diâmetro entre 2 e 50 nm são denominados mesoporos; (iii) poros com largura não superior a 2 nm são chamados de microporos. A curva de adsorção pode ser classificada de acordo com sua forma (Figura 8), a histerese ocorre quando a curva de adsorção e dessorção não coincidem (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001; THOMMES et al., 2015).

As isotermas reversíveis do tipo I, são características de sólidos microporosos, apresentam concavidade em relação ao eixo p/p_0 e a adsorção é

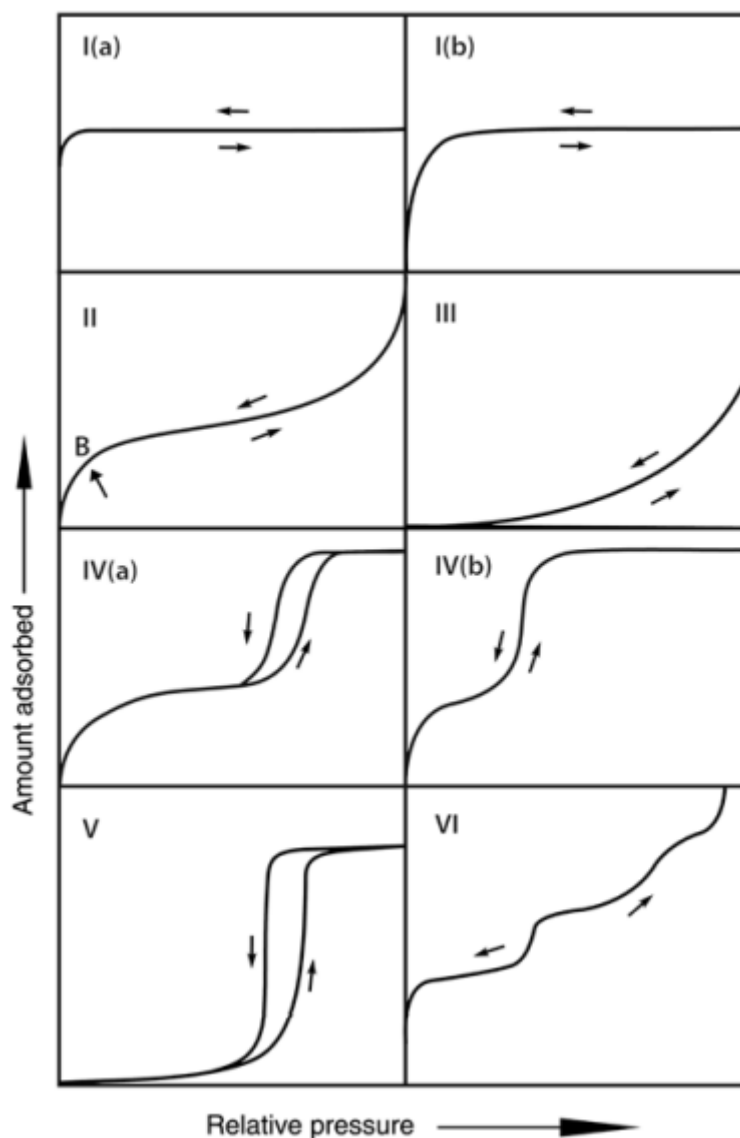
representada por um valor limite. A curva de adsorção constante é devido à adsorção ser governada pelo volume disponível do microporo e não pela área interna disponível, após o preenchimento completo dos microporos não ocorre, em outras áreas, adsorção significativa. Microporos estreitos, com largura inferior a 1 nm, apresentam isoterma do tipo I (a). Isotermas do tipo I (b) são fornecidas por sólidos que apresentam microporos mais amplo, ou mesoporos estreitos menores que 2,5 nm.

A adsorção de gases em sólidos não porosos ou macroporosos resulta na isoterma do tipo II, é caracterizada pelo ponto de inflexão, denominado de ponto B. O ponto B indica recobrimento completo da monocamada, após esse ponto, inicia-se a adsorção em multicamadas.

Na isoterma do tipo III, a curva de adsorção é convexa ao eixo p/p_0 em toda sua extensão, indicando uma interação mais forte entre as moléculas do adsorvato em relação à interação adsorvente-adsorvato. A ausência do ponto de inflexão denota a não formação de uma monocamada de adsorção, num sólido não poroso ou macroporoso, que possa ser identificável.

As isotermas do tipo IV são características de sólidos mesoporosos. Assim como a isoterma do tipo II, as isotermas do tipo IV apresentam inflexão no estágio inicial, indicando adsorção monocamada-multicamada. A histerese está associada à condensação dos gases sob o poro e o platô apresentado em altos valores de p/p_0 indica o preenchimento completo dos poros. Para a isoterma do tipo IV (a), a histerese é resultado da largura crítica dos poros, que para a fisissorção de nitrogênio (77 K), ocorre quando a largura dos poros excede 4 nm. Isoterma do tipo IV (b) é característica de sólidos mesoporosos de menor largura.

Figura 8 - Classificação das isotermas de fisissorção de N₂ a 77 K.



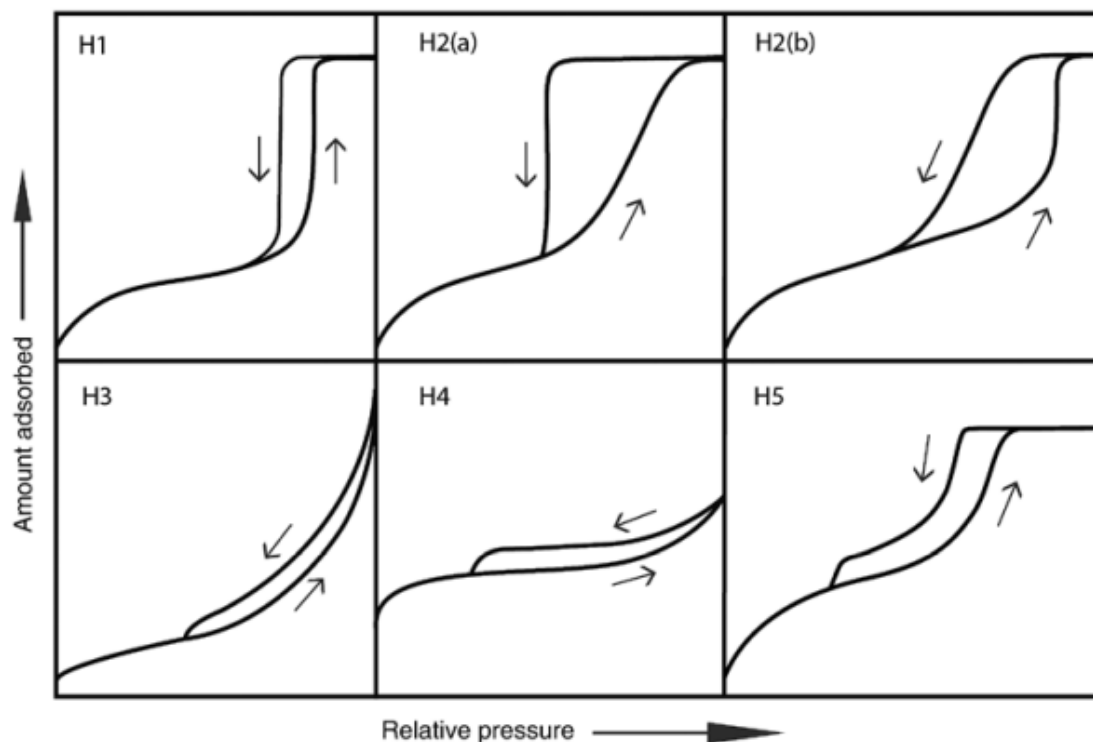
Fonte: Extraído de THOMMES et al., 2015.

De forma semelhante à isoterma do tipo III, a isoterma do tipo V apresenta interação fraca entre adsorvente-adsorvato. Em faixas elevadas de p/p_0 ocorre o preenchimento dos poros como demonstrado pelo platô formado. A isoterma do tipo IV representa a adsorção camada por camada em um sólido não poroso, com superfície uniforme. A altura do degrau entre cada camada representa a capacidade de adsorção de uma respectiva camada.

As histereses ocorrem quando o processo de dessorção e adsorção são diferentes, essa divergência pode ser ocasionada pelo formato do poro e pela diferença de interação entre a condensação e evaporação do gás no interior do

poro. Segundo a IUPAC, as histereses podem ser classificadas em seis tipos (Figura 9): H1, H2 (a), H2 (b), H3, H4 e H5 (LOWELL et al., 2004; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001; THOMMES et al., 2015).

Figura 9 - Classificação das histereses em isotermas de fisissorção de N₂ a 77K.



Fonte: Extraída de THOMMES et al., 2015.

Histereses do tipo H1 é característica de sólidos com mesoporos estreitos e uniformes. Os efeitos na estrutura são insignificantes e a inclinação íngreme é em decorrência da condensação atrasada na adsorção. O tipo H2 é resultado de poros mais complexos, nos quais há influência dos efeitos de rede. O bloqueio de poros ou a evaporação ocasionada por cavitação podem ser atribuídos a inclinação íngreme da histerese H2 (a). Histerese do tipo H2 (b) também está associada ao bloqueio dos poros, porém a distribuição do tamanho do gargalo do poro é maior.

A histerese do tipo H3 se assemelha a isoterma do tipo II, é constituída por sólidos com macroporos e não exibe limite de adsorção em faixas elevadas de p/p_0 e estão associados a agregados de partículas não rígidas. O tipo H4 é representado pela isoterma de adsorção do tipo I e II, e está associada ao

preenchimento de microporos. O tipo H5 é incomum e sua forma tem relação com a presença de mesoporos abertos e parcialmente fechados.

A equação proposta por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (Equação 13), relaciona os valores obtidos na isoterma de adsorção com a área (BET) específica da amostra sólida. No entanto, a equação de BET considera que: i) com exceção a primeira camada, todas as camadas subsequente possuem as mesmas condições de evaporação e condensação; ii) a partir da segunda camada, a energia de adsorção é igual a energia de condensação; iii) se $p = p_0$, o número de camadas é infinito (LOWELL et al., 2004; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001; THOMMES et al., 2015).

$$\left[\frac{p}{X(p-p_0)} \right] = (1 - X_m C) + \left[\frac{(C-1) p}{(X_m C) p_0} \right] \quad (13)$$

Onde, p é a pressão parcial do gás, p_0 é a pressão de vapor do adsorvato, X quantidade de gás adsorvido, X_m quantidade de gás que forma a monocamada adsorvida e C constante relacionada com a energia de adsorção da monocamada.

A área superficial (BET) do sólido pode ser determinada utilizando parâmetros determinados pelo método BET, através da equação 14 (LOWELL et al., 2004; TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001; THOMMES et al., 2015):

$$A_{BET} = X_m \alpha_m N \quad (14)$$

Sendo, X_m a quantidade de gás adsorvida na monocamada (mol m^{-2}), α_m é a área transversal ocupada pela molécula do adsorvato ($N_2 = 0,162 \text{ nm}^2$) e N representa o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas).

As isotermas de fisissorção de nitrogênio foram realizadas utilizando o analisador textural Quantachrome NOVA 1200, e as informações sobre a distribuição dos poros e área superficial foram obtidas através do programa computacional NovaWin, as análises foram realizadas no Laboratório de Química da Universidade Estadual de Londrina.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA UV- VIS

A técnica de espectroscopia de reflectância difusa (ERD) tem sido amplamente utilizada para estimar, graficamente, os valores de energia de *band*

gap (E_{gap}), sendo uma técnica não destrutiva e de fácil execução. O método ERD baseia-se na irradiação da amostra com radiação eletromagnética (UV-Vis) incidida sob a amostra, a reflexão sofrida pela radiação é representada pela função de Kubelka-Munk $F(R)$, sendo R a refletância em cada comprimento de onda (Equação 15) (MISHRA et al., 2018; NOWAK; KAUCH; SZPERLICH, 2009):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (15)$$

A função de Kubelka-Munk é proporcional ao coeficiente de absorção α , considerando o coeficiente associado à transição eletrônica n , a equação 15 se resume a equação 16 (MISHRA et al., 2018; NOWAK; KAUCH; SZPERLICH, 2009):

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (16)$$

Onde, α representa coeficiente de absorção, h representando constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), ν como frequência da luz (s^{-1}), A é a constante de absorção e E_g representa a energia de *band gap* (eV). O coeficiente n , associado à transição eletrônica, pode ser determinado experimentalmente a partir de valores que possibilitem o melhor ajuste linear dos espectros de absorção obtidos (MISHRA et al., 2018; NOWAK; KAUCH; SZPERLICH, 2009).

O E_g é determinado graficamente através de espectros de refletância UV-Vis ($F(R)$) plotado em relação à $h\nu$, a extrapolação da tangente a curva, com inclinação $\alpha = 0$, fornece o valor de E_{gap} do material (NOWAK; KAUCH; SZPERLICH, 2009).

Os espectros de refletância difusa dos materiais sintetizados foram obtidos através do software UV Probe, utilizando um espectrofotômetro ultravioleta-visível Shimadzu, modelo UV-2600. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia (ESPEC), localizado na Central Multiusuária de Laboratórios de Pesquisa (CMLP) da Universidade Estadual de Londrina.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar nas discussões, os materiais sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas foram nomeados por códigos remetendo primeiramente ao(s) óxido(s), Ti para o dióxido de titânio, BV para o vanadato de bismuto e TiBV para as heterojunções, seguidos pelo tempo de síntese (15 e 60 min) e os três valores de pH (3, 5 e 8,5) analisados. Os materiais submetidos ao tratamento térmico foram simbolizados pela letra C (calcinados).

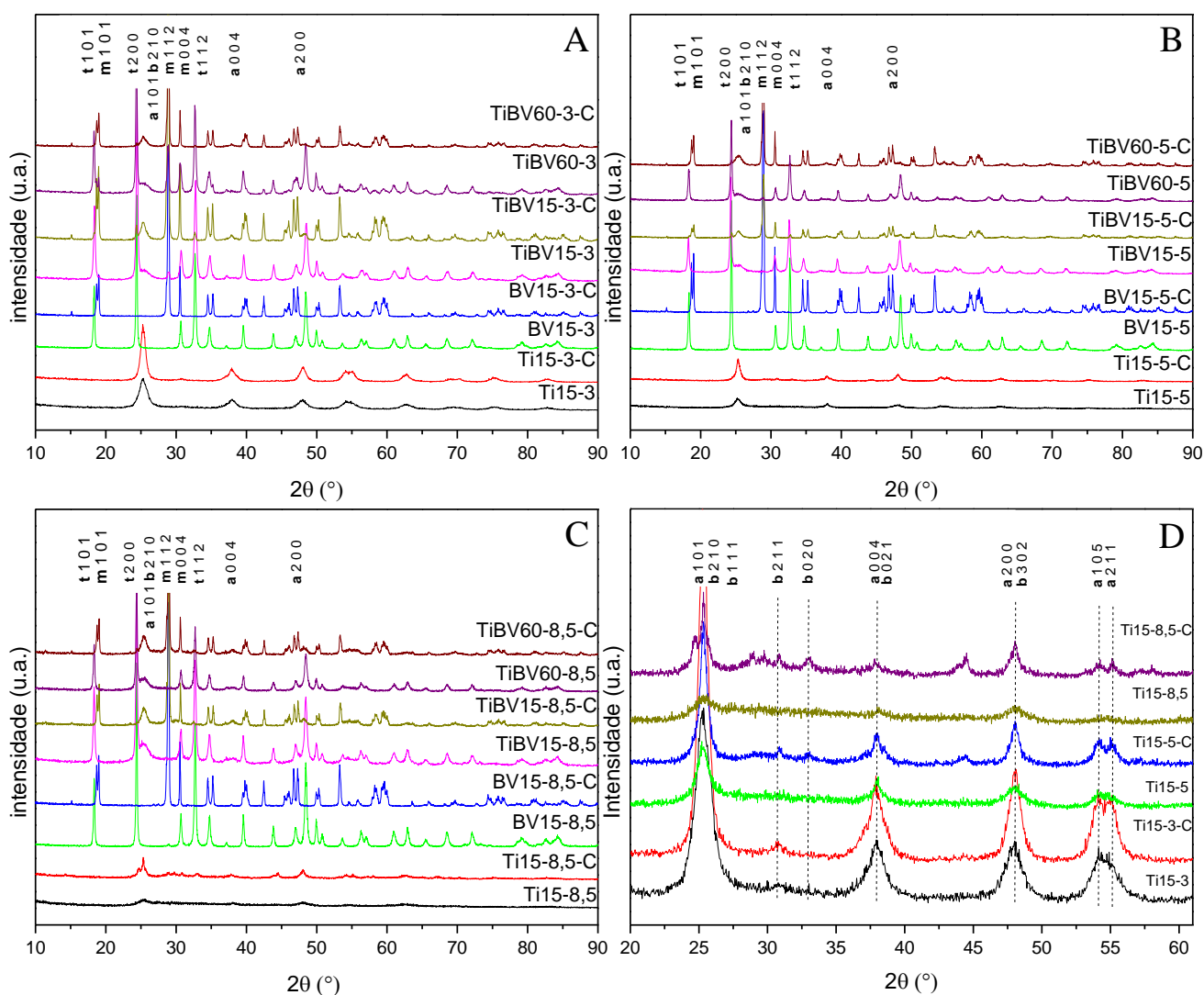
5.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A fase cristalina presente interfere diretamente nas propriedades fotocatalíticas dos óxidos, dessa forma, foram realizadas análises de difratometria de raios X (DRX) para determinar as fases cristalinas dos materiais sintetizados neste trabalho. A análise quantitativa das fases foi determinada utilizando o refinamento de Rietveld (% wt.). O método consiste no ajuste de parâmetros cristalográficos entre um espectro de difração de raios x pré-determinado com o espectro de difração obtido das amostras. O refinamento é realizado por meio de ajustes de parâmetros pelo método de mínimos quadrados (LADD; PALMER, 2013; MCCUSKER et al., 1999). As porcentagens relativas de cada fase estão dispostas na Tabela 1. Os difratogramas obtidos por meio das análises em DRX foram agrupados conforme os valores de pH utilizados na etapa de síntese utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Para as amostras sintetizadas em pH 3, 5 e 8,5 os difratogramas estão apresentados na Figura 10-A, B e C respectivamente. Os picos de DRX observados para as amostras BV15-3 (Figura 10-A), BV15-5 (Figura 10-B) e BV15-8,5 (Figura 10-C) contendo BiVO_4 são atribuídos aos planos (1 0 1), (2 0 0) e (1 1 2) da fase tetragonal com valores de ângulo (2θ) iguais a $18,31^\circ$, $24,37^\circ$ e $32,68^\circ$ (PDF 00-014-0133) respectivamente.

Após a etapa de calcinação, as amostras BV15-3-C, BV15-5-C e BV15-8,5-C apresentaram picos referentes à fase monoclinica e atribuídos aos planos (1 0 1) ($2\theta = 18,7^\circ$), (1 1 2) ($2\theta = 28,9^\circ$) e (0 0 4) ($2\theta = 28,3^\circ$) (PDF 01-083-1699). Os picos de difração agudos (estreita largura a meia altura) sugerem alta cristalinidade dos materiais.

Nos estudos realizados por Tan *et al.*,(2013) e Li *et al.*,(2014) a variação do pH durante a síntese resultou na obtenção de diferentes fases cristalinas e até mesmo na obtenção somente da fase monoclinica. Em nosso estudo, durante a etapa de síntese, a predominância das fases cristalinas se mostrou independente da variação do pH do meio reacional, sendo obtida somente a fase tetragonal (100 % wt.) (Tabela 1) antes do tratamento térmico.

Figura 10 - Difratogramas das amostras sintetizadas em (A) pH 3, (B) pH 5, (C) pH 8,5 e (D) amostras de TiO_2 puros. Inserção dos planos cristalinos (a) TiO_2 anatase, (b) TiO_2 brookita, (m) BiVO_4 monoclinico e (t) BiVO_4 tetragonal.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A fase tetragonal do BiVO_4 pode ser convertida na fase monoclinica (maior fotoatividade) por meio de tratamento térmico a temperaturas superiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$.⁴¹ como discutido anteriormente a fase monoclinica apresenta a maior

fotoatividade quando comparada as outras fases de BiVO_4 . Portanto, a mudança da fase tetragonal para monoclinica ocorreu como esperado para os materiais puros, obtendo 100 % wt de fase monoclinica após calcinação a 450 °C.

Para as amostras sintetizadas contendo apenas TiO_2 (Figura 10-D) os difratogramas apresentam picos característicos aos planos (2 1 0) ($2\theta = 25,36^\circ$), (1 1 1) ($2\theta = 25,71^\circ$), (2 1 1) ($2\theta = 30,83^\circ$) e (0 2 0) ($2\theta = 32,95^\circ$) da fase brookita (PDF 01-076-1934); e (1 0 1) ($2\theta = 25,28^\circ$), (0 0) ($2\theta = 37,81^\circ$), (2 0 0) ($2\theta = 48,11^\circ$), (1 0 5) ($2\theta = 54,10^\circ$) e (2 1 1) ($2\theta = 55,11^\circ$) da fase anatase (PDF 01-071-1166).

A fase anatase e brookita possuem os picos de maiores intensidades localizados na mesma região 2θ ($25,28^\circ$ à $25,71^\circ$), no entanto os picos identificados em $30,83^\circ$ e $32,95^\circ$ confirmam a presença da fase brookita nas amostras.

A fase rutilo, relatada como a fase termicamente mais estável de TiO_2 para partículas de tamanho macroscópico em condições de temperatura e pressão ambiente, possui pico de maior intensidade (1 1 0) na região $2\theta = 27,43^\circ$ (PDF 01-075-1751) (RAHIMI; PAX; GRAY, 2016). A ausência deste pico em $27,43^\circ$ nos difratogramas obtidos (Figura 10-D) demonstrou que a fase rutilo não se formou nas condições empregadas.

Por meio das porcentagens relativas das fases adquiridas pelo refinamento Rietveld (% wt) (Tabela 1) foi observado que a fase majoritária formada nas amostras sintetizadas em pH 3 e 5 foi a anatase com 82,6 % wt. e 100 % wt., respectivamente. A formação inicial da anatase é resultado da menor restrição do rearranjo estrutural do precursor amorfo para a formação dessa fase (HANAOR; TRIANI; SORRELL, 2011).

A proporção da fase brookita diminui após as amostras serem submetidas a etapa de calcinação, no entanto foi observado discrepância nessa tendência para a amostra Ti15-5-C, possuindo uma proporção maior de fase brookita após a calcinação. Segundo Lee Penn e Banfield (1998) a coexistência entre a anatase e brookita pode ser atribuída a uma instabilidade relativa entre as fases

causada por possíveis alterações de tamanho de partículas durante o tratamento térmico (DI PAOLA; BELLARDITA; PALMISANO, 2013; SCHNEIDER et al., 2014).

Tabela 1 - Proporção das fases cristalinas obtidas pelo refinamento Rietveld a partir dos difratogramas de raios X dos óxidos puros e das heterojunções.

Amostra	TiO ₂	TiO ₂	BiVO ₄	BiVO ₄	χ^2
	brookita	anatase	tetragonal	monoclínico	
	% (.wt)	% (.wt)	% (.wt)	% (.wt)	
BV15-3	-	-	100	-	4,52
BV15-3-C	-	-	-	100	5,04
BV15-5	-	-	100	-	4,63
BV15-5-C	-	-	-	100	5,08
BV15-8,5	-	-	100	-	5,90
BV15-8,5-C	-	-	-	100	4,89
Ti15-3	17,4	82,6	-	-	1,46
Ti15-3-C	10,7	89,3	-	-	1,41
Ti15-5	-	100	-	-	1,59
Ti15-5-C	48,0	52,0	-	-	1,55
Ti15-8,5	86,9	13,1	-	-	1,45
Ti15-8,5-C	80,2	19,8	-	-	2,49
TiBV15-3	-	35,3	64,7	-	3,85
TiBV15-3-C	-	38,3	2,6	59,1	3,66
TiBV15-5	-	49,0	51,0	-	2,09
TiBV15-5-C	-	51,8	3,0	45,2	2,26
TiBV15-8,5	27,2	28,6	44,2	-	2,23
TiBV15-8,5-C	-	57,3	-	47,7	2,18
TiBV60-3	-	35,9	51,2	12,9	3,11
TiBV60-3-C	-	45,4	1,06	53,6	2,25
TiBV60-5	-	55,3	44,7	-	2,34
TiBV60-5-C	-	54,7	-	45,3	2,81
TiBV60-8,5	26,7	30,1	43,2	-	1,76
TiBV60-8,5-C	-	51,9	7,1	41,1	1,98

A proporção da fase brookita é influenciada pelo pH do meio reacional na etapa de síntese, aumentando consideravelmente de 17,4 % wt a 86,9 % wt quando o pH varia de 3 a 8,5. O aumento da proporção da fase brookita com o aumento do pH está condizente com trabalhos relatados na literatura mostrando que em pH mais elevados a concentração de OH^- propicia uma rápida hidrólise do precursor de Ti favorecendo a fase brookita (KANDIEL et al., 2010; LÜ et al., 2013). Entre os materiais sintetizados, o Ti15-8,5 foi o que apresentou a menor cristalinidade, mesmo após a etapa de calcinação.

Para as heterojunções sintetizadas por 15 minutos (TiVB15) em micro-ondas os picos de DRX identificados foram atribuídos aos planos (1 0 1), (2 0 0) e (1 1 2) da fase tetragonal e (1 0 1), (1 1 2) e (0 0 4) da fase monoclinica para o BiVO_4 ; para o TiO_2 os picos identificados se referem aos planos (1 0 1), (0 0 4) e (2 0 0) da fase anatase e (2 1 0), (1 1 1) e (2 1 1) da fase brookita. As heterojunções que não foram submetidas à etapa de calcinação apresentam a fase tetragonal e anatase em suas composições, e inibição na formação da fase brookita, sendo esta identificada apenas na amostra TiBV15-8,5 (27,2 % wt.). Assim como ocorreu para o BiVO_4 , nos materiais contendo a heterojunção TiBV sintetizados durante 15 min em diferentes pH não houve a formação da fase monoclinica no BiVO_4 , sendo esta obtida após o processo de calcinação. O tratamento térmico favoreceu as transições de fase tetragonal para a monoclinica e, em pH 8,5, da fase brookita para fase anatase.

Para os materiais contendo heterojunções sintetizados em 60 minutos apresentam fases tetragonal e monoclinica para BiVO_4 , e brookita e anatase para TiO_2 , e os picos de DRX foram atribuídos aos mesmos planos presentes nas heterojunções sintetizadas em 15 minutos. A maior proporção da fase tetragonal é notada nos materiais sem a etapa de calcinação, após esta etapa a maior proporção presente foi da fase monoclinica. O material TiBV60-3 apresentou 12,9 % wt de fase monoclinica, sendo a única amostra contendo essa fase antes do tratamento térmico. Nota-se novamente que a fase brookita está presente apenas nos materiais sintetizadas em pH 8,5, e após o tratamento térmico a fase resultante é a anatase.

A variação do pH durante a síntese teve influência apenas para materiais sintetizadas em pH 8,5, apresentando maior proporção da fase brookita para TiO_2 , enquanto para o BiVO_4 o pH não influenciou na porcentagem de fases. Já o tratamento térmico mostrou-se necessário para a obtenção de maior teor das fases anatase e monoclinica. O tempo de síntese utilizado apresentou relevância maior para a amostra sintetizada em pH 3 proporcionando a formação da fase monoclinica na TiBV60-3. A presença do BiVO_4 nas heterojunções pode ter contribuído para a formação das fases do TiO_2 , orientando e favorecendo a formação da fase anatase. Diferentemente dos TiO_2 puros, que apresentaram grande % wt. de fase brookita, a fase predominante nas heterojunções foi a anatase. A heterojunção com o BiVO_4 favoreceu a orientação dos átomos para a formação da fase cristalina anatase.

5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

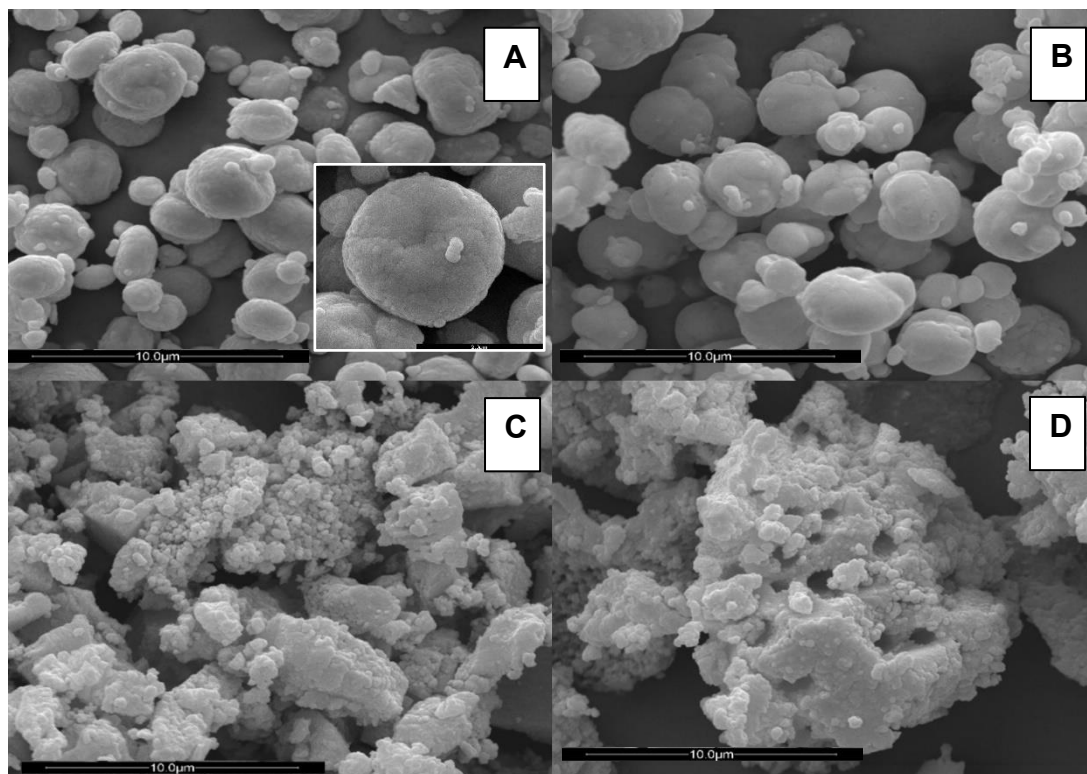
As imagens de MEV obtidas para as amostras de BiVO_4 puros, Figura 11, revelam que os materiais possuem morfologia esférica com tamanho médio de partículas de 3,5 μm .

A morfologia se demonstrou independente do pH, sendo identificado o mesmo padrão de morfologia e tamanho para os materiais sintetizadas em pH 3 (Figura 11-A) e em pH 8,5 (Figura 11-B).

Os óxidos puros apresentaram mesma morfologia antes e após o tratamento térmico, e como as amostras calcinadas apresentaram porcentagem de fases cristalinas com maior eficiência fotocatalítica essas foram selecionadas para estudo.

Para o TiO_2 puro a morfologia também foi semelhante entre as amostras sintetizadas em pH 3 (Figura 11-C) e pH 8,5 (Figura 11-D). Entretanto, houve variações significativas no tamanho do material particulado, sendo encontrado particulados esféricos de 0,7 μm de diâmetro, até grandes aglomerados porosos maiores que 10 μm de diâmetro.

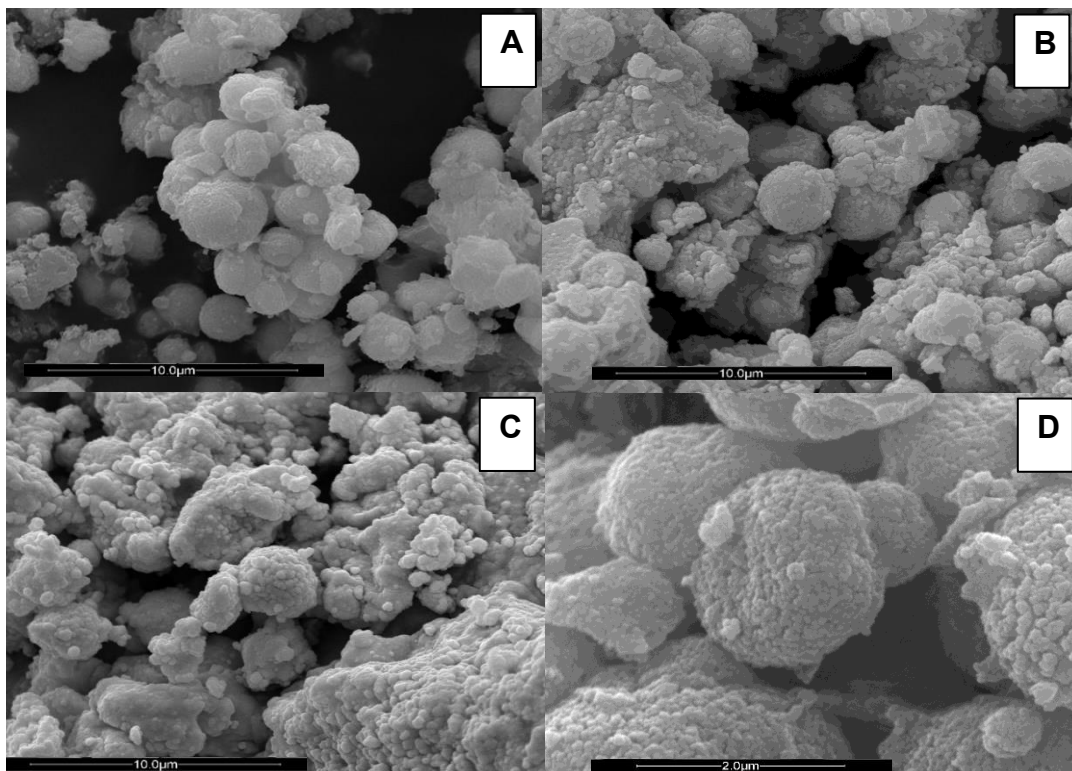
Figura 11 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (A) BV15-3-C, (B) BV15-8,5-C, (C) Ti15-3-C e (D) Ti15-8,5-C. Inserção: BV15-3-C com aumento de 50.000 vezes (Barra de escala: 2 μm).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, como para as amostras puras, as heterojunções não demonstraram diferenças na morfologia ao variar o pH durante a síntese e após o tratamento térmico, sendo encontradas partículas esféricas de diâmetro de 3,7 μm , 3,7 μm e 3,8 μm para as amostras TiBV15-3-C (Figura 12-A), TiBV15-5-C (Figura 12-B) e TiBV15-8,5-C (Figura 12-C) respectivamente. Além das partículas esféricas, novamente foram identificados aglomerados de partículas como as amostras de TiO_2 puros apresentaram.

Figura 12 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (A) TiBV15-3-C, (B) TiBV15-5-C, (C) TiBV15-8,5-C, (D) TiBV15-3-C com aumento de 50.000 vezes.



Fonte: Elaborada pelo autor.

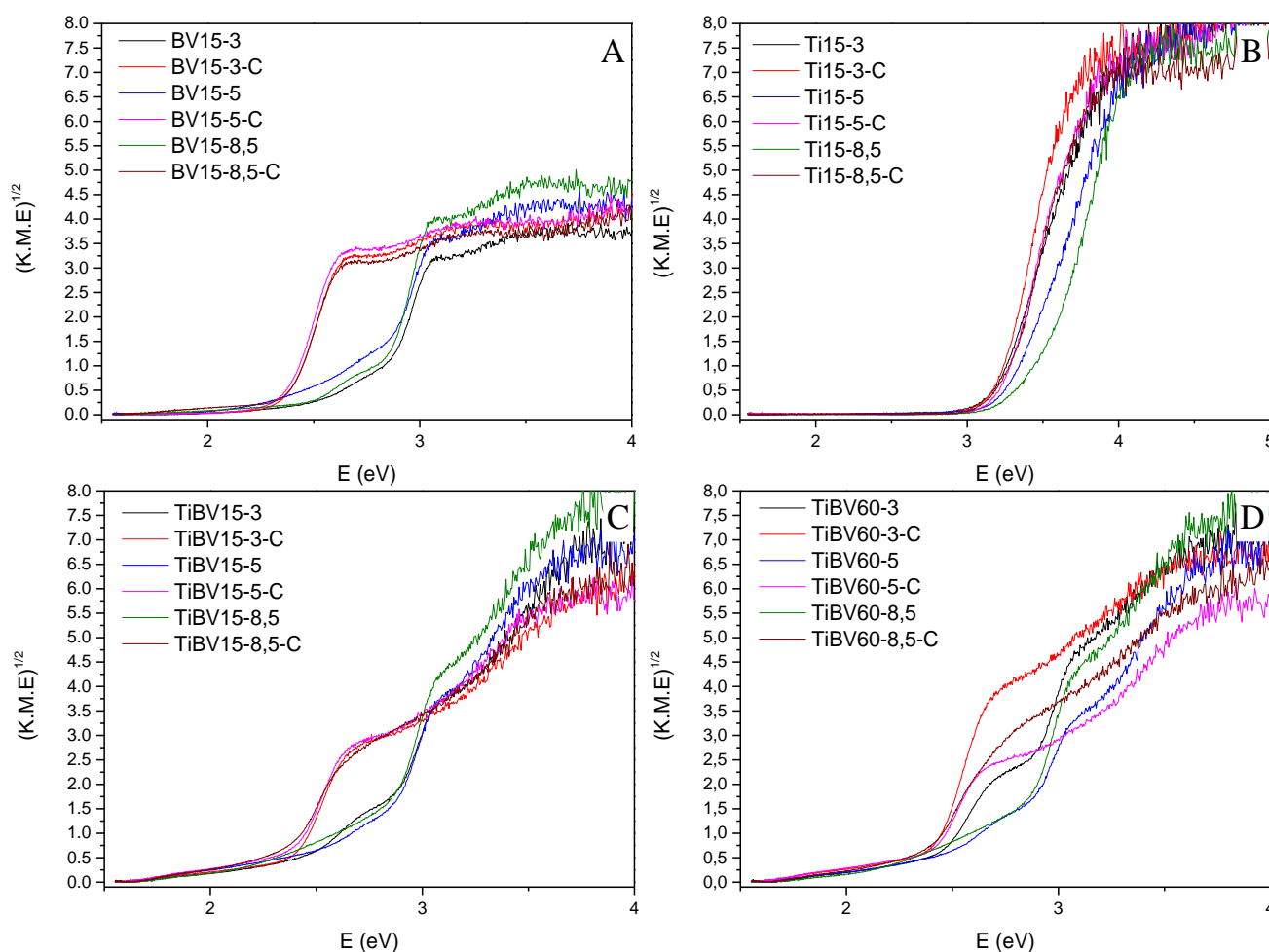
É possível notar que as partículas esféricas nos materiais contendo heterojunções são similares as partículas encontradas nas amostras de BiVO_4 puros (inserção Figura 11-A), entretanto, é observado um recobrimento das partículas de BiVO_4 por uma fina camada de TiO_2 como pode ser notado na Figura 12-D. Esta característica indica que uma estrutura do tipo core@shell tenha sido formada, estando o BiVO_4 recoberto pelo TiO_2 . Após a mistura das soluções precursoras do BiVO_4 na etapa 2 da síntese (item 3.1) o BiVO_4 é formado inicialmente na estrutura tetragonal, como observado na Tabela 1, e a adição o precursor de TiO_2 é sobre as partículas de BiVO_4 já formadas o que corrobora para a formação do core@shell estando o TiO_2 na casca do material.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

Por meio de espectroscopia de refletância difusa UV-Vis foi possível obter o comprimento de onda de maior absorção de luz para cada material analisado. Os espectros transformados pela equação de Kubelka-Munk (MISHRA et al.,

2018) são apresentados na Figura 13 e fornecem as E_{gap} dos materiais. Na Tabela 2, são apresentados os valores de E_{gap} para os materiais puros e heterojunções obtidos em diferentes condições de síntese (pH, tempo e tratamento térmico).

Figura 13 - Espectros de reflectância difusa UV-Vis da função modificada de Kubelka-Munk versus energia das amostras de (A) BiVO_4 puros, (B) TiO_2 puros, (C) heterojunções sintetizadas em 15 min e (D) heterojunções sintetizadas em 60 min.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A transição eletrônica do elétron excitado para a BC pode ocorrer de forma direta ou indireta. Os semicondutores com *band gap* direto possuem a energia mínima da BC alinhada com a energia máxima da BV em um mesmo momento de vetor de onda do elétron e a excitação pode ocorrer apenas com a absorção de fótons desde que a energia do fóton seja igual ou superior ao E_{gap} .

Semicondutores com *band gap* indireto são aqueles em que o máximo e o mínimo de energia ocorrem em um momento de vetor de onda diferente, nesses casos a transição depende não somente do fóton, mas também da vibração da rede cristalina (fônon) para ganhar ou perder momento (BACCARO; GUTZ, 2018). Com base na literatura, sabe-se que o TiO_2 é um semicondutor que apresenta transição do tipo indireta (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012), enquanto o BiVO_4 , embora haja algumas divergências a maioria dos trabalhos consideram que este óxido também apresenta transição do tipo indireta (COOPER et al., 2015; LI; ZHANG; YU, 2008; MALASHCHONAK et al., 2017). Sendo assim, neste trabalho, para o cálculo dos valores de E_{gap} (Tabela 2) empregando a equação de Kubelka-Munk (MISHRA et al., 2018) foi considerado para ambos os materiais uma transição eletrônica do tipo indireta.

Os óxidos puros BV15-3, BV15-5 e BV15-8,5 apresentaram valores de E_{gap} 2,8 eV menores quando comparados ao valor encontrado na literatura para a fase cristalina tetragonal-zircão (2,9 eV) presente nessas amostras. A E_{gap} das amostras que foram submetidas ao tratamento térmico, BV15-3-C, BV15-5-C e BV15-8,5-C de 2,4 eV, estão próximas a E_{gap} descrita na literatura para a fase cristalina monoclinica (2,4 eV), valores ligeiramente menores quando comparados a E_{gap} de BiVO_4 sintetizados em outros estudos similares (SHI; YAN; YAN, 2013; TAN et al., 2013; WANG; GUO; HE, 2016). Os menores valores de E_{gap} após o tratamento térmico (450 °C / 120 min) se justifica pela formação da fase monoclinica (transição de fase tetragonal-zircão para a monoclinica evidenciada nas análises de DRX (Tabela 1)).

Os valores de E_{gap} para os óxidos de TiO_2 puros foram 3,2 eV para Ti15-3; 3,2 eV para Ti15-5 e 3,4 eV para Ti15-8,5. Estes valores encontram-se abaixo da E_{gap} da fase brookita (3,3 eV),⁴⁵ presente em baixa porcentagem nos materiais Ti15-3 e Ti15-8,5, e estão próximos ao *band gap* da fase anatase (3,2 eV),⁵⁶ fase predominante nos TiO_2 puros obtidos em diferentes condições de síntese. Após o tratamento térmico (Ti15-3-C e Ti15-5-C e Ti15-8,5-C), apresentaram os valores de E_{gap} de 3,2 eV próximos ao valor de E_{gap} da fase majoritária anatase.

Para os materiais contendo heterojunções a absorção da radiação ocorreu em uma ampla faixa de comprimento de onda correspondida entre as regiões ultravioleta e visível, regiões estas características de absorção do TiO_2 e BiVO_4 quando puros, respectivamente. Entretanto, nos materiais heteroestruturados, a absorção ocorreu de forma mais acentuada em comprimentos de onda da região visível, caracterizando a maior sensibilidade à luz nesta faixa do espectro solar. Para as heteroestruturas sintetizadas durante 15 minutos em pH 3, 5 e 8,5 sem a etapa de calcinação, apresentaram E_{gap} de 2,8 eV. Após a calcinação, apresentaram redução nos valores de E_{gap} sendo 2,4 eV para TiBV15-3-C, 2,4 eV para TiBV15-5-C e 2,2 eV para TiBV15-8,5-C. Os menores valores encontrados foram atribuídos ao maior teor de fase monoclinica formada após o tratamento térmico.

Tabela 2 - Valores de E_{gap} dos óxidos sintetizados obtidos pela equação de Kubelka-Munk.

AMOSTRA	E_{gap}	
	Sem calcinação	Calcinado
BV15-3	2,8	2,4
BV15-5	2,8	2,4
BV15-8,5	2,8	2,4
Ti15-3	3,2	3,2
Ti15-5	3,2	3,2
Ti15-8,5	3,4	3,2
TiBV15-3	2,8	2,4
TiBV15-5	2,8	2,4
TiBV15-8,5	2,8	2,2
TiBV60-3	2,4	2,4
TiBV60-5	2,8	2,4
TiBV60-8,5	2,8	2,3

Para os materiais contendo heterojunções sintetizados durante 60 minutos, TiBV60-3, TiBV60-5 e TiBV60-8,5, os valores estipulados da E_{gap} foram

de 2,4, 2,8 e 2,8 eV respectivamente. O menor valor para a TiBV60-3 foi atribuído a maior proporção relativa de fase monoclinica (12,9%) presente neste material. Os valores de E_{gap} após o tratamento térmico foram reduzidos e ficaram próximos entre si. Para as heteroestruturas TiBV60-3-C e TiBV60-5-C as E_{gaps} foram estimadas em 2,4 eV, enquanto para a TiBV60-8,5-C foi de 2,3 eV.

No geral, os materiais submetidos ao tratamento térmico apresentaram valores menores de E_{gap} tanto para as amostras sintetizadas durante 15 minutos quanto para amostras sintetizadas por 60 minutos. Como a E_{gap} está diretamente relacionada a estrutura cristalina dos materiais, o tempo de síntese utilizado não influenciou de forma significativa nos valores de E_{gap} dos materiais constituídos por heterojunções (Tabela 02), visto que não houve variações expressivas nas proporções de fases cristalinas formadas de TiO_2 e $BiVO_4$ (Tabela 01 – Exemplo: TiBV15-3 e TiBV15-5).

5.4 FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET)

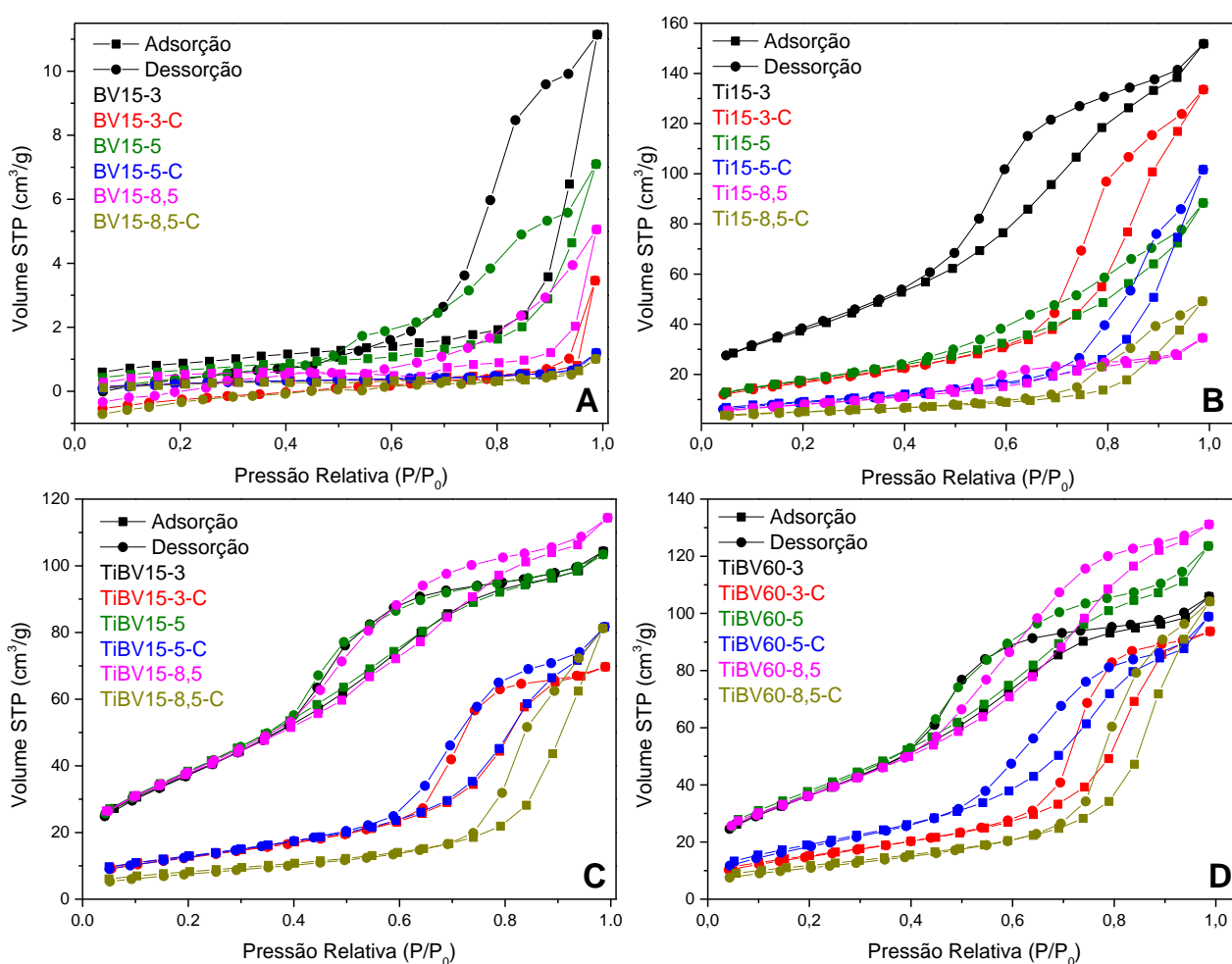
As propriedades físicas de superfície (diâmetro e profundidade de poros, área de superfície) dos materiais foram obtidas pela técnica de fisissorção de nitrogênio, e as isotermas de adsorção foram classificadas segundo a classificação da IUPAC (THOMMES et al., 2015). Na Tabela 3 constam as informações sobre a superfície das amostras e as isotermas de adsorção se encontram na Figura 14. As amostras de $BiVO_4$ puros, BV15-3, BV15-5 e BV15-8,5, apresentam isotermas do tipo IV(a) com histereses do tipo H2(b) (Figura 14-A) característica de materiais constituídos por mesoporos com tamanho superior a 4 nm (Tabela 3). De forma semelhante, estes materiais após o tratamento térmico (BV15-3-C, BV15-5-C e BV15-8,5-C) apresentaram isotermas do tipo IV(b) sem a presença de histerese, atribuídas a materiais mesoporosos com tamanho de poros inferiores a 4 nm (TAN et al., 2013; THOMMES et al., 2015; WANG; GUO; HE, 2016).

A área de superfície (S_{BET}) e o volume dos poros das amostras diminuíram progressivamente com o aumento do pH, essa tendência também foi observada nos trabalhos de Wang *et al.*, (2016) e Tan *et al.*, (2013). As amostras submetidas à etapa de calcinação também apresentaram uma redução significativa da área

superficial e no volume do poro em decorrência da compactação das estruturas durante o processo de calcinação.

Para as amostras de dióxido de titânio puros (Figura 14-B) foi observado que Ti15-3 e Ti15-8,5, apresentaram isotermas classificadas como do tipo IV(a) com histereses do tipo H2(b), características de materiais mesoporosos com poros de corpo largo e gargalo estreito, enquanto Ti15-5 apresenta isoterma do tipo III com histerese do tipo H3.

Figura 14 - Isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras (A) BiVO_4 puros, (B) TiO_2 puros, (C) heterojunções sintetizadas em 15 min e (D) heterojunções sintetizadas em 60 min.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para Ti15-3-C foi obtida isoterma do tipo IV(a) com histerese H2(b), os materiais Ti15-5-C e Ti15-8,5-C as isotermas apresentam padrão do tipo III, com histereses do tipo H3, a distribuição de tamanho de poros (Tabela 3) revela a

presença de mesoporos nessas amostras segundo a classificação da IUPAC(THOMMES et al., 2015).

Tabela 3 - Informações sobre as propriedades de área superficial e porosidades dos óxidos puros e das heterojunções obtidas através da fisissorção de nitrogênio.

Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volume do poro (cm ³)	diâmetro de poro (nm)
BV15-3	3,18	0,02	9,05
BV15-3-C	0,96	0,01	3,79
BV15-5	2,49	0,013	4,23
BV15-5-C	0,92	0,002	3,80
BV15-8,5	1,89	0,01	4,79
BV15-8,5-C	0,96	0,002	3,40
Ti15-3	144,45	0,24	4,85
Ti15-3-C	61,86	0,22	7,69
Ti15-5	64,68	0,13	4,81
Ti15-5-C	32,91	0,16	9,30
Ti15-8,5	29,87	0,05	4,80
Ti15-8,5-C	18,34	0,08	9,08
TiBV15-3	141,36	0,14	3,79
TiBV15-3-C	46,24	0,11	6,47
TiBV15-5	144,82	0,13	3,39
TiBV15-5-C	46,99	0,14	6,48
TiBV15-8,5	139,67	0,16	3,78
TiBV15-8,5-C	29,55	0,13	11,83
TiBV60-3	136,67	0,15	3,81
TiBV60-3-C	55,17	0,15	7,66
TiBV60-5	142,04	0,18	3,78
TiBV60-5-C	71,71	0,16	4,85
TiBV60-8,5	134,73	0,19	3,82
TiBV60-8,5-C	42,23	0,17	9,35

A Ti15-3 apresentou a maior área de superfície (S_{BET}) entre as amostras ($144 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), em seguida estão Ti15-5 ($64 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e Ti15-3-C ($61 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sendo superiores ao fotocatalisador industrial Degussa P25 ($55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (ANDRONIC et al., 2011). Os aglomerados porosos observados nas imagens de MEV (Figura 11-C e D) contribuem para justificar as altas áreas de superfície. A compactação das estruturas cristalinas durante o processo de calcinação é o fator responsável pela diminuição da área superficial das amostras submetidas ao tratamento térmico.

As isotermas obtidas para os materiais contendo as heterojunções sintetizadas em 15 minutos TiBV15-3 ($141 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), TiBV15-5 ($144 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e TiBV15-8,5 ($139 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) exibiram perfis característicos de isotermas do tipo IV(a) (Figura 14-C) atribuídas a materiais constituídos por mesoporos e com histereses do tipo H2(b) que está relacionada ao bloqueio parcial dos poros (THOMMES et al., 2015). Estes materiais apresentaram também elevada S_{BET} sem haver variação expressiva entre as diferentes faixas de pH utilizadas durante as sínteses.

Após o tratamento térmico, as áreas superficiais reduziram significativamente, com modificação apenas no tipo de isoterma do material. Os óxidos calcinados TiBV15-3-C ($42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e TiBV15-5-C ($46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) possuem isotermas do tipo IV(a) e histereses do tipo H2(b), enquanto a TiBV15-8,5-C ($29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) apresenta isoterma do tipo III e histerese H2(b).

De forma semelhante às heterojunções sintetizadas em 15 minutos, os materiais sintetizados durante 60 minutos TiBV60-3 ($136 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), TiBV60-5 ($141 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), TiBV60-8,5 ($139 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), após calcinação, TiBV60-3-C ($55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), TiBV60-5-C ($71 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e TiBV60-8,5-C ($42 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) (Figura 14-D) exibiram isotermas do tipo IV(a) com histereses do tipo H2(b) pertencentes a materiais mesoporosos com bloqueio parcial dos poros. Os valores de S_{BET} também reduziram após o tratamento térmico devido a compactação da rede cristalina.

Os materiais heteroestruturados apresentaram elevados valores de S_{BET} quando comparados as amostras individuais de BiVO_4 e TiO_2 , e a trabalhos encontrados na literatura (WETCHAKUN et al., 2015; ZHANG et al., 2013). Para estes materiais, o pH da solução precursora influenciou de forma moderada nas

propriedades de porosidade como pode ser notado pelos dados expostos na Tabela 3. As amostras sintetizadas em 15 e 60 minutos em pH 5 apresentam S_{BET} maiores mesmo após o tratamento térmico, enquanto os materiais sintetizados em pH 8,5 apresentaram as menores áreas de superfície.

As heteroestruturas sintetizadas em 15 minutos em micro-ondas apresentaram S_{BET} relativamente maiores quando comparadas aos materiais sintetizados em 60 minutos, sendo possível obter materiais com elevada área de superfície em um intervalo de tempo consideravelmente menor. A etapa de calcinação demonstrou relação direta com a área superficial, as amostras calcinadas apresentaram S_{BET} significativamente menores enquanto o diâmetro de poros se tornou maior após esta etapa. O diâmetro de poro para as amostras de TiO_2 puro e para as heterojunções apresentaram aumento significativo após a etapa de calcinação, durante a etapa de tratamento térmico resíduos dos reagentes precursores são eliminados dos poros devido à alta temperatura empregada no processo.

5.5 EQUILÍBRIO ADSORÇÃO-DESSORÇÃO

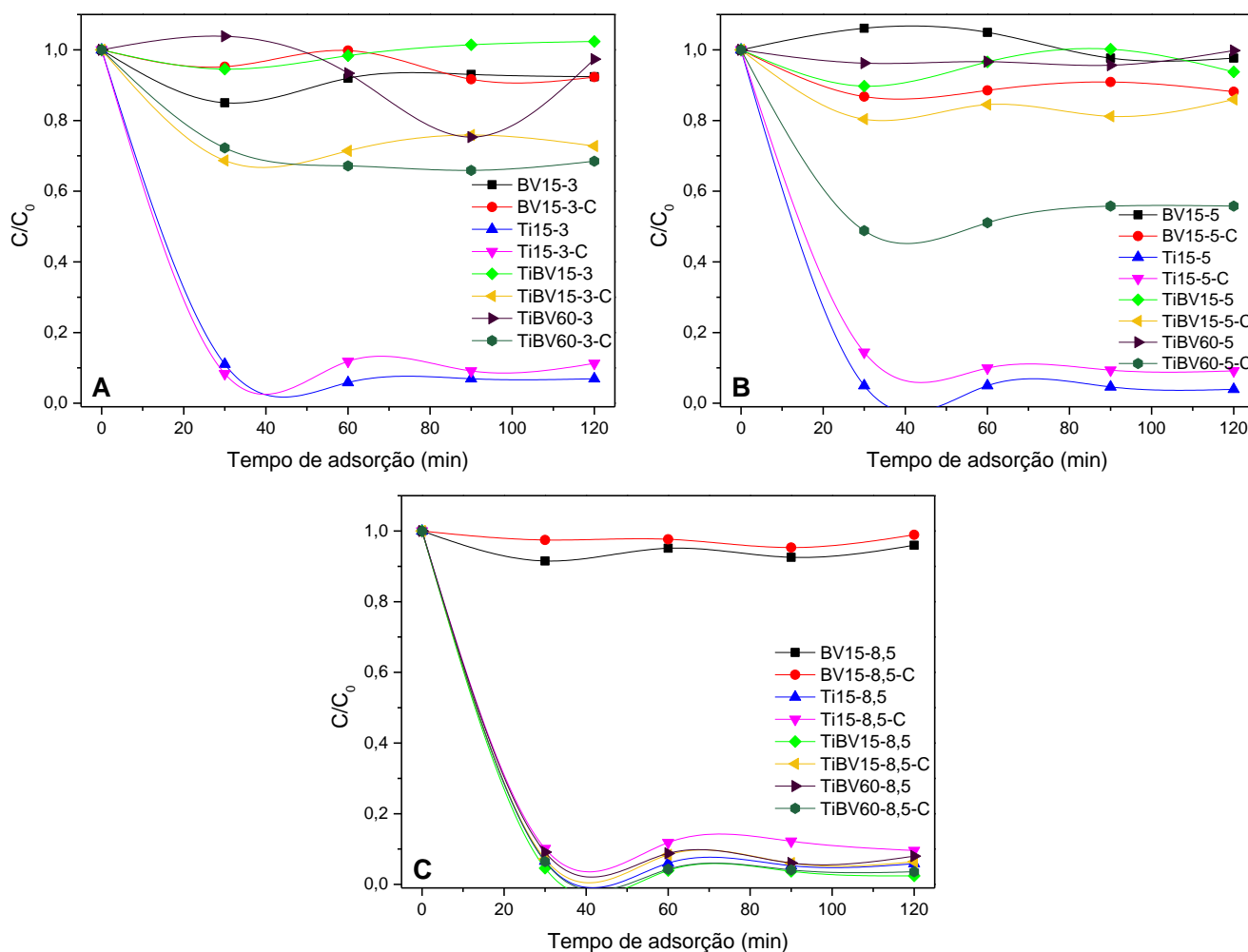
Para avaliar a eficiência fotocatalítica dos materiais, foram realizados inicialmente ensaios de adsorção e degradação utilizando o corante azul de metileno (molécula padrão). Devido a excitação dos elétrons π presentes nos anéis aromáticos o corante azul de metileno apresenta uma banda de absorção característica em 664,5 nm (Figura 7-B), a qual foi monitorada para avaliar a eficiência fotocatalítica dos materiais catalisadores.

O teste de adsorção foi realizado para determinar o tempo de equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção do corante sobre os óxidos. As curvas de adsorção foram obtidas por meio dos espectros UV-Vis (Figura 15), e foram agrupadas em pH 3 (Figura 15-A), pH 5 (Figura 15-B) e pH 8,5 (Figura 15-C).

Os dados revelaram que a maioria das amostras de TiO_2 puro com ou sem tratamento térmico apresentaram grande capacidade de adsorção (> 90 %) em toda faixa de pH utilizada para as sínteses. Essa grande adsorção está relacionada à elevada área de superfície apresentada por essas amostras.

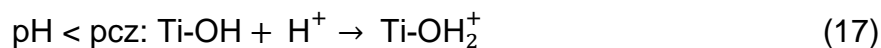
Entretanto, mesmo os materiais Ti15-8,5 e Ti15-8,5-C contendo os menores valores relativos de área de superfície para o TiO_2 puro, apresentaram elevada taxa de adsorção.

Figura 15 - Curvas de adsorção do corante azul de metileno utilizando os óxidos sintetizados em (A) pH 3, (B) pH 5 (b) e (C) pH 8,5.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Este resultado pode estar relacionado às variações na carga de superfície destes materiais quando sintetizados em pH 8,5, favorecendo uma maior interação eletrostática entre as moléculas do corante sobre as partículas do catalisador. O potencial de carga zero (pcz) do TiO_2 é relatado na literatura como sendo de 6,3 (MACEDO et al., 2007; TOOR et al., 2006). Em pH inferior a 6,3 o TiO_2 encontra-se protonado (carga superficial positiva) conforme a Equação 17; em pH superior a 6,3 a superfície do TiO_2 passa a ficar desprotonada (carga superficial negativa) como demonstrado na Equação 18.



Desta forma, como a solução de AM utilizada para os ensaios de adsorção/degradação estava em pH 8, a superfície do TiO₂ passou a ficar carregada negativamente favorecendo a adsorção de moléculas do corante (molécula catiônica) devido às interações eletrostáticas (HOUAS et al., 2001). Para as amostras de BiVO₄ puros, notou-se uma baixa tendência na adsorção do corante (< 15 %), relacionada provavelmente a menor área de superfície desses materiais.

Para as heterojunções TiBV15-3, TiBV15-5, TiBV15-3-C e TiBV15-5-C, os tempos de equilíbrio de adsorção/dessorção do corante foram de 30 minutos. Embora a área de superfície dos materiais após a calcinação (TiBV15-3-C e TiBV15-5-C) tenha sido menor quando comparadas aos materiais não calcinados, as capacidades de adsorção foram maiores, adsorvendo 34 % e 19 % respectivamente. Alterações no ponto de carga zero, e conseqüentemente na carga de superfície, além do diâmetro maior dos poros nestes materiais podem ter contribuído para esta maior adsorção.

As maiores taxas de adsorção para as amostras sintetizadas em 15 minutos foram observadas para os materiais TiBV15-8,5 e TiBV15-8,5-C, adsorvendo em 30 minutos 97 % e 94 % do corante, respectivamente. Entretanto, essas amostras não apresentaram diferença significativa na S_{BET} quando comparadas às amostras com e sem tratamento térmico que justificasse a elevada capacidade de adsorção. Portanto, assim como para os materiais formados por TiO₂ puro, a síntese realizada em pH 8,5 provavelmente ocasionou variações na carga de superfície dos óxidos favorecendo uma maior adsorção do corante.

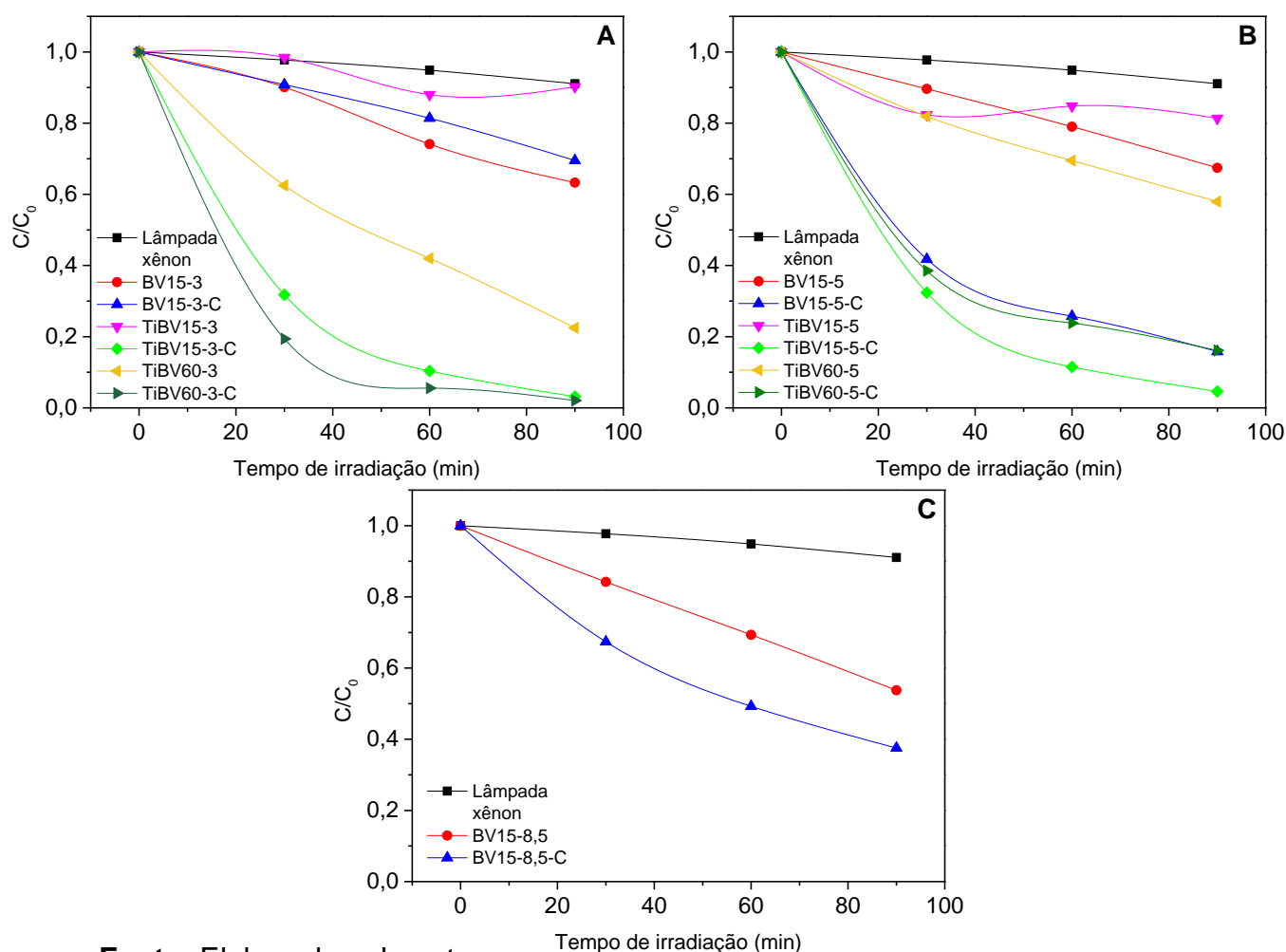
Análoga às amostras TiBV15, os materiais heteroestruturados sintetizados durante 60 minutos e submetidas ao tratamento térmico demonstraram maiores porcentagens de adsorção. As amostras TiBV60-8,5 e TiBV60-8,5-C apresentaram alta porcentagem de adsorção, 94 % e 96 % em 30 minutos respectivamente, semelhante as amostras sintetizadas em 15 minutos.

As amostras TiBV60-3-C e BV15-5 apresentaram de absorvância maiores que o C_0 , a presença dessas amostras em solução podem ter contribuído para uma maior dissolução inicial do corante e conseqüentemente aumentado a absorvância inicial.

5.6 DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Após o tempo de equilíbrio adsorção/dessorção ter sido atingido o processo de fotodegradação (lâmpada acesa) foi iniciado. As curvas de degradação (descoloração) estão exibidas na Figura 16 e foram agrupadas em função do pH a fim de comparar os efeitos dos óxidos puros e materiais heteroestruturados. Devido à alta adsorção apresentadas pelos óxidos de TiO_2 puros e heterojunções sintetizadas em pH 8,5 (Figura 15) o ensaio de fotodegradação para essas amostras se tornaram inviáveis.

Figura 16 - Curvas de degradação do corante azul de metileno utilizando os óxidos sintetizados em (A) pH 3, (B) pH 5 e (C) pH 8,5.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A eficiência fotocatalítica do óxido puro de BiVO_4 sintetizados em pH 3 (Figura 16-A) foi maior para a amostra BV15-3 degradando 36 % após 90 minutos de irradiação pela lâmpada xênon automotiva, mesmo sendo constituída pela fase tetragonal e apresentar E_{gap} de 2,8 eV. Embora o BV15-3-C apresentasse fase monoclinica e E_{gap} menor (2,4 eV), a porcentagem de degradação foi ligeiramente inferior, degradando 30 % do corante em 90 minutos. Este menor desempenho pode estar relacionado ao menor valor relativo de área de superfície, $0,956 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, comparado a $3,18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ do BV15-3, reduzindo assim o número de radicais oxidantes formados e, conseqüentemente, reduzindo a taxa de degradação (LI et al., 2014).

Para as heteroestruturas TiBV15-3 e TiBV60-3 a porcentagem de degradação obtida foi de 9,8 % e 77,5 % respectivamente, a discrepância entre as degradações pode ser atribuída a presença da fase monoclinica (12,9 % wt), não observada na TiBV15-3, e da menor E_{gap} para o material TiBV60-3 (2,4 eV) quando comparado a do TiBV15-3 (2,8 eV). A eficiência fotocatalítica dos óxidos sintetizados em pH 3 se demonstrou maior para as heterojunções submetidas ao tratamento térmico, com as amostras TiBV15-3-C e TiBV60-3-C degradando em 90 minutos 96,9 % e 98,8 %, respectivamente. Como discutido anteriormente as amostras calcinadas apresentaram maior proporção da fase monoclinica do BiVO_4 . Além da maior proporção da fase mais fotoativa, as E_{gap} desses materiais foram menores, contribuindo para a maior eficiência fotocatalítica apresentada pelos materiais (WETCHAKUN et al., 2015). Além dos fatores citados anteriormente, a maior eficiência das heterojunções é atribuída ao sinergismo entre o TiO_2 e BiVO_4 proporcionando a redução da recombinação do par e^-/h^+ .

Ao variar o pH de 3 para 5, o BiVO_4 puro sintetizado em 15 min e calcinado (BV15-5-C) apresentou um aumento na atividade fotocatalítica, degradando 84 % do corante em 90 minutos, a alta eficiência desse material foi atribuída a presença de 100 % wt da fase monoclinica e baixa E_{gap} (2,4 eV). Apesar da S_{BET} da amostra BV15-5 ser maior quando comparada a BV15-5-C, a amostra apresentou baixa eficiência em virtude da fase tetragonal ocasionando maior valor de E_{gap} . O BV15-5-C apresentou eficiência fotocatalítica similar a trabalhos existentes na literatura. Nos estudos realizados por Zhang *et al.*, (2012), o BiVO_4 produzido pelo método hidrotérmico, sintetizado em pH 5, degradou em 210

minutos 95 % do corante AM; já no trabalho de Li *et al.*,(2014) o BiVO_4 foi sintetizado pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas em pH 5 e, após 210 minutos, degradou 92 % do corante. Apesar do intervalo de tempo de exposição a irradiação ser menor a porcentagem de degradação obtida para o BV15-5-C foi próxima aos trabalhos citados anteriormente, no entanto o tempo de síntese necessário para obter materiais com eficiência fotocatalítica similares foi consideravelmente menor.

Os materiais TiBV15-5 e TiBV15-5-C exibiram diferenças nas fotodegradações, sendo obtidas nessa ordem 18,7 % e 95,4 % de degradação. A justificativa para a diferença da fotoatividade é atribuída novamente à presença da fase monoclinica, maior proporção da fase anatase e da menor E_{gap} da amostra TiBV15-5-C. Nas amostras sintetizadas em 60 minutos, TiBV60-5 (42 %) e TiBV60-5-C (83,9 %), a diferença da degradação foi duas vezes maior para a amostra submetida a calcinação. De forma semelhante à TiBV15-5-C, a maior eficiência fotocatalítica da amostra TiBV60-5-C está relacionada à presença da fase monoclinica (45,3 % wt) e da menor E_{gap} (2,35 eV).

Os materiais BV15-8,5 e BV15-8,5-C apresentaram 46,2 % e 62,5 % de degradação respectivamente em 90 minutos. Assim como as amostras sintetizadas nos pH 3 e 5, a BV15-8,5-C é constituída pela fase monoclinica e apresenta E_{gap} menor quando comparada a amostra BV15-8,5. Como as amostras de TiO_2 puros e as heterojunções sintetizadas em pH 8,5 apresentaram alta porcentagem de adsorção, o ensaio de degradação nas mesmas condições empregadas foram inviáveis no tempo de 90 minutos para essas amostras. Isso justifica a ausência destas análises na Figura 16-C.

No aspecto geral, para os materiais puros, o BiVO_4 apresentou maior eficiência fotocatalítica após a etapa de calcinação em decorrência da transição de fase tetragonal para monoclinica, provocando uma redução no valor da E_{gap} . Dentre estes materiais, o BV15-5-C apresentou maior desempenho fotocatalítico, atribuído a sua capacidade de adsorção do corante facilitando a ação das espécies radicalares formadas na interface óxido/solução e

degradação direta do corante, uma vez que, a proporção da fase cristalina, E_{gap} e S_{BET} se assemelham com as demais amostras calcinadas.

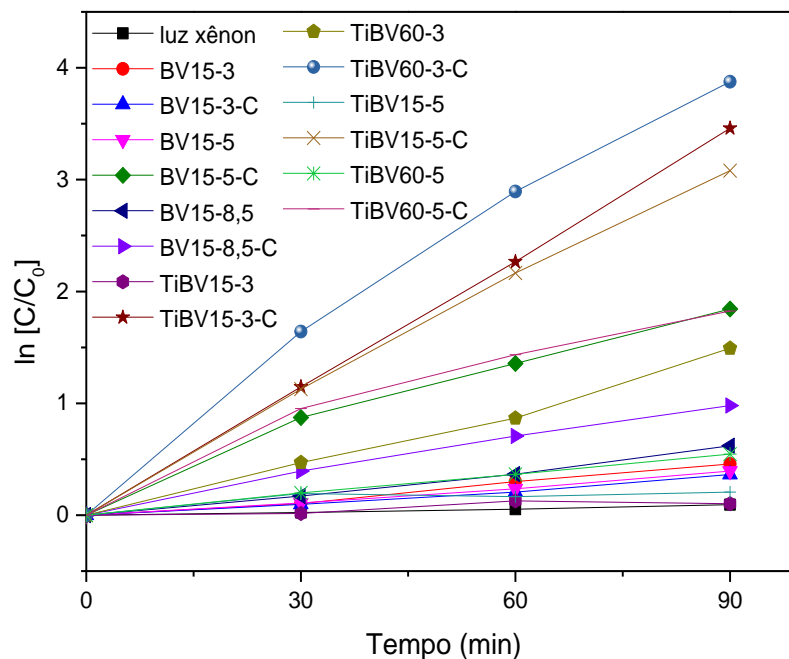
Para os materiais heteroestruturados, foi observado um aumento no desempenho fotocatalítico frente a degradação do corante AM quando comparado aos materiais puros em virtude do sinergismo entre os óxidos. Os materiais TiBV15-3-C (96,9 %) e TiBV60-3-C (98,8 %) foram os mais eficientes cataliticamente após 90 min, essas amostras apresentaram porcentagens de degradação superiores a heterojunções do tipo $TiO_2/BiVO_4$ utilizadas em trabalhos encontrados na literatura (LI et al., 2016b; WANG et al., 2016; WETCHAKUN et al., 2015). Wetchakun *et al.*,(2015) obtiveram 84 % de degradação do corante AM após 120 min de irradiação, as amostras foram preparadas pela técnica de síntese sol-gel modificada com método hidrotermal durante 6 h. A $TiO_2/BiVO_4$ sintetizada por Li *et al.*,(2016), produzidas também pela técnica de síntese sol-gel modificada em conjunto com o método hidrotérmico degradaram 95,2 % do corante AM após 6 h de irradiação. A heterojunção produzidas em três camadas, estudada por Wang *et al.*,(2016) apresentou em 180 minutos de irradiação com luz 95 % de degradação do corante AM.

Além do maior tempo de exposição à radiação, os materiais obtidos nos trabalhos citados foram produzidos por metodologias de síntese de longa duração. Em comparação, os materiais TiBV15-3-C e TiBV60-3-C apresentaram eficiência fotocatalítica superiores utilizando um menor tempo de irradiação (90 minutos) e, com a metodologia de síntese utilizada, foi possível obter materiais com alto desempenho fotocatalítico utilizando também um tempo de síntese significativamente menor.

Por meio das medidas de fotodegradação foram realizadas análises cinéticas seguindo o modelo de pseudo primeira ordem (Figura 17) dada pela equação 19. As constantes de velocidade foram obtidas através das inclinações de $\ln [C/C_0]$ contra o tempo de irradiação, os valores encontrados da constante de velocidade bem como o coeficiente de determinação, que informa o ajuste linear para cada reta obtida, são apresentados na Tabela 4.

$$\ln [C]_t = -kt + \ln[C_0] \quad (19)$$

Figura 17 - Curva de cinética de degradação do azul de metileno utilizando BiVO_4 puro e as heteroestruturas sintetizadas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras submetidas ao tratamento térmico apresentam constantes de velocidades maiores quando comparadas com as análogas não calcinadas. Esse dado informa que as amostras possuem taxas de degradações diferentes.

Para as heterojunções submetidas ao tratamento térmico e sintetizadas em 15 minutos as taxas de degradação foram de 27,4 e 17,2 vezes superiores às análogas sem a etapa de calcinação em pH 3 e 5 respectivamente.

De forma semelhante, os materiais contendo heterojunções sintetizadas em 60 minutos apresentaram taxas de degradação maiores para as amostras calcinadas. As amostras sintetizadas em pH 3 apresentaram as maiores taxas de degradação, ressaltando novamente a eficiência desses materiais nas condições empregadas.

Tabela 4 - Taxas de degradação do corante azul de metileno obtidas pelo modelo de pseudo primeira ordem.

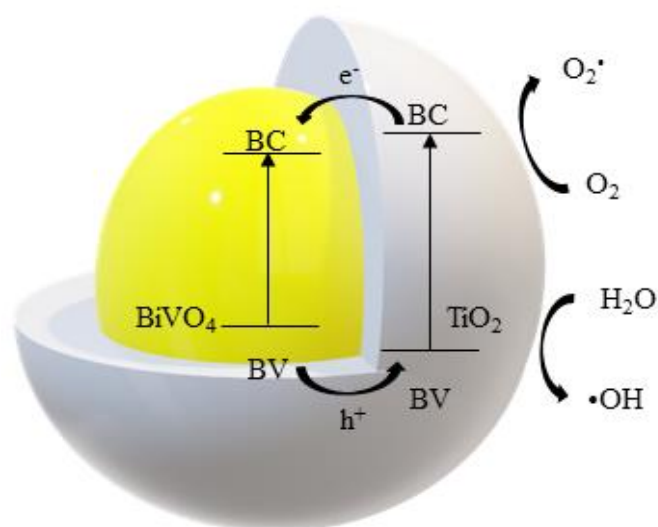
Amostra	Primeira ordem	
	k [min ⁻¹]	R ²
Luz xênon	0,0010	0,9753
BV15-3	0,0052	0,9814
BV15-3-C	0,0140	0,6447
BV15-5	0,0144	0,6542
BV15-5-C	0,0301	0,8136
BV15-8,5	0,0169	0,7429
BV15-8,5-C	0,0209	0,7617
TiBV15-3	0,0014	0,6074
TiBV15-3-C	0,0383	0,9996
TiBV15-5	0,0020	0,4483
TiBV15-5-C	0,0343	0,9968
TiBV60-3	0,0163	0,9869
TiBV60-3-C	0,0429	0,9804
TiBV60-5	0,0060	0,9979
TiBV60-5-C	0,0199	0,9303

Considerando os materiais contendo heterojunções notou-se um aumento significativo da eficiência fotocatalítica devido ao sinergismo entre as fases cristalinas anatase (TiO₂) e monoclinica (BiVO₄), possibilitando a redução da recombinação do par e⁻/h⁺. Na literatura, estudos envolvendo estruturas BiVO₄@TiO₂ sugerem que os elétrons excitados sejam transferidos da banda de condução do TiO₂ para a BC do BiVO₄ e conseqüentemente para o O₂ contido na solução, reduzindo o oxigênio dissolvido no meio para gerar espécies O₂^{-•}, os elétrons excitados da BV do BiVO₄ para a BC do mesmo podem chegar a superfície contribuindo para a formação do O₂^{-•}, enquanto as lacunas formadas são transferidas da banda de valência do BiVO₄ para o TiO₂ para gerar radicais •OH por meio da oxidação da H₂O (DRISYA et al., 2020; LI et al., 2016b;

WETCHAKUN et al., 2015; ZHANG et al., 2013) como exemplificado na Figura 18.

A variação do tempo de síntese não afetou diretamente no desempenho fotocatalítico dos materiais, ou seja, a síntese em 15 minutos possibilitou a obtenção de materiais com características apropriadas para a fotodegradação e garante uma redução no tempo de síntese das heterojunções.

Figura 18 - Esquema ilustrativo para a heterojunção $\text{BiVO}_4@ \text{TiO}_2$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O pH do meio reacional na etapa de síntese demonstrou ser um parâmetro pouco relevante para o desempenho dos materiais sintetizados em pH 3 e 5, ambas apresentaram porcentagens próximas de degradação após 90 minutos de irradiação de luz visível, no entanto, em pH 8,5 a carga superficial dos óxidos foi modificada. A etapa de tratamento térmico foi a variável que apresentou maior impacto nas atividades fotocatalíticas, em decorrência da transição da fase tetragonal para monoclinica no BiVO_4 e conseqüentemente a redução da E_{gap} favorecendo a absorção da luz na região do espectro visível.

6 CONCLUSÃO

Materiais contendo heterojunções de BiVO_4 e TiO_2 foram sintetizadas utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas, e estruturas do tipo core@shell ($\text{BiVO}_4@ \text{TiO}_2$) demonstraram alta eficiência fotocatalítica. Entre as heteroestruturas, as amostras sintetizadas em pH 3 e 5 apresentaram desempenho fotocatalítico similares, enquanto as amostras sintetizadas em pH alcalino (8,5) apresentaram alta capacidade de adsorção. Após o tratamento térmico as fases cristalinas monoclinica (BiVO_4) e anatase (TiO_2) foram obtidas e corroboraram para o alto desempenho fotocatalítico nos materiais core@shell, degradando 96,9 % e 95,4 % do corante AM em 90 minutos empregando TiBV15-3-C e TiBV15-5-C, respectivamente. O tempo de síntese em micro-ondas também foi um fator pouco relevante para os desempenhos dos fotocatalisadores obtidos. Os materiais sintetizados em 15 minutos demonstraram eficiência fotocatalítica similares ou até superiores aos sintetizados durante 60 minutos. Dessa forma, a redução significativa no tempo de síntese é um critério importante para a aplicação destes materiais em processos de despoluição ambiental em escala industrial. O desempenho dos materiais heteroestruturados foi superior ao dos óxidos puros, e esses dados confirmaram que há um sinergismo entre os óxidos BiVO_4 e TiO_2 , intensificado por meio da estrutura core@shell, provavelmente devido a um crescimento mais regular e uniforme entre as fases na interface, diminuindo o número de defeitos (vacâncias, deformações, torções), contribuindo assim para uma redução no processo de recombinação do par e^-/h^+ . Estes resultados indicam que, além da aplicação em processos de fotodegradações, são materiais promissores para outros processos foto(eleto)catalíticos como: geração de hidrogênio, redução de CO_2 e/ou evolução de O_2 .

REFERÊNCIAS

- ABE, R. Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 11, n. 4, p. 179–209, 2010.
- AMETA, R.; SOLANKI, M.; BENJAMIN, S.; AMETA R. Photocatalysis. **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology**. Academic Press. p. 135-175. 2018.
- ANDRONIC, L.; ANDRASI, D.; ENESCA, A.; VISA, M.; DUTA, A. The influence of titanium dioxide phase composition on dyes photocatalysis. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 58, n. 1, p. 201–208, 2011.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, B.; GAYDECZKA, R.; GRANATO, A.C.; MALPASS, G.R.P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-Química, 9a ed., vol. 1 e 2, trad. E. C. da Silva, M. J. E. de M. Cardoso e O. E. Barcia**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018.
- BAO, Y.; GUO, R.; GAO, M.; KANG, Q.; MA, J. Morphology control of 3D hierarchical urchin-like hollow SiO₂@TiO₂ spheres for photocatalytic degradation: Influence of calcination temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 853, p. 2–10, 2021.
- BLOH, J. Z.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. Designing optimal metal-doped photocatalysts: Correlation between photocatalytic activity, doping ratio, and particle size. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 48, p. 25558–25562, 2012.
- BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608–633, 2017.
- BOGER, B.; TONIN, F. S.; ZAMORA, P. G. P.; WAGNER, R.; GOMES, E. C. Micro-poluente emergente de origem farmacêutica em matrizes aquosas do Brasil – Uma revisão sistemática. **Ciência e Natura**, v. 37, n. 3, p. 725–739, 2015.
- BYRNE, J. A.; DUNLOP, P.S.M.; HAMILTON, J.M.J. FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. POLO-LÓPEZ, I.; SHARMA, P.K.; VENNARD, A.S. A review of heterogeneous photocatalysis for water and surface disinfection. **Molecules**, v. 20, n. 4, p. 5574–5615, 2015.

CALZA, P. SAKKAS, V. A.; MEDANA, C.; BAIOCCHI, C.; DIMOU, A. PELIZZETTI, E.; ALBANIS, T. et al. Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 3–4, p. 197–205, 2006.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; DE SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Quimica Nova**, v. 32, n. 9, p. 2423–2428, 2009.

CHAN, S. H. S.; WU, T. Y.; JUAN, J. C.; TEH, C. Y. Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 9, p. 1130–1158, 2011.

COELHO, A.; CASTRO, A.V.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA, G. L. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 178–184, 2006.

COOPER, J. K. GUL, S.; TOMA, F.M.; CHEN, L.; GLANS, P.A.; GUO, J.; AGER, J.W. YANO, J.; SHARP, I.D. Electronic structure of monoclinic BiVO₄. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 18, p. 5365–5373, 2014.

COOPER, J. K.; GUL, S.; TOMA, F. M.; CHEN, L.; LIU, Y. S.; GUO, J.; AGER, J. W.; YANO, J.; SHARP, I. D. Indirect bandgap and optical properties of monoclinic bismuth vanadate. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 6, p. 2969–2974, 2015.

CORONADO, J. M. Photons, Electrons and Holes: Fundamentals of Photocatalysis with Semiconductors. In: CORONADO, J. **Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications**. London: Springer, 2013. v. 71p. 5–33.

DA COSTA, F. M.; DAFLON, S. D. A.; BILA, D. M.; DA FONSECA, F. V.; CAMPOS, J. C. Evaluation of the biodegradability and toxicity of landfill leachates after pretreatment using advanced oxidative processes. **Waste Management**, v. 76, p. 606–613, 2018.

DE AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. DE F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543–550, 2009.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores. **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**, p. 60, 2007.

DENG, Y. Advanced oxidation processes (AOPs) for reduction of organic pollutants in landfill leachate: A review. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 4, n. 3–4, p. 366–384, 2009.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, n. 3, p. 167–176, 2015.

DI PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. Brookite, the least known TiO_2 photocatalyst. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 36–73, 2013.

DOLIĆ, S. D.; JOVANOVIĆ, D. J.; SMITS, K.; BABIĆ, B.; MARINOVIĆ-CINCOVIĆ, M.; POROBIĆ, S.; DRAMIĆANIN, M. D. A comparative study of photocatalytically active nanocrystalline tetragonal zircon-type and monoclinic scheelite-type bismuth vanadate. **Ceramics International**, v. 44, n. 15, p. 17953–17961, 2018.

DRISYA, K. T.; SOLÍS-LÓPEZ, M.; RÍOS-RAMÍREZ, J. J.; DURÁN-ÁLVAREZ, J. C.; ROUSSEAU, A.; VELUMANI, S.; ASOMOZA, R.; KASSIBA, A.; JANTRANIA, A.; CASTANEDA, H. Electronic and optical competence of $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ nanocomposites in the photocatalytic processes. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–16, 2020.

FELTRIN, J. SARTOR, M.N.; BERNARDIN, A.M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J.A. Superfícies Fotocatalíticas de Titânia em Substratos Cerâmicos. Parte I: Síntese, Estrutura e Fotoatividade. **CERÂMICA**, V. 59, P. 620–632, 2013.

FIGLIAREZZA, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; VAN DER PLOEG, M.; VAN DE ZEE, S. E. A. T. M.; RITSEMA, C. J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015.

GLAZE, W. H. Drinking-water treatment with ozone. **Environmental Science & Technology**, v. 21, n. 3, p. 224–230, 1987.

GRÄTZEL, M.; ROTZINGER, F. P. The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium (IV). **Chemical Physics Letters**, v. 118, n. 5, p. 474–477, 1985.

GUO, M.; HE, Q.; WANG, A.; WANG, W.; FU, Z. A novel, simple and greenway to fabricate BiVO_4 with excellent photocatalytic activity and its methylene blue decomposition mechanism. **Crystals**, v. 6, n. 7, p. 1–11, 2016a.

GUO, Z.; LI, P.; CHE, H.; WANG, G.; WU, C.; ZHANG, X.; MU, J. One-dimensional spindle-like $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ nanofibers heterojunction nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 42, n. 3, p. 4517–4525, 2016b.

HANAOR, D. A. H.; TRIANI, G.; SORRELL, C. C. Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 12, p. 3658–3664, 2011.

HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n. 2, p. 145–157, 2001.

HSIAO, Y. C.; WU, T.F.; WANG, Y.S.; HU, C.C.; HUANG, C. Evaluating the sensitizing effect on the photocatalytic decoloration of dyes using anatase-TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148–149, p. 250–257, 2014.

HU, Y.; LI, D.; ZHENG, Y.; CHEN, W.; HE, Y.; SHAO, Y.; FU, X.; XIAO, G. BiVO₄/TiO₂ nanocrystalline heterostructure: A wide spectrum responsive photocatalyst towards the highly efficient decomposition of gaseous benzene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 1–2, p. 30–36, 2011.

KALEJI, B. K.; SARRAF-MAMOORY, R.; SANJABI, S. Photocatalytic evaluation of a titania thin film on glazed porcelain substrates via a TiCl₄ precursor. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 103, n. 2, p. 289–298, 2011.

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

KANDIEL, T. A.; FELDHOFF, A.; ROBBEN, L.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. W. Tailored titanium dioxide nanomaterials: anatase nanoparticles and brookite nanorods as highly active photocatalysts. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 6, p. 2050–2060, 2010.

KASPRZYK-HORDERN, B.; ZIÓŁEK, M.; NAWROCKI, J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 46, n. 4, p. 639–669, 2003.

KITANO, M.; HARA, M. Heterogeneous photocatalytic cleavage of water. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 627–641, 2010.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402–417, 2009.

KUDO, A.; OMORI, K.; KATO, H. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 49, p. 11459–11467, 1999.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LADD, M.; PALMER, R. **Structure Determination by X-ray Crystallography**. Boston, MA: Springer US, 2013. v. 19

LI, G.; ZHANG, D.; YU, J. C. Ordered mesoporous BiVO₄ through nanocasting: A superior visible light-driven photocatalyst. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 12, p. 3983–3992, 2008.

LI, J. Q.; GUO, Z. Y.; WANG, D. F.; LUI, H.; DU, J.; ZHU, Z. F. Effects of pH value on the surface morphology of BiVO₄ microspheres and removal of methylene blue under visible light. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 9, n. 6, p. 616–

624, 2014.

LI, X.; ZHANG, C.; HU, C.; XU, L.; HU, Q.; DUO, S.; LI, W.; KANG, Y. Synthesis of $\text{Bi}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ Heterojunction with Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity. **Journal of Cluster Science**, v. 28, n. 5, p. 2409–2418, 2017.

LI, W. WANG, M.; ZHAO, Y.; GU, S.; WANG, F.; LI, H.; LIU, X.; REN, C. Synthesis of $\text{BiVO}_4\text{-TiO}_2\text{-BiVO}_4$ three-layer composite photocatalyst: Effect of layered heterojunction structure on the enhancement of photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 6, n. 79, p. 75482–75490, 2016a.

LI, W.; WANG, Z.; KONG, D.; DU, D.; ZHOU, M.; DU, Y.; YAN, T.; YOU, J.; KONG, D. Visible-light-induced dendritic $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ composite photocatalysts for advanced oxidation process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 703–711, 2016b.

LI, Z.; LIU, X.; BAI, N.; WU, Q.; ZHANG, K. Preparation and photocatalytic properties of nanocrystalline $\text{ZnWO}_4/\text{TiO}_2$. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2021.

LIMA, D.R.S.; TONUCCI, M.C.; LIBÂNIO, M.; AQUINO, S. F. Fármacos e desreguladores endócrinos em águas Brasileiras: Ocorrência e técnicas de remoção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1043–1054, 2017.

LIU, S.; TANG, H.; ZHOU, H.; DAI, G.; WANG, W. Photocatalytic performance of sandwich-like BiVO_4 sheets by microwave assisted synthesis. **Applied Surface Science**, v. 391, n. 3, p. 542–547, 2017.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO_2 : A comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012.

LOW, J.; YU, J.; JARONIEC, M.; WAGEH, S.; AL-GHAMDI, A. A. Heterojunction Photocatalysts. **Advanced Materials**, v. 29, n. 20, 2017.

LOWELL, S. SHIELDS, J.E.; THOMAS, M.A.; THOMMES, M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. **Springer Netherlands**, v. 16, n. 1, p. 6–8. 2004.

LÜ, X.; MAO, D.; WEI, X.; ZHANG, H.; XIE, J.; WEI, W. Tunable synthesis of enhanced photodegradation activity of brookite/anatase mixed-phase titanium dioxide. **Journal of Materials Research**, v. 28, n. 3, p. 400–404, 2013.

LU, G.; LUN, Z.; LIANG, H.; WANG, H.; LI, Z.; MA, W. In situ fabrication of $\text{BiVO}_4\text{-CeVO}_4$ heterojunction for excellent visible light photocatalytic degradation of levofloxacin. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 772, p. 122–131, 2019.

LU, G.; MAO, D.; WEI, X.; ZHANG, H.; XIE, J.; WEI, W. Tunable synthesis of enhanced photodegradation activity of brookite/anatase mixed-phase titanium dioxide. **Journal of Materials Research**, v. 28, n. 3, p. 400–404, 2013.

LV, Y. R.; LIU, C. J.; HE, R. K.; LI, X.; XU, Y. H. $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ heterojunction with enhanced photocatalytic activities and photoelectrochemistry performances under

visible light illumination. **Materials Research Bulletin**, v. 117, n. January, p. 35–40, 2019.

MACEDO, L. C.; ZAIA, D. A. M.; MOORE, G. J.; DE SANTANA, H. Degradation of leather dye on TiO₂: A study of applied experimental parameters on photoelectrocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, n. 1, p. 86–93, 2007.

MALASHCHONAK, M. V.; STRELTSOV, E. A.; KULIOMIN, D. A.; KULAK, A. I.; MAZANIK, A. V. Monoclinic bismuth vanadate band gap determination by photoelectrochemical spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 201, p. 189–193, 2017.

MALATHI, A.; MADHAVAN, J.; ASHOKKUMAR, M.; ARUNACHALAM, P. A. A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 555, n. November 2017, p. 47–74, 2018.

MALATO, S. FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1–59, 2009.
MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002.

MARQUES, J. GOMES, T.D.; FORTE, M.A.; SILVA, R.F.; TAVARES, C.J. A new route for the synthesis of highly-active N-doped TiO₂ nanoparticles for visible light photocatalysis using urea as nitrogen precursor. **Catalysis Today**, v. 326, n. April 2018, p. 36–45, 2019.

MARSCHALL, R. Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 17, p. 2421–2440, 2014.

MARSCHALL, R.; WANG, L. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 225, p. 111–135, 2014.

MARTINEZ SUAREZ, C.; HERNÁNDEZ, S.; RUSSO, N. BiVO₄ as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: A short review. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 158–170, 2015.

MASHIMO, T.; BAGUM, R.; OGATA, Y.; TOKUDA, M.; OKUBE, M.; SUGIYAMA, K.; KINEMUCHI, Y.; ISOBE, H.; YOSHIASA, A. Structure of Single-Crystal Rutile (TiO₂) Prepared by High-Temperature Ultracentrifugation. **Crystal Growth and Design**, v. 17, n. 4, p. 1460–1464, 2017.

MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUËR, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, n. 1, p. 36–50, 1999.

MIKLOS, D.B. REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K.G.; DREWES, J.E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.

MISHRA, V.; WARSHI, M. K.; SATI, A.; KUMAR, A.; MISHRA, V.; SAGDEO, A.; KUMAR, R.; SAGDEO, P. R. Diffuse reflectance spectroscopy: An effective tool to probe the defect states in wide band gap semiconducting materials. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 86, n. July, p. 151–156, 2018.

MONFORT, O.; PLESCH, G. Bismuth vanadate-based semiconductor photocatalysts: a short critical review on the efficiency and the mechanism of photodegradation of organic pollutants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 20, p. 19362–19379, 2018.

MONIZ, S. J. A. SHEVLIN, S.A.; MARTIN, D.J.; GUO, Z.X.; TANG, J. Visible-light driven heterojunction photocatalysts for water splitting-a critical review. **Energy and Environmental Science**, v. 8, n. 3, p. 731–759, 2015.

NAGABHUSHANA, G. P.; TAVAKOLI, A. H.; NAVROTSKY, A. Energetics of bismuth vanadate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 225, p. 187–192, 2015.

NOGUEIRA, R. F. P. TROVÓ, A.G.; DA SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D.; DE OLIVEIRA, MIRELA C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Quimica Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

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

NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPERLICH, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 80, n. 4, p. 046107, abr. 2009.

PARRINO, F.; LODDO, V.; AUGUGLIARO, V.; CAMERA-RODA, G.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L.; YURDAKAL, S. Heterogeneous photocatalysis: guidelines on experimental setup, catalyst characterization, interpretation, and assessment of reactivity. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 61, n. 2, p. 163–213, 2019.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.

PEREIRA, V. J.; LINDEN, K. G.; WEINBERG, H. S. Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water. **Water Research**, v. 41, n. 19, p. 4413–4423, 2007.

R. LEE PENN AND BANFIELD, J. F. Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO₂. **American Mineralogist**, v. 83, n. 9–10, p. 1077–1082, 1998.

RAFIQUE, M. S. RAFIQUE, M.; TAHIR, M. B.; HAJRA, S.; NAWAZ, T.; SHAFIQ, F. Synthesis methods of nanostructures. **Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications**. Elsevier Inc., p. 45-56. 2020.

RAHIMI, N.; PAX, R. A.; GRAY, E. M. Review of functional titanium oxides. I: TiO₂

and its modifications. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 86–105, 2016.

RESASCO, J. ZHANG, H.; KORNIENKO, N.; BECKNELL, N.; LEE, H.; GUO, J.; BRISENO, A.L.; YANG, P. TiO₂/BiVO₄ nanowire heterostructure photoanodes based on type II band alignment. **ACS Central Science**, v. 2, n. 2, p. 80–88, 2016.

RIBEIRO, C. BUENO, R.T.; LOPES, O.F.; CARVALHO, K.T.G.; MOURÃO, H.A.J.L. Semicondutores heteroestruturados: Uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. 42, n. 6, p. 661–675, 2019.

SALIMI, M. ESRAFILI, A.; GHOLAMI, M.; JONIDI JAFARI, A.; REZAEI KALANTARY, R.; FARZADKIA, M.; KERMANI, M.; SOBHI, H. Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, n. 8, 2017.

SAMSUDIN, M. F. R.; SUFIAN, S.; MOHAMED, N. M.; BASHIRI, R.; WOLFE, F.; RAMLI, R. M. Enhancement of hydrogen production over screen-printed TiO₂/BiVO₄ thin film in the photoelectrochemical cells. **Materials Letters**, v. 211, p. 13–16, 2018.

SAMSUDIN, M. F. R.; SUFIAN, S.; HAMEED, B. H. Epigrammatic progress and perspective on the photocatalytic properties of BiVO₄-based photocatalyst in photocatalytic water treatment technology: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 268, p. 438–459, 2018.

SCHNEIDER, J.; MATSUOKA, M.; TAKEUCHI, M.; ZHANG, J.; HORIUCHI, Y.; ANPO, M.; BAHNEMANN, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 19, p. 9919–9986, 2014.

SCLAFANI, A.; HERRMANN, J. M. Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 32, p. 13655–13661, 1996.

SHI, W.; YAN, Y.; YAN, X. Microwave-assisted synthesis of nano-scale BiVO₄ photocatalysts and their excellent visible-light-driven photocatalytic activity for the degradation of ciprofloxacin. **Chemical Engineering Journal**, v. 215–216, p. 740–746, 2013.

SHIMURA, K.; YOSHIDA, H. Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 7, p. 2467–2481, 2011.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3 ed ed. Bookman, 2003.

SOUZA, J. S.; HIRATA, F. T. H.; CORIO, P. Microwave-assisted synthesis of bismuth vanadate nanoflowers decorated with gold nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 21, n. 2, 2019.

TAN, G.; ZHANG, L.; REN, H.; WEI, S.; HUANG, J.; XIA, A. Effects of pH on the hierarchical structures and photocatalytic performance of BiVO₄ powders prepared via the microwave hydrothermal method. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 11, p. 5186–5193, 2013.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TOLOD, K. R.; HERNÁNDEZ, S.; RUSSO, N. Recent advances in the BiVO₄ photocatalyst for sun-driven water oxidation: Top-performing photoanodes and scale-up challenges. **Catalysts**, v. 7, n. 1, 2017.

TOOR, A. T.; VERMA, A.; JOTSHI, C. K.; BAJPAI, P. K.; SINGH, V. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. **Dyes and Pigments**, v. 68, n. 1, p. 53–60, 2006.

TRINH, D. T. T.; KHANITCHAIDECHA, W.; CHANNEI, D.; NAKARUK, A. Synthesis, characterization and environmental applications of bismuth vanadate. **Springer Netherlands**, 2019. v. 45

VÉDRINE, J. C. Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, n. 11, p. 1627–1636, 2019.

WALSH, A. YAN, Y.; HUDA, M.N.; AL-JASSIM, M.M.; WEI, S.H. Band edge electronic structure of BiVO₄: Elucidating the role of the Bi s and V d orbitals. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 3, p. 547–551, 2009.

WANG, B.; GUO, L.; HE, T. Fabrication of an olive-like BiVO₄ hierarchical architecture with enhanced visible-light photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 6, n. 36, p. 30115–30124, 2016.

WANG, M.; LI, W.; ZHAO, Y.; GU, S.; WANG, F.; LI, H.; LIU, X.; REN, C. Synthesis of BiVO₄-TiO₂-BiVO₄ three-layer composite photocatalyst: Effect of layered heterojunction structure on the enhancement of photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 6, n. 79, p. 75482–75490, 2016.

WANG, Y.; LU, N.; LUO, M.; FAN, L.; ZHAO, K.; QU, J.; GUAN, J.; YUAN, X. Enhancement mechanism of fiddlehead-shaped TiO₂-BiVO₄ type II heterojunction in SPEC towards RhB degradation and detoxification. **Applied Surface Science**, v. 463, n. May 2018, p. 234–243, 2019.

WETCHAKUN, N.; CHAINET, S.; PHANICHPHANT, S.; WETCHAKUN, K. Efficient photocatalytic degradation of methylene blue over BiVO₄/TiO₂ nanocomposites. **Ceramics International**, v. 41, n. 4, p. 5999–6004, 2015.

XIE, M.; FU, X.; JING, L.; LUAN, P.; FENG, Y.; FU, H. Long-lived, visible-light-excited charge carriers of TiO₂/BiVO₄ nanocomposites and their unexpected photoactivity for water splitting. **Advanced Energy Materials**, v. 4, n. 5, p. 4–9, 2014.

XU, A. J.; TU, W.; SHEN, S.; LIN, Z.; GAO, N.; ZHONG, W. BiVO₄@MoS₂ core-shell heterojunction with improved photocatalytic activity for discoloration of Rhodamine B. **Applied Surface Science**, v. 528, n. April, p. 146949, 2020.

ZHANG, L.; LONG, J.; PAN, W.; ZHOU, S.; ZHU, J.; ZHAO, Y.; WANG, X.; CAO, G. Efficient removal of methylene blue over composite-phase BiVO₄ fabricated by hydrothermal control synthesis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 2–3, p. 897–902, 2012a.

ZHANG, L.; LONG, J.; PAN, W.; ZHOU, S.; ZHU, J.; ZHAO, Y.; WANG, X.; CAO, G. Efficient removal of methylene blue over composite-phase BiVO₄ fabricated by hydrothermal control synthesis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 2–3, p. 897–902, 2012.

ZHANG, L.; TAN, G.; WEI, S.; REN, H.; XIA, A.; LUO, Y. Microwave hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of TiO₂/BiVO₄ composite photocatalysts. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 8597–8604, 2013.

ZHANG, X.; GONG, Y.; DONG, X.; ZHANG, X.; MA, C.; SHI, F. Fabrication and efficient visible light-induced photocatalytic activity of Bi₂WO₆/BiVO₄ heterojunction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 2–3, p. 472–476, 2012b.

ZHANG, X.; GONG, Y.; DONG, X.; ZHANG, X.; MA, C.; SHI, F. Fabrication and efficient visible light-induced photocatalytic activity of Bi₂WO₆/BiVO₄ heterojunction. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 2–3, p. 472–476, 2012c.

ZHENG, Y. LV, K.; WANG, Z.; DENG, K.; LI, M. Microwave-assisted rapid synthesis of anatase TiO₂ nanocrystals with exposed {0 0 1} facets. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 356, p. 137–143, 2012.

ZHONGYU, L. YONGLING, F.; ZHAN, X.; XU, S. Facile preparation of squarylium dye sensitized TiO₂ nanoparticles and their enhanced visible-light photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 564, p. 138–142, 2013.