



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

ANA PAULA ANDRADE BARBOSA

**SÍNTESE DE ÓXIDOS HETEROESTRUTURADOS DE
VANADATO DE BISMUTO (BiVO_4) VIA MÉTODO
HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICROONDAS E
APLICAÇÕES EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO E
FOTOCATÁLISE**

ANA PAULA ANDRADE BARBOSA

**SÍNTESE DE ÓXIDOS HETEROESTRUTURADOS DE
VANADATO DE BISMUTO (BiVO₄) VIA MÉTODO
HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICROONDAS E
APLICAÇÕES EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO E
FOTOCATÁLISE**

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

Orientador: Prof. Dr. Roberto de Matos

Londrina
2023

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

Barbosa, Ana Paula Andrade .

SÍNTESE DE ÓXIDOS HETEROESTRUTURADOS DE VANADATO DE BISMUTO (BiVO₄) VIA MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICROONDAS E APLICAÇÕES EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE / Ana Paula Andrade Barbosa. - Londrina, 2023.
109 f. : il.

Orientador: Roberto Matos.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.
Inclui bibliografia.

1. Heterojunção - Tese. 2. Fotodegradação - Tese. 3. Adsorção - Tese. 4. Seletividade - Tese. I. Matos, Roberto. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

ANA PAULA ANDRADE BARBOSA

**SÍNTESE DE ÓXIDOS HETEROESTRUTURADOS DE
VANADATO DE BISMUTO (BiVO₄) VIA MÉTODO
HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICROONDAS E
APLICAÇÕES EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO E
FOTOCATÁLISE**

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

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Odair Ferreira
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski
Universidade Estadual do Oeste do Paraná –
UNIOESTE

Londrina, 03 de fevereiro de 2023.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Professor Dr. Roberto de Matos, não só pela orientação neste trabalho, mas também por toda paciência, auxílio e atenção, sempre disposto a transmitir todo seu conhecimento contribuindo assim para minha formação profissional e pessoal.

Aos professores da banca, pelo tempo e atenção dedicados à correção e contribuições deste trabalho.

Agradeço à CAPES por ter fornecido a bolsa de mestrado.

Ao grupo de pesquisa LaEEM, do qual faço parte, e em especial ao Leonardo Jesus, pela amizade e muitas risadas juntos, mas também pela ajuda nos experimentos, momentos de transmissão de conhecimento, idas e vindas na UEL até em feriados para reuniões ou realização de experimentos, e também agradeço as meninas Beatriz Benuto e Caroline Santana pela paciência e ajuda em todos esses anos.

Ao Raul Zanchet, que me acompanhou em todas as fases do mestrado, por todo incentivo, apoio, amizade e paciência ao longo de todo o ano. Obrigada por sempre acreditar em mim.

E por fim, aos meus pais, Dora da Silva e Paulo Celso Moreira e minha irmã Isadora Andrade Barbosa pelo incentivo, confiança e apoio durante todo o período do Mestrado, que não foi nem um pouco fácil. São meus maiores incentivadores e sempre me dão forças para continuar a conquistar tudo o que sempre almejei.

Ciência é arte.

Barbosa, Ana Paula Andrade. **Síntese De Óxido Heteroestruturados De Vanadato De Bismuto (BiVO_4) Via Método Hidrotérmico Assistido Por Microondas E Aplicações Em Processos De Adsorção E Fotocatálise**. 2023. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.

RESUMO

A produção de grandes quantidades de resíduos e efluentes industriais, bem como o descarte inadequado dos mesmos, são problemas socioambientais graves, agravados pela falta de legislação e processos de tratamento eficientes. Dentre os diversos poluentes, os corantes provenientes de indústrias têxteis, de papel, de alimentos e cosméticos são particularmente preocupantes, pois sua remoção do meio ambiente é difícil devido à elevada estabilidade química e capacidade adsorviva. A fotocatalise heterogênea, que utiliza materiais semicondutores irradiados com luz, tem se mostrado eficaz na degradação de moléculas orgânicas e na despoluição ambiental. Além disso, materiais adsorventes são empregados para a adesão de moléculas à superfície de um sólido adsorvente, cuja eficiência e seletividade dependem da natureza química e da extensão da superfície do material. Por essa razão, um adsorvente ideal deve ser não tóxico e facilmente regenerável (dessorvível), uma vez que é um fenômeno de superfície. Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo a síntese de BiVO_4 contendo diferentes proporções de bismuto e vanádio para formação de heteroestruturas, utilizando a rota hidrotérmica assistida por microondas, a fim de avaliar sua capacidade adsorviva/dessorvível de moléculas de corantes azul de metileno e alaranjado de metila, bem como sua eficiência fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno (AM). Os resultados mostraram que a combinação de BiVO_4 e V_2O_5 , bem como o V_2O_5 puro, apresentaram características adsorvivas, removendo o corante AM em 30 minutos. Além disso, o óxido V_2O_5 apresentou seletividade na adsorção/dessorção em função das cargas superficiais, observadas quando trocamos o corante AM pelo Alaranjado de Metila (ALA) ou até mesmo quando misturamos ambos no mesmo meio. Já na atividade fotocatalítica, a combinação dos óxidos BiVO_4 e Bi_2O_3 favoreceu a formação de heterojunções entre suas fases cristalinas, proporcionando maior desempenho fotocatalítico na degradação do AM, comparado aos óxidos puros. O AM foi completamente degradado durante 90 minutos de acordo com a técnica do UV-Vis.

Palavras-chave: heterojunção; fotodegradação; adsorção; seletividade.

Barbosa, Ana Paula Andrade. **Synthesis of heterostructured oxides of bismuth vanadate (BiVO₄) via microwave-assisted hydrothermal method and applications in adsorption and photocatalysis processes.** 2023. 109 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.

ABSTRACT

The production of large amounts of waste and industrial effluents, as well as their improper disposal, are serious socio-environmental problems, aggravated by the lack of legislation and efficient treatment processes. Among the various pollutants, dyes from the textile, paper, food and cosmetics industries are particularly worrying, as their removal from the environment is difficult due to their high chemical stability and adsorptive capacity. Heterogeneous photocatalysis, which uses semiconductor materials irradiated with light, has been shown to be effective in the degradation of organic molecules and in environmental depollution. Furthermore, adsorbent materials are employed for the adsorption of molecules to the surface of a solid adsorbent, whose efficiency and selectivity depend on the chemical nature and the extension of the surface of the material. For this reason, an ideal adsorbent should be non-toxic and easily regenerable (desorbable), since it is a surface phenomenon. In this context, this work aimed to synthesize BiVO₄ containing different proportions of bismuth and vanadium for the formation of heterostructures, using the microwave-assisted hydrothermal route, in order to evaluate its adsorptive/desorption capacity of molecules of methylene blue dyes and methyl orange, as well as its photocatalytic efficiency in the degradation of methylene blue (AM) dye. The results showed that the combination of BiVO₄ and V₂O₅, as well as pure V₂O₅, showed adsorptive characteristics, removing the AM dye in 30 minutes. In addition, the V₂O₅ oxide showed selectivity in adsorption/desorption as a function of surface charges, observed when we exchanged the AM dye for Methyl Orange (ALA) or even when we mixed both in the same medium. In the photocatalytic activity, the combination of BiVO₄ and Bi₂O₃ oxides favored the formation of heterojunctions between their crystalline phases, providing greater photocatalytic performance in the degradation of AM, compared to pure oxides. AM was completely degraded during 90 minutes according to the UV-Vis technique.

Key-words: heterojunction; photodegradation; adsorption; selective.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura do corante Azul de Metileno	17
Figura 2	– Estrutura do corante Alaranjado de Metila	17
Figura 3	– Principais métodos dos processos oxidativos avançados para tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos	19
Figura 4	– Representação esquemática da estrutura e formação do par e^-/h^+ na superfície do semiconductor	21
Figura 5	– Estruturas cristalinas do BiVO_4 (a) monoclinico (b) tetragonal.....	23
Figura 6	– Representação cristalina do V_2O_5	24
Figura 7	– Representação do tipo II de sistema de heteroestruturas	27
Figura 8	– Processo de adsorção de moléculas sobre espécie adsorvente.....	28
Figura 9	– Esquema do processo de síntese por sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas para o BiVO_4	34
Figura 10	– Esquema da difração de raios X	38
Figura 11	– Classificação das isotermas de fissorção de N_2 a 77K.....	40
Figura 12	– Tipos de histerese em isotermas de fissorção de N_2 a 77K	42
Figura 13	– Fotografias dos materiais sintetizados (a) sem tratamento térmico (b) com tratamento térmico de $450^\circ\text{C}/2\text{h}$	44
Figura 14	– Óxido de VO (a) direto do reator sem tratamento térmico, (b) antes da secagem de 24h 60°C na estufa e (c) depois de seco e macerado	45
Figura 15	– Difratogramas de raios X dos materiais não calcinados de BV_5V, BV e VO.	46
Figura 16	– Difratogramas de raios X dos materiais BV_5V, BV e VO calcinados à $450^\circ\text{C}/2\text{h}$	47
Figura 17	– Difratogramas de raios X dos materiais BV_5B, BV e BO	48
Figura 18	– Difratogramas de raios X dos materiais BV_5B, BV e BO após tratamento térmico $450^\circ\text{C}/2\text{h}$	49
Figura 19	– Difratogramas de raios X BV-1V e BV-1B antes e depois do tratamento térmico de $450^\circ\text{C}/2\text{h}$	49
Figura 20	– Imagens de MEV para os materiais sintetizados sem calcinação	50

Figura 21 – Imagens de MEV para os materiais sintetizados e calcinados 450°C/2h	51
Figura 22 – Gráficos de reflectância difusa UV-vis com extrapolação (a) amostras puras VO, BV e suas heterojunções (b) amostras puras BO, BV e suas heterojunções	51
Figura 23 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para os compostos sintetizados sem tratamento térmico.....	56
Figura 24 – Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ para os compostos sintetizados após tratamento térmico.....	56
Figura 25 – Ponto de carga zero dos materiais (a) não calcinados e (b) calcinados	59
Figura 26 – Adsorção do corante AM pelos materiais (a) não calcinados e (b) calcinados	62
Figura 27 – Fotografia das soluções de AM após 90 minutos de adsorção com os materiais BO e VO.....	63
Figura 28 – Curvas de adsorção para o corante ALA 4x10 ⁻⁶ M em pH 8,0 com os óxidos não calcinados	65
Figura 29 – Estrutura dos corantes e do material VO em função do pH	67
Figura 30 – Espectro de absorção da solução de corante 4,0x10 ⁻⁶ M em pH 8,0 (a) AM e (b) ALA antes e após interação com o VO. <i>Inset</i> : fotografia das soluções antes e depois da adsorção monitorada.....	68
Figura 31 – Coloração da solução com ambos os corantes AM e ALA na concentração de 4,0X10 ⁻⁶ M em pH 8,0 para o teste de seletividade dos materiais	69
Figura 32 – Espectros UV-Vis da mistura de soluções AM e ALA 4,0X10 ⁻⁶ M em pH 8,0 com os matérias não calcinados (a) VO (b) BO (c) BV (d) BV-5B (e) BV-1B (f) BV-5V (g) BV-1V. <i>inset</i> : Soluções antes e após o processo de adsorção seletiva	69
Figura 33 – Espectros de dessorção do AM do material VO em pH 1,0	73
Figura 34 – Sequência das cores do óxido VO após processo de adsorção/dessorção (a) VO antes da adsorção seletiva, (b) após adsorção do corante AM pH 8,0 e (c) após dessorção pH1,0.....	73

Figura 35 – Espectros de absorção da (a) concentração do AM da superfície após dessorção e degradação do meio e (b) degradação do ALA após incidência de luz UV	74
Figura 36 – Espectros da fotodegradação do corante ALA $4,0 \times 10^{-6}$ M pH 8,0 com óxido VO sem o corante AM adsorvido na superfície	75
Figura 37 – Adsorção seletiva com o VO na solução de ALA e AM $4,0 \times 10^{-6}$ M em pH 1,0. <i>Inset</i> : estrutura química dos corantes ALA e AM.....	76
Figura 38 – Distribuição das estruturas do óxido, ALA e AM e suas respectivas cargas de superfície em pH 1,0	77
Figura 39 – Espectros de absorção com VO na mistura SAF e AM $4,0 \times 10^{-6}$ M pH 8,0. <i>Inset</i> : estrutura química da SAF e AM	78
Figura 40 – Adsorção seletiva na mistura ALA e AM para o carvão ativado <i>Inset</i> : imagem da mistura dos corantes AM e ALA após adsorção com carvão ativado	79
Figura 41 – Capacidade adsortiva dos materiais VO e Carvão ativado frente a uma solução AM 4×10^{-4} M e 4×10^{-5} M; pH 8,0	80
Figura 42 – Porcentagem de adsorção pelo tempo do catalisador VO em diferentes concentrações na solução de AM 4×10^{-6} mol.L ⁻¹ e pH 8	81
Figura 43 – Esquema dos quatro passos da adsorção: (1) transporte no seio da solução; (2) transporte por difusão através da camada limite; (3) transporte pelos poros; e (4) adsorção	82
Figura 44 – Reprodutibilidade do óxido VO na adsorção do AM.....	83
Figura 45 – Espectros de UV-Vis de soluções contendo os corantes AM e ALA e óxido VO obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas nas temperaturas 150°C, 160°C e 170°C, nomeados respectivamente por VO-150, VO-160 e VO-170, e adsorções em função do tempo	84
Figura 46 – Curvas de degradação do azul de metileno utilizando os fotocatalisadores calcinados sob radiação UV	87
Figura 47 – Espectros de absorção da solução de AM na presença do material BV-5B-C sob incidência de luz UV. <i>Inset</i> : estrutura química do corante azul de metileno.....	88
Figura 48 – Cinética de descoloração do corante AM com material BV-5B-C	89

Figura 49 – Porcentagem de degradação do AM em função do tempo de exposição à luz UV e em diferentes concentrações dos catalisadores para o BV-5BC. Concentração do AM = 4×10^{-6} mol.L ⁻¹ e pH 8.....	90
Figura 50 – Porcentagem de degradação pelo tempo para reuso do material em solução de AM 4×10^{-6} mol.L ⁻¹ , pH 8 e 1,0g/L catalisador BV-5B-C	91
Figura 51 – Degradação do azul de metileno utilizando o BV-5B-C obtido nas temperaturas 150°C, 160°C e 170°C via síntese hidrotérmica assistida por microondas durante 15 min.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Código das amostras sintetizadas nas condições de pH=3,0, temperatura 160°C, tempo 15 minutos e calcinação 450°C/2h	35
Tabela 2 – Código das amostras sintetizadas nas condições de pH=3,0, tempo 15 minutos e calcinação 450°C/2h, variando temperatura no reator hidrotérmico	36
Tabela 3 – Energias de <i>band gap</i> obtidas graficamente por espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis	54
Tabela 4 – Valores de área específica (<i>SBET</i>), volume de poro (<i>V_p</i>) e diâmetro médio de poro (<i>D_p</i>) obtidos por adsorção-dessorção física de nitrogênio gasoso a 77,4 K	57
Tabela 5 – Valores de pH _{pcz} dos materiais.....	59
Tabela 6 – Porcentagem de adsorção do corante azul de metileno por materiais não calcinados e calcinados após 90 minutos em pH 8,0.....	63
Tabela 7 – Porcentagem de adsorção do corante alaranjado de metila dos materiais não calcinados após 90 minutos em pH 8,0	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

S_{BET}	Área de superfície
BET	Brunauer-Emmet-Teller
h^+	Buraco/Lacuna
k	Constante cinética
d_p	Diâmetro médio de poros
DRX	Difração de Raios X
e^-	Elétron
E	Energia
Bi_2O_3	Óxido de bismuto
BiVO_4	Vanadato de bismuto
V_2O_5	Pentóxido de vanádio
$\bullet\text{OOH}$	Radical hidroperoxil
$\bullet\text{OH}$	Radical hidroxila
$\text{O}_2\bullet^-$	Radical superóxido
Vis	Visível
CA	Carvão Ativado
SC	Semicondutor
AM	Azul de metileno
ALA	Alaranjado de metila
POAs	Processo Oxidativo Avançado
UV	Ultravioleta
E_{gap}	Energia de <i>Band gap</i>
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
HNO_3	Ácido nítrico
NaOH	Hidróxido de sódio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	POLUENTES EMERGENTES.....	16
1.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	18
1.3	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	20
1.4	MATERIAIS FOTOCATALISADORES.....	22
1.4.1	Vanadato de Bismuto (BiVO_4)	22
1.4.2	Óxido de Vanádio (V_2O_5).....	24
1.4.3	Óxido de Bismuto (Bi_2O_3)	24
1.5	HETEROJUNÇÃO	25
1.6	SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS	27
1.7	PROCESSO DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO	28
2	OBJETIVO	31
C.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA, TEXTURAL E ÓPTICA	33
C.1.	1. PARTE EXPERIMENTAL	33
C.1.	1.1 REAGENTES.....	33
C.1.	1.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS PUROS	33
C.1.	1.2.1 Preparação do Vanadato de Bismuto.....	33
C.1.	1.2.2 Preparação do Óxido de Bismuto	34
C.1.	1.2.3 Preparação do Óxido de Vanádio.....	34
C.1.	1.3 SÍNTESE DOS MATERIAIS HETEROESTRUTURADOS	35
C.1.	1.4 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	35
C.1.	1.5 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO.....	36
C.1.	1.6 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS	37
C.1.	1.7 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS.....	38
C.1.	1.7.1 Difractometria de Raios X (DRX).....	38
C.1.	1.7.2 Espectroscopia de Reflectância Difusa	39
C.1.	1.7.3 Análise Textural – Fisissorção de Nitrogênio.....	39
C.1.	1.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
C.1.	1.7.5 Ponto de Carga Zero (pcz)	43

C.1.	2. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
C.1.	2.1 INSPEÇÃO VISUAL DOS MATERIAIS PREPARADOS	44
C.1.	2.2 DIFRATOGRAMA DE RAIOS X (DRX).....	45
C.1.	2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	50
C.1.	2.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA.....	53
C.1.	2.5 ANÁLISE TEXTURAL – FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO	55
C.1.	2.6 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)	58
C.2	ADSORÇÃO	61
C.2.	1. ESTUDO DE ADSORÇÃO	62
C.2.	1.1 ADSORÇÃO DE DIFERENTES CORANTES	65
C.2.	1.2 ADSORÇÃO SELETIVA PH 8,0	68
C.2.	1.3 DESSORÇÃO	72
C.2.	1.4 ADSORÇÃO SEGUIDA DE FOTODEGRADAÇÃO	74
C.2.	1.5 ADSORÇÃO SELETIVA PH 1,0	76
C.2.	1.6 ADSORÇÃO COM MISTURA DE CORANTES CATIÔNICOS.....	78
C.2.	1.7 ADSORÇÃO/DESSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO	79
C.2.	1.8 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ADSORVENTE, DOSAGEM E REUSO.....	81
C.2.	1.9 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA SÍNTESE SOBRE A ADSORÇÃO	84
C.3	FOTODEGRADAÇÃO	86
C.3.	1. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA	87
C.3.	1.1 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR.....	90
C.3.	1.2 REUSO DO MATERIAL	89
C.3.	1.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SÍNTESE NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	92
3	CONCLUSÃO	94
4	REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

Com o avanço das atividades industriais, agrícolas e o crescimento da urbanização, é observado o aumento de compostos poluentes em cursos hídricos, prejudiciais ao organismo humano, animal e ao meio ambiente. (GAVRILESCU et al., 2015; CALVO-FLORES; ISAC-GARCÍA; DOBADO, 2018).

Muitos contaminantes são classificados como poluentes emergentes por estarem presentes no meio ambiente em concentrações na ordem de μg e ng L^{-1} , por serem persistentes no meio ambiente, de difícil remoção por sistemas convencionais de tratamento e não terem legislação regulatória adequada. Eles são provenientes de uma variedade de produtos comerciais, como medicamentos, corantes, produtos de uso veterinário, embalagens de alimentos, produtos de higiene, agrotóxicos, etc. (CALVO-FLORES; ISAC-GARCÍA; DOBADO, 2018).

Nesta classe de poluentes, são encontrados hormônios estrogênicos, produtos de cuidados pessoais, fármacos, corantes, compostos fenólicos, ésteres ftálicos, hidrocarbonetos, aminas aromáticas, dentre outras substâncias, as quais podem ocasionar disfunções como problemas neurológicos, imunotoxicidade, feminização de organismos aquáticos, entre outros efeitos (SANCHEZ; EGEA, 2018).

Em função dos diversos malefícios provenientes dos poluentes emergentes e associados às limitações dos sistemas de tratamento de águas convencionais, o estudo e desenvolvimento de processos alternativos capazes de remover tais substâncias de ambientes aquáticos é necessário (ARAÚJO et al., 2021).

Neste sentido, os processos oxidativos avançados (POAs) se apresentam como uma alternativa viável para minimizar este problema. Estes processos são baseados na oxidação química de moléculas orgânicas e visam a mineralização dos contaminantes em dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos ou, pelo menos, na sua conversão em produtos atóxicos ou de menor toxicidade relativa muitas vezes diferente das técnicas convencionais de tratamento (floculação, decantação, filtração e desinfecção) (REGGIANE DE CARVALHO COSTA; GUERRA PACHECO NUNES; AMARAL FÉRIS, 2021; BIJLSMA et al., 2021; ARAÚJO et al., 2021).

Os POAs consistem na produção, *in situ*, de fortes agentes oxidantes, como radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}\cdot$) para a degradação, ou mineralização de compostos poluentes (MIKLOS et al., 2018). O elétron excitado para a banda de condução (BC)

poderá reduzir o oxigênio presente no meio reacional e formar radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (JALILOV et al., 2016) que pode ainda reagir com H^+ para gerar o radical hidroperoxila ($\cdot OOH$) (BUETTNER, 1993), cuja redução eletroquímica produz peróxido de hidrogênio (H_2O_2) contribuindo para a degradação de poluentes (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea vem sendo explorada, em muitos estudos, para a remoção ou mineralização de poluentes emergentes. Seu mecanismo de degradação baseia-se na utilização de um material catalisador sólido na matriz em que se encontra o poluente, e uma fonte de radiação luminosa que permita a ativação deste fotocatalisador e geração dos radicais oxidantes. Há uma grande relevância na aplicação desses processos devido à eficiência, baixo custo relativo, estabilidade, tempo de vida útil dos materiais empregados e principalmente a possibilidade de remoção do material do meio para sua reutilização em outros processos. (ANTONOPOULOU et al., 2021).

No entanto, grande parte das reações fotocatalíticas possuem ainda baixa eficiência relativa devido à rápida recombinação dos portadores de cargas, elétron (e^-) e buraco (h^+), fotogerados e baixo desempenho sob luz visível. (LOW; YU; et al., 2017; JIANG et al., 2020; CHAKHTOUNA et al., 2021).

Uma das estratégias utilizadas para superar as limitações é a formação de heteroestruturas (acoplamento de dois ou mais semicondutores diferentes) que permite a união de diferentes propriedades de cada composto participante, podendo se observar ampliação da faixa de absorção do espectro visível, a redução da recombinação do par e^- / h^+ e aumento da estabilidade (LOW; YU; et al., 2017). Além disso, o processo de adsorção, um fenômeno físico-químico de superfície, que ocorre sem a necessidade do uso de luz, pode ser utilizado para melhorar a eficiência das heteroestruturas. Ocorre por meio da interface (química ou física) de moléculas na superfície de um sólido (adsorvente), e a eficiência adsortiva dependerá da natureza química da superfície do material e da sua extensão. Este método de tratamento é vantajoso muitas vezes pela sua eficiência e simplicidade (IQBAL; TANWEER; ALAM, 2022; BAGHERI et al., 2022).

Nesse contexto, o objetivo foi avaliar o desempenho fotocatalítico de materiais heteroestruturados a base de Vanadato de Bismuto ($BiVO_4$), Óxido de Vanádio (V_2O_5) e Óxido de Bismuto (Bi_2O_3), obtidos por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas

na degradação do corante azul de metileno (AM) e propriedades adsorptivas/dessorptivas destes materiais.

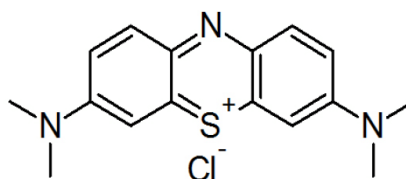
1.1 POLUENTES EMERGENTES

Os poluentes emergentes são provenientes de uma variedade de produtos comerciais, como medicamentos, corantes, produtos de uso veterinário, embalagens de alimentos, produtos de higiene, agrotóxicos, etc (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2018). Esses contaminantes surgem por meio de descarte incorreto, atribuído ao aumento da atividade industrial, à excreção contínua de hormônios sexuais femininos não metabolizados pela urina, ou descarte inadequado de medicamentos vencidos ou não desejados pelo usuário (ARMAN et al., 2021; KARPIŃSKA; KOTOWSKA, 2021).

Embora muitas vezes o nível de contaminação e seus efeitos ainda sejam desconhecidos, a presença destas substâncias, principalmente em mares, lagos e rios, pode ser acumulativa em organismos aquáticos ocasionando disfunções, além de serem capazes de reduzir a diversidade da fauna nestes meios (RODRIGUEZ-NARVAEZ et al., 2017) e o contato com o organismo humano pode causar efeitos mutagênicos, carcinogênicos, problemas no sistema imunológico e atrasos no desenvolvimento neurológico (LEE, 2018; HAQ; RAJ, 2018; ARMAN et al., 2021).

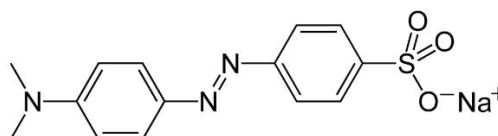
Dentre os poluentes citados, os corantes são amplamente aplicados na indústria e extremamente nocivos ao meio ambiente, pois muitos são cancerígenos e mutagênicos, podendo causar ameaças ambientais. Porém o tratamento de águas residuais contendo corantes não é fácil e nem de baixo custo (BAATRUP; HENRIKSEN, 2015; RICHARDSON; TERNES, 2018).

O azul de metileno (AM) é um corante catiônico, cancerígeno, tóxico, solúvel em água e de grande estabilidade aromática, o que o torna muito difícil de degradar em ambientes aquáticos pela complexibilidade da sua estrutura química, como mostrada na Figura 1 a seguir (ALDAWSARI et al., 2021).

Figura 1 – Estrutura do corante Azul de Metileno

Fonte: Elaborada pela autora

O Alaranjado de metila (ALA), é um corante aniônico (Figura 2) que contém grupamento azo e que é utilizado como corante e indicador de pH, mas que possui atividade mutagênica, podendo ser tóxico para a saúde humana, animal e para o meio ambiente dependendo da sua concentração. Resíduos do ALA já foram encontrados em efluentes de indústrias têxteis que usam esse corante para tingir tecidos, papel e couros, entre outros produtos (ZYUOD *et al*, 2015).

Figura 2 – Estrutura do corante Alaranjado de Metila

Fonte: Elaborada pela autora

Os corantes AM e ALA são substâncias de coloração intensa que possuem origem sintética, são utilizados na indústria fotográfica, gráfica, alimentícia, automotiva, têxtil, entre outras (HARADA *et al.*, 2016; SOUZA *et al.*, 2020). As indústrias que utilizam corantes são responsáveis por gerar um grande volume de efluentes que caso não sejam tratados de forma adequada podem promover significativa contaminação ambiental. A presença de corantes em corpos hídricos interfere nos processos de fotossíntese de plantas aquáticas e algas afetando a cadeia alimentar, por reduzir a penetração de luz nas águas contaminadas, além de gerar poluição visual. Algumas classes destes corantes são classificadas como cancerígenas e mutagênicas, por serem difíceis de decompor em água, pela presença de estruturas moleculares estáveis à luz e resistentes à biodegradação (ALDAWSARI *et al.*, 2021; JAWAD; SURIP, 2022).

As estruturas químicas dessa classe de substâncias muitas vezes favorecem sua estabilidade no meio, dificultando sua degradação completa. Os processos de tratamentos mais utilizados envolvem etapas de separação (processo não destrutivo) e degradação por micro-organismos, que geram grande quantidade de lodo com concentrações elevadas de corantes. Ou então, a ozonização, podendo gerar intermediários de maior toxicidade (ALDAWSARI *et al.*, 2021; JAWAD; SURIP, 2022).

Devido os malefícios causados por poluentes emergentes, o desenvolvimento de métodos eficientes para a remoção destes compostos vem sendo necessários, considerando que procedimentos convencionas empregados em sistemas de tratamento de água, são insuficientes para a sua eliminação (ARMAN *et al.*, 2021).

Assim, como método promissor para remoção de contaminantes em meio aquoso estão os POAs e a adsorção.

1.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Considerando as limitações provenientes dos sistemas convencionais de tratamento de água, os processos oxidativos avançados surgem como uma alternativa viável por serem uma tecnologia eficiente, estável e sustentável, além disso, dependendo da aplicação, os POAs podem apresentar um baixo custo relativo e de fácil operação, não gerando resíduos sólidos, o que ocorre por exemplo nos processos de filtração por membranas (GAUTAM; CHATTOPADHYAYA, 2016; LINDEN; MOHSENI, 2014; COSTA; NUNES; FÉRIS, 2021).

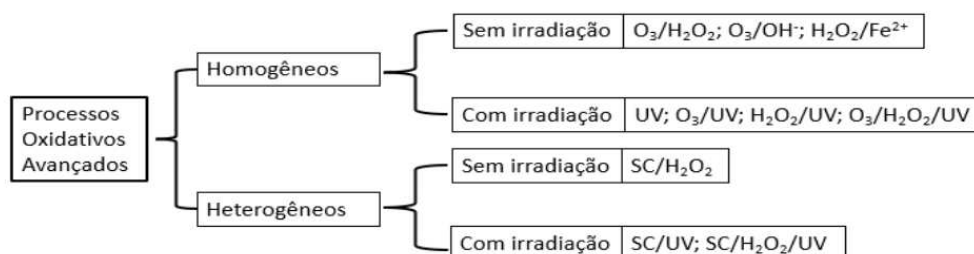
Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem radiação de luz solar ou artificial (ultravioleta e/ou visível). Entre os homogêneos, destacam-se os processos que envolvem a utilização de H_2O_2 (GUAN *et al.*, 2018) e decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação Fenton ou foto-Fenton) (MURRAY; PARSONS, 2004). Entre os sistemas heterogêneos destacam-se aqueles que utilizam materiais semicondutores como fotocatalisadores para a geração de radicais livres como, sulfeto de cádmio (CdS , $E_{gap} = 2,5$ eV), óxido de vanádio (V_2O_5 , $E_{gap} = 2,8$ eV), óxido de bismuto (Bi_2O_3 , $E_{gap} = 3,0-3,5$ eV) óxido de zinco (ZnO , $E_{gap} = 3,2$ eV), dióxido de titânio (TiO_2 , $E_{gap} = 3,2$ eV), sulfeto de zinco (ZnS , $E_{gap} = 3,6$ eV) e óxido de estanho (SnO_2 , $E_{gap} = 3,5$ eV) e vanadato de bismuto ($BiVO_4$, $2,4$ $E_{gap} =$ eV) (LAMA *et al.*, 2022).

O princípio de funcionamento dos POAs consiste na produção, *in situ*, de fortes agentes oxidantes tais como radicais sulfatos, cloros, hidroxilas e $O_2^{\bullet-}$, estes possuem um elevado potencial de oxidação, capazes de degradar diferentes moléculas poluentes de forma efetiva e não seletiva, podendo até promover a mineralização completa da molécula poluente até CO_2 , H_2O e subprodutos (GAUTAM; CHATTOPADHYAYA, 2016; GHIME; GHOSH, 2020; ARAÚJO et al., 2016).

A formação de agentes oxidantes pode ocorrer a partir de reações químicas, eletroquímicas e fotoquímicas, as quais podem empregar reagentes como íons ferro, peróxido de hidrogênio, gás ozônio (O_3) e/ou fotocatalisadores sólidos (geralmente semicondutores), além do emprego de radiação luminosa podendo promover maior eficiência no processo de degradação (OTURAN; AARON, 2014).

A Figura 3 apresenta diferentes POAs conforme tipo e fase dos reagentes, promovendo em sua maioria a geração de radicais livres, com incidência ou não de radiação luminosa, empregando ou não fotocatalisadores sólidos (semicondutores - SC) (LINDSEY; TARR, 2000).

Figura 3 - Principais métodos dos processos oxidativos avançados para tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos.



Fonte: (Adaptado de MIKLOS et al., 2018)

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 em fases distintas. A vantagem deste último processo é a possibilidade em remover o catalisador do meio reacional quando necessário (JIANG, Y. et al., 2020). Além disso, a fotocatalise heterogênea tem se destacado por ser considerada uma tecnologia sustentável e “verde” para a degradação de espécies poluentes (PARRINO et al., 2019; LAMA et al., 2022).

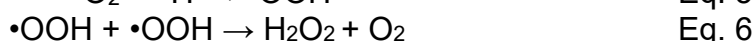
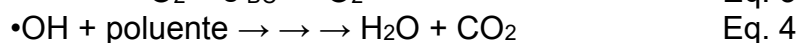
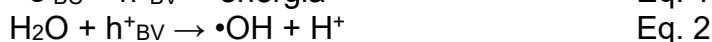
1.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

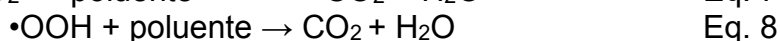
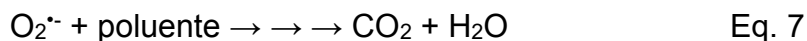
Na fotocatalise heterogênea, utiliza-se catalisadores sólidos, em suspensão na matriz aquática em que o poluente se encontra, e são ativados pela incidência de radiação luminosa, produzindo os radicais.

Para a compreensão deste processo, é necessário o conhecimento da estrutura dos semicondutores inorgânicos ou dos materiais orgânicos condutores, estes possuem bandas eletrônicas – banda de valência e de condução, provenientes da aproximação dos níveis eletrônicos dos seus átomos. Tais bandas são divididas em regiões de menor energia, conhecidas como bandas de valência e regiões de maior energia, conhecidas como bandas de condução, além disso, a diferença de energia entre estas duas regiões é intitulada *band gap* (E_{gap}) ou banda proibida – região compreendida entre a BV e BC (KOMANN, 1988; MISHRA *et al.*, 2018).

Desse modo, o mecanismo de ativação dos materiais catalíticos consiste na absorção de fótons, proveniente de radiação luminosa, cuja energia seja igual ou superior ao valor de E_{gap} do material. Esta absorção ocasiona a excitação dos elétrons presentes na BV para a BC, produzindo pares elétron-lacuna (e^-/h^+). Os pares e^-/h^+ podem se recombinar, dissipando a energia absorvida, ou se dissociarem, formando, como portadores de carga, elétrons na BC e lacunas na BV. Após a dissociação, estes portadores são capazes de migrarem para a superfície do catalisador e reagirem com espécies receptoras e doadoras de elétrons (KOMANN, 1988; MISHRA *et al.*, 2018). Este processo encontra-se ilustrado na Figura 4.

Para a formação das espécies oxidantes, ocorre a promoção de um e^- da BV para a BC, gerando uma lacuna na BV, podendo recombinar liberando energia (Equação 1) ou se moverem no sólido até interface e reagirem por meio de reações redox com aceptores e doares de elétrons que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor, conforme as Equações 2-8 (KOMANN, 1988; MISHRA *et al.*, 2018; CHAKHTOUNA *et al.*, 2021).



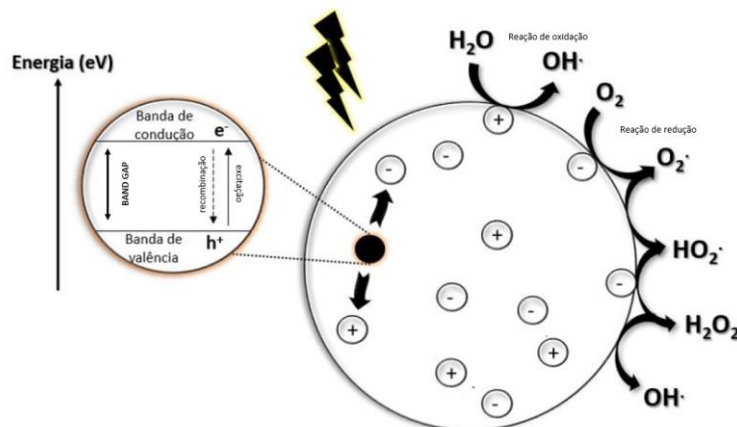


Os h^+ na BV podem oxidar OH^- ou H_2O (Equação 2) para produzir radical $\cdot\text{OH}$ que são fortemente oxidantes, na sequência, esses radicais podem oxidar espécies orgânicas produzindo CO_2 e H_2O (Equação 4).

Os e^- na BC podem ser capturados rapidamente pelo oxigênio adsorvido na partícula (Equação 3). E então reduzido formando o radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) que pode reagir com o poluente (Equação 7), ou reagir com H^+ (Equação. 5) formando o radical $\cdot\text{OOH}$ que também pode mineralizar o poluente a CO_2 e H_2O (Equação 8). Além disso, o radical $\cdot\text{OOH}$ pode sofrer uma redução eletroquímica e produzir H_2O_2 como produto da reação (Equação 6).

A Figura 4 apresenta o esquema de um semiconductor e as espécies formadas durante o processo de fotocatalise heterogênea.

Figura 4 - Representação esquemática da estrutura e formação do par e^-/h^+ na superfície do semiconductor.



Fonte: o próprio autor.

A eficiência do processo de fotocatalise heterogênea está relacionada a quantidade, a morfologia e a cristalinidade do fotocatalisador, além da fonte de radiação e o tipo de molécula poluente a ser degradada (OTURAN; AARON, 2014).

A radiação ultravioleta (UV) possui baixos comprimentos de onda ($\lambda < 400 \text{ nm}$) e, conseqüentemente, uma energia superior quando comparado a fonte de radiação visível (λ de 420 a 800 nm) e infravermelhos ($\lambda > 800 \text{ nm}$). Assim, esta quantidade de

energia relacionada ao pacote de fótons pode ser observada na equação a seguir (OTURAN; AARON, 2014; ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2006).

$$E(\lambda) = \frac{h.c}{\lambda} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde $E\lambda$ representa a energia associada a um determinado comprimento de onda, h refere-se à constante de Planck, c é igual a velocidade da luz no vácuo e o comprimento de onda é dado por λ .

Nesse contexto, a eficácia na degradação está relacionada à seleção do fotocatalisador e a radiação incidente suficientemente energética para ativar o semicondutor através da excitação eletrônica, com consequente passagem dos elétrons da banda de condução para a banda de valência. Logo, busca-se trabalhar com materiais que irão apresentar menores valores de E_{gap} e com baixa recombinação dos portadores de cargas. (JIANG et al., 2020; BANO; KAUSHAL; SINGH, 2021; CHAKHTOUNA et al., 2021).

1.4 MATERIAIS FOTOCATALISADORES

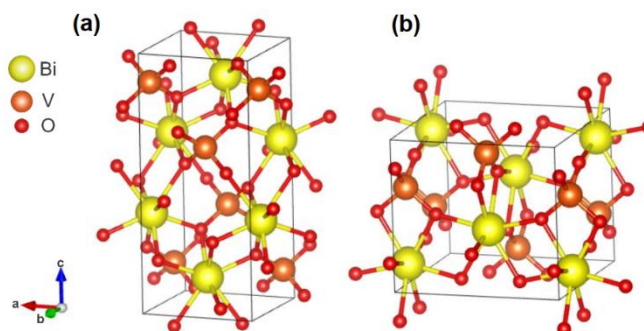
1.4.1 Vanadato de Bismuto (BiVO_4)

O vanadato de bismuto tem se destacado como fotocatalisador em processos oxidativos avançados, devido a sua não toxicidade, resistência a corrosão e elevada eficiência relativa em fotodegradação de poluentes principalmente por ter um valor de E_{gap} 2,4 eV para a fase monoclinica (fase mais fotoativa) (MALATHI et al., 2018).

Na síntese laboratorial de BiVO_4 podemos obter estruturas monoclinica e tetragonal. As mudanças de fases de BiVO_4 por meio de tratamento térmico são reportadas na literatura (NAGABHUSHANA; TAVAKOLI; NAVROTSKY, 2015), a fase tetragonal é convertida de maneira irreversível em fase monoclinica sob aquecimento entre uma faixa de temperatura de 400-500°C. Já a transformação de fase entre as estruturas monoclinica e tetragonal ocorre reversivelmente a 255°C. Dentre as fases mencionadas, a fase monoclinica apresenta a melhor

atividade fotocatalítica (NAGABHUSHANA; TAVAKOLI; NAVROTSKY, 2015). Na Figura 5 é possível visualizar essas estruturas cristalinas do BiVO_4 .

Figura 5 - Estruturas cristalinas do BiVO_4 (a) monoclinico (b) tetragonal.



Fonte: Extraído SANTANA (2021)

A estrutura monoclinica com parâmetros de rede $a = 5,1956 \text{ \AA}$, $b = 5,0935 \text{ \AA}$ e $c = 11,7045 \text{ \AA}$ e a estrutura tetragonal parâmetro de rede $a = b = 7,2999 \text{ \AA}$ e $c = 6,4573 \text{ \AA}$ (cartão PDF:00-014-0133). Tanto a estrutura monoclinica quanto tetragonal cada íon de V é coordenado por quatro átomos de O em um sítio tetraédrico e cada átomo de Bi é coordenado por oito átomos de O para oito unidades diferentes tetraédricas de VO_4 . A única diferença entre a estrutura tetragonal e monoclinica aqui descritas é que as posições de V e Bi estão distorcidas mais significativamente na estrutura monoclinica (WANG,Z.; HUANG; WANG, 2019).

Apesar das grandes vantagens apresentadas para o semicondutor BiVO_4 o material apresenta rápida recombinação do par elétron-buraco, o que o deixa limitado visto que há uma diminuição no tempo de vida dos pares elétron-lacuna (e^-/h^+), reduzindo assim a eficiência quântica do material. Para minimizar este efeito o uso de dopagens com elementos metálicos (WANG, M. *et al.*, 2017), não metálicos (GUO *et al.*, 2015), a formação de coreshell (GUAN *et al.*, 2010) e heterojunções/homojunções (SU *et al.*, 2011) estão sendo estudadas.

Sua obtenção pode ser realizada por diferentes rotas de síntese, destacando a utilizada nesse trabalho a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (YAN *et al.*, 2015). Este método possibilita trabalhar em temperaturas relativamente baixas, tempos curtos de reação e pH controlado, o que resulta em um material obtido na fase

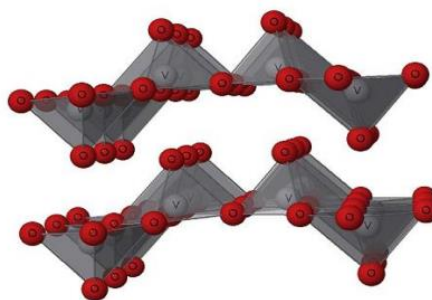
desejada e com diferentes morfologias, controladas com o método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

1.4.2 Óxido de vanádio (V_2O_5)

O óxido de vanádio, é um material atualmente utilizado, no processo de despoluição ambiental. O desempenho deste material se deve à variedade de estados de oxidação do vanádio, variando de 2^+ a 5^+ , ou seja, na forma de VO, V_2O_3 , VO_2 e V_2O_5 , sendo também possível valências mistas contendo dois estados de oxidação, como V_6O_{13} com V^{5+} e V^{4+} , e também V_8O_{15} , V_7O_{13} , V_6O_{11} , que contêm as espécies V^{4+} e V^{3+} , ocorrendo devido a vacância de oxigênio e que causam variabilidade das geometrias de coordenação do oxigênio e arranjos estruturais, como ortorrômbica (mais estável) e monoclinica (SURNEV; RAMSEY; NETZER, 2003). Podendo estes serem sintetizados de diferentes maneiras, com destaque para o método sol gel e por combustão, porém a maior área superficial adquirida é observada quando sintetizado por método hidrotérmico assistido por micro-ondas (KIANFAR, 2019).

O pentóxido de vanádio apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica, com parâmetros de rede iguais a $a = 11.510\text{Å}$, $b = 3.563\text{Å}$ e $c = 4.369\text{Å}$ e representada por octaedros irregulares com composição VO_6 dividindo arestas e vértices, e onde os átomos de vanádio formam cinco ligações com o oxigênio. Na Figura 6 é possível visualizar a estrutura cristalina do V_2O_5 , uma estrutura de cadeias de pirâmides de base quadrada, devido as diferentes extensões das ligações (BEKE, 2010).

Figura 6 - Representação cristalina do V_2O_5



Fonte: extraído de BEKE (2010).

1.4.3 Óxido de bismuto (Bi_2O_3)

Óxidos à base de bismuto também são utilizados no tratamento de águas residuais por meio de fotocatalise, apesar da eficiência de degradação moderada

deste. O material Bi_2O_3 existe em diferentes fases cristalinas, como fase α com estrutura monoclinica, fase β com estrutura tetragonal, fase δ com estrutura fcc e fase γ com estrutura bcc. No entanto, a fase mais comum é a fase α do Bi_2O_3 , que surge em baixas temperaturas, enquanto a δ em elevadas temperaturas. Apresenta um valor de band gap em torno 3,55 eV. Foi relatado na literatura que o composto pode ser sintetizado pelos métodos de co-precipitação, métodos solvotérmicos, hidrotérmico convencional e assistidos por micro-ondas (LEONTIE *et al.*, 2002; KIRUBANITHY *et al.*, 2022).

1.5 HETEROJUNÇÃO

A taxa de recombinação do par e^-/h^+ no semicondutor limita a utilização desse material em fotodegradações, dessa forma estratégias têm sido criadas para aumentar a eficiência dos fotocatalisadores, como as heteroestruturas.

As formações das heteroestruturas (heterojunções e homojunções) são maneiras eficazes de melhorar a separação dos portadores de cargas, pois e^- e h^+ fotogerados migram de um semicondutor para outro, aumentando a vida útil das cargas fotogeradas (no par e^-/h^+), evitando sua recombinação e, conseqüentemente, aumentando o desempenho fotocatalítico do material, permitindo a combinação de materiais com faixa de absorção diferente fazendo com que ocorra maior absorção do espectro solar (LOW *et al.*, 2017; Li, *et al.*, 2022).

Essa combinação pode ser realizada unindo duas fases distintas de um mesmo semicondutor (homojunção) ou a junção de diferentes semicondutores (heterojunção) (LOW *et al.*, 2017).

No trabalho de Dong *et al.* (2020) uma heterojunção utilizando nitreto de carbono (g- C_3N_4) e BiVO_4 realizada utilizando a técnica de ultrassom adicionando soluções de $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e g- C_3N_4 em HNO_3 misturados com uma solução de NH_4VO_4 e brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) em água deionizada, obtendo um sólido de coloração amarela. O material foi aplicado à fotodegradação do nonilfenol etoxilado (NP-9) sob a irradiação de luz visível em meio ácido ($\text{pH} \cong 3$) onde a quantidade de material utilizado equivaleu-se a $0,5 \text{ g L}^{-1}$. O óxido apresentou porcentagem de degradação do NP-9 igual a 100% após 3 horas de irradiação de luz visível, enquanto que apenas g- C_3N_4 degradou durante o mesmo período de tempo 10% e BiVO_4 65%

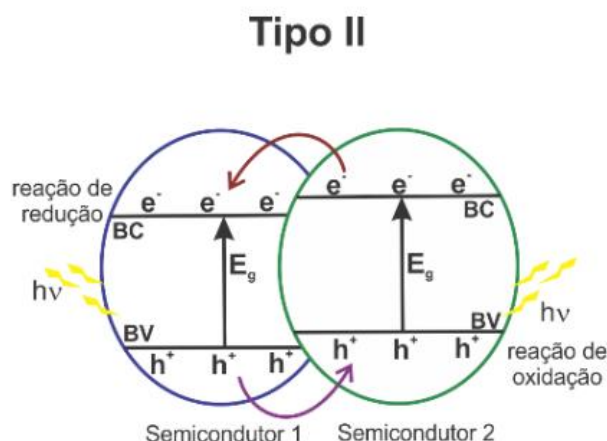
(sintetizados pela mesma rota). Mostrando que o aumento da eficiência é atribuído a formação da heterojunção do material $\text{BiVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Chen e Feng (2019) aplicaram uma heterojunção envolvendo V_2O_5 e BiVO_4 na degradação do corante Rodamina B (RhB). Para a síntese do $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ foi utilizado o processo hidrotérmico convencional, onde uma solução de 1 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em etilenoglicol (EG) foi misturada com uma solução de 4 mmol de NaVO_3 dissolvido em EG transferidas para um autoclave e mantido a 180°C durante 10 horas. Após este período o material foi calcinado a 450°C por 4 horas. O sólido foi aplicado a degradação da RhB sobre a irradiação de luz visível, onde foi constatado que após 225 minutos de exposição a luz 94,4% da concentração inicial de RhB foi degradada, enquanto o BiVO_4 sintetizado pela mesma rota apresentou 31,3% de degradação da molécula alvo durante o mesmo período de tempo, mostrando que a heterojunção $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ aumentou a eficiência fotocatalítica do corante RhB.

Lopes *et al.* (2017) realizara a síntese de nanopartículas de BiVO_4 em uma superfície de Bi_2O_3 para a obtenção da heterojunção $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ utilizando partículas manométricas de Bi_2O_3 comercial e adicionando NH_4VO_3 na proporção 1:1. A mistura foi levada a um reator hidrotérmico convencional e mantida a 150°C por 12 horas, obtendo partículas de BiVO_4 na superfície do Bi_2O_3 . Para verificar a eficiência fotocatalítica da heterojunção foram adicionados $0,5 \text{ g L}^{-1}$ do fotocatalisador em uma solução do corante azul de metileno 5 mg L^{-1} exposto a luz visível proveniente de lâmpadas como fonte de radiação em um fotoreator mantido a 18°C . Para garantir o equilíbrio entre adsorção-dessorção a suspensão foi mantida no escuro sobre agitação durante 12 horas. Verificou-se que a heterojunção $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ apresentou uma taxa de degradação de aproximadamente 80% após 4 horas enquanto que os materiais BiVO_4 e Bi_2O_3 puros degradaram aproximadamente 60% e 40% respectivamente do corante azul de metileno.

O funcionamento das heteroestruturas para diminuir a taxa de recombinação do par e^-/h^+ no semicondutor está relacionado com a posição relativa das bandas de valência e de condução dos semicondutores envolvidos, classificada como tipo II e mostrada na Figura 7 (GHOLIPOUR *et al.*, 2015; YANG, K. *et al.*, 2019).

Figura 7 – Representação do tipo II de sistema de heteroestruturas.



Fonte: própria autora

Na heteroestrutura do tipo II, tanto a banda de condução quanto a banda de valência do semicondutor 2 apresentam posição mais alta do que as respectivas bandas do semicondutor 1, assim, elétrons excitados migram do semicondutor 2 para o semicondutor 1, enquanto o buraco foto gerado, segue o caminho inverso, migrando do semicondutor 1 para o semicondutor 2, o que diminui de maneira eficaz a recombinação desses portadores de carga e aumentando consequentemente, no desempenho fotocatalítico do material (GHOLIPOUR *et al.*, 2015).

1.6 SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

As micro-ondas eletromagnéticas são capazes de aquecer rapidamente os materiais para a geração de energia térmica. Essa irradiação promove o aquecimento interno a partir da interação da energia de micro-ondas com os dipolos que estão presentes na reação, os materiais absorvem e transformam a energia eletromagnética em calor, podendo estabelecer um aquecimento mais uniforme em um curto período de tempo. Já no método hidrotérmico convencional (sem a presença das micro-ondas), o aquecimento é promovido por condução e convecção fornecido por uma fonte externa de calor (Ex.: forno mufla) (YANG; PARK, 2019).

O processo hidrotérmico convencional as reações químicas necessitam de tempos de síntese maiores que 24h. Com o micro-ondas as partículas, sob variação de pressão e temperatura acabam se movimentando muito mais em um espaço mais

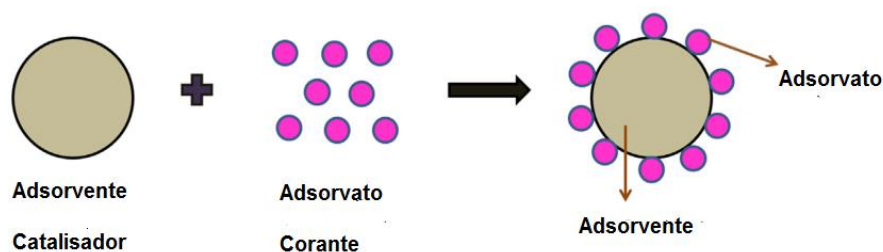
restrito facilitando o encontro delas e assim tornando a reação mais efetiva. Essas reações acontecem quando há um aumento do movimento das partículas causando um choque entre elas, este que é responsável pela diminuição do tempo do processo para aproximadamente 5-15 minutos, reduzindo tempo, energia e custo. Além disso é possível realizar as sínteses tanto com solventes orgânicos, inorgânicos e até mesmo água (Zhu, 2013; Mirzaei, 2016).

Usando este método de síntese podemos ter um controle sobre pressão, temperatura e micro-ondas que são irradiadas, fazendo com que as moléculas dentro do reator vibrem enquanto variam-se pressão e temperatura, além de que as ondas micro-ondas causam o processo de solubilização e recristalização do material lá inserido no reator influenciando na mudança de geometria do cristal e sua morfologia (MARINHO et al., 2019).

1.7 PROCESSO DE ADSORÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO

O mecanismo de adsorção é o primeiro processo que ocorre durante a fotodegradação, como pode ser visualizado na Figura 6, está relacionado à adesão das moléculas (adsorvato), sobre a superfície de um sólido (adsorvente). Por ser um fenômeno de superfície, sua eficiência depende da natureza química da superfície do material e da sua extensão, ou seja, acúmulo de concentração de substâncias na superfície de um sólido adsorvente (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2018; YANG et al., 2021).

Figura 8 - Processo de adsorção de moléculas sobre espécie adsorvente.



Fonte: Adaptado do Natarajan et al. (2018)

Os materiais adsorventes são avaliados quanto a eficiência de adsorção, alta área superficial, velocidade de adsorção, não tóxico, possuir seletividade para moléculas em menores concentrações, reutilizável e fácil regeneração (dessorção)

(YANG *et al.*, 2021). A eficiência desses processos depende de dois fatores importantes: superfície do adsorvente e carga de superfície (COSTA *et al.*, 2022).

Essa adesão pode ocorrer através de forças intermoleculares fracas, como as forças de Van der Waals, chamada de fisissorção (reação reversível), onde forma-se camadas moleculares sobrepostas seguindo o Modelo de isoterma de Freundlich (IQBAL; TANWEER; ALAM, 2022; BAGHERI *et al.*, 2021). A interação pode ocorrer por meio de ligações químicas, chamada de quimissorção (reação irreversível) resultando em uma maior interação com o substrato, onde forma-se uma única camada seguindo o Modelo de isoterma de Langmuir (BUSHRA *et al.*, 2014; MOTITSWE; BADMUS; KHOTSENG, 2022). Ainda é possível observar em alguns materiais o processo de dessorção consiste na retirada da substância que foi adsorvida na superfície do material (remoção do adsorvato) (BAGHERI *et al.*, 2021).

A cinética de adsorção faz uma relação com a quantidade de adsorvato que foi aderido na superfície do adsorvente em relação ao tempo, e é importante calcular essa velocidade de adsorção pois ela descreverá o tempo necessário para que todo adsorvato esteja sobre o adsorvente, removendo o todo do meio reacional. Modelos como os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem são comumente empregados para descrever os processos de adsorção e dessorção. Algumas reações químicas são chamadas de pseudo primeira ordem porque, embora sejam reações de segunda ordem em relação aos reagentes, a concentração de um dos reagentes é tão grande em comparação com a do outro que sua concentração não varia significativamente ao longo do tempo de reação. Isso significa que a velocidade da reação depende principalmente da concentração do outro reagente, tornando a reação aparentemente de primeira ordem em relação a ele. (ROCHA, *et. al*, 2012; (HU; PANG; WANG, 2021).

Assim, como algumas reações químicas são chamadas de pseudo segunda ordem porque, embora sejam reações de primeira ordem em relação a um dos reagentes, a concentração do outro reagente é tão grande em comparação com a do primeiro que sua concentração não varia significativamente ao longo do tempo de reação. Isso significa que a velocidade da reação depende principalmente da concentração do primeiro reagente, tornando a reação aparentemente de segunda ordem em relação a ele. (ROCHA, *et. al*, 2012; (HU; PANG; WANG, 2021).

Um material comumente usado como adsorvente em meios aquosos devido à sua porosidade para remoção de impurezas em solução é o carvão ativado (CA),

ele é um material carbonáceo (possuem alto teor de carbono) e é obtido a partir de materiais orgânicos por processo de pirolise e ativação (AYRANCI; DUMAN, 2009). Este material apresenta alto poder de adsorção, sendo essa adsorção química ou física mas não é seletivo (DELIYANNI et al., 2015; MOTITSWE; BADMUS; KHOTSENG, 2022).

As propriedades texturais dos carvões ativados como tamanho de poro e área de superfície, assim como a interação adsorvato/adsorvente na adsorção física, ocorrem em função da polaridade da superfície do sólido, enquanto as propriedades químicas dependem da presença de cargas na superfície do material e da molécula. A superfície de carvão possui tanto cargas negativas (aniônicas) como cargas positivas (catiônicas) para atrair moléculas, íons livres entre outras que estão em solução ou suspensão (IQBAL *et al.*, 2007).

É possível sintetizar adsorventes que terão uma melhor capacidade de adsorção de poluentes e até mesmo de metais, quando comparada ao CA. A síntese pode trazer um aumento nos sítios ativos, tamanho de poros e área superficial do material desenvolvido, o que pode influenciar em novas propriedades que não podemos observar no CA como seletividade, uma maior reutilização e dessorção (JIANG et al., 2013; TSEDENBAL et al., 2020).

A fotodegradação é avaliada após o material atingir sua capacidade adsorvativa máxima, ou seja, após o equilíbrio de adsorção/dessorção tenha sido alcançado (Fiorenza *et al.*, 2020). A fotólise é estudada para verificar qual a influência apenas da luz na hora de degradar as moléculas do meio, é preciso descontar a influência dela para sabermos o quão eficiente é o material sintetizado e a fotodegradação catalítica é um processo para degradação de contaminantes envolvendo geração e uso de agentes oxidantes fortes que serão produzidos e irão atacar as moléculas orgânicas do meio (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2018; ZHAO *et al.*, 2022).

Quanto à seletividade no processo, os radicais livres de alto poder oxidante gerados são capazes de degradar ou mineralizar compostos orgânicos do meio, com intuito de quebra-los em moléculas menores e não tóxicas (SHARABI; PAZ, 2010; Fiorenza *et al.*, 2020).

A cinética química da fotodegradação estuda a velocidade com que a reação se processa e determinar a constante da reação, para saber o tempo que a reação leva para atingir o equilíbrio químico. A velocidade de uma reação química (também chamada de taxa de reação) depende diretamente de fatores como a natureza e a

concentração dos reagentes envolvidos, superfície de contato, temperatura, pressão e a presença ou não de um catalisador, (ATKINS, 1999; LUO *et al.*, 2022).

2 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar heterojunções de vanadato de bismuto como $\text{BiVO}_4 / \text{V}_2\text{O}_5$ e $\text{BiVO}_4 / \text{Bi}_2\text{O}_3$ via método hidrotérmico assistido por micro-ondas e avaliar suas propriedades fotocatalíticas e adsorptivas dos materiais.

Para tanto, as etapas principais foram:

- Sintetizar as heterojunções $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ e $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ e os óxidos individuais Bi_2O_3 , V_2O_5 e BiVO_4 empregando a síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, com intuito de se confirmar a formação das heterojunções.
- Investigar o desempenho da adsorção e seletividade dos materiais frente a corantes catiônicos e aniônicos.
- Investigar a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados na degradação do corante azul de metileno sob luz UV.
- Avaliar a influência dos parâmetros de síntese temperatura e % em mol das heterojunções, frente às propriedades de adsorção e fotocatalíticas dos materiais formados.
- Realizar caracterizações físico-químicas como MEV, DRX, BET, Espectroscopia de Reflectância Difusa e pH_{pcz} dos materiais preparados;

Sendo assim, o trabalho foi dividido em três capítulos. No primeiro teremos a apresentação da parte experimental e discussão dos resultados sobre as caracterizações físico-químicas de MEV, DRX, BET, Espectroscopia de Reflectância Difusa e pH_{pcz} realizadas nas heteroestruturas $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ e $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ e materiais individuais Bi_2O_3 , V_2O_5 e BiVO_4 , sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, com e sem tratamento térmico. No segundo, é avaliado os processos de adsorção/dessorção de moléculas dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila. Por fim, é descrito a avaliação do desempenho fotocatalítico dos materiais aplicados a fotodegradação do corante azul de metileno.

CAPÍTULO 1

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA,
TEXTURAL E ÓPTICA.**

C.1. 1 PARTE EXPERIMENTAL

C.1. 1.1 REAGENTES

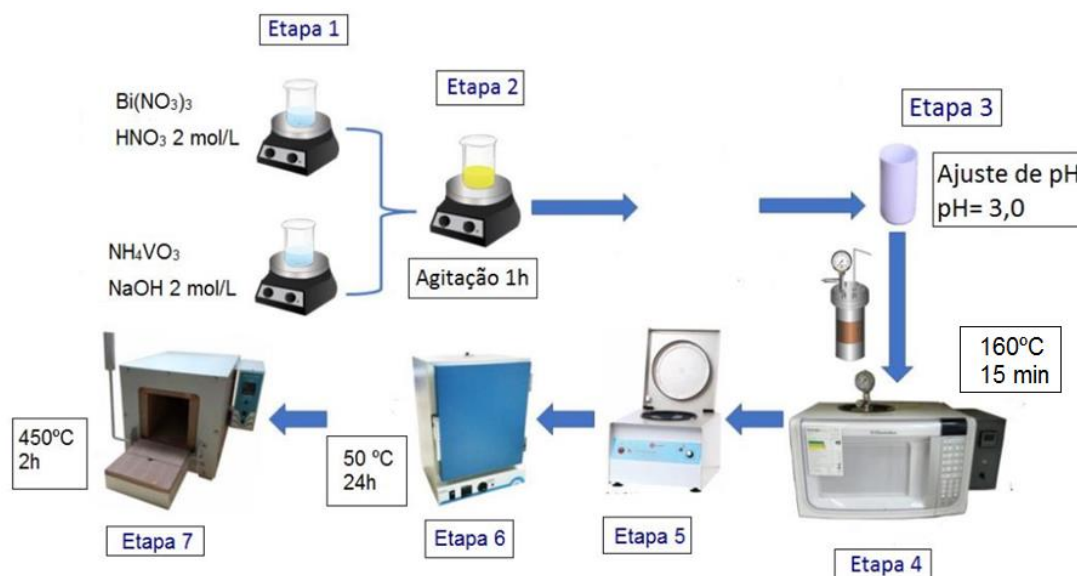
Foram utilizados como precursores para a preparação de Bi_2O_3 , V_2O_5 e BiVO_4 o nitrato de bismuto (III) pentahidratado (Vetec, 96%) e metavanadato de amônio (Sigma-Aldrich, 99%), solubilizados em ácido nítrico (Anidrol, 65%) e hidróxido de sódio (Vetec, 99%), respectivamente. Para os experimentos de fotodegradação foi utilizado o corante orgânico azul de metileno (PA, Nuclear). E para os testes de adsorção foram utilizados os corantes alaranjado de metila e safranina (PA, Nuclear).

C.1. 1.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS PUROS

C.1. 1.2.1 PREPARAÇÃO DO VANADATO DE BISMUTO

Para a síntese de BiVO_4 , foram preparadas duas soluções distintas, uma contendo 8 mmol de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) dissolvido em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol L^{-1} e outra contendo 8 mmol de nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em uma solução de ácido nítrico (HNO_3) 2 mol L^{-1} . Cada solução foi agitada magneticamente de forma separada durante 30 min em temperatura ambiente. Após decorrido esse tempo, as duas soluções foram misturadas, agitadas por 60 min, e em seguida, com auxílio de um pHmetro, o pH foi ajustado para 3,0. Na sequência, dispersão resultante foi transferida para um recipiente de Teflon e o volume final foi ajustado para 120 mL adicionando água ultrapura, inserido na autoclave e levado ao hidrotermal acoplado com forno micro-ondas e mantido a 160°C/15 min (monitorado pelo programa do computador do microndas). Após resfriamento, os precipitados obtidos foram lavados com água destilada e secos em estufa a 50 °C durante 24 horas. O material seco foi macerado e parte dele foi levado ao forno mufla a 450 °C/120 min para a calcinação. Na Figura 9 estão ilustradas as etapas e parâmetros de sínteses.

Figura 9 - Esquema do processo de síntese por sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas para o BiVO_4 .



Fonte: Elaborada pela autora

C.1. 1.2.2 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE BISMUTO

Para a preparação de Bi_2O_3 , foi preparada uma solução contendo 8 mmol de nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em uma solução ácida de ácido nítrico (HNO_3) 2 mol L^{-1} . A solução foi agitada magneticamente durante 30 min em temperatura ambiente. Após decorrido esse tempo foi adicionado uma solução básica de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol L^{-1} e agitada por 60 min, e em seguida, com auxílio de um pHmetro, o pH foi ajustado para 3,0. A partir daqui segue normalmente as etapas 4 a 7 descritas na Figura 9.

C.1. 1.2.3 PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE VANÁDIO

Para a síntese de V_2O_5 , foi preparada uma solução contendo 8 mmol de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) dissolvido em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2 mol L^{-1} . A solução foi agitada magneticamente durante 30 min à temperatura ambiente. Após decorrido esse tempo foi adicionada solução de ácido nítrico (HNO_3) 2 mol L^{-1} e o meio reacional agitado por 60 min. Em seguida, com auxílio de um pHmetro, o pH foi ajustado para 3,0. A partir daqui seguem as etapas 4 a 7 descritas na Figura 9.

C.1. 1.3 SÍNTESE DOS MATERIAIS HETEROESTRUTURADOS

O processo de síntese da heterojunção $\text{BiVO}_4 / \text{V}_2\text{O}_5$ inicia-se com a solução de NH_4VO_3 contendo um excesso em mol do reagente precursor Figura 9. Assim foram sintetizadas duas heteroestruturas uma contendo 1% a mais em mol de NH_4VO_3 e outra contendo 5% a mais da quantidade inicial. Depois seguiu-se com as etapas de 2-7 como descritas na Figura 9.

Para a preparação da heterojunção $\text{BiVO}_4 / \text{Bi}_2\text{O}_3$ na etapa 1 (descrita na Figura 9), adiciona-se um excesso em mol do reagente precursor $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Assim também foram sintetizadas duas heteroestruturas uma contendo 1% a mais em mol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e outra contendo 5% a mais da quantidade inicial de 8mmol. Depois seguiu-se com as etapas de 2-7 como descritas na Figura 9.

C.1. 1.4 IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para facilitar as discussões, os materiais sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas foram nomeados por códigos e serão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Código das amostras sintetizadas nas condições de pH 3,0, temperatura 160°C, tempo 15 minutos e calcinação 450°C/2h.

	Amostras	Código do material como preparado	Código do material após Calcinado
Materiais individuais	Óxido de Vanádio	VO	VO-C
	Óxido de Bismuto	BO	BO-C
	Vanadato de Bismuto	BV	BV-C
Heterojunções	BV + 1% mol BO	BV-1B	BV-1B-C
	BV + 5% mol BO	BV-5B	BV-5B-C
	BV + 1% mol VO	BV-1V	BV-1V-C
	BV + 5% mol VO	BV-5V	BV-5V-C

Os materiais que apresentaram melhores respostas frente a fotodegradações e adsorções foram, num segundo momento, sintetizados em diferentes temperaturas. Os códigos destas amostras estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Código das amostras sintetizadas nas condições de pH 3,0, tempo 15 minutos e calcinação 450°C/2h, variando temperatura no reator hidrotérmico.

Amostra	Temperatura	Código
BV + 5% mol BO calcinado	150°C	BV-5B-150-C
	160°C	BV-5B-160-C
	170°C	BV-5B-170-C
VO	150°C	VO-150
	160°C	VO-160
	170°C	VO-170

C.1. 1.5 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO

Para monitorar o efeito da adsorção dos materiais calcinados e não-calcinados, não foi necessário o uso de uma fonte de luz, pois a adsorção foi monitorada no escuro. Em vez disso, utilizou-se uma solução de corante azul de metileno com concentração de $4,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, com uma absorvância no espectro de aproximadamente 1,0 (pH 8,0) sob agitação magnética constante. A quantidade de material utilizado foi mantida constante em 1,0 g L⁻¹, e a adsorção foi monitorada utilizando a técnica de absorção espectrofotometria UV-visível.

Devido ao fato de que os materiais sem tratamento térmico apresentaram efeito de adsorção, optou-se por substituir o corante AM pelo alaranjado de metila (ALA) para avaliar a capacidade de adsorção desses materiais em relação a um corante aniônico e catiônico. O material que apresentou melhor desempenho foi utilizado em um estudo de seletividade entre os corantes AM e ALA em pH 8,0 e 1,0 respectivamente. Para avaliar a seletividade na adsorção foram preparadas soluções contendo a mistura dos corantes na mesma concentração. Foram realizadas também estudos de adsorção frente ao corante safranina ($4,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ pH 8,0), uma molécula catiônica, buscando avaliar a influência de grupos funcionais no processo adsorptivo. Adicionalmente, foi avaliado o efeito da dessorção através da variação do pH do meio, a fim de verificar se a molécula adsorvida era dessorvida do material em função da carga de superfície. Além disso, foi realizada uma comparação entre a capacidade de adsorção, seletividade e quantidade máxima de adsorção do melhor

material com o carvão ativado, que é conhecido por apresentar elevado desempenho adsorptivo (LUNA *et al.*, 2013).

Por fim, o material foi testado quanto à sua reprodutibilidade, verificando se o mesmo efeito de degradação e adsorção foi mantido através da repetição do experimento por pelo menos três vezes. Além disso, foi avaliado o comportamento do material em diferentes concentrações de óxido no meio reacional (0,2; 1,0 e 2,5 g L⁻¹), com o objetivo de monitorar a velocidade de adsorção e avaliar o efeito da variação de temperatura durante a síntese no hidrotérmal assistido por micro-ondas.

C.1. 1.6 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

Para avaliar o desempenho fotocatalítico dos materiais calcinados frente a degradação do corante azul de metileno foram utilizadas soluções do corante (4,0 x10⁻⁶ mol L⁻¹ pH 8,0) sob agitação magnética e controle de temperatura constante (25°C).

Como fonte de radiação luminosa utilizou-se uma lâmpada ultravioleta (UVC) com intensidade de 9 W (254 nm) da Osram, modelo Puritec inserida na solução utilizando um tubo de quartzo. A quantidade de óxido utilizada em cada análise de degradação foi mantida constante e igual a 1,0 g L⁻¹. E para monitorar a fotodegradação, alíquotas de 3 mL foram retiradas a cada 30 min de reação, centrifugadas para decantação do fotocatalisador e o sobrenadante analisado pela técnica de absorção espectrofotometria UV- visível, para determinar a concentração do corante residual

As concentrações de AM foram monitoradas por meio da banda de intensidade máxima de absorção em 664 nm.

Com o material que apresentou o maior desempenho fotocatalítico foi avaliado também a reprodutibilidade do fotocatalisador, a quantidade dele no meio reacional (0,2; 1,0 e 2,5 g. L⁻¹) e por fim o efeito de degradação ao variarmos a temperatura na síntese do catalisador.

C.1. 1.7 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

C.1. 1.7.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

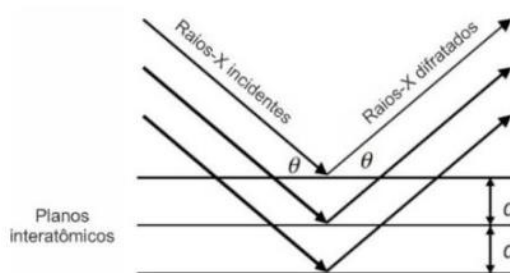
A difratometria de raios X é uma técnica de análise cristalográfica, para a determinação da estrutura cristalina, composições químicas, estequiometria e o tamanho de cristalito.

Na técnica de difração de raios X (DRX), geram-se raios X que quando incidem em um conjunto de planos cristalinos com determinado ângulo θ são difratados pelo arranjo cristalino. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg, (Equação 10), onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n é um número inteiro, d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl da estrutura cristalina e θ é o ângulo de difração. Alterando o ângulo de incidência, é possível varrer os diferentes grupos de planos cristalinos que compõem o cristal, resultando nos difratogramas de raios X (HE, 2009; ARUMUGAM et al., 2022).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (\text{Equação 10})$$

A Figura 10 esquematiza a difração de raios X.

Figura 10 - Esquema da difração de raios X.



Fonte: Adaptada de HE, 2009.

Os difratogramas de raios X foram obtidos na configuração Bragg-Brentano em um difratômetro Panalytical X'Pert PRO MPD, sob radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,546 \text{ \AA}$), em 2θ com *range* de $5\text{-}140^\circ$, tempo de 3,0 s por ponto e passo angular de $0,02^\circ$. As identificações de fases foram realizados usando-se a base de dados X'Pert HighScore Plus.

C.1. 1.7.2 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

Para verificar as bandas de absorção características do material e estimar os valores de energia de band gap (E_{gap}), utilizou-se a técnica de reflectância difusa UV-Vis. Os espectros foram expressos pela função $F(R)$ de Kubelka-Munk (Eq. 11) (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012) para determinar o coeficiente de absorção. A partir disso, utilizando a energia do fóton incidente e o coeficiente n associado à transição eletrônica, foi possível obter a Equação 12, que relaciona o coeficiente de extinção α com a função de Kubelka-Munk.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equação 11}$$

$$\alpha(h\nu) \sim B(h\nu - E_{gap})^n \quad \text{Equação 12}$$

Na Equação 12, E_{gap} é a energia de *band gap* (eV), h representa a constante de Planck (J.s), B é a constante de absorção, ν é a frequência da luz (s^{-1}) e α é o coeficiente de extinção, proporcional a $F(R)$. O valor n para a transição específica pode ser experimentalmente determinado a partir do melhor ajuste linear dos espectros de absorção.

Para determinação do E_{gap} , o espectro UV-Vis gerado no modo de reflectância é transformado em magnitude $F(R)$ e plotado em função da energia $h\nu$ e, pela extrapolação da inclinação $\alpha=0$, obtêm-se o valor de energia de *band gap* (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012; ARUMUGAM et al., 2022).

Os espectros de reflectância difusa dos óxidos foram registrados por um espectrofotômetro ultravioleta-visível *Shimadzu*, modelo *UV-2600* em um range de 200 nm até 800 nm e o *software* utilizado para coleta de dados foi o *UV Probe*.

C.1. 1.7.3 ANÁLISE TEXTURAL – FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO

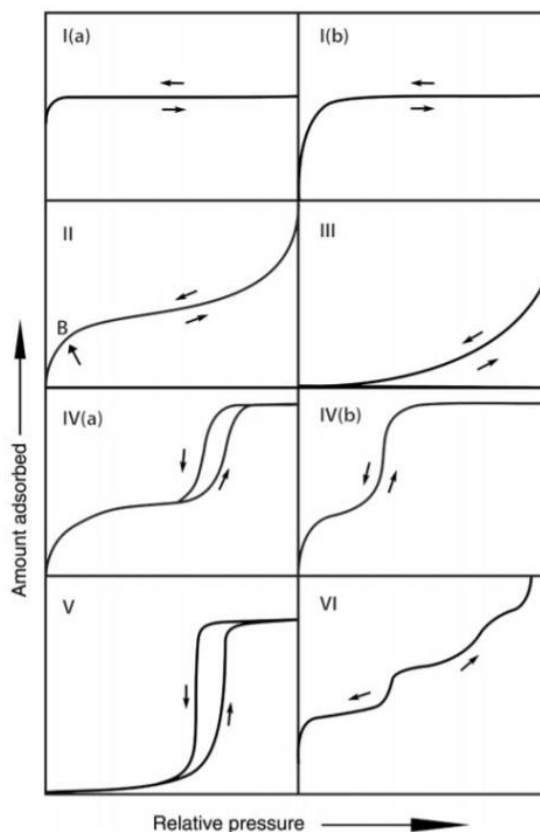
As medidas de adsorção de gás são utilizadas para determinar a área superficial específica e a distribuição do tamanho dos poros de uma grande variedade de materiais sólidos. Para isso, a adsorção física (ou fisissorção) ocorre sempre que

um gás (adsorvato) é colocado em contato com a superfície de um sólido (o adsorvente) (THOMMES et al., 2015; ARUMUGAM et al., 2022).

Quando as moléculas do adsorvato interagem com a superfície do adsorvente, o termo adsorção é usado. O processo inverso é a dessorção, no qual a quantidade adsorvida diminui progressivamente. Os termos adsorção e dessorção são então usados para indicar a direção a partir da qual experimentalmente quantidades determinadas adsorvidas foram abordadas - por referência à curva de adsorção, ou a curva de dessorção. A histerese de adsorção surge quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem (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 cujo o diâmetro é superior a 50 nm são chamados de macroporos; (ii) poros com diâmetro entre 2 e 50 nm são denominados mesoporos; (iii) poros com diâmetro não superior a 2 nm são chamados de microporos (THOMMES et al., 2015). Sendo possível classificar as isotermas de fisissorção de N_2 a 77 K de acordo com THOMMES et al (2015) como mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Classificação das isotermas de fisissorção de N_2 a 77 K.



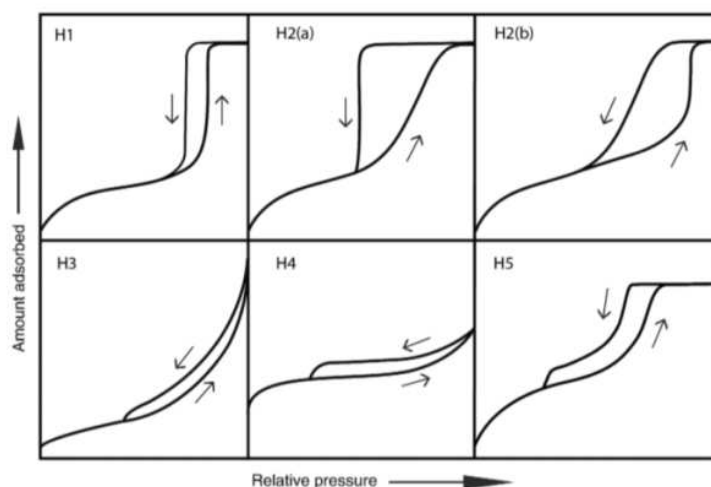
Fonte: Extraído de THOMMES et al., 2015.

Microporos estreitos, com largura inferior a 1 nm, apresentam isoterma do tipo I (a). Isothermas do tipo I (b) são obtidas por sólidos que apresentam microporos mais amplos, ou mesoporos estreitos menores que 2,5 nm. A adsorção de gases em sólidos não porosos ou macroporosos resulta na isoterma do tipo II, sendo 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 isothermas do tipo IV são características de sólidos mesoporosos. Assim como a isoterma do tipo II, as isothermas do tipo IV apresentam inflexão no estágio inicial, indicando adsorção monocamada-multicamada.

A histerese, das curvas de adsorção-desorção segundo a IUPAC, podem ser classificadas conforme mostrado na Figura 12.

Figura 12 - Tipos de histerese em isotermas de fisissorção de N₂ a 77 K.



Fonte: Extraída de THOMMES et al., 2015.

A histerese do tipo H1 é característica de materiais com distribuição uniforme de poros e mínimos efeitos de rede na estrutura. A dessorção muito íngreme, característica do tipo H2(a), pode ser atribuída ao bloqueio de poros em uma faixa estreita, quando ocorre a formação de bolhas de gás por efeito da pressão total. O perfil do Tipo H2 (b) também está associado ao bloqueio de poros, mas a distribuição da largura da histerese torna-se maior (THOMMES et al., 2015).

Os tipos H3 e H4 não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas. Para o tipo H3, a adsorção se assemelha a uma isoterma do tipo II, enquanto que, para o perfil H4 a adsorção é representada por uma histerese do tipo I e II. Para esses tipos de histerese há uma evidência clara de que os adsorventes são formados por agregados não rígidos de partículas ou não possuem estruturas mesoporosas bem definidas (THOMMES et al., 2015).

Assim, foram realizadas medidas de adsorção de N₂ a 77K para avaliação da área superficial e a porosidade dos materiais. As medidas foram realizadas em um equipamento *Quantachrome Nova 1200e* acoplado a um analisador automático de gases. O *software* utilizado foi o *NovaWin*. As isotermas foram constituídas com 39 pontos: 20 pontos de adsorção e 19 de dessorção.

Para esta etapa de estudo de adsorção de gás N₂, foram pesados 300 mg dos materiais, que foram inseridos no tubo de amostragem. Este tubo foi colocado no desgaseificador do equipamento durante 2 h a 120 °C sob vácuo para eliminação

da água dos materiais. Após secagem, o tubo foi transferido para a parte analisadora do equipamento e as análises foram realizadas.

C.1. 1.7.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica amplamente utilizada para obter informações topográficas e morfológicas de superfícies sólidas em escala nanométrica. Essa técnica opera por meio de um feixe de elétrons que é acelerado e focalizado sobre a superfície da amostra. Para formar uma imagem, a interação entre o feixe e a amostra é monitorada por detectores que medem as intensidades de diferentes áreas de interação. Em outras palavras, a amostra é varrida ponto a ponto pelo feixe de elétrons, e a imagem é formada a partir das intensidades de interação detectadas. Essa técnica é amplamente descrita na literatura (SKOOG; CROUCH; HOLLER, 2016). As micrografias das amostras foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura FEI 46 QUANTA 200 e aumentos de 12000 vezes.

C.1. 1.7.5 PONTO DE CARGA ZERO (pcz)

Uma caracterização importante para materiais adsorventes é o ponto de carga zero (PCZ), que indica o pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas (Silva *et. al.*, 2010). Quando o pH da solução é menor do que o pH_{PCZ} do material sólido, a superfície deste ficará carregada positivamente, enquanto, se o pH da solução for maior do que o pH_{PCZ} do material sólido, a superfície deste ficará carregada negativamente. Segundo SILVA *et al.*, (2010) e DAI *et al.*, (2022) este parâmetro é importante porque permite avaliar em que faixa de pH adsorções e dessorções podem ocorrer de maneira mais (ou menos) efetiva.

Para se determinar o pH_{PCZ} seguiu-se o método descrito por KOSMULSKI (2009), que consiste em adicionar 10 mg do adsorvente em 35 mL de solução aquosa de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, sob 10 diferentes condições de pH inicial (pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10), que foram ajustados com soluções de HCl e NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Após 24 h de equilíbrio sob agitação de 70 rpm em uma mesa agitadora, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, foi medido novamente o pH final da solução. O pH_{PCZ} é determinado por meio dos pontos em que

o pH se manteve constante, após o sistema atingir o equilíbrio. Tal região pode ser encontrada plotando o gráfico de pH inicial *versus* pH final para cada adsorvente.

C.1. 2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

C.1. 2.1 INSPEÇÃO VISUAL DOS MATERIAIS PREPARADOS

Na Figura 13 têm-se os registros fotográficos dos materiais sintetizados com e sem tratamento térmico para visualização de suas colorações.

Figura 13 – Fotografias dos materiais sintetizados (a) sem tratamento térmico
(b) com tratamento térmico de 450°C/2h.



Fonte: a própria autora

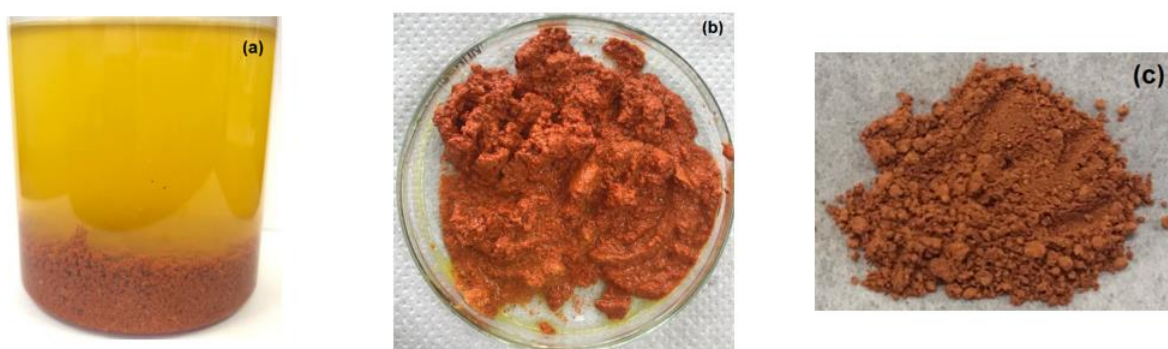
Observando os materiais obtidos, nota-se que as heteroestruturas BV-1B, BV-5B e óxido simples BV após tratamento térmico, apresentaram alteração apenas na tonalidade da coloração amarela característica do BiVO_4 . Os materiais com vanádio na estrutura também mudaram sua coloração após tratamento térmico. Observa-se nas heterojunções BV-1V, BV-5V e no óxido simples VO, que estes óxidos saem do reator apresentando coloração marrom-avermelhado, característico da presença de vanádio +5 na estrutura (KASPERKIEWICZ; KOVACICH; LICHTMAN, 1983). Após a calcinação, os óxidos mudam a tonalidade da cor marrom para escuro/preto, uma possível característica da presença de valência mista do vanádio na forma de V^{+4} e V^{+5} na estrutura (KASPERKIEWICZ; KOVACICH; LICHTMAN, 1983). O material BO permaneceu branco/amarelado antes e depois da calcinação.

Visto que as heterojunções com excesso vanádio BV-1V e BV-5V tem cor semelhante ao material simples VO, sugere a presença de vanádio na estrutura.

Enquanto nas heterojunções com excesso bismuto BV-1B e BV-5B não nota-se semelhança na coloração porque o material simples que está em excesso, o BO, tem coloração branca característica do estado de oxidação do bismuto +3 (HARDCASTLE; WACHS, 1992).

Na Figura 14 mostra-se o aspecto visual do material VO retirado do reator do micro-ondas.

Figura 14 - Material VO (a) direto do reator sem tratamento térmico, (b) antes da secagem de 24h a 60°C na estufa e (c) depois de seco e macerado.



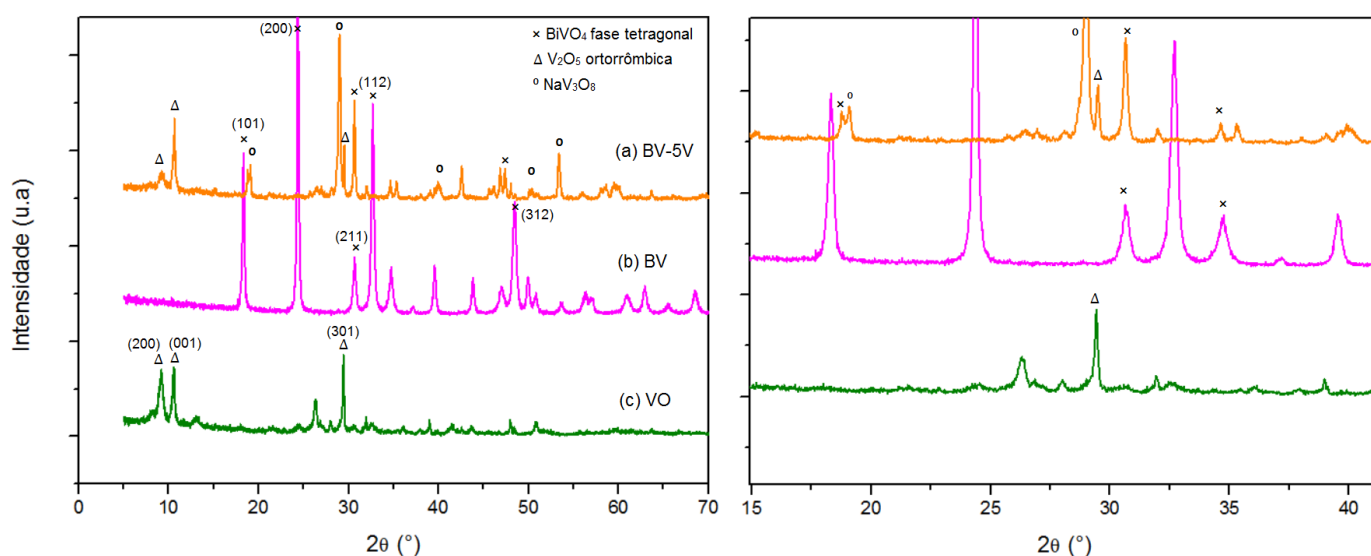
Fonte: a própria autora

Dentre as amostras analisadas, apenas o VO apresentou uma estrutura porosa logo após sua saída do reator, enquanto os demais materiais já haviam formado um sólido no fundo do recipiente. Após a secagem na estufa, o VO adquiriu um aspecto de sólido fino.

C.1. 2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

As sínteses realizadas pelo sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas, utilizando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e NH_4VO_3 como precursores de Bi e V, respectivamente, a temperatura de 160 °C durante 15 minutos, forneceram materiais cristalinos. Na Figura 15 pode-se observar os difratogramas de raios X da heteroestrutura $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ e seus materiais individuais anteriormente a realização do tratamento térmico.

Figura 15 - Difratogramas de raios X dos materiais não calcinados de BV_5V, BV e VO.



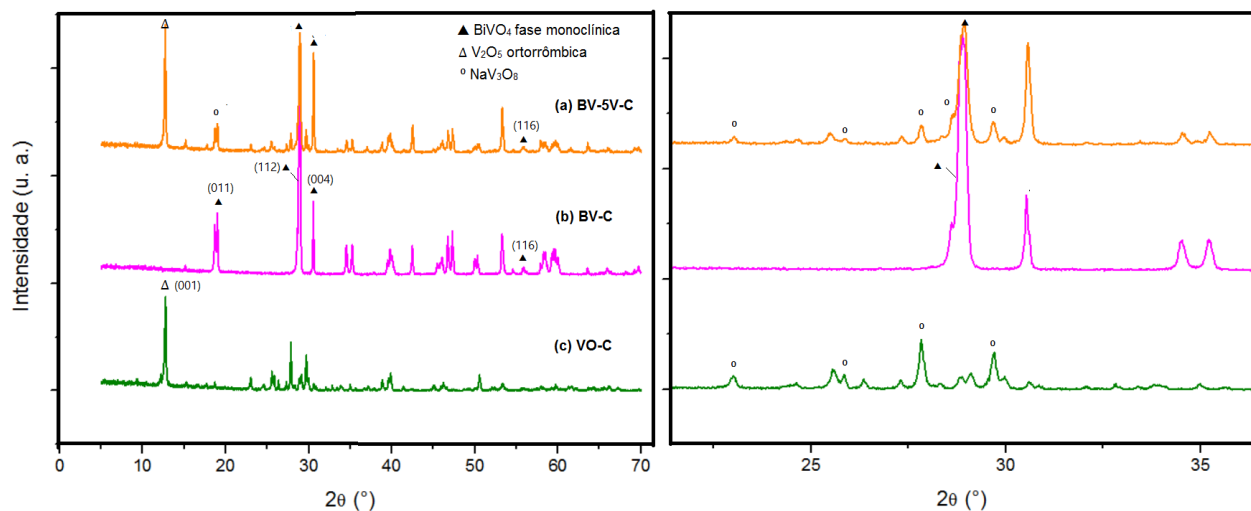
Fonte: Elaborada pela autora.

No difratograma da heterojunção BV-5V é possível visualizar picos de difração característico BiVO_4 , V_2O_5 e NaV_3O_8 .

Encontrou-se os planos (1 0 1), (2 0 0), (2 1 1), (1 1 2) e (3 1 2) atribuídos as fases 100% tetragonal do BiVO_4 (PDF 00-014-0133) com os parâmetros de rede de $a = 7,300 \text{ \AA}$; $b = 7,300 \text{ \AA}$ e $c = 6,459 \text{ \AA}$ na Figura 15 (a) para amostra BV. Enquanto, na amostra BV-5B (Figura 15 (c)) encontramos os planos (2 1 1) e (3 1 2) do BiVO_4 tetragonal formado. Na amostra VO da Figura 15 (b) foi encontrado os planos característicos da estrutura V_2O_5 ortorrômbico (200), (001) e (301) PDF-41-1426. Tal fase também foi obtida por Pan *et al.*, (2015) e Wang *et al.*, (2015) que sintetizaram V_2O_5 pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e por Avansi *et al.* (2012) e Suresh *et al.* (2014) que sintetizaram V_2O_5 por método hidrotérmico convencional. Assim, é possível visualizar também na Figura 15(c) BV-5V os mesmos planos da estrutura V_2O_5 ortorrômbico.

Por fim, foi encontrado na heterojunção a presença de óxido de vanádio sodiado (NaV_3O_8) como sugerido Deng *et al.* (2014), que sintetizou V_2O_5 pelo método hidrotérmico convencional. Este destacou picos característicos de NaV_3O_8 28,4 e 53,1 $2\theta(^{\circ})$ que também foram observados em 28,9 e 53,5 $2\theta(^{\circ})$ para a amostra BV-5V (Figura 15(c)). Essa formação de óxido de vanádio sodiado pode estar relacionado a preparação do NaOH na solução de ajuste de pH. A amostra BV-5V foi calcinado e na Figura 16 são mostradas seus respectivos difratogramas.

Figura 16 - Difratogramas de raios X dos materiais BV_5V, BV e VO calcinados à 450°C/2h.



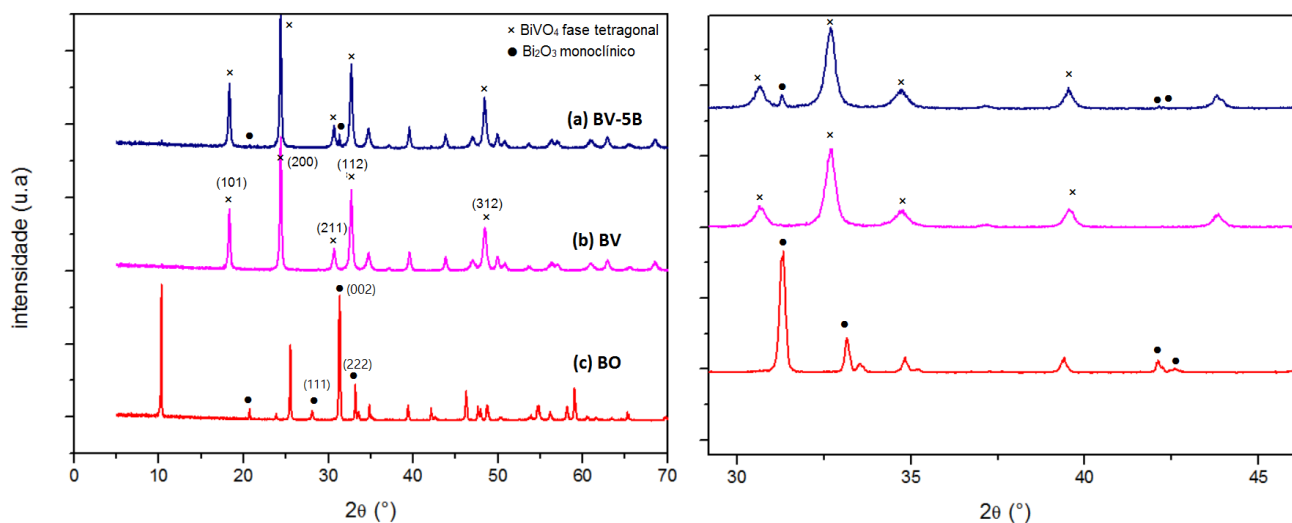
Fonte: Elaborada pela autora.

Visto que a fase tetragonal do BiVO_4 pode ser convertida na fase monoclinica (fase com maior fotoatividade) por meio de tratamento térmico à temperaturas superiores a 400 °C (SIVAKUMAR *et al.*, 2015), as amostras BV-C e BV-5V-C ao passar pelo tratamento térmico tiveram mudança de fase (Figuras 16(b) e (a)), identificado com 100% estrutura cristalina monoclinica (PDF: 00-014-0688).

A amostra BV-V monoclina com seus parâmetros de rede de $a = 7,249 \text{ \AA}$; $b = 11,697 \text{ \AA}$ e $c = 5,092 \text{ \AA}$ e seus planos característicos (011), (112), (004) e (116) apresentados na Figura 16 (b) aparecem também na Figura 16 (a) da heterojunção BV-5V-C. Esta apresentou apenas o plano (001) da estrutura V_2O_5 da Figura 16 (c). Além disso foi possível identificar mais picos referentes a presença de óxido de vanádio sodiado (NaV_3O_8) em 23,1; 25,8; 27,8 e 29,6 (2θ), que também foram encontrados e descritos pelo autor Deng *et al.* (2014) que sintetizaram V_2O_5 pelo método hidrotérmico convencional e destaca o surgimento desse óxido de vanádio sodiado também em ângulos próximos como 22,9; 25,1; 26,8 e 30,1 (2θ).

A segunda heterojunção preparada foi BV-5B. A seguir na Figura 17 mostra os DRX das amostras sem calcinação.

Figura 17 - Difratomogramas de raios X dos materiais BV_5B, BV e BO.



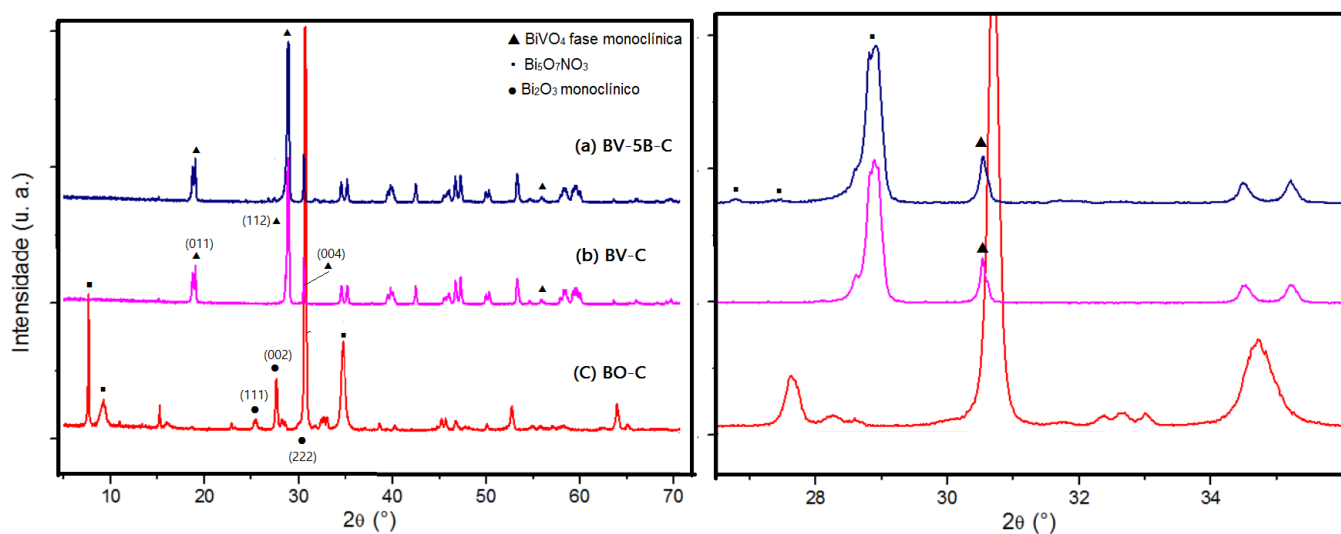
Fonte: Elaborada pela autora.

O DRX da heteroestrutura, Figura 17 (a) mostra também a presença de picos referentes ao BiVO_4 100% tetragonal (PDF 00-014-0133) com os planos (1 0 1), (2 0 0), (2 1 1), (1 1 2) e (3 1 2).

No DRX da Figura 17 (c) confirmou-se a presença da estrutura monoclinica de Bi_2O_3 com os planos cristalográficos (111), (002) e (222) (PDF COD 96-152-6459) que também foi identificado pelos autores Nurmalasari, Yulizar e Apriandanu (2020) ao sintetizar Bi_2O_3 . Nota-se que o plano (002) e os picos em 41,9 e 44,1 2θ ($^\circ$) de Bi_2O_3 identificado por Nurmalasari, Yulizar e Apriandanu (2020) que se assemelha aos que estão no DRX da Figura 17(c) mostra a presença da estrutura na heterojunção sintetizada em 42,1 e 43,2 2θ ($^\circ$).

Houve formação de Nitrato de óxido de bismuto, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ identificados nos ângulos 26,9; 27,3; 29,2; 52,6 e 63,8 2θ ($^\circ$), assim como no trabalho do autor Astuti *et al.* (2019), que encontrou picos em ângulos próximos em 27,1; 27,5; 30,5; 50,5 e 64,3 2θ ($^\circ$). Na Figura 18 a seguir, observa-se as mesmas amostras após o tratamento térmico.

Figura 18 - Difratogramas de raios X dos materiais BV_5B, BV e BO após tratamento térmico 450°C/2h.

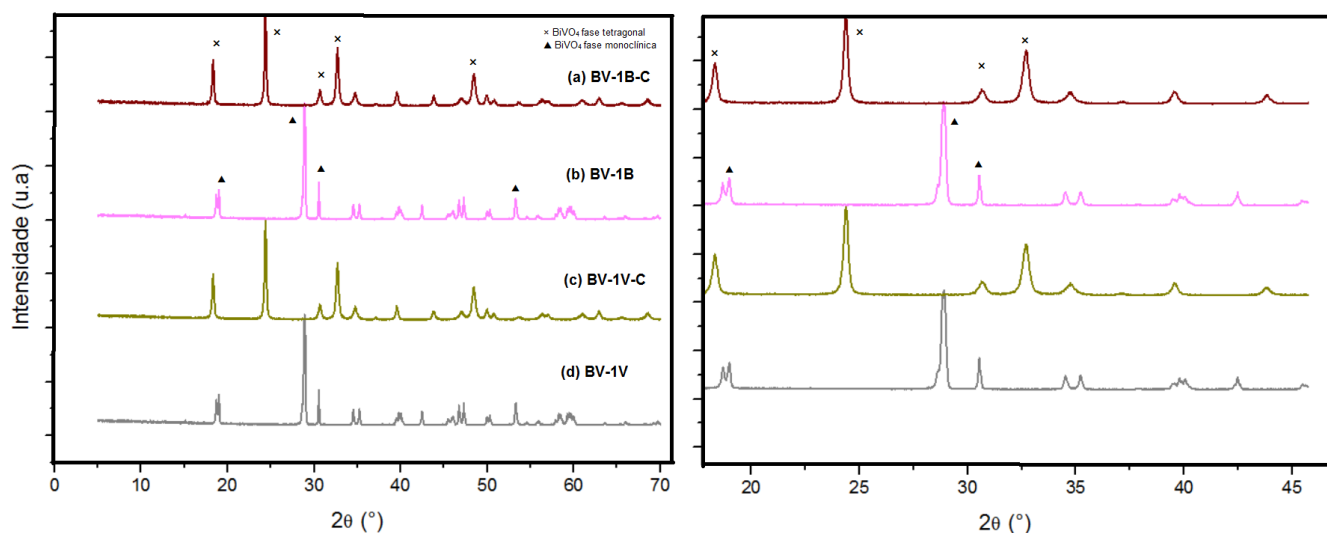


Fonte: Elaborada pela autora.

Observa-se que a heteroestrutura, Figura 18 (a) tem os planos (011), (112), (004) e (116) de BiVO_4 convertidos a fase monoclinica. Fica visível a presença do plano (002) do Bi_2O_3 monoclinico e a formação do Nitrato de óxido de bismuto, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ identificou-se nos ângulos 26,9; 27,3; 29,2; 52,6 e 63,8 (2θ), na estrutura (Astuti *et al.*, 2019), talvez pelo reagente HNO_3 utilizado na síntese e controle de pH.

Para as amostras BV-1V, BV-1V-C, BV-1B, BV-1B-C, a adição de 1% mol de vanadato de amônia e nitrato de bismuto respectivamente, não alterou o DRX quando comparado com o material BV e BV-C puro, como pode ser visto na Figura 19.

Figura 19 - Difratogramas de raios X BV-1V e BV-1B antes e depois do tratamento térmico de 450°C/2h.



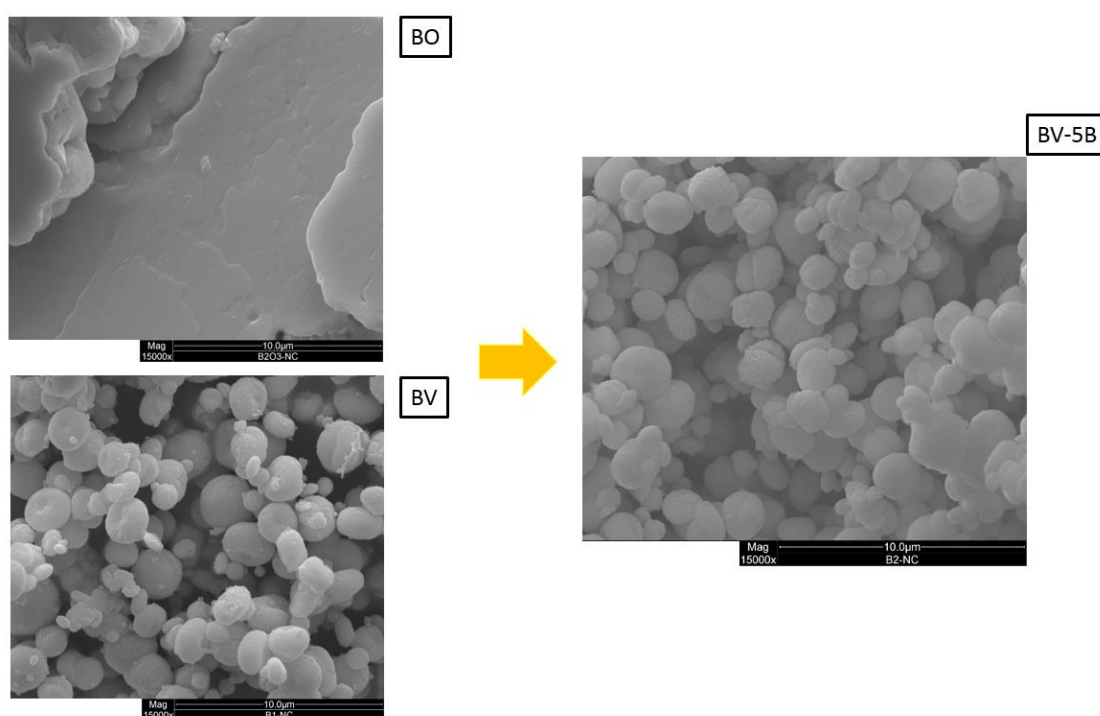
Fonte: Elaborada pela autora.

A baixa concentração pode não apresentar grandes mudanças no DRX, foi possível identificar os picos 100% fase tetragonal da amostra BV para os não calcinados e 100% monoclinica da estrutura BV para os calcinados, mas não foi possível identificar no DRX adições de outros materiais como BO e VO na estrutura, porém observou-se mudanças significativas no desempenho fotocatalítico e adsorativo dos materiais.

C.1. 2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

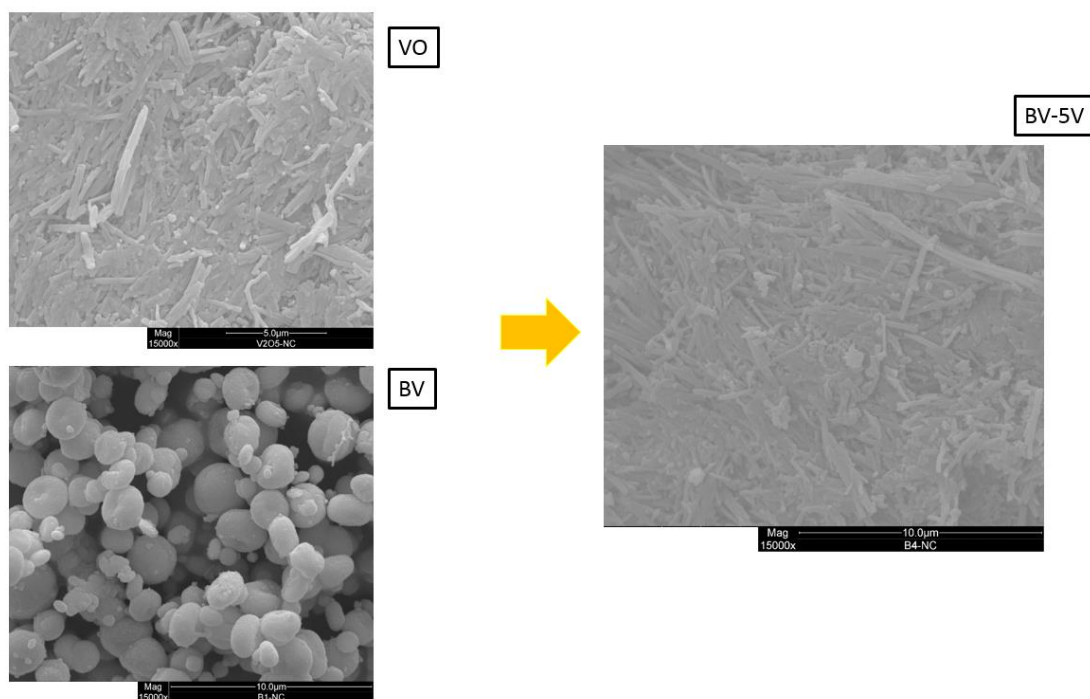
As análises morfológicas das amostras sintetizadas com e sem tratamento térmico foram realizadas por meio das imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, mostradas nas Figuras 20 e 21 respectivamente.

Figura 20 – Imagens de MEV para os materiais sintetizados sem calcinação.



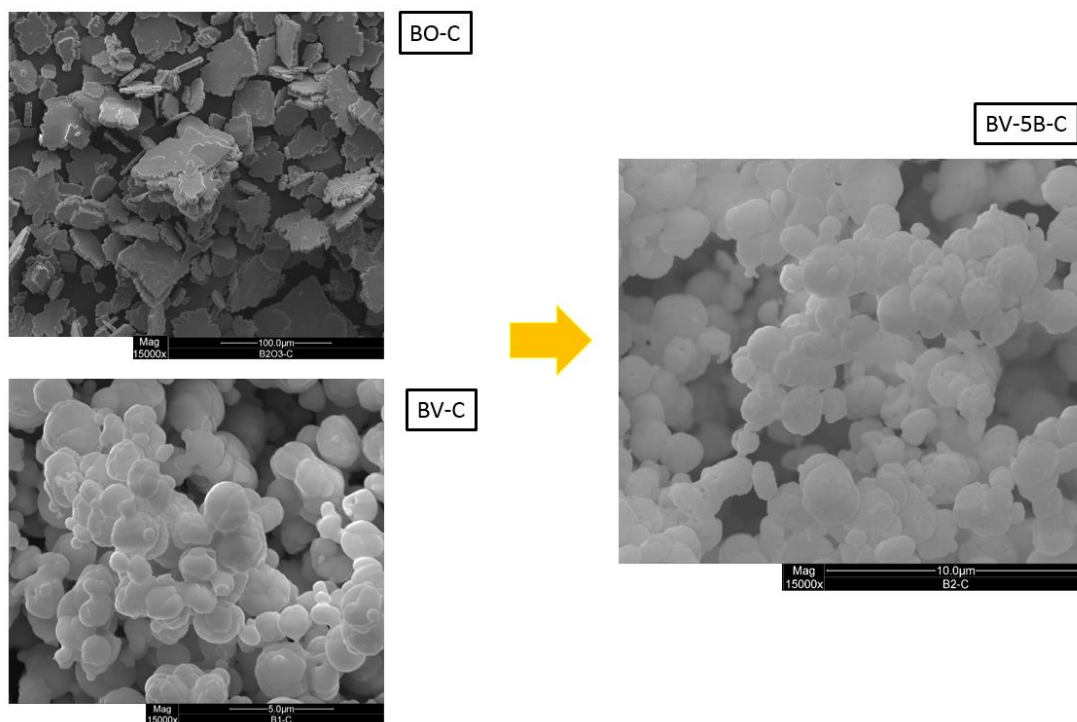
Fonte: Elaborada pela autora.

Continuação da Figura 20.



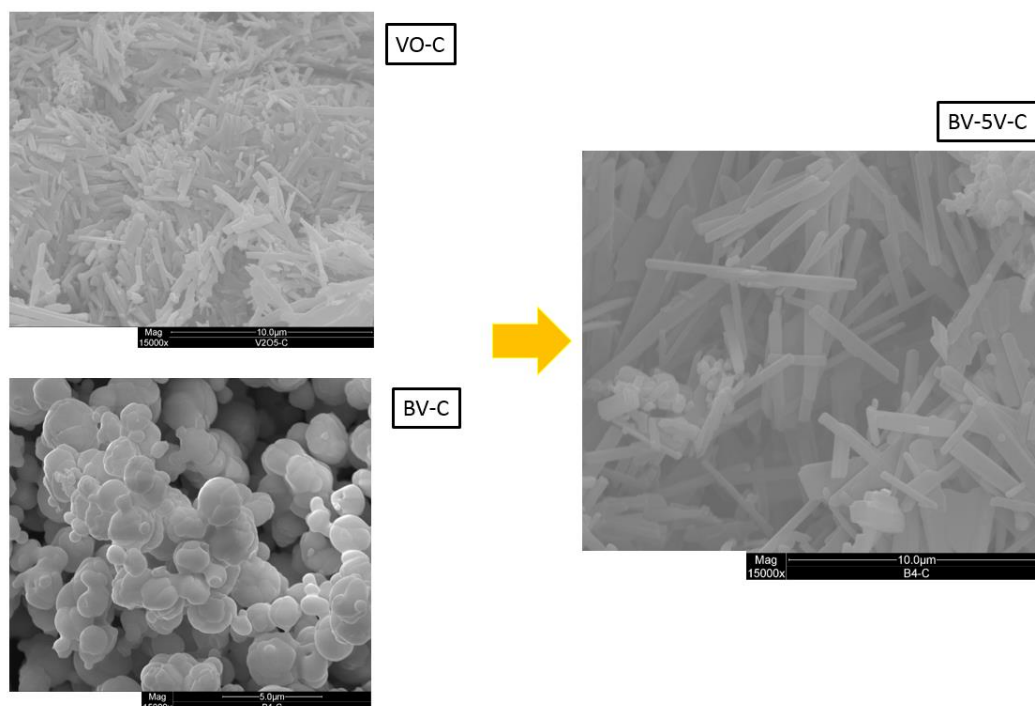
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 21 – Imagens de MEV para os materiais sintetizados e calcinados 450°C/2h.



Fonte: Elaborada pela autora.

Continuação da Figura 21.



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Figura 20(a) referente à amostra BV-5B, heterojunção de BiVO_4 com Bi_2O_3 e $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ em sua composição, apresenta em sua predominância morfologia esférica proveniente da presença da estrutura BiVO_4 confirmada em seu DRX Figura 17(c), a amostra apresenta também superfícies bastante rugosas envoltas por uma pequena quantidade de particulados também irregulares, o que pode submeter a presença de Bi_2O_3 e $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ em sua estrutura. Após tratamento térmico a amostra na Figura 21(a) teve suas esferas com tamanhos não homogêneos.

Assim como, o autor Astuti *et al.* (2016) e seus colaboradores sintetizaram a heteroestrutura $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ por síntese hidrotérmico convencional ($180^\circ\text{C}/24\text{h}$) e obtiveram em seu DRX também a presença do $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ formado, e uma morfologia de esferas deformadas com superfícies rugosas.

A amostra BV-5V, tanto na Figura 20(b) quanto 21(b) nota-se em maior porcentagem a formação de bastões referentes a presença de V_2O_5 , mas é possível visualizar pequenas esferas espalhadas na imagem referentes ao BiVO_4 , a baixa quantidade de esferas pode estar relacionada ao observado no DRX do material, evidenciando que a heteroestrutura formada possui mais NaV_3O_8 em sua composição, que por sua vez também apresenta a morfologia de bastões, assim como a morfologia encontrada por ZHANG *et al.*, 2017 que sintetizou heteroestrutura $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ por

síntese hidrotérmica convencional (180°C/12h) e obteve os bastões referentes a presença do V_2O_5 com pequenas esferas na superfície referentes ao $BiVO_4$.

A amostra de BO apresenta morfologia que lembra folhas espessas ou plaquetas aglomeradas e de natureza pequena como visto na Figura 20(c), e que não aparentou grandes mudanças quando submetida a um tratamento térmico, permanecendo com o mesmo aspecto de placas, mas agora com um tamanho maior e superfície mais lisa e homogênea, como visto na Figura 21 (c). Kirubanithy *et al.* (2022) e seus colaboradores sintetizam Bi_2O_3 pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (180°C/5min) e obtém morfologia semelhante, com um aspecto de nanofolhas.

O óxido VO preparado apresentou uma imagem de bastões dispersos, mas também agregados como na Figura 20(d) que não se mostrou alterada após efeito de calcinação do material como na Figura 21(d), sendo uma morfologia característica para o óxido, encontrada também por Wang *et al.* (2015) ao sintetizar V_2O_5 pelo método hidrotérmico convencional (160°C/24h) encontrando morfologia de bastões e com o aumento da temperatura de síntese (160°C/96h) esses bastões se afinam tornando-se fios de V_2O_5 .

Por fim, a morfologia da amostra BV pode ser visualizada na Figura 20(e) são microesferas com diâmetros menores que 5 μm , a presença da fase tetragonal influenciou na formação de partículas com morfologia esférica, enquanto na amostra BV-C observada na Figura 21(e) nota-se partículas irregulares, com tamanhos não homogêneos pela presença da fase monoclínica.

C.1. 2.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

Espectroscopia de reflectância difusa UV-vis foi realizada para determinar as propriedades de absorção óptica das amostras por meio do cálculo da energia de *band gap* (LÓPEZ; GÓMEZ, 2012). Na Tabela 3 são apresentados os valores estimados de Energia de *band gap* para as amostras sintetizadas.

Tabela 3 – Energias de *band gap* obtidas graficamente por espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis.

Material	E_{gap} (eV)	E_{gap} literatura (eV)
BO	3,47	3,50 (Eberl; Kisch, 2008)
BO-C	3,34	3,40 (Nurmalasari <i>et al.</i> , 2020)
VO	2, 51	2, 60 (Pooseekheaw <i>et al.</i> , 2020)
VO-C	2, 34	2, 30 (Pooseekheaw <i>et al.</i> , 2020)
BV	2,75	2,80 (Malashchonak <i>et al.</i> , 2017)
BV-C	2,50	2,40 (Malashchonak <i>et al.</i> , 2017)
BV-1B	2,70	---
BV-1B-C	2,45	2,47 (Li <i>et al.</i> , 2022)
BV-5B	3,22	---
BV-5B-C	3,12	3,0 (Astuti <i>et al.</i> , 2019)
BV-1V	2,65	---
BV-1V-C	2,52	2,48 (Pan <i>et al.</i> , 2015)
BV-5V	2,60	---
BV-5V-C	2,31	2,32 (Singh <i>et al.</i> , 2020)

De maneira geral, os valores de E_{gap} encontrados se assemelham aos da literatura, para as heteroestruturas os valores encontrados estão próximos aos materiais puros. Os valores de E_{gap} encontrados para as amostras que foram submetidas ao tratamento térmico apresentaram valores ligeiramente menores quando comparados aos dos não calcinados, evidenciando mudanças na estrutura cristalina dos materiais e demandando menor energia para excitar os elétrons.

Nas heteroestruturas BV-1B-C e BV-5B-C com valores de 2,45 e 3,12 eV respectivamente, observa-se que aumentando a porcentagem de bismuto tendem aos valores de E_{gap} da amostra BO-C (3,4 eV) óxido puro,. Assim, a amostra BV-1B-C de menor porcentagem de bismuto apresentou E_{gap} próximo do valor da amostra BV-C (2,50 eV) de vanadato de bismuto.

O mesmo observa-se nas amostras BV-1V-C e BV-5V-C com E_{gap} 2,52 e 2,31 eV respectivamente. O aumento da porcentagem de vanádio na estrutura do BiVO₄ tendem a aumentar o E_{gap} para amostra próximo do valor encontrado para a amostra VO-C (2,34 eV) de óxido de vanádio puro. A amostra de menor porcentagem de

vanádio tende seu valor de E_{gap} ao valor da amostra de vanadato de bismuto, BV-C (2,50 eV).

Os valores de E_{gap} para BiVO_4 em fase tetragonal, são encontrados na literatura em aproximadamente 2,8 eV. Enquanto, o BiVO_4 em fase monoclinica apresenta E_{gap} na faixa de 2,4 eV. Os valores de E_{gap} para as amostras BV e BV-C inferidos pelas análises de reflectância difusa de 2,75 e 2,50 eV, respectivamente, estão próximos aos reportados na literatura (MALASHCHONAK *et al.*, 2017) (ZHANG, A. *et al.*, 2009).

O Bi_2O_3 pode apresentar energia de *band gap* como visto na literatura variando de 3,00 a 3,50 eV, dependendo de fatores como método e parâmetros de síntese. (EBERL; KISCH, 2008). Os autores Nurmalasari *et al.*, (2020) encontraram valor de $E_{gap} = 3,40$ eV para a amostra de Bi_2O_3 sintetizado pelo método *sol gel* e após tratamento térmico 500°C/2h, ao valor encontrado foi próximo ao obtido para amostra de BO-C (3,34 eV).

Para o V_2O_5 , Pooseekheaw *et al.*, (2020) encontraram valor de 3,3 eV para amostra de V_2O_5 sintetizado em pelo método hidrotérmico convencional (160°C/6h) e calcinado (500°C/3h) valor próximo ao da amostra VO-C (3,34 eV).

O fotocatalisador precisa de uma radiação incidente com energia suficientemente para excitação eletrônica, com consequente passagem dos elétrons da banda de condução para a banda de valência para uma possível fotodegradação. Essa energia mínima necessária para que esse evento ocorra, depende do valor de E_{gap} do material.

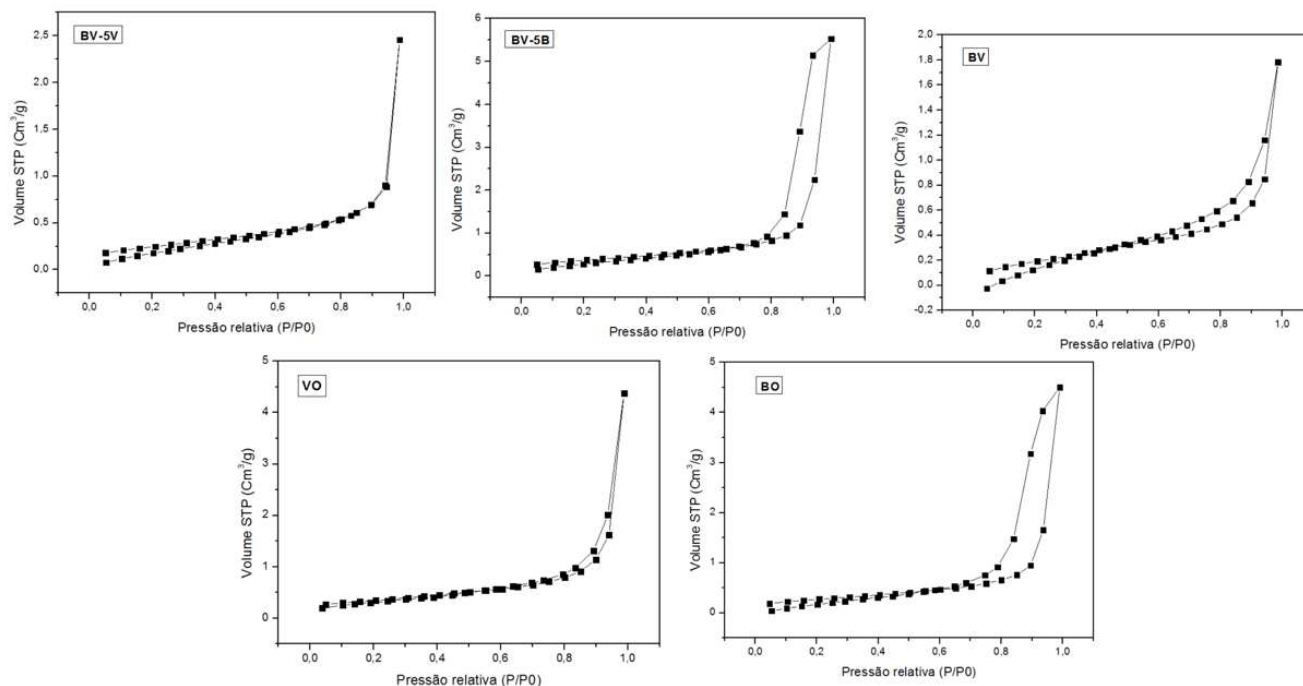
Os valores de E_{gap} demonstrados na tabela 3 para as amostras BO, BO-C, BV-5B, BV-5B-C foram superiores a 3,0 eV, mostrando que a energia necessária está na região do ultravioleta, logo, o uso de uma lâmpada UV se faz necessário para que o semicondutor possa ser ativado. Enquanto os demais materiais apresentaram valores de E_{gap} inferiores a 3,0 eV, entre 2,3 à 2,7 eV encontrando-se na região do visível, possibilitando a utilização de uma lâmpada na região do visível. A principal motivação das misturas era diminuir o band gap dos materiais.

C.1. 2.5 ANÁLISE TEXTURAL – FISISSORÇÃO DE GÁS NITROGÊNIO

Utilizando a técnica de fisissorção de gás nitrogênio sob temperatura de nitrogênio líquido (77 K), a análise textural dos materiais sintetizados foi realizada.

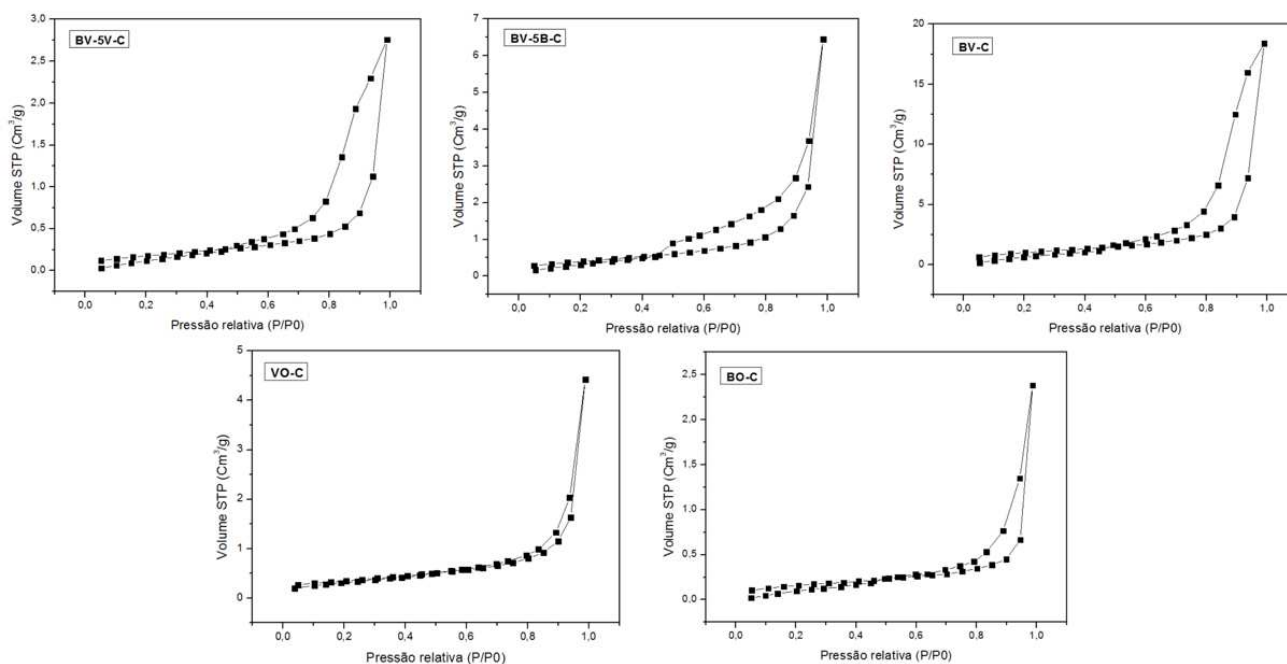
As isotermas de adsorção-dessorção obtidas para os materiais não calcinados e calcinados são apresentadas nas Figuras 23 e 24 respectivamente.

Figura 23 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para os compostos obtidos sem tratamento térmico.



Fonte: a própria autora

Figura 24 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para os compostos obtidos após tratamento térmico.



Fonte: a própria autora

De acordo com os perfis das isotermas de adsorção-dessorção de gás nitrogênio apresentadas nas Figuras 23 e 24, todas as amostras podem ser classificadas como materiais mesoporosos ($2 < \text{diâmetro de poro} < 50 \text{ nm}$) por terem apresentado isotermas características do tipo IV(A) de acordo com a classificação da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015). As histereses do tipo H3, indicaram poros no formato de fendas. A adsorção na superfície dos materiais estruturados ocorre por meio de adsorção multicamadas seguida de condensação capilar do gás nos mesoporos (DOLIC *et al.*, 2018; THOMMES *et al.*, 2015).

Os valores de área específica (S_{BET}) de todos os materiais sintetizados, calculados pelo método de BET, assim como volume de poro (V_P) e diâmetro médio de poro (D_P) de poro, ambos calculados pelo método de BJH, são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores de área superficial específica (S_{BET}), volume de poro (V_P) e diâmetro médio de poro (D_P) obtidos por adsorção-dessorção física de nitrogênio gasoso a 77,4 K.

Amostra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	D_P (nm)	V_P ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
BO	7,4	3,4	0,08
BO-C	7,2	3,3	0,014
VO	27,8	7,1	0,43
VO-C	27,7	7,8	0,19
BV	3,0	3,5	0,0096
BV-C	2,3	7,3	0,028
BV-1B-C	2,6	3,3	0,015
BV-1V-C	2,2	3,1	0,014
BV-5B	5,1	3,4	0,018
BV-5B-C	2,4	5,8	0,016
BV-5V	3,6	3,3	0,034
BV-5V-C	2,1	5,1	0,013

Analisando os dados dispostos na Tabela 4, os materiais exibiram uma distribuição de diâmetro médio de poro entre 3,3 a 7,8 nm, confirmando que são adsorventes mesoporosos. Em relação à S_{BET} , as amostras VO e VO-C

apresentaram os maiores valores de S_{BET} , fator que pode ter sido influenciado pela presença do vanádio.

As heterojunções BV-5B e BV-5B-C apresentaram área superficial semelhante a encontrada por Wu *et al.* (2016). Os autores prepararam heterojunção $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$ pelo método hidrotérmico convencional $160^\circ\text{C}/12\text{h}$ e $160^\circ\text{C}/15\text{h}$ obtendo área de $4,8$ e $2,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. As áreas superficiais específicas das heterojunções BV-5V e BV-5V-C foram semelhantes as encontradas por Singh *et al.* (2020), que sintetizaram a heteroestrutura $\text{BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ pelo método *sol-gel* $450^\circ\text{C}/15\text{h}$, obtendo valor de $2,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Além disso, observa-se que as diferentes concentração das heteroestruturas não influenciaram significativamente nos valores de área, diâmetro e volume de poro.

O BiVO_4 pode apresentar, dependendo do método de síntese, área superficial específica variando entre $1-8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (DOLIC *et al.*, 2018; LEI *et al.*, 2015;), que corresponde as áreas encontradas para os materiais BV e BV-C.

As amostras VO e VO-C sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas $160^\circ\text{C}/15\text{min}$ apresentaram área superficial de valor próximo à área encontrada por Wang *et al.* (2015). Os autores sintetizaram V_2O_5 pelo método hidrotérmico convencional $180^\circ\text{C}/12\text{h}$ e obtiveram área de $25,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, porém mostrou-se ser maior que a área do V_2O_5 comercial de $4,9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Sendo assim, as amostras VO e VO-C com áreas de $27,8$ e $27,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectivamente, sintetizadas em menor tempo e temperatura no micro-ondas apresentaram área maiores quando comparadas a amostras sintetizadas no sistema convencional. Por outro lado, ambos apresentam áreas maiores que o óxido comercial.

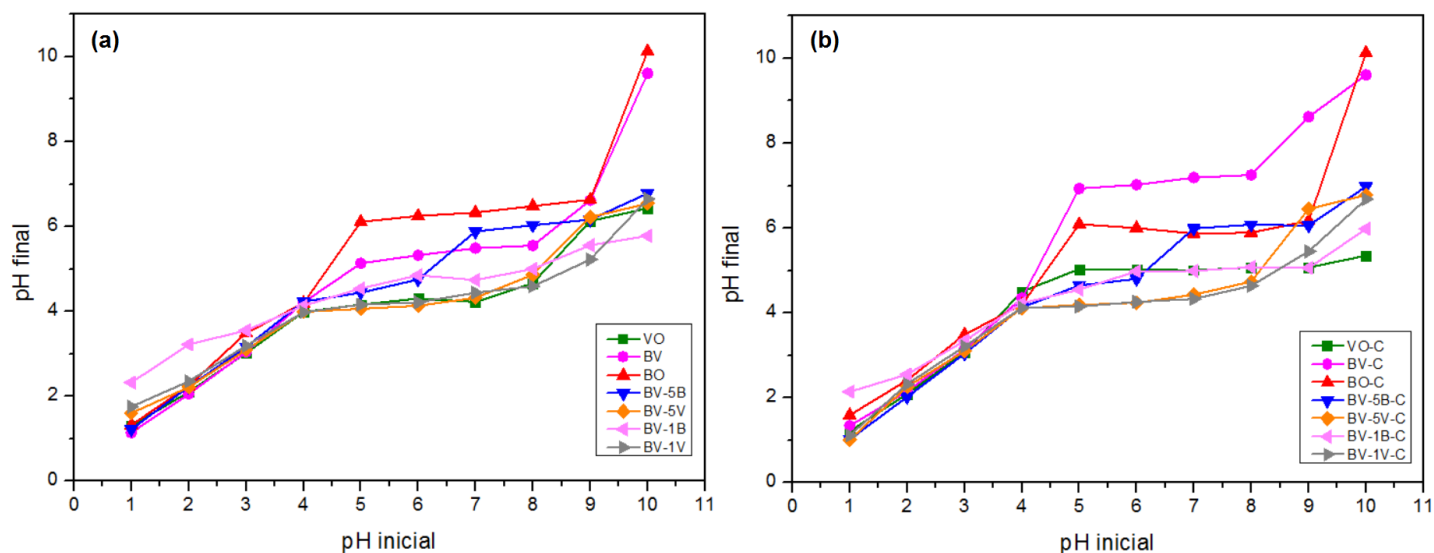
Por fim, de acordo com Kirubanithy *et al.* (2022) que sintetizaram Bi_2O_3 pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas à $180^\circ\text{C}/5 \text{ min}$ e calcinaram a amostra em $350^\circ\text{C}/2\text{h}$ obtendo área superficial de $7,58 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, está de acordo com os valores encontrados para as amostras BO e BO-C $7,4$ e $7,2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ respectivamente.

C.1. 2.6 Ponto de Carga Zero (pcz)

O pH_{pcz} , é uma caracterização importante para materiais adsorventes, pois determina-se o valor do pH no qual a superfície tem carga nula. De acordo com a literatura (KOSMULSKI, 2009), os valores de pH_{pcz} foram determinados após plotar o gráfico de pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ (Figura 25). O pH_{pcz} é dado pelo pH_{final} quando este

fica constante em função do pH inicial. O pH_{PCZ} foi calculado a partir da média aritmética dos pontos nos quais o pH_{final} se apresentam constantes. Os valores obtidos para os materiais estão dispostos na Tabela 5.

Figura 25 – Ponto de carga zero dos materiais (a) não calcinados e (b) calcinados.



Fonte: a própria autora

Tabela 5 – Valores de pH_{pcz} dos materiais.

Calcinados	pH_{pcz}	Não calcinados	pH_{pcz}
VO	4,16	VO	5,04
BO	6,36	BO	6,77
BV	5,37	BV	5,09
BV-1B	7,50	BV-1B	7,81
BV-1V	4,28	BV-1V	4,30
BV-5B	7,02	BV-5B	7,04
BV-5V	4,12	BV-5V	4,24

Observando a Figura 25 (a) e (b) as inclinações distintas na faixa de pH 9-11 mostram que existe uma maior influência das densidades de carga do que a área superficial dessas matérias nas respostas da adsorção.

Esses valores significam que quando o pH da solução é menor do que o pH_{pcz} do material sólido, a superfície deste ficará carregada positivamente, e quando o pH da solução for maior do que o pH_{pcz} do material sólido, a superfície deste ficará carregada negativamente. Este parâmetro permite prever a carga na superfície

do adsorvente em função do pH e, desta forma, avaliar porque dependendo do pH da solução a adsorção ocorre de maneira mais eficiente do que em outro.

O material ao entrar em contato com uma solução com pH abaixo do seu pH_{pcz} , terá sua superfície carregada positivamente, assim um grande número de moléculas carregadas negativamente (ânions) será atraído para a superfície. Por outro lado, em soluções aquosas com valores de pH acima do pH_{PCZ} , a superfície do material está carregada negativamente e vai adsorver preferencialmente moléculas com cargas positivas (cátions). Este processo é explicado pela atração eletrostática entre a carga gerada na superfície do material adsorvente e os grupos carregados das espécies químicas.

No pH 8,0 utilizado nos experimentos a superfície do material estava negativa o que explicaria a sua interação com a molécula catiônica do corante AM, e sua repulsão a molécula do corante aniônico ALA. Quando trocamos o pH para 1,0 observamos o contrário, agora o material está com carga positiva na superfície, o que explica sua repulsão ao AM e atração ao ALA.

CAPÍTULO 2

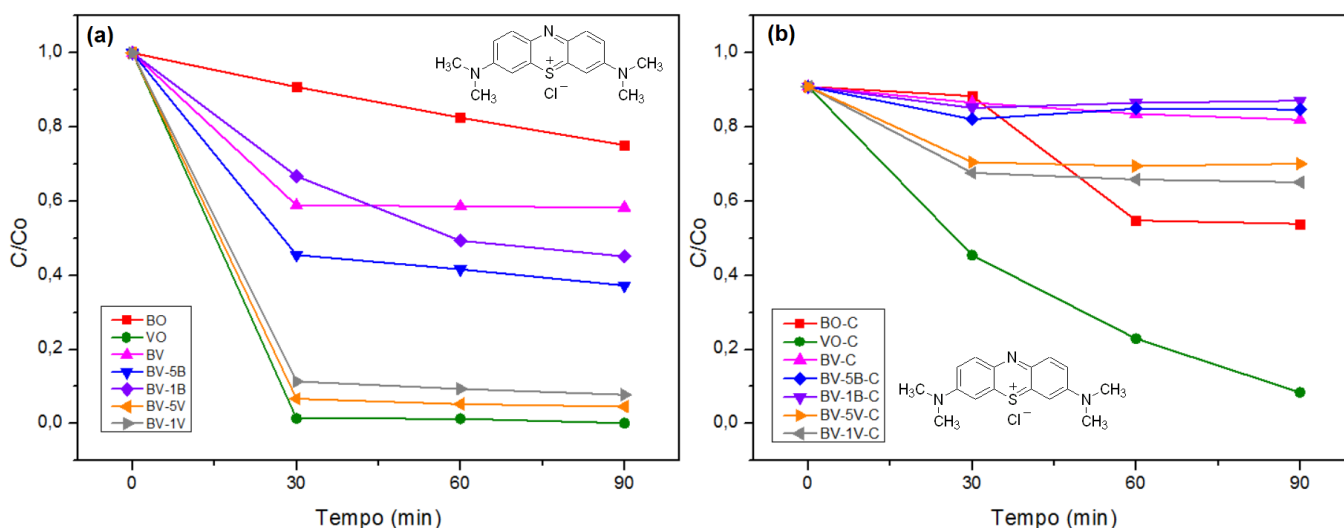
ADSORÇÃO

C.2. 1. ESTUDO DE ADSORÇÃO

O estudo da adsorção foi realizado com as amostras não calcinadas e calcinadas, para avaliar suas capacidades adsorptivas sobre a molécula do corante AM. A concentração inicial do corante foi mantida constante e igual a $4,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ (1,2 mg/L) em pH 8,0 sob agitação e sem a presença de luz. A quantidade dos materiais adsorventes também foi mantida constante e igual a 1,0 g/L, e com alíquotas da solução retiradas a cada 30 minutos para monitorar, por espectrofotometria UV-Vis, a concentração do corante, estas mesmas que foram removidas depois da leitura voltavam para o meio reacional.

Avaliar a capacidade adsorptiva dos óxidos, tem como objetivo determinar se existe a propriedade de adsorção dos materiais sintetizados e o tempo de equilíbrio da adsorção/dessorção antes de se iniciar o processo de fotodegradação (lâmpada ligada). A seguir na Figura 26 (a) e (b), são mostradas o perfil de adsorção dos materiais não calcinados e calcinados em função do tempo.

Figura 26 - Adsorção do corante AM pelos materiais (a) não calcinados e (b) calcinados.



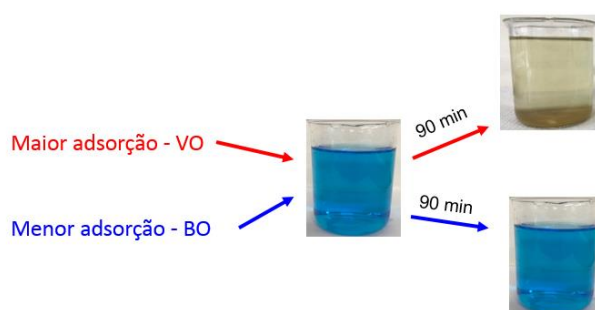
Fonte: a própria autora

Os materiais não calcinados apresentaram uma capacidade adsorptiva significativa enquanto os materiais calcinados apresentaram uma adsorção, atingindo um patamar depois de um tempo o equilíbrio, com exceção do material VO (que

mesmo após a calcinação, continuou adsorvendo todo o corante AM da solução). O óxido VO provavelmente possui uma maior área exposta suscetível a adsorção.

Na Figura 26 (a), nota-se que o material VO apresentou a maior capacidade de adsorção dentre todos os materiais testados, adsorvendo 100% do AM em 30 minutos de experimento. A amostra BO foi a que menos adsorveu o corante, cerca de 25% após 90 minutos. Na Figura 27 é possível visualizar a cor da solução com esses dois materiais após 90 minutos de reação.

Figura 27 – Fotografia das soluções de AM após 90 minutos de adsorção com os materiais BO e VO.



Fonte: a própria autora

Na Tabela 6 são mostrados os valores em porcentagens de corante adsorvido pelos materiais não calcinados e calcinados após 90 min.

Tabela 6 - Porcentagem de adsorção do corante azul de metileno por materiais não calcinados e calcinados após 90 minutos em pH 8,0.

Não calcinados	% Adsorção	Calcinados	% Adsorção
VO	100	VO-C	92
BO	25	BO-C	46
BV	42	BV-C	18
BV-1B	55	BV-1B-C	14
BV-1V	93	BV-1V-C	36
BV-5B	63	BV-5B-C	15
BV-5V	96	BV-5V-C	30

Os materiais VO e VO-C apresentaram a maior capacidade adsorptiva dentre todos os materiais analisados. Estes materiais, apresentaram a maior área superficial de todos sintetizados e a maior atração eletrostática com o corante, observada pelo

seu pH_{pcz} , o que pode justificar sua maior capacidade adsortiva. Para o VO-C observa-se que o processo de adsorção continua acontecendo mesmo com tratamento térmico na amostra, mas agora de forma mais lenta, tendo em vista que VO em 30 min adsorveu todo o AM e VO-C em 90 min 92%, segundo os autores Salleh *et al.* (2011), após tratamento térmico pode ocorrer a diminuição das forças de adsorção entre as espécies de corantes e os sítios ativos presentes na superfície adsorvente, como resultado da diminuição da capacidade de adsorção.

Na Figura 26 (a) BO sem tratamento térmico, não apresenta estabilização na taxa de adsorção durante 90 min, entretanto o material com tratamento térmico, BO-C, apresentou uma adsorção máxima de 46% no tempo de 60 min como visto na Figura 26 (b), atingindo o tempo de equilíbrio. Tal comportamento pode estar relacionado a área superficial e diâmetro de poro que diminuiu após tratamento térmico.

Para os materiais BV-C, BV-1B-C e BV-5B-C as porcentagens de corante adsorvidas foram de aproximadamente 18, 14 e 15 %, respectivamente, valores relativamente próximos e baixos, mostrando que uma maior proporção de bismuto na razão molar Bi/V durante a formação do BV não alterou significativamente a capacidade adsortiva destes materiais. Independentemente da aplicação do tratamento térmico nos materiais, observa-se que após certo tempo atingem seu equilíbrio de adsorção/dessorção que permaneceu constante.

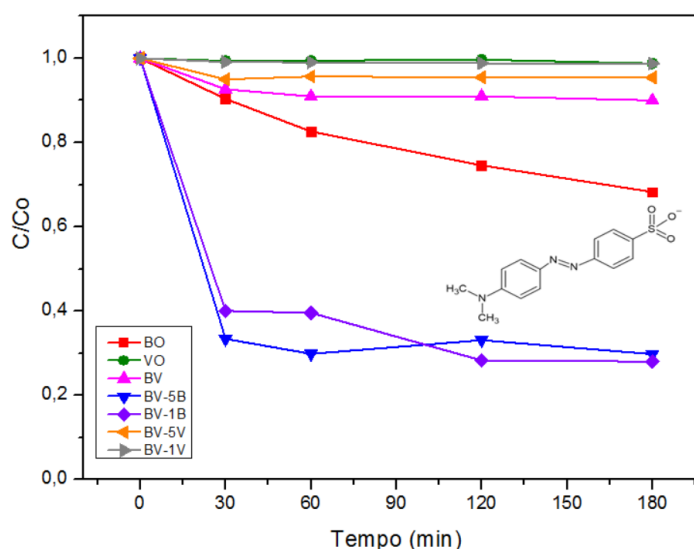
Porém, ao utilizar uma proporção mais elevada de vanádio na relação Bi/V, observou-se um aumento significativo na capacidade de adsorção desses materiais. Os materiais BV-1V e BV-5V foram capazes de adsorver 93% e 96%, respectivamente. Esses resultados indicam uma correlação entre a capacidade de adsorção dos materiais heteroestruturados e a maior quantidade de vanádio presente em sua estrutura cristalina. Com o tratamento térmico adequado, foi possível atingir o tempo máximo de adsorção, com uma adsorção de 30% e 36% para os materiais, respectivamente.

Analisando os resultados de adsorção, dos materiais sem e com tratamento térmico, foi observado que o efeito da temperatura sob os óxidos é um parâmetro físico-químico significativo do processo que irá alterar a capacidade de adsorção do material. Diante destes resultados, foram selecionados para avaliação do desempenho fotocatalítico apenas os materiais calcinados, enquanto os não calcinados foram direcionados para maiores estudos de adsorção.

C.2. 1.1 ADSORÇÃO DE DIFERENTES CORANTES

Sabendo do desempenho adsorptivo dos materiais sem tratamento térmico, com exceção do VO-C que mesmo após calcinação não perdeu sua propriedade adsorptiva para a molécula de AM, foram realizados também ensaios de adsorção, com outro corante, o Alaranjado de metila, ALA, na tentativa de identificar também a propriedade de adsorção ou um tempo de equilíbrio da adsorção-dessorção destes óxidos sobre essa molécula, fatores que resultam da afinidade de um grupo funcional do adsorvente com a superfície do material, visto que o corante AM apresenta um grupo catiônico, enquanto o ALA, um grupo sulfônico (aniônico), (FREIRE; PESSOA; KUBOTA, 2003). Na Figura 28 verifica-se a adsorção dos materiais não calcinados frente a molécula aniônico ALA.

Figura 28 – Curvas de adsorção para o corante ALA $4 \times 10^{-6} \text{M}$ em pH 8,0 com os óxidos não calcinados.



Fonte: a própria autora

Na Tabela 7 são mostrados os valores em porcentagens de corante adsorvido pelos materiais não calcinados após 90 min.

Tabela 7 - Porcentagem de adsorção do corante alaranjado de metila dos materiais não calcinados após 90 minutos em pH 8,0.

Não calcinados	% Adsorção
VO	1
BO	32
BV	10
BV-1B	72
BV-5B	70
BV-1V	3
BV-5V	5

Os materiais BO e BV apresentaram o mesmo efeito observado para o corante AM (Figura 27), o BV atingiu sua capacidade adsorptiva máxima nos primeiros 60 minutos, adsorvendo apenas 10% do ALA e depois permanecendo constante. Enquanto o BO durante os 90 min avaliados adsorveu 32% e seu equilíbrio de adsorção/dessorção não foi alcançado. Para o VO, foi observado uma adsorção praticamente nula frente a molécula ALA.

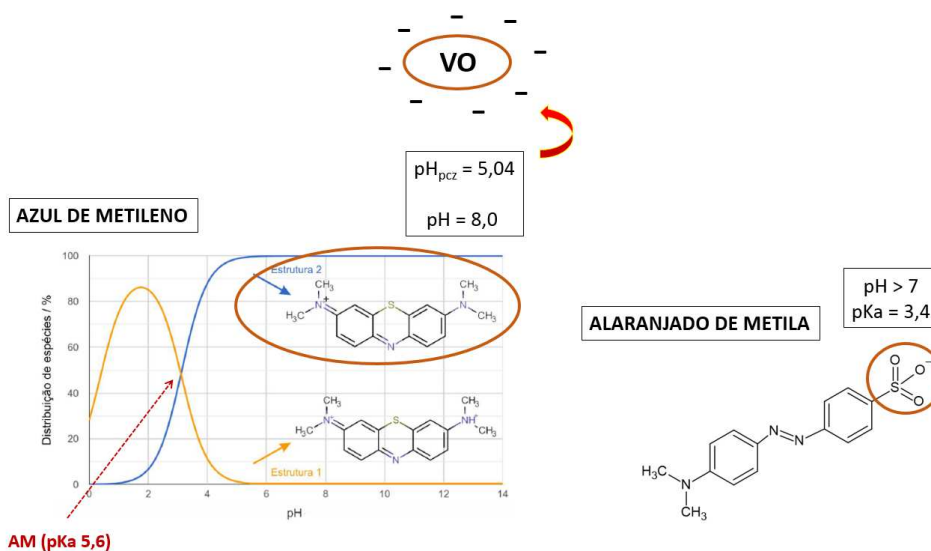
As heterojunções BV-5V e BV-1V seguiram o comportamento de seus materiais simples, não adsorveram significativamente o ALA, 5% e 3% respectivamente, diferente das heterojunções BV-5B e BV-1B que adsorveram o ALA, 72% e 70% respectivamente, o que pode ser explicado pela presença de carga positiva na superfície dos óxidos neste pH, entretanto não houve grande diferença nas adsorções entre os dois materiais. Assim, a variação em mol de 1 e 5% não influenciou significativamente na adsorção do ALA nas heterojunções.

Para o BO, observou-se um processo de adsorção contínuo dos corantes, logo, a atração de cargas não explica a interação com ambos. Uma resposta seria o que pode ser observado no BET, ou seja, um material poroso, com grande volume de poro, podendo explicar a adsorção dupla, não sendo possível observar uma seletividade.

Em relação ao BV-1B e BV-5B, o pH utilizado encontrou-se próximo do pH_{pcz} dos materiais, o que pode ser um dos fatores que justifica a alta adsorção do corante ALA, entretanto é possível que a interação de cargas do material com o AM também explique a taxa de adsorção pelo corante catiônico com auxílio do diâmetro e volume

dos poros. Para os materiais VO, BV-1V e BV-5V frente ao corante AM, ocorre adsorção principalmente pelo efeito de carga de superfície, como pode ser visualizado na Figura 29.

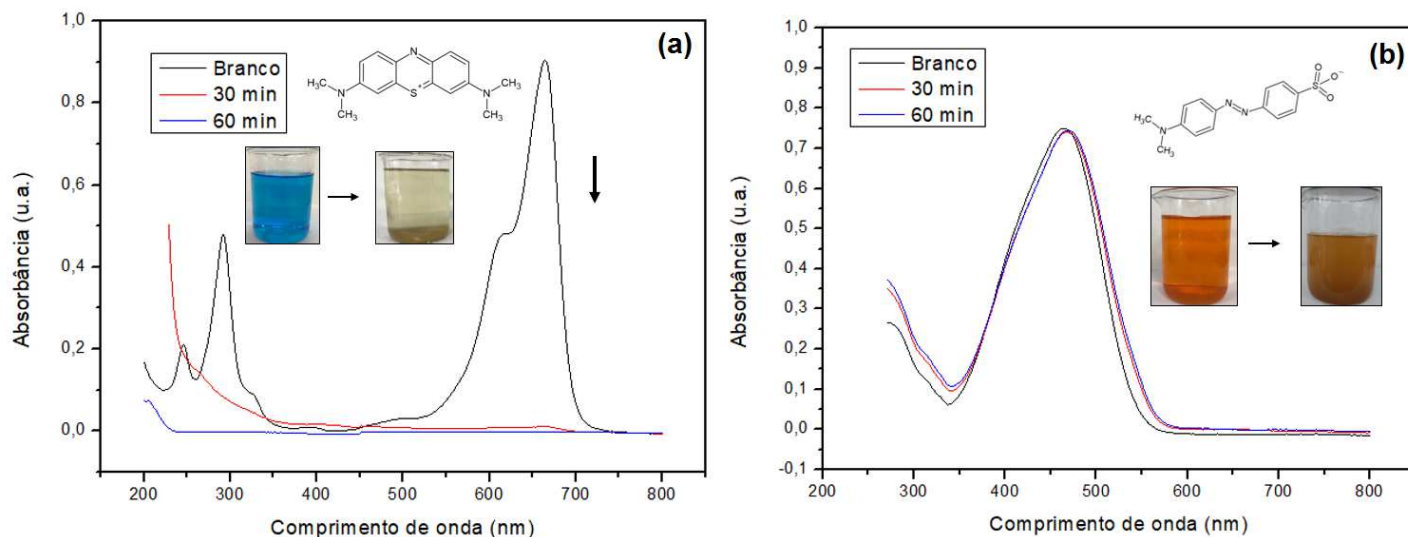
Figura 29 – Estrutura dos corantes e do material VO em função do pH.



Fonte: a própria autora

O material VO em pH 8,0 apresenta seu pH_{pcz} menor que o pH da solução, deixando-o carregado negativamente, visto que o corante catiônico AM em solução de pH 8,0 tem carga superficial preferencialmente positiva, favorecendo a atração de cargas entre o material VO e o AM, diferente do observado para o ALA uma molécula carregada negativamente (aniônica) no mesmo pH, que não interage com a superfície do material por serem de mesma carga. Isso explica o perfil de adsorção observado nas Figuras 26(a) e 28 assim como os espectros das soluções trazidos na Figura 30.

Figura 30 – Espectro de absorção da solução de corante $4,0 \times 10^{-6} \text{M}$ em pH 8,0 (a) AM e (b) ALA antes e após interação com o VO. *Inset*: fotografia das soluções antes e depois da adsorção monitorada.



Fonte: a própria autora

É possível acompanhar na Figura 30 (a) que em apenas 30 minutos percebe-se a adsorção completa do AM, em que as duas bandas na região de 600 e 300 nm não são mais observadas no espectro e a solução torna-se completamente incolor. Enquanto na Figura 30 (b), a banda do ALA na região dos 450 nm não sofre alteração, assim como a coloração da solução que permanece em sua coloração inicial alaranjada.

C.2. 1.2 ADSORÇÃO SELETIVA pH 8,0

Especificidade ou seletividade adsortiva é a característica de um determinado material adsorver um grupo de analitos com propriedades semelhantes em detrimento de outras moléculas com propriedades distintas (GRASSI *et al.*, 2012). Devido ao comportamento adsortivo dos materiais não calcinados, optou-se por avaliar a seletividade desses materiais em uma solução contendo os dois corantes, AM e ALA em pH 8,0.

Na Figura 31 pode-se verificar como ficou a solução final dos corantes AM e ALA separados e após a mistura. Enquanto na Figura 32 são mostrados os espectros de UV-Vis de soluções contendo a mistura dos corantes AM e ALA, sendo a banda em 650 nm característica do corante AM e em 450 nm característica do ALA, ambas

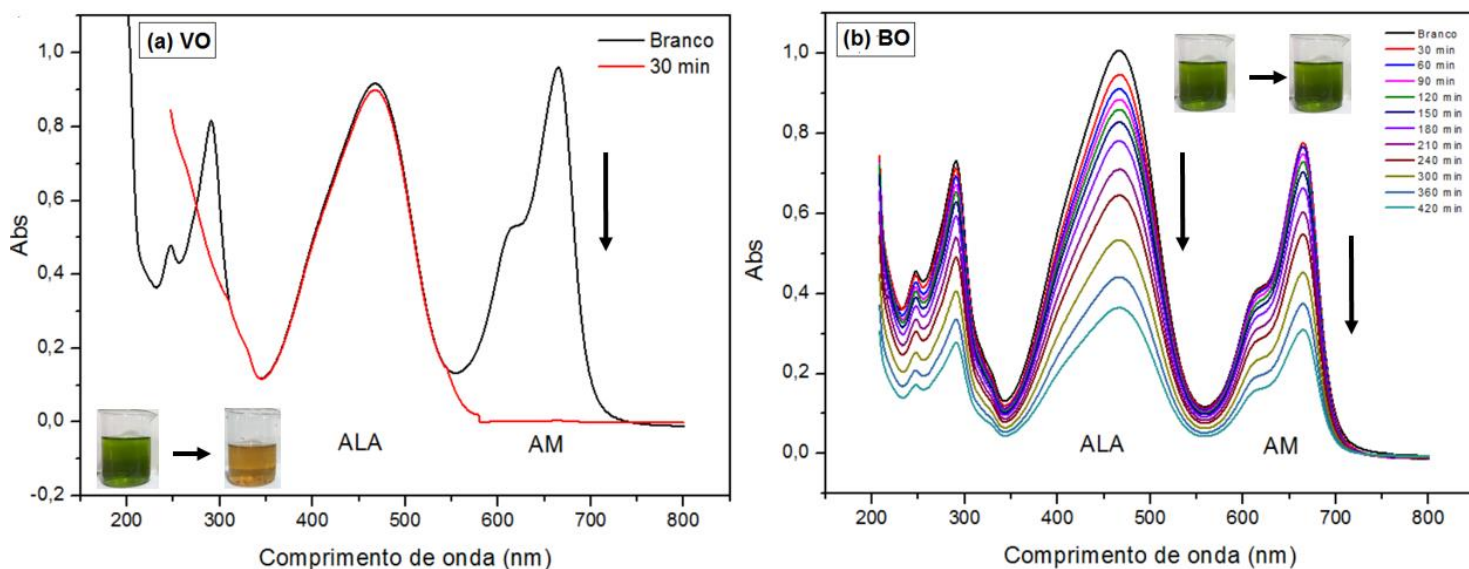
em pH 8,0. Com a mistura dos corantes não foi observado deslocamentos significativos nos comprimentos de onda destas bandas.

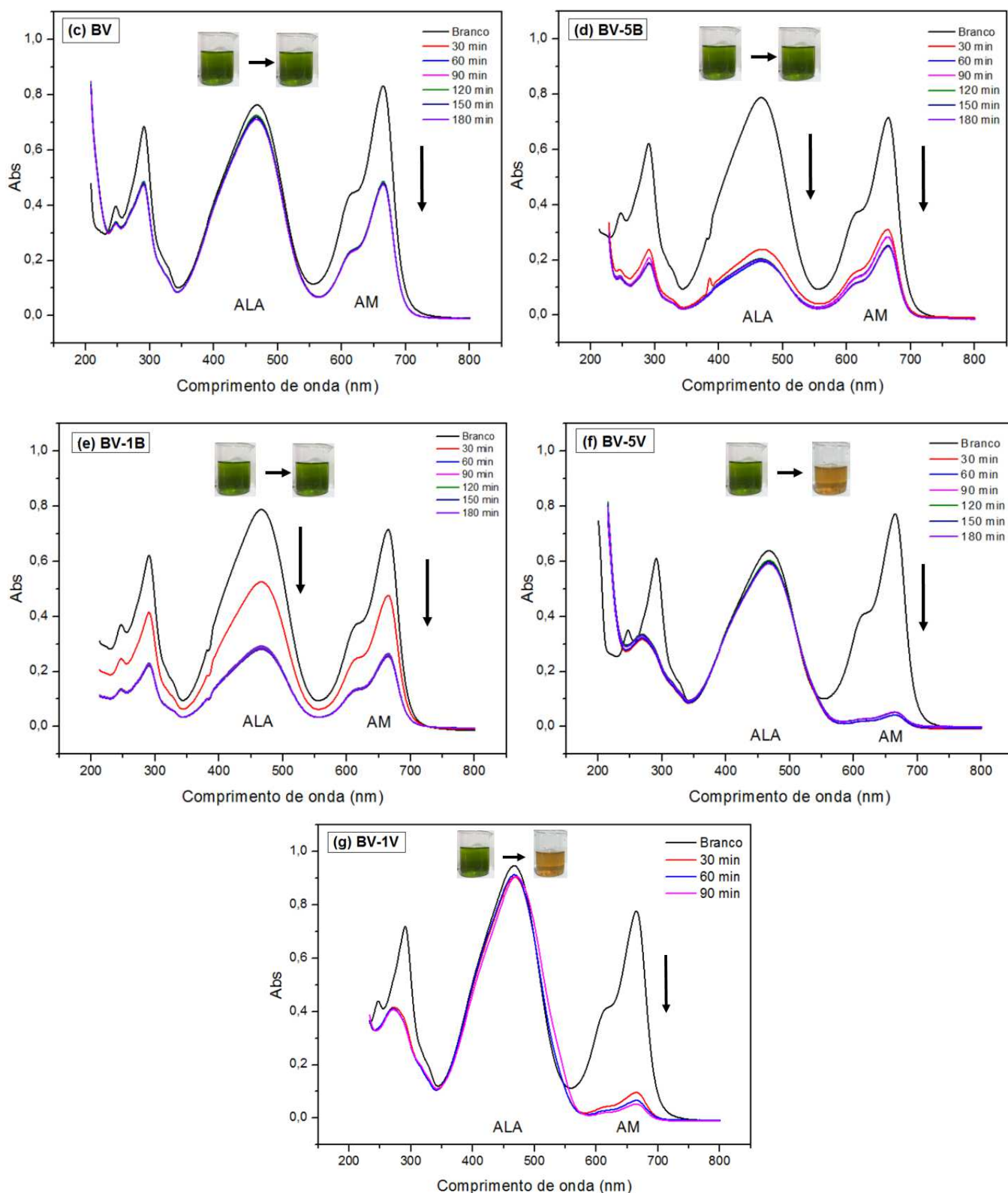
Figura 31 – Coloração da solução com ambos os corantes AM e ALA na concentração de $4,0 \times 10^{-6}$ M em pH 8,0 para o teste de seletividade dos materiais.



Fonte: a própria autora

Figura 32 – Espectros UV-Vis da mistura de soluções AM e ALA $4,0 \times 10^{-6}$ M em pH 8,0 com os materiais não calcinados (a) VO (b) BO (c) BV (d) BV-5B (e) BV-1B (f) BV-5V (g) BV-1V. *inset*: Soluções antes e após o processo de adsorção seletiva.





Fonte: a própria autora

Na Figura 32(a), o processo de adsorção foi monitorado durante 30 min utilizando o material VO, e apresentou seletividade para o AM, sem alterar a concentração do corante ALA. A Figura 32(b) para o BO o processo de adsorção foi

monitorado até 420 min e notou-se que a adsorção não foi seletiva e não atingiu o equilíbrio de adsorção/dessorção durante o período avaliado. Na Figura 32(c), para o BV, o processo foi monitorado até 180 min, foi observado seletividade, ocorrendo uma adsorção maior do AM, entretanto para ambos os corantes o tempo de equilíbrio de adsorção/dessorção foi alcançado em 60 min.

Para os materiais heteroestruturados, BV-5B e BV-1B, Figura 32(d) e (e) respectivamente, não houve seletividade e ambos apresentaram comportamento semelhante de adsorção, tendo em vista que os materiais se diferenciam na porcentagem em mol adicionada em excesso e atingiram o equilíbrio de adsorção/dessorção em menores tempos em comparação com o BO, 90 e 60 min, respectivamente.

Na Figura 32(d) não se observa uma adsorção seletiva dos corantes, sendo o provável responsável pelo perfil de adsorção o excesso de bismuto presente no material, baseado no espectro da Figura 32(b), em que não se observa uma adsorção seletiva, é possível dizer que o responsável pela adsorção do ALA nesse material seja o bismuto, uma vez que na Figura 32(a) contendo apenas o vanádio puro, o material não adsorve o ALA.

Na Figura 32(e) o perfil de adsorção foi similar, tratando-se de um mesmo material com uma porcentagem menor de bismuto adicionado. A adsorção não seletiva pode estar relacionada com a área superficial que aumentou com adição do bismuto quando comparada ao tamanho da área do vanadato de bismuto simples.

Por fim nas Figuras 32(f) e (g) do BV-5V e BV-1V respectivamente, observa-se que os óxidos apresentaram seletividade no processo de adsorção em soluções contendo os dois corantes. Para o corante ALA houve uma baixa adsorção, enquanto para o AM observou-se o inverso, uma elevada taxa de adsorção, o que pode ser explicado pelo excesso de vanádio na estrutura do material quando comparado a Figura 19(a) que mostra o espectro de adsorção do óxido vanádio, elucidando a preferência do vanadato pelo AM. A leve diferença nos espectros dos materiais com quantidades diferentes de vanádio em suas estruturas, influencia apenas na cinética de adsorção, como visto na Figura 32(g).

Pode-se concluir que a presença de vanádio nos materiais é determinante quanto a existência da seletividade perante os corantes na mistura, em que a adição de pequenas porcentagens de vanádio é suficiente para que o material se torne seletivo, mostrando-se como uma vantagem na síntese do semiconductor.

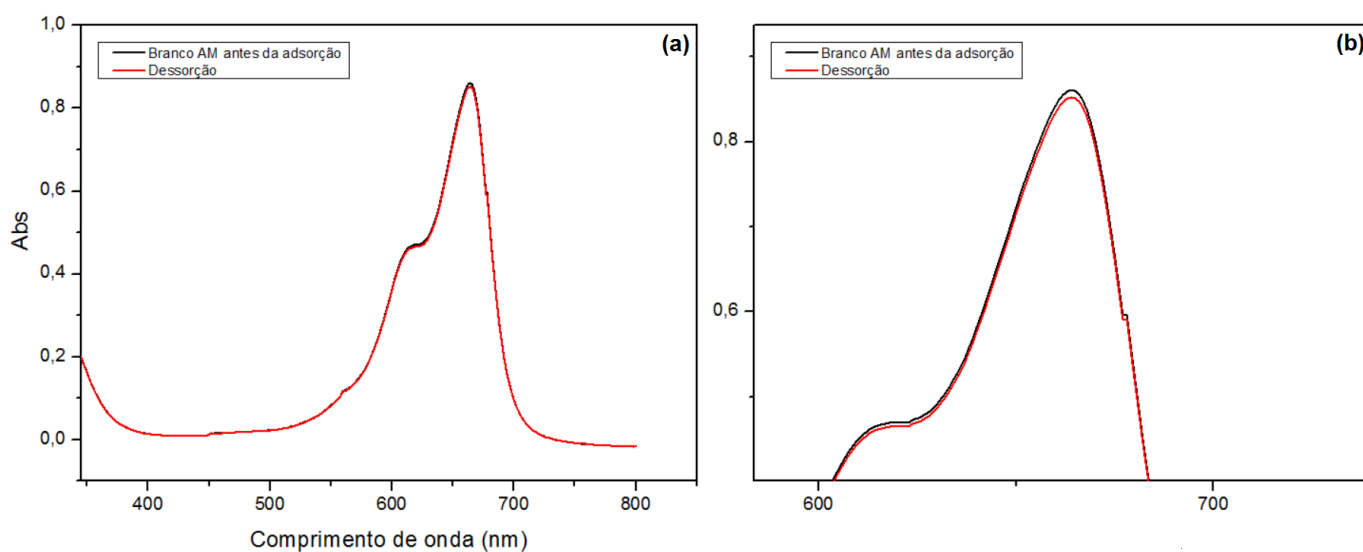
No trabalho realizado por Avansi *et al.* (2015) o V_2O_5 foi aplicado à adsorção e degradação de corantes, especialmente o azul de metileno (AM). Para obtenção do $V_2O_5 \cdot nH_2O$ foi utilizado o V_2O_5 comercial dissolvido em água e peróxido de hidrogênio e posteriormente levado a um tratamento hidrotérmico por 24 horas em temperaturas de 180°C e 200°C. A amostra de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ apresentou a capacidade de adsorção alta do AM e quando aplicados a fotodegradação o V_2O_5 comercial apresentou capacidade de degradação inferior a 10% da concentração inicial de AM, enquanto o material tratado hidrotérmicamente apresentou taxa de degradação de 28% e 31% para as temperaturas de 180°C e 200°C, respectivamente, após 210 minutos sob irradiação de luz visível. De acordo com os autores, o sólido apresentou área superficial de 35 m² g⁻¹, E_{gap} 2,60 eV e potencial zeta indicando carga de superfície negativa.

A interação entre molécula e catalisador depende da estrutura molecular do corante e as propriedades de superfície do fotocatalisador. A presença do grupo sulfônico (SO_3^-) no corante aniônico ALA não favorecem interações com a superfície negativa do catalisador, mas favoreceu a atração eletrostática com o AM carregado positivamente.

C.2. 1.3 DESSORÇÃO

Baseado na resposta de adsorção seletiva do material VO (Fig. 32a), foi investigado se o material teria propriedade de dessorção, ou seja, devolver para o meio de maneira simples toda molécula adsorvida em sua superfície. Assim, após a adsorção seletiva, o óxido foi retirado da solução, lavado com água e disperso novamente em solução aquosa e o pH da solução foi alterado para pH 1,0 com HNO_3 para verificar se haveria ou não a dessorção de moléculas de AM da superfície do óxido por interação eletrostática. Na Figura 33, observa-se que a concentração inicial da solução de AM antes da adsorção (espectro em preto) foi totalmente dessorvida após 30 min. (espectro em vermelho).

Figura 33 – (a) Espectros de dessorção do AM do material VO em pH 1,0 (b) Espectro ampliado.



Fonte: a própria autora

Ocorre no óxido VO o processo de dessorção, observa-se a liberação do AM da interface entre uma superfície sólida (VO) e a solução, apenas diminuindo o pH do meio. Devido as forças eletrostáticas, quando o meio está com pH 1,0 o material VO está com a carga superficial carregada positivamente, assim como a molécula catiônica do AM também, onde ocorre repulsão das cargas positivas e o VO libera o AM que estava em sua superfície. Na Figura 34 é possível visualizar fotos do material VO após o processo de adsorção/dessorção.

Figura 34 – Sequência das cores do óxido VO após processo de adsorção/dessorção (a) VO antes da adsorção seletiva, (b) após adsorção do corante AM pH 8,0 e (c) após dessorção pH1,0.



Fonte: a própria autora

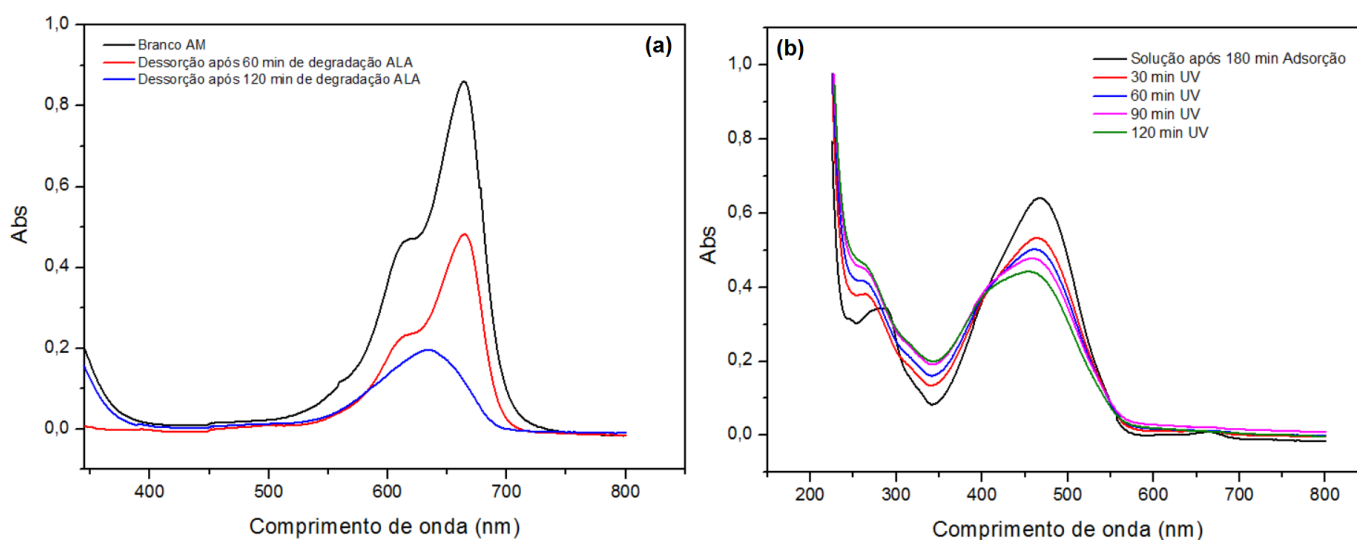
O material ao adsorver a molécula do AM mudou de coloração passando de vermelho-alaranjado para marrom escuro Figura 34(a) e (b), porém ao realizar o

processo de dessorção, o material dessorve o AM para a solução e volta a sua coloração inicial, Figura 34(c).

C.2. 1.4 ADSORÇÃO SEGUIDA DE FOTODEGRADAÇÃO

Para avaliar a eficiência fotocatalítica do VO após adsorção, o material foi disperso em solução contendo a mistura de ALA e AM de concentração $4,0 \times 10^{-6} \text{M}$ e pH 8,0, e observou-se que, após 30 min, a adsorção total ocorreu novamente apenas para o AM ($\lambda = 664 \text{ nm}$). Após a adição do AM ligou-se a lâmpada UV para avaliar se haveria a degradação do corante ALA. Na Figura 35(a) é possível verificar o espectro de absorção do AM, após 60 e 120 min de degradação do meio. O material VO foi retirado e o pH do meio ajustado para 1,0 para dessorção do AM e leitura do espectro para monitorar a concentração. Na Figura 35(b) são apresentados espectros de degradação do ALA quando o VO tinha AM na superfície.

Figura 35 – Espectros de absorção UV-Vis da (a) solução de AM dessorvida da superfície e degradação do meio e (b) degradação do ALA após incidência de luz UV.



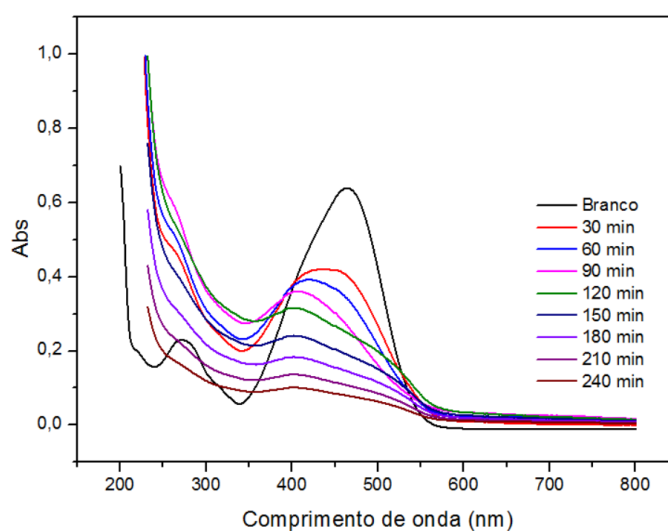
Fonte: a própria autora

Como acompanhado na Figura 32 (a) e 35 (a), o material VO além de adsorver seletivamente o AM quando o ALA também se encontra em solução, ao ligar a lâmpada UV o fotocatalisador degrada o AM da superfície e o ALA do meio. Na Figura

35(a) nota-se através da dessorção que a concentração de AM da superfície diminui em decorrência do tempo em que a luz é incidida no meio.

Enquanto na Figura 35 (b) nota-se que mesmo de forma lenta, ocorre a degradação do corante ALA do meio, provavelmente a lenta cinética está associada a superfície do catalisador, que não está 100% livre para que a energia da lâmpada incida sobre o óxido, desacelerando a produção dos radicais que promovem a fotodegradação, uma vez que o AM está recobrindo a superfície do material, evidenciando que sua degradação também estava ocorrendo de forma simultânea com a do ALA, mesmo com o recobrimento de superfície, a degradação de ambos os corantes ocorreu e apresentou resultados melhores que a fotólise. Após 120 min de luz UV, em um mesmo sistema, o material VO degradou ambos os corantes 32,6% do ALA, 77,1% AM, enquanto a fotólise degradou 7,6% de ambos. Na Figura 36 pode-se acompanhar a fotodegradação do VO frente a molécula de ALA, em um meio sem a presença do AM na superfície, para comparar a cinética de degradação.

Figura 36 – Espectros da fotodegradação do corante ALA $4,0 \times 10^{-6}M$ pH 8,0 com óxido VO sem o corante AM adsorvido na superfície.



Fonte: a própria autora

É possível acompanhar observando as Figuras 35b e 36 que o óxido VO sem a presença da molécula do AM em sua superfície, apresenta uma redução mais significativa da banda em 463 nm referente ao ALA (61,3%), comparado ao material na presença do AM sobre sua superfície (32,6%), impedindo a chegada da luz UV para formação dos radicais, mudando a cinética de degradação. Nota-se também um

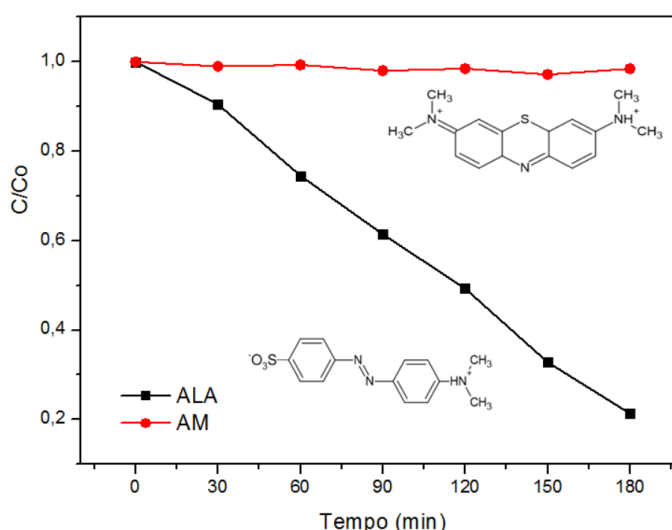
deslocamento da banda para menores comprimentos de onda, indicando duas possíveis bandas de absorção que compõem a banda maior que vai de 350 a 700 nm, o que pode indicar a formação de um subproduto de degradação da molécula de ALA, entretanto como pode ser visto na Figura 36, o fotocatalisador também consegue mineralizar o subproduto formado.

Diante destes resultados, constatou-se que ocorreram: (i) adsorção seletiva do corante AM; (ii) dessorção e recuperação total do AM em função do pH; e (iii) degradações de ambos os corantes sob luz UV, mesmo com a superfície do adsorvente (fotocatalisador) recoberta.

C.2. 1.5 ADSORÇÃO SELETIVA pH 1,0

Considerando que os processos adsorptivos analisados estavam ocorrendo principalmente por meio de interações eletrostáticas, e que estes são influenciados pelo pH da solução, uma mistura entre ALA e AM foi preparada em pH 1,0 para verificar o comportamento do óxido. Na Figura 37, é possível observar que o VO, em pH 1,0 apresentou comportamento oposto ao constatado em pH 8,0.

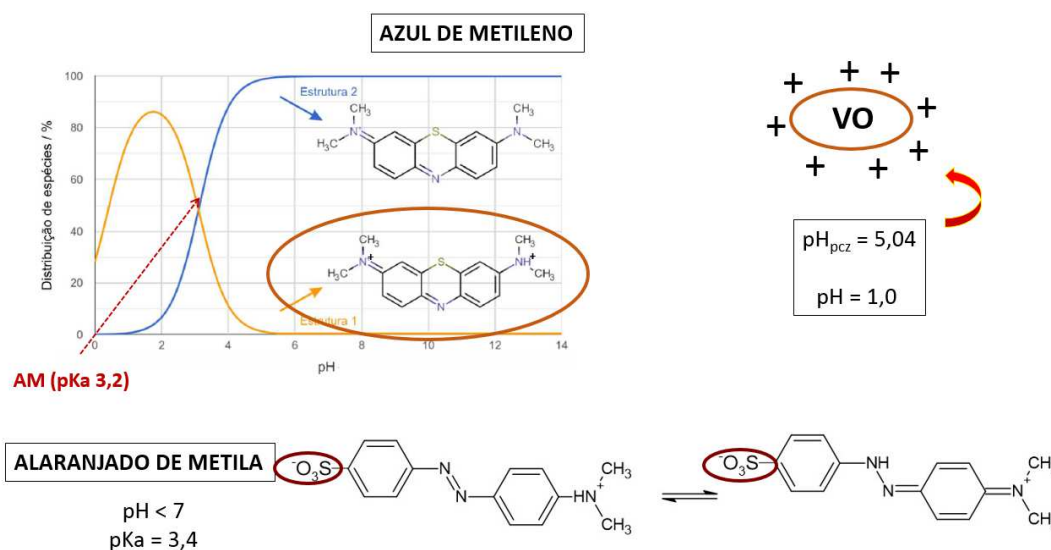
Figura 37 – Adsorção seletiva com o VO na solução de ALA e AM $4,0 \times 10^{-6} \text{M}$ em pH 1,0. *Inset*: estrutura química dos corantes ALA e AM.



Fonte: a própria autora

É possível acompanhar que o óxido VO em um meio ácido agora adsorve o ALA e não mais o AM, durante 180 min foi adsorvido 79% do corante, devido as cargas formadas, como mostrado na Figura 38 a seguir.

Figura 38 – Distribuição das estruturas do óxido, ALA e AM e suas respectivas cargas de superfície em pH 1,0.



Fonte: a própria autora

Como pode ser observado na Figura 38 o material VO em pH 1,0, não adsorveu o corante AM e sua concentração permanece constante, enquanto o corante ALA foi sendo adsorvido ao passar o tempo.

O valor do pH do meio agora é menor que seu pH_{pcz} 5,04 o que favoreceu a carga superficial do material estar positiva atraindo moléculas de carga negativa, que é o caso do corante ALA aniônico, inverso do observado em pH 8,0 para valores de pH maior que o pH_{pcz} do material, sua superfície fica carregada negativamente atraindo moléculas positivas como o corante AM.

Ao trabalhar com um pH ácido menor que o pH_{pcz} do VO, o semiconductor fica carregado positivamente em sua superfície, o AM se encontra com duas cargas positivas na sua estrutura causando a repulsão entre o óxido e o corante AM pela presença de cargas positivas em ambos, ao contrário do corante ALA que tem uma região de sua estrutura com um grupo com carga negativa, e é através desse grupo que o VO se aproxima da molécula ALA.

Ao se observar a estrutura química do ALA, independentemente do pH, a molécula apresenta uma carga negativa correspondente ao grupo sulfonato (SO_3^-), mais o grupo amina $\{\text{HN}^+(\text{CH}_3)_2\}$, que está localizado do lado oposto ao SO_3^- que em pH 1,0 se encontra protonado. O óxido então atrai o ALA pela sua carga negativa do

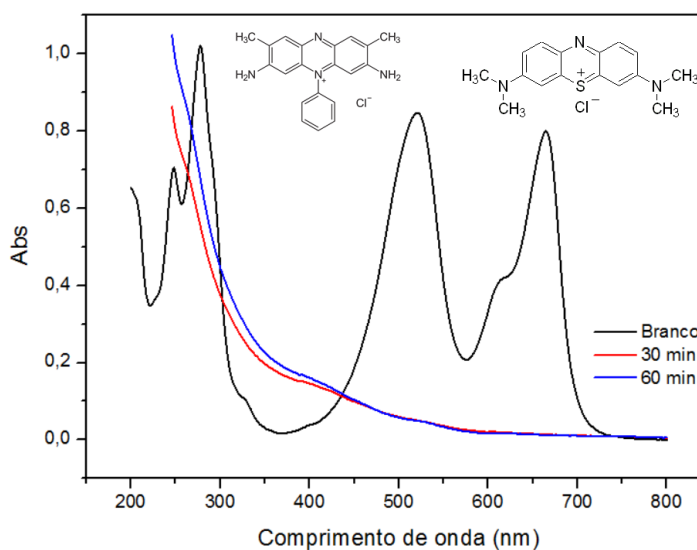
SO_3^- e em pH 8,0 o grupo amina tem carga positiva entre carbonos, que não influencia significativamente nas interações eletrostáticas, como pode ser visto na Figura 38.

Porém, nota-se que a velocidade com que o óxido adsorve o ALA é mais lenta do que quando o VO está adsorvendo o AM, podendo explicado a partir da estrutura do ALA, o corante apesar de ter um grupo com carga negativa também possui um grupo com a carga positiva, dificultando sua adsorção e tornando-a mais lenta.

C.2. 1.6 ADSORÇÃO COM MISTURA DE CORANTES CATIÔNICOS.

Num segundo momento, como acompanhado na Figura 39, preparou-se um meio com dois corantes catiônicos em solução, a Safranina (SAF) e AM para verificar se haveria influência na adsorção ou se o material adsorveria ambas as moléculas.

Figura 39 – Espectros de absorção com VO na mistura SAF e AM $4,0 \times 10^{-6}$ M pH 8,0. Inset: estrutura química da SAF e AM.



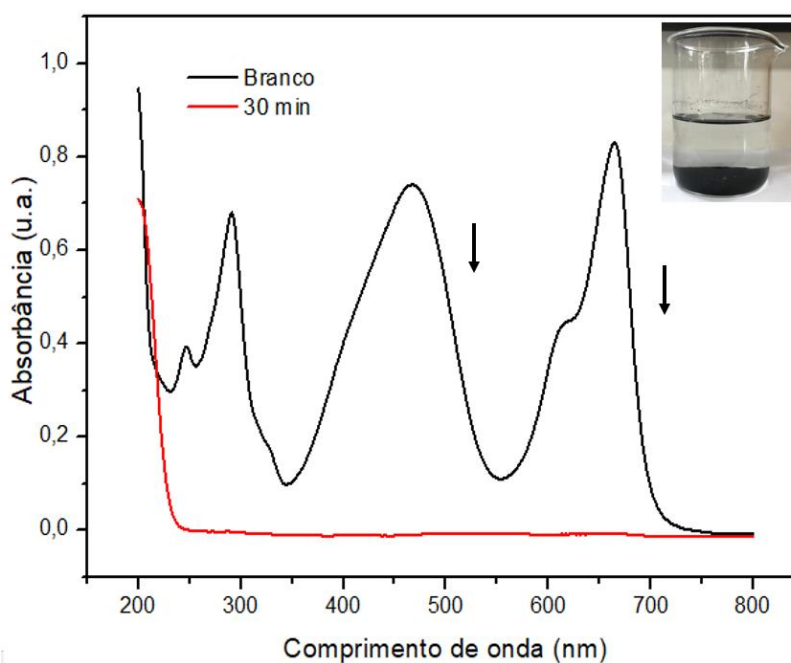
Fonte: a própria autora

Assim como o esperado, o perfil de adsorção da mistura AM e SAF em pH 8,0 não apresentou seletividade de adsorção devido as fortes interações eletrostáticas, as moléculas estavam com cargas positivas em seus nitrogênios o que favoreceu a atração pelo óxido que estava com superfície carregada negativamente, talvez a adsorção da safranina e azul de metileno pode ocorrer em taxas diferentes em outro pH, mas no pH 8,0 em 30 min ambos os corantes são adsorvidos pelo óxido VO.

C.2. 1.7 Adsorção/Dessorção com Carvão Ativado

Para fins comparativos foi avaliado a adsorção seletiva dos corantes AM e ALA utilizando o carvão ativado (CA) com a mesma concentração e pH, um excelente adsorvente para a remoção de uma grande variedade de contaminantes e uma comparação com a capacidade adsortiva máxima entre o VO e CA. Na Figura 40(a), é mostrado que o carvão ativado não é seletivo como o VO.

Figura 40 – Adsorção seletiva na mistura ALA e AM para o carvão ativado
Inset: imagem da mistura dos corantes AM e ALA após adsorção com carvão ativado.



Fonte: a própria autora

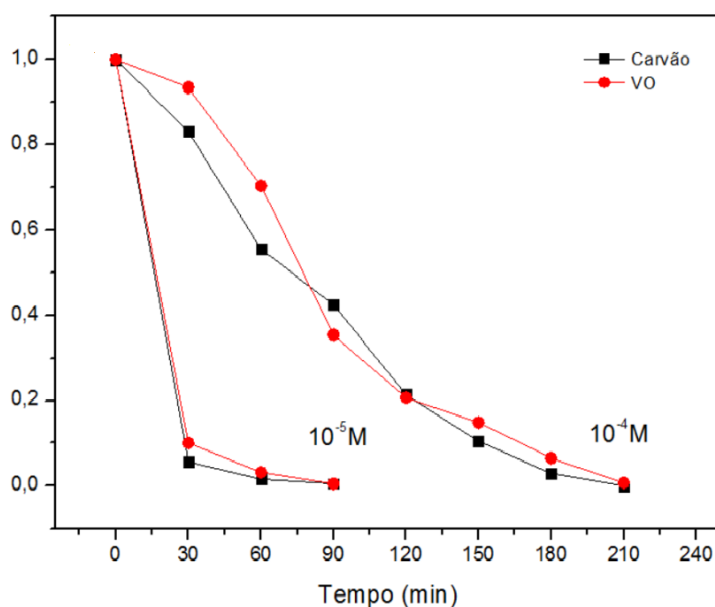
O comportamento do carvão ativado frente a mistura de ALA e AM foi de adsorção total dos corantes nos primeiros 30 minutos, mas sem o perfil seletivo, diferente do visto com o VO. Após o processo de adsorção, avaliou-se também a dessorção das moléculas ALA e AM aderidas na superfície do carvão, e não foi possível observar a dessorção dos corantes ao reduzir o valor de pH da solução de 8,0 para 1,0, sendo uma desvantagem para aplicações que necessitam de adsorções e dessorções seletivas.

O processo de dessorção é uma vantagem por conseguir regenerar o material e reutilizá-lo mais vezes, para que não haja descarte do adsorvente após o uso, a eliminação pode ser feita se o adsorvente for muito difícil de regenerar com a

calcinação do VO, sem alterar suas propriedades, diferente do CA que com o tempo de calcinação há perda de material com eliminação de CO₂. O processo de regeneração mais utilizado industrialmente é o processo térmico, porém demanda um grande consumo de energia, perda de material e a regeneração é realizada fora do local de adsorção (BROWN et al., 2004), logo, a regeneração química torna-se útil pois é realizada *in situ*, sem perda de material por temperatura e o adsorvente pode ser reutilizado (JAIN et al., 2010).

Na Figura 41 comparamos a capacidade adsortiva do VO e CA frente a diferentes concentrações do AM.

Figura 41 – Capacidade adsortiva dos materiais VO e Carvão ativado frente a uma solução AM 4×10^{-4} M e 4×10^{-5} M; pH 8,0.



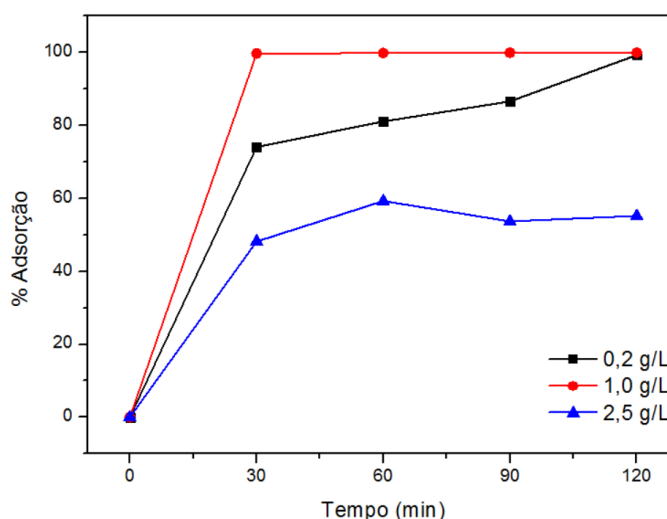
Fonte: a própria autora

Na Figura 41, são mostrados os perfis de capacidade adsortiva do carvão ativado e do VO em função de duas diferentes concentrações do corante AM. Com o aumento da concentração do corante, verificou-se que o material VO apresentou capacidade adsortiva e tempo de resposta muito semelhantes ao do carvão ativado, mas com a vantagem de haver seletividade no processo adsortivo e dessorção dependendo do pH do meio.

C.2. 1.8 Efeito Da Concentração Do adsorvente, dosagem e Reuso

Sabendo da eficiência do material VO para adsorver os corantes separadamente e seletivamente quando juntos em solução usando 1,0 g/L de adsorvente, buscou-se então analisar a capacidade adsortiva do óxido em função de sua dosagem no meio reacional. Na Figura 42 é mostrado a capacidade adsortiva do VO nas concentrações 0,2 g L⁻¹, 1,0 g L⁻¹ e 2,5 g L⁻¹ de material no meio, mas mantendo constante a concentração do corante AM (4x10⁻⁶ mol.L⁻¹) e pH da solução (pH 8,0).

Figura 42 - Porcentagem de adsorção pelo tempo do catalisador VO em diferentes dosagens na solução de AM 4x10⁻⁶ mol.L⁻¹ e pH 8,0.



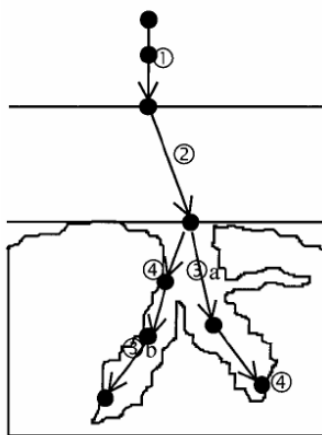
Fonte: a própria autora

Variando-se a dosagem de catalisador em solução observa-se que a adsorção é, em geral, diretamente proporcional à massa do catalisador, como observado que a adsorção com 1,0 g/L tem-se uma adsorção total em 30min, sendo uma quantidade adequada para total adsorção. Diminuindo a quantidade do catalisador para 0,2 g/L o processo acontece mais lentamente, provavelmente devido a menor concentração de material, pois após 120 min observa-se a adsorção total do AM (Farzana e Meenakshi, 2014; Petrella et al., 2014).

Observou-se que acima de uma certa dosagem de catalisador, a velocidade da reação tende a diminuir ou permanecer constante. Isso foi verificado ao utilizar 2,5 g/L de catalisador. O excesso de catalisador no meio dificulta a sua separação, pois o material fica em suspensão, e a centrifugação não permite uma leitura precisa no

espectro UV-Vis. Além disso, altas concentrações podem levar à aglomeração e precipitação do material, reduzindo a área de interface entre o substrato e o catalisador. Como resultado, há menos sítios ativos disponíveis e uma redução na eficiência do material (Farzana e Meenakshi, 2014; Petrella et al., 2014). A cinética de adsorção relaciona a eficiência de adsorção com o tempo e depende da velocidade das etapas que o processo segue, conforme representado na Figura 43.

Figura 43 – Esquema dos quatro passos da adsorção: (1) transporte pela solução; (2) transporte por difusão através da camada limite; (3) transporte pelos poros; e (4) adsorção.



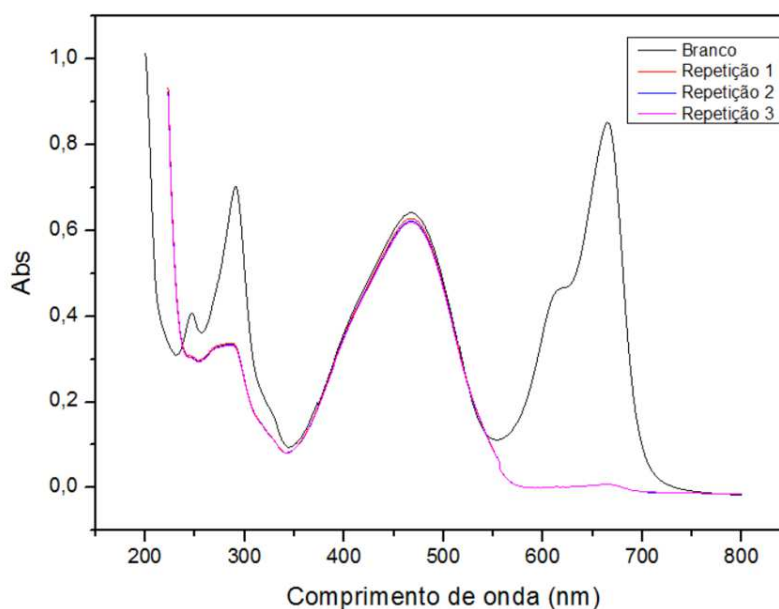
Fonte: retirado WEBER e SMITH (1987)

O processo de adsorção influenciará na capacidade adsorptiva do material como visto, são elas: (i) Transporte da solução envolve o movimento da substância a ser adsorvida (adsorvato) através da solução líquida para a camada-limite Adsorvente/solução, (ii) Transporte por difusão através da camada limite, corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa), (iii) Transporte através dos poros, envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (difusão interna) e por fim (iv) Adsorção, ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, entre outros (WEBER e SMITH, 1987; CRINI e BADOT, 2008).

De acordo com autores como Ghanizadeh e Asgari (2010) e Sawalha *et al.* (2022) o processo pode ser classificado como fisiossorção e seguir o modelo de Langmuir, neste modelo, observamos uma adsorção em monocamada, com uma superfície homogênea, número fixo de sítios idênticos e equivalentes com a mesma afinidade pelo adsorbato, ou seja, explica uma adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa.

Fixando então a quantidade 1,0 g/L de óxido para as adsorções e foi acompanhado o seu reuso por 3 adsorções seguidas da molécula AM 4×10^{-6} mol L⁻¹ e pH 8, como pode ser visto na Figura 44.

Figura 44 – Reprodutibilidade do óxido VO na adsorção do AM.



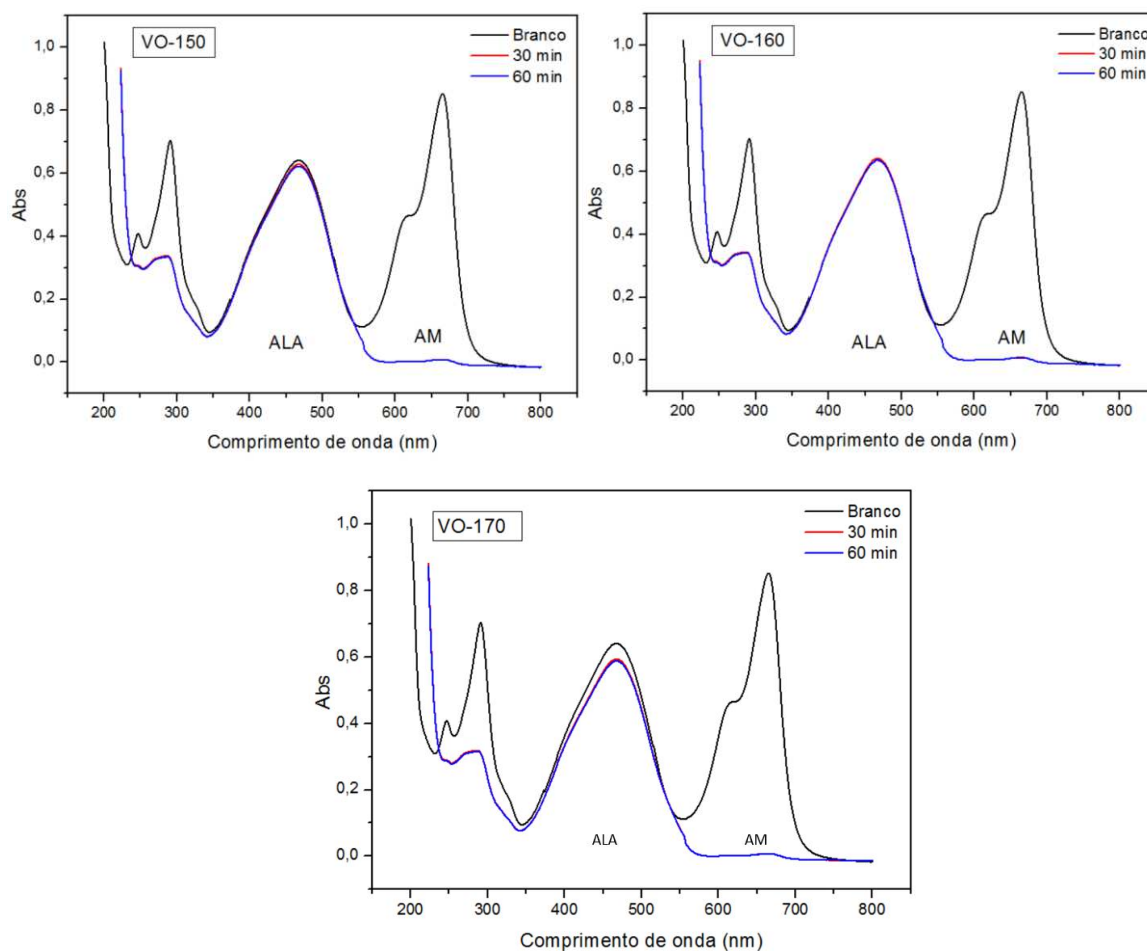
Fonte: a própria autora

Nota-se que o material VO continuou adsorvendo 100% da solução nos seus primeiros 30 minutos, não apresentando diferença na sua capacidade adsortiva.

C.2. 1.9 Influência da Temperatura na Síntese sobre a adsorção

Devido a propriedade adsorptiva do VO, o material foi selecionado para se avaliar a influência da temperatura de síntese, via rota hidrotérmica assistida por micro-ondas, sobre suas propriedades adsorptivas. O material foi sintetizado nas temperaturas 150°C, 160°C e 170°C durante 15 min, e o desempenho de cada um destes adsorventes é mostrado na Figura 45.

Figura 45 – Espectros de UV-Vis de soluções contendo os corantes AM e ALA e óxido VO obtidos via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas nas temperaturas 150°C, 160°C e 170°C, nomeados respectivamente por VO-150, VO-160 e VO-170, e adsorções em função do tempo.



Fonte: a própria autora

Observou-se que para os materiais VO sintetizados nas temperaturas 150°C, 160°C e 170°C a adsorção total do AM continuou ocorrendo nos primeiros 30 minutos

e de maneira seletiva, enquanto para o corante ALA os materiais sintetizados a 150°C e 170°C, adsorveram cerca de 2,91% e 8,46% respectivamente, uma adsorção relativamente baixa, porém, quando comparado com o material sintetizado em 160°C que não apresentou adsorção do ALA, escolheu-se trabalhar com essa temperatura durante a síntese do material.

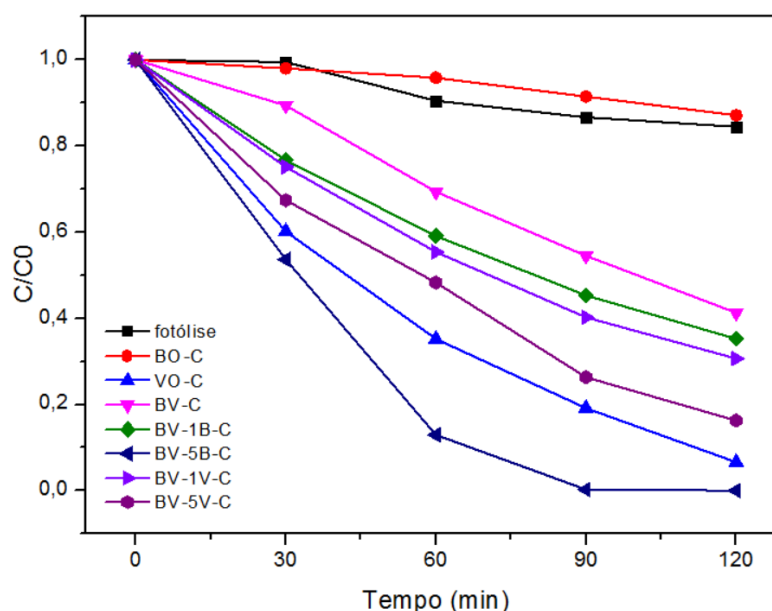
CAPÍTULO 3

FOTODEGRADAÇÃO

C.3. 1. DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA

Depois que os materiais foram submetidos ao tratamento térmico e atingiram o tempo de equilíbrio de adsorção/dessorção (60 min), o processo de fotodegradação foi iniciado com a lâmpada acesa. As curvas de degradação (descoloração) estão apresentadas na Figura 46, com o objetivo de comparar os efeitos dos óxidos puros e dos materiais heteroestruturados.

Figura 46 - Curvas de degradação do azul de metileno utilizando os fotocatalisadores calcinados sob radiação UV.



Fonte: a própria autora

Após 120 min de irradiação UV a menor taxa de descoloração (12,1%) foi para a amostra BO-C, atingindo valores similares à fotólise (15,6%), este menor desempenho pode ser atribuído à presença de Bi_2O_3 no material com fases que não apresentam efeito fotocatalítico. Segundo Liberatti *et al.* (2014) o Bi_2O_3 sintetizado pelo método de combustão com fase monoclinica ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) apresenta menor fotodegradação para molécula do AM (cerca de 37,7%), porém o material com a mistura de fases cristalinas monoclinica ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) e tetragonal ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$) aumentou a taxa para 60,5%. Este resultado confirma o efeito de homo e heterojunções nos materiais. Logo, é vantajoso na descoloração do corante utilizado. O autor Kirubanithy *et al.* (2022) sintetizou Bi_2O_3 pela rota hidrotérmica assistida por micro-

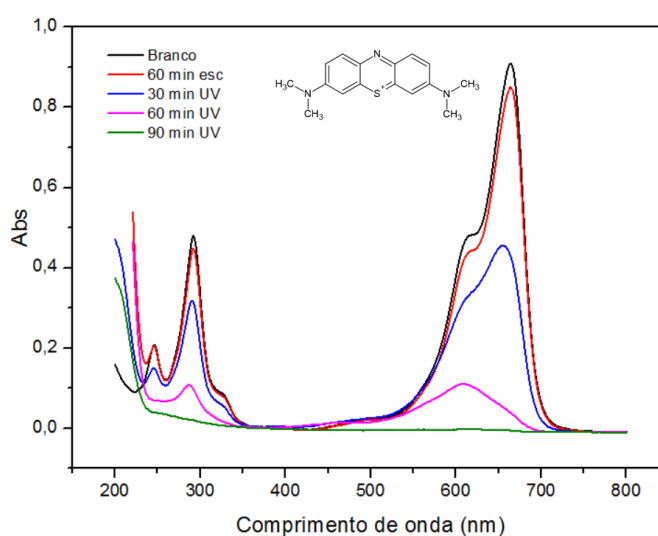
ondas e confirmou por DRX a fase tetragonal β - Bi_2O_3 , que apresentou uma porcentagem de degradação do AM em 90,1%.

A amostra VO-C, mesmo após calcinação, foi o único material que permaneceu com sua propriedade adsortiva, durante os 120 minutos de monitoramento, com 93,4% de remoção do AM adsorvendo e degradando ao mesmo tempo tendo em vista que a lâmpada UV estava ligada no sistema.

As heterojunções BV-5V-C e do BV-1V-C, degradaram significativamente o corante, 84% e 70% respectivamente, uma porcentagem alta, que pode estar relacionada a fato da hetrojunção possui em sua estrutura V_2O_5 , que como mostrado anteriormente possui propriedades adsortivas, provavelmente a taxa de degradação observada esteja relacionada ao efeito simultâneo da adsorção.

O melhor desempenho fotocatalítico foi para o material BV-5B-C que descoloriu praticamente toda a solução, cerca de 99,9% em 90 min, este desempenho pode estar relacionado a maior porcentagem de fase monoclinica do BiVO_4 encontrada no DRX e também a influência da estrutura de Bi_2O_3 na heterojunção formada, assim como o material BV-1B-C que apresenta uma cinética de degradação mais lenta (65%), semelhante a resposta de degradação do óxido simples BV-C caracterizado com fase 100% monoclinica, também apresentou uma taxa de degradação de 59%, muito próxima. Na Figura 47 pode-se ver os espectros de absorção do desempenho da heteroestrutura BV-5B-C.

Figura 47 - Espectros de absorção da solução de AM na presença do material BV-5B-C sob incidência de luz UV. *Insert*: estrutura química do corante azul de metileno.



Fonte: a própria autora

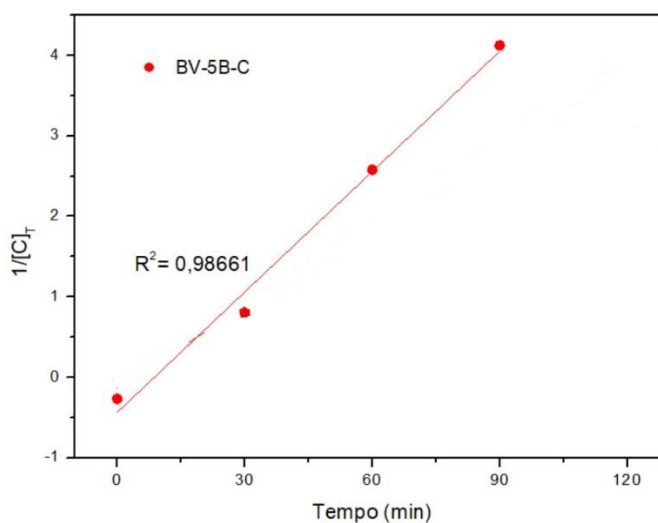
Com a Figura 47 é mais visível acompanhar e verificar a eficiência da heterojunção BV-5B-C que degradou 100% do corante AM de acordo com o limite da técnica utilizada.

Além disso, foi realizado também um estudo da cinética de descoloração do corante AM empregando o material que apresentou o melhor desempenho fotocatalítico, BV-5B-C. Assumiu-se uma cinética de segunda ordem a partir da Equação 2, pois através dos cálculos obteve-se uma constante R^2 próxima de 0,999.

$$\frac{1}{[A]_t} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (\text{Equação 2})$$

Para uma reação de segunda ordem, um gráfico de $1/[A]_t$ versus t , Figura 48 (A) é uma linha reta com inclinação k e intercepta $1/[A]_0$, em que $[A]_t$ é a concentração da solução no tempo t , $[A]_0$ é a concentração da solução no tempo zero, k a constante de velocidade e t o tempo.

Figura 48 – Cinética de descoloração do corante AM com material BV-5B-C.



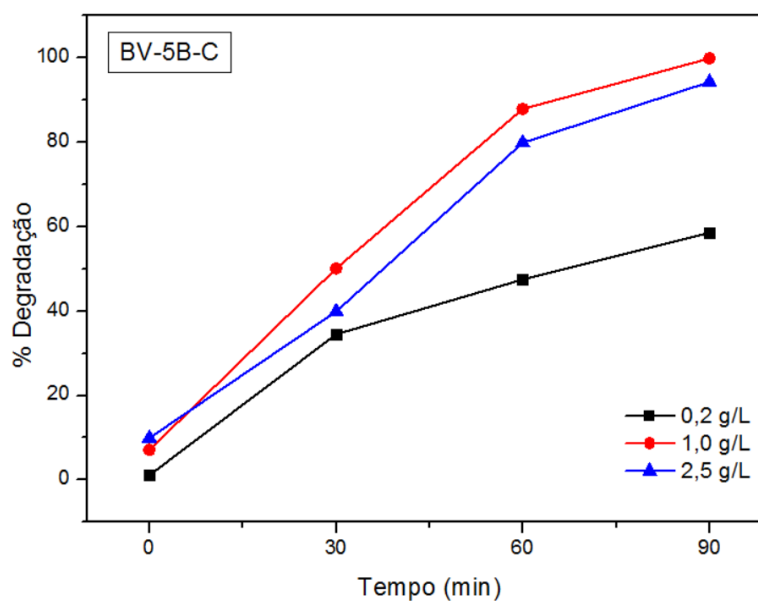
Fonte: a própria autora

O valor de k calculado graficamente (declívio da reta) a partir da Figura 48 para a amostra BV-5B-C que foi $0,04986 \text{ min}^{-1}$, esse resultado confirma a maior atividade fotocatalítica da amostra BV-5B-C, pelo maior valor de constante de velocidade da reação k encontrado.

C.3. 1.1 EFEITO DA DOSAGEM DE CATALISADOR

Um dos parâmetros importantes que influenciam no processo fotocatalítico é a quantidade de catalisador utilizada em solução, observa-se que a velocidade da reação é, em geral, diretamente proporcional à massa do catalisador. Logo, para a hetroestrutura BV-5B-C que apresentou maior eficiência de fotodegradação investigou-se a influência de diferentes concentrações de óxido para a propriedade fotocatalítica. Para isso, variou-se a concentração do catalisador em 0,2; 1,0 e 2,5 g L⁻¹, e os resultados são mostrados na Figura 49.

Figura 49 – Porcentagem de degradação do AM em função do tempo de exposição à luz UV e em diferentes concentrações dos catalisadores para o BV-5B-C. Concentração do AM = 4×10^{-6} mol.L⁻¹ e pH 8,0.



Fonte: a própria autora

Na Figura 49 é mostrado que os catalisadores com concentrações de 1,0 g.L⁻¹, degradaram a solução de corante em taxas acima de 90%. Logo, para a concentração de 2,5 g L⁻¹ de material não foi observado variações significativas no processo de degradação do AM. Não justificando o uso de concentrações acima de 1,0 g de catalisador para degradar soluções de AM. Pôde-se verificar que a taxa de degradação do corante aumentou com o aumento da concentração do catalisador.

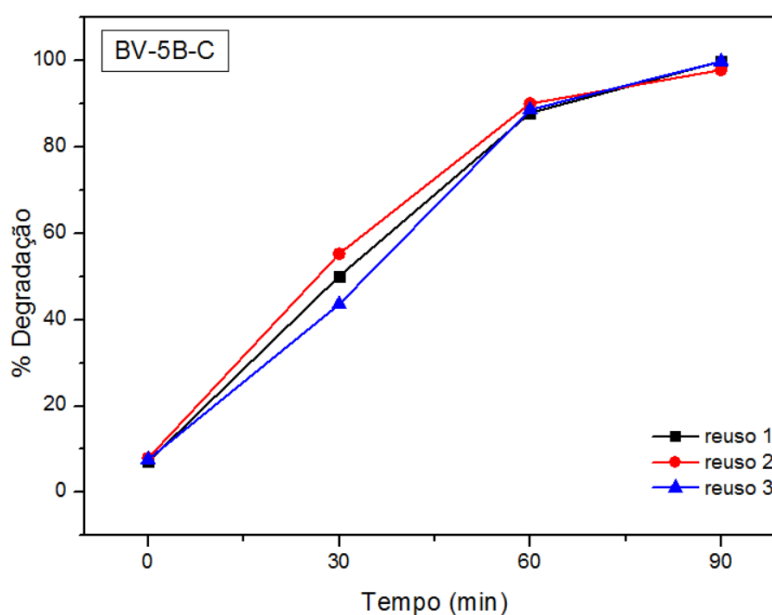
Porém, existe um limite máximo de catalisador que pode ser utilizado, pois depois de uma certa quantidade não são observados maiores desempenhos fotocatalíticos.

A quantidade de fotocatalisador disperso no meio reacional poderá influenciar de maneira negativa o seu desempenho. Isto porque, as soluções podem tornar-se escuras o suficiente a ponto de prejudicar significativamente a penetração da luz no interior da solução, diminuindo assim a eficiência do processo pelos poucos radicais que podem ser formados, para quantidades muito maiores de óxido. Enquanto a utilização de baixas concentrações de óxido tende a diminuir a cinética de degradação. Assim, a concentração de catalisador selecionada neste estudo para a realização dos testes fotocatalíticos foi de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

C.3. 1.2 REUSO DO MATERIAL

Para testar o método e a viabilidade econômica do processo e material sintetizado, verificou-se a reutilização do catalisador. Na Figura 50 é apresentado o resultado para o ciclo de três reutilizações da heterojunção BV-5B-C, em que após 100% de descoloração da solução, o fotocatalisador foi recuperado, lavado com água, centrifugado e reutilizado em outro processo de degradação.

Figura 50 – Porcentagem de degradação pelo tempo para reuso do material em solução de $\text{AM } 4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, pH 8 e $1,0 \text{ g/L}$ catalisador BV-5B-C.



Fonte: a própria autora

Verificou-se que a atividade fotocatalítica do BV-5B-C se manteve a mesma após o óxido ser reutilizado em três processos de fotodegradação, e não houveram alterações significativas no desempenho do material avaliado, mostrando que pode ser reutilizado.

C.3. 1.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SÍNTESE NA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Devido o maior desempenho catalítico durante a fotodegradação do corante AM (Figura 47), selecionou-se o material BV-5B-C para avaliar o efeito da temperatura de síntese sobre sua atividade fotocatalítica.

Sánchez-Martínez *et al.* (2015) sintetizaram BiVO_4 pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas em $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min com os precursores $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em ácido nítrico sob agitação e NH_4VO_3 foi adicionado à solução. O material foi calcinado à $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, obtendo 100% da fase monoclinica. O desempenho fotocatalítico foi de 83% da molécula de Rodamina B.

Wu *et al.* (2016) sintetizaram heterojunções de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$ preparado pelo método hidrotermal convencional, com os precursores $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em ácido nítrico sob agitação e NH_4VO_3 em hidróxido de amônio variando a síntese nas temperaturas de 160, 170 e $180\text{ }^\circ\text{C}$ em 12-18h e chegou-se na conclusão de que o melhor material foi sintetizado em 160°C em 15h, obtendo a fase monoclinica do BiVO_4 e tetragonal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e degradando o ALA sob luz visível durante 120 min e obtendo uma porcentagem de degradação de 97%.

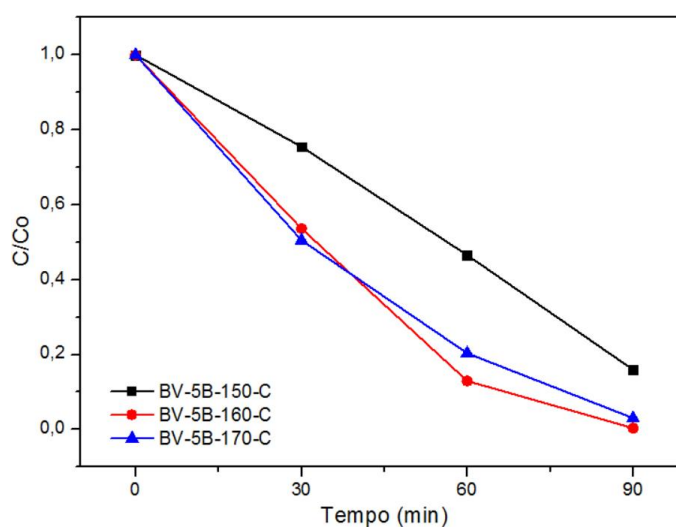
Baseado no trabalho de Sánchez-Martínez *et al.* (2015) que realiza a síntese de seus materiais a partir do micro-ondas, determinou-se conduzir a síntese em uma temperatura próxima à utilizada pelo autor, de 170°C e posteriormente verificar o desempenho fotocatalítico do óxido. Entretanto no trabalho de Wu *et al.* (2016), que realiza a síntese pela rota hidrotérmica convencional em uma temperatura menor, observa-se que seu material apresentou bom desempenho fotocatalítico.

Logo, baseado nos trabalhos citados acima resolveu-se sintetizar o óxido BV-5B-C na temperatura de 160°C usando a síntese hidrotérmica assistida por microondas, em que obteve-se um eficiência de degradação de 100% para molécula de AM. Foram conduzidas demais sínteses em temperaturas próximas, para verificar

se pequenas variações de temperatura impactariam significativamente no desempenho dos materiais.

Na Figura 51 tem-se os resultados obtidos frente a degradação do corante AM para o material BV-5B-C obtido via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas nas temperaturas 150, 160 e 170°C durante 15 min.

Figura 51 – Degradação do azul de metileno utilizando o BV-5B-C obtido nas temperaturas 150°C, 160°C e 170°C via síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas durante 15 min.



Fonte: a própria autora

Verificou-se que a partir da temperatura de síntese igual a 160°C e tempo de 15 minutos o desempenho fotocatalítico do material não se alterou significativamente, sendo a temperatura utilizada de 160°C, variou-se a síntese em 10°C acima e abaixo de 160°C mantendo-se o tempo de 15 minutos para verificar como o material se comportaria. Como visto na Figura 51, em 170°C o desempenho foi semelhante ao material sintetizado em 160°C, enquanto para o material obtido à 150°C a degradação ocorreu de forma relativamente mais lenta durante 90 min sob luz UV, deste modo essa temperatura foi excluída, e tendo em vista que 170°C e 160°C obtiveram respostas semelhantes, a escolha da temperatura em 160°C se deu ao menor custo de energia para a realização a síntese.

3 CONCLUSÃO

A partir dos materiais sintetizados simples e suas heterojunções utilizando o método hidrotérmico assistido por microondas, verificou-se que houve a formação das heteroestruturas de acordo com as caracterizações e que estes materiais apresentaram desempenhos diferentes, após passarem e não passarem pelo tratamento térmico.

Os materiais não calcinados apresentaram um perfil adsorptivo, o óxido VO apresentou uma propriedade de adsorção elevada, onde adsorveu em 30 min 100% do AM e uma propriedade seletiva, em uma solução com a mistura dos corantes AM e ALA adsorveu 100% do AM em 30 min sem interagir com o corante ALA em solução.

Explicado pela carga superficial do material através do pH_{pcz} estudado, o óxido apresentou um pH_{pcz} menor que o pH das soluções, sua superfície de carga era negativa, o que pode-se explicar a atração pelo corante AM (catiônico) e não o ALA (aniônico). Foi o material com maior área superficial $27,85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, diâmetro de poro $7,12 \text{ nm}$ e volume de poro $0,43 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ o que pode ser um complemento para explicar a velocidade de adsorção. Sendo a carga de superfície do óxido e das moléculas as responsáveis por explicar as atrações eletrostáticas observadas, ao diminuir o pH da solução para um pH ácido percebe-se um comportamento inverso, onde o material VO agora com carga superficial positiva atrai moléculas com cargas negativas e não mais positivas, atraindo o corante ALA e permanecendo constante o AM no meio.

O material apresentou reprodutibilidade e um efeito de dessorção do corante AM, quando lavado o óxido com uma solução de pH 1,0, e ao comparar seu efeito de seletividade e dessorção com o carvão ativado, percebe-se que o carvão não apresenta essas propriedades.

Os materiais após o tratamento térmico foram eficientes no processo de fotodegradação, principalmente os heteroestruturados, apresentando uma porcentagem de degradação superior aos seus óxidos simples. A formação de heterojunções na estrutura cristalina de materiais semicondutores contribui para a redução no processo de recombinação do par e^-/h^+ , especificamente a estrutura de BV-5B-C, (heterojunção de BiVO_4 com Bi_2O_3) após calcinação apresentou um baixo efeito de adsorção e melhor eficiência fotocatalítica dentre todos os materiais, conseguindo mineralizar praticamente 100% da concentração de AM em solução, melhor que seu material simples, o BV-C.

Conclui-se que o material VO apresentou um ótimo efeito de adsorção, assim como sua heterojunção BV-5V-C (heterojunção de BiVO_4 com V_2O_5), dando a concluir que a presença de vanádio na estrutura do BiVO_4 , atribui a característica de material adsorativo, seletivo para uso em separação de substâncias em um mesmo meio, recuperação de material adsorvido, sendo o efeito de dessorção e seu reuso. Assim como a heterojunção BV-5B-C, onde o excesso de bismuto aumentou significativamente a fotodegradação do corante AM frente ao óxido puro BV.

4 REFERÊNCIAS

ABDULLAH, F.H.; BAKAR, N.H.H. A.; BAKAR, M. A. Current advancements on the fabrication, modification, and industrial application of zinc oxide as photocatalyst in the removal of organic and inorganic contaminants in aquatic systems. **Journal Of Hazardous Materials**, 2022.

ARUMUGAM, Swaminathan; BAVANI, Thirugnanam; PREEYANGHAA, Mani; ALASWAD, Saleh O.; NEPPOLIAN, Bernaurdshaw; MADHAVAN, Jagannathan; MURUGESAN, Sepperumal. A facile synthesis of visible light driven Ni₃V₂O₈ nano-cube/BiVO₄ nanorod composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity towards degradation of acid orange 7. **Chemosphere**, [S.L.], v. 308, p. 136100, dez. 2022.

ALDAWSARI, Abdullah M.; ALSOHAIMI, Ibrahim; HASSAN, Hassan M.A.; ABDALLA, Zaki E.A.; HASSAN, Ismail; BERBER, Mohamed R.. Tailoring an efficient nanocomposite of activated carbon-layered double hydroxide for elimination of water-soluble dyes. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 857, p. 157551, mar. 2021.

ANTONOPOULOU, M. et al. An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale. **Science of the Total Environment**, v. 765, p. 144163, 2021.

ARAÚJO, B. A. et al. Processos oxidativos avançados aplicados no tratamento de efluentes da produção de membranas: revisão de literatura Advanced oxidative processes applied in effluents treatment of membranes production : a review Procesos oxidativos avanzados aplicados en. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 4, p. 1–19, 2021.

ARAÚJO, K. S. et al. A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 11, n. 2, p. 387–451, 2016.

ARMAN, N. Z. et al. A review on emerging pollutants in the water environment: Existences, health effects and treatment processes. **Water (Switzerland)**, v. 13, n. 22, p. 1–31, 2021.

ASTUTI, Y.; FAUZIYAH, A.; NURHAYATI, S.; WULANSARI, A.D.; ANDIANINGRUM, R.; HAKIM, A.R.; BHADURI, G.. Synthesis of α -Bismuth oxide using solution combustion method and its photocatalytic properties. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, [S.L.], v. 107, p. 012006, 5 fev. 2016.

ASTUTI, Y.; FAUZIYAH, A.; WIDIYANDARI, H.; WIDODO, D. S.. studying impact of citric acid-bismuth nitrate pentahydrate ratio on photocatalytic activity of bismuth oxide prepared by solution combustion method. **Rasayan Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 12, n. 04, p. 2210-2217, 2019.

ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. Átomos: O mundo quântico. In: **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: [s.n.]. p. 113.

AVANSI, Waldir; MENDONÇA, Vagner R. de; LOPES, Osmando F.; RIBEIRO, Caue. Vanadium pentoxide 1-D nanostructures applied to dye removal from aqueous systems by coupling adsorption and visible-light photodegradation. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 5, n. 16, p. 12000-12006, 2015.

AVANSI, Waldir; MENDONÇA, Vagner R.; RIBEIRO, Caue. Estudo da síntese de heteroestruturas de TiO₂/V₂O₅ e sua atividade fotocatalítica. **Journal Nanoparticle Research**, Fortaleza, p. 390-392, 16 abr. 2012.

AYRANCI, Erol; DUMAN, Osman. In-Situ UV-Visible Spectroscopic Study on the Adsorption of some Dyes onto Activated Carbon Cloth. **Separation Science And Technology**, [S.L.], v. 44, n. 15, p. 3735-3752, 30 out. 2009.

BAATRUP, E.; HENRIKSEN, P. G. Disrupted reproductive behavior in unexposed female zebrafish (*Danio rerio*) paired with males exposed to low concentrations of 17 α -ethinylestradiol (EE2). **Aquatic Toxicology**, v. 160, p. 197–204, 2015.

BAGHERI, A. R.; ARAMESH, N.; KHAN, A. A.; GUL, I.; GHOTEKAR, S.; BILAL, M.. Molecularly imprinted polymers-based adsorption and photocatalytic approaches for mitigation of environmentally-hazardous pollutants – A review. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, 2021, n. 1.

BANO, K.; KAUSHAL, S.; SINGH, P. P. A review on photocatalytic degradation of hazardous pesticides using heterojunctions. **Polyhedron**, v. 209, n. September, p. 115465, 2021.

BEKE S. A review of the growth of V₂O₅ films from 1885 to 2010. *Thin Solid Films* 519(2011) 1761-1771.

BUETTNER, G. R. The Pecking Order of Free Radicals and Antioxidants: Lipid Peroxidation, α -Tocopherol, and Ascorbate. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, p. 535–543, **1993**.

BIJLSMA, L. et al. Investigation of pharmaceuticals in a conventional wastewater treatment plant: Removal efficiency, seasonal variation and impact of a nearby hospital. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 2021.

BUSHRA, Rani; SHAHADAT, Mohammad; AHMAD, Anees; NABI, S.A.; UMAR, Khalid; OVES, M.; RAEISSI, A.s.; MUNEER, M.. Synthesis, characterization, antimicrobial activity and applications of polyanilineTi(IV)arsenophosphate adsorbent for the analysis of organic and inorganic pollutants. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 264, p. 481-489, jan. 2014.

BROWN, N. W.; ROBERTSA, E.P.L.; GARFORTH, A.A; DRYFE, R.A.W. Electrochemical regeneration of a carbon-based adsorbent loaded with crystal violet dye. *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 3269-3281, 2004

CALVO-FLORES, F.; ISAC-GARCÍA, J.; DOBADO, J. **Emerging Pollutants: Origin, Structure and Properties**. 1. ed. Weinheim: Wiley-Vch, 2018.

CHAKHTOUNA, H. et al. Recent progress on Ag/TiO₂ photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 33, p. 44638–44666, 2021.

CHEN, Limiao; FENG, Xinyan. Synthesis and characterization of V₂O₅/BiVO₄ cake-like microstructures. **Journal Of The Australian Ceramic Society**, [S.L.], v. 55, n. 4, p. 1067-1074, 1 fev. 2019. Springer Science and Business Media LLC.

COSTA, Tamires Cristina *et al.* Evaluation of the technical and environmental feasibility of adsorption process to remove water soluble organics from produced water: a review. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, [S.L.], v. 208, p. 109360, jan. 2022.

COSTA, L. R. DE C.; NUNES, K. G. P.; FÉRIS, L. A. Ultrasound as an Advanced Oxidative Process: A Review on Treating Pharmaceutical Compounds. **Chemical Engineering and Technology**, v. 44, n. 10, p. 1744–1758, 2021.

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan , a natural aminopolysaccharide for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies : A review of recent literature. *Progress in polymer science*, v. 33, p. 399-447, 2008.

DAI, Hongliang; HAN, Ting; CUI, Junting; LI, Xiang; ABBASI, Haq Nawaz; WANG, Xingang; GUO, Zechong; CHEN, Yong. Stability, aggregation, and sedimentation behaviors of typical nano metal oxide particles in aqueous environment. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 316, p. 115217, ago. 2022.

DELIYANNI, Eleni A.; KYZAS, George Z.; TRIANTAFYLLIDIS, Kostas S.; MATIS, Kostas A.. Activated carbons for the removal of heavy metal ions: a systematic review of recent literature focused on lead and arsenic ions. **Open Chemistry**, [S.L.], v. 13, n. 1, p. 1-2, 1 jan. 2015.

DENG, C.; ZHANG, S.; DONG, Z.; SHANG, Y.. 1D nanostructured sodium vanadium oxide as a novel anode material for aqueous sodium ion batteries. **Nano Energy**, [S.L.], v. 4, p. 49-55, mar. 2014.

DOLIC, S. D. et al. A comparative study of photocatalytically active nanocrystalline tetragonal zircon-type and monoclinic scheelite-type bismuth vanadate. **Ceramics International Journal**, v. 44, p. 17953–17961, 2018.

DONG, Shujun; LEE, G.J.; ZHOU, Rui; WU, Jerry J.. Synthesis of g-C₃N₄/BiVO₄ heterojunction composites for photocatalytic degradation of nonylphenol ethoxylate. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 250, p. 117202, nov. 2020.

EBERL, J.; KISCH, H.; Visible light photooxidations in the presence of α -Bi₂O₃. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 7, n. 11, p. 1400-1406, 2008.

ESCOBEDO-MORALES, A. et al. Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. **Heliyon**, v. 5, p. 1–19, 2019.

FARZANA, M. H.; MEENAKSHI, S. Photo-decolorization and detoxification of toxic dyes using titanium dioxide impregnated chitosan beads. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 70, p. 420-426, Sep 2014

FIORENZA, R.; MAURO, A.; CANTARELLA, M.; IARIA, C.; SCALISI, E. M.; BRUNDO, M. V.; GULINO, A.; SPITALERI, L.; NICOTRA, G.; DATTILO, S.. Preferential removal of pesticides from water by molecular imprinting on TiO₂ photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, 2020.

FREIRE, R. S.; PESSOA, C. A.; KUBOTA, L. T. Self-assembled monolayers applications for the development of electrochemical sensors. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 381–389, maio 2003

GAUTAM, R. K.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Advanced Oxidation Process–Based Nanomaterials for the Remediation of Recalcitrant Pollutants. In: **Nanomaterials for Wastewater Remediation**. 1. ed. [s.l.: s.n.]. p. 33–48.

GAVRILESCU, M. et al. Emerging pollutants in the environment: Present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147–156, 2015.

GHANIZADEH, Gh.; ASGARI, G.. Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. **Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis**, [S.L.], v. 102, n. 1, p. 127-142, 1 out. 2010.

GHIME, D.; GHOSH, P. Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds. In: BUSTILLO-LECOMPTE, C. (Ed.). . **Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects**. Londres: [s.n.]. p. 1–12.

GHOLIPOUR, M. R. et al. Nanocomposite heterojunctions as sunlight-driven photocatalysts for hydrogen production from water splitting. **Nanoscale**, v. 7, p. 8187–8208, 2015.

GRASSI, Mariangela; KAYKIOGLU, Gul; BELGIORNO, Vincenzo; LOFRANO, Giusy. Removal of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Adsorption Process. **Springerbriefs In Molecular Science**, [S.L.], p. 15-37, 2012.

GUAN, Mei-Li; MA, De-Kun; HU, Sheng-Wei; CHEN, Yan-Jun; HUANG, Shao-Ming. From Hollow Olive-Shaped BiVO₄ to n–p Core–Shell BiVO₄@Bi₂O₃ Microspheres: controlled synthesis and enhanced visible-light-responsive photocatalytic properties. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 800-805, 20 dez. 2010.

GUO, M. et al. Enhanced photocatalytic activity of S-doped BiVO₄ photocatalysts. **RSC Advances**, v. 5, p. 58633–58639, 2015

HAQ, I.; RAJ, A. Endocrine-disrupting pollutants in industrial wastewater and their degradation and detoxification approaches. In: BHARAGAVA, R. N.; CHOWDHARY,

P. (Eds.). . **Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management**. 1. ed. [s.l: s.n.]. p. 121–142.

HARADA, T. et al. Toxicity and carcinogenicity of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT). **Toxicological Research**, v. 32, n. 1, p. 21–33, 2016.

HARDCASTLE, Franklin D.; WACHS, Israel E.. The molecular structure of bismuth oxide by Raman spectroscopy. **Journal Of Solid State Chemistry**, [S.L.], v. 97, n. 2, p. 319-331, abr. 1992.

HE, B. B. *Two-Dimensional X-Ray Diffraction*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 426 p., New Jersey, **2009**.

HU, Qili; PANG, Shuyue; WANG, Dan. In-depth Insights into Mathematical Characteristics, Selection Criteria and Common Mistakes of Adsorption Kinetic Models: a critical review. **Separation & Purification Reviews**, v. 51, n. 3, p. 281-299, 1 jul. 2021.

IQBAL, Muhammad J.; ASHIQ, Muhammad N.. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 139, n. 1, p. 57-66, jan. 2007.

IQBAL, Z.; TANWEER, M. S.; ALAM, M.. Recent advances in adsorptive removal of wastewater pollutants by chemically modified metal oxides: a review. **Journal Of Water Process Engineering**, 2022.

JAIN, R.; GUPTA, V. K.; SIKARWAR, S. Adsorption and desorption studies on hazardous dye Naphthol Yellow S. *Journal of hazardous materials*, v. 182, p. 749-56, 2010.

JAWAD, Ali H.; SURIP, S.N.. Upgrading low rank coal into mesoporous activated carbon via microwave process for methylene blue dye adsorption: box behnken design and mechanism study. **Diamond And Related Materials**, v. 127, p. 109199, ago. 2022.

JALILOV, A. S.; ZHANG, C.; SAMUEL, E. L. G.; SIKKEMA, W. K. A.; WU, G.; BERKA, V.; KENT, T. A.; TSAI, A.; TOUR, J. M. Mechanistic Study for the Conversion of Superoxide to Oxygen and Hydrogen Peroxide in Carbono Nanoparticles. *Applied Materials and Interfaces*. V.8, n. 24, p. 15086-15092, 2016.

JIANG, Y. et al. Synthesis, properties and photocatalytic activity of a semiconductor/cellulose composite for dye degradation-a review. **Cellulose**, v. 27, n. 2, p. 595–609, 2020.

JIANG, Wenjun; PELAEZ, Miguel; DIONYSIOU, Dionysios D.; ENTEZARI, Mohammad H.; TSOUTSOU, Dimitra; O'SHEA, Kevin. Chromium(VI) removal by maghemite nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p. 527-533, abr. 2013.

KASPERKIEWICZ, J.; KOVACICH, J.A.; LICHTMAN, D.. XPS studies of vanadium and vanadium oxides. **Journal Of Electron Spectroscopy And Related Phenomena**, [S.L.], v. 32, n. 2, p. 123-132, jan. 1983.

KARPIŃSKA, J.; KOTOWSKA, U. New aspects of occurrence and removal of emerging pollutants. **Water (Switzerland)**, v. 13, n. 17, p. 10–12, 2021.

KIANFAR, Ehsan. Recent advances in synthesis, properties, and applications of vanadium oxide nanotube. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 145, p. 966-978, mar. 2019.

KIRUBANITHY, Kaviyapriya; JAYARAJ, Santhosh Kumar; BEURA, Rosalin; PARAMASIVAM, Thangadurai. Detailed structural and optical studies of the microwave synthesized β -Bi₂O₃ nanostructured photocatalysts: photocatalytic applications on anionic and cationic organic dyes. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [S.L.], v. 17, p. 100629, maio 2022.

KOSMULSKI, M. Surface Charging and Points of Zero Charge. Boca Raton, CRC Press, 2009.

LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, p. 102–113, 1978.

LAMA, G.; MEIJIDE, J.; SANROMÁN, A.; PAZOS, M.. Heterogeneous Advanced Oxidation Processes: current approaches for wastewater treatment. **Catalysts**, 2022, n. 3

LEE, D. H. Evidence of the possible harm of endocrine-disrupting chemicals in humans: Ongoing debates and key issues. **Endocrinology and Metabolism**, v. 33, n. 1, p. 44–52, 2018.

LEI, B. et al. Additive-free hydrothermal synthesis of novel bismuth vanadium oxide dendritic structures as highly efficient visible-light photocatalysts. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 30, p. 429–434, 2015.

LEONTIE, L.; CARAMAN, M.; ALEXE, M.; HARNAGEA, C.. Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films. **Surface Science**, [S.L.], v. 507-510, p. 480-485, jun. 2002.

LIBERATTI, Vanessa Rocha; AFONSO, Renata; LUCILHA, Adriana Campano; SILVA, Paulo Rogerio Catarini da; DALL'ANTONIA, Luiz Henrique. Fotocatálise do azul de metileno na presença de óxido de bismuto sob irradiação de luz UV e solar. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, n. 1, p. 55, 5 maio 2014.

LIMA, Laís Groetares de. Síntese de Óxido de Vanádio, V₂O₅, para Aplicações Ambientais. **Materials Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 1-10, maio 2019.

LINDEN, K. G.; MOHSENI, M. **Advanced Oxidation Processes: Applications in Drinking Water Treatment**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2014. v. 2

LINDSEY, M. E.; TARR, M. A. Quantitation of hydroxyl radical during Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. **Chemosphere**, v. 41, n. 3, p. 409–417, 2000.

LOPES, Osmando F.; CARVALHO, Kele T. G.; AVANSI, Waldir; RIBEIRO, Caue. Growth of BiVO₄ Nanoparticles on a Bi₂O₃ Surface: effect of heterojunction formation on visible irradiation-driven catalytic performance. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 121, n. 25, p. 13747-13756, 21 jun. 2017.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study. **Journal of SolGel 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.

LUNA, Mark Daniel G. de; FLORES, Edgar D.; GENUINO, Divine Angela D.; FUTALAN, Cybelle M.; WAN, Meng-Wei. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls—Optimization, isotherm and kinetic studies. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [S.L.], v. 44, n. 4, p. 646-653, jul. 2013.

LUO, Congwei; WANG, Shishun; WU, Daoji; CHENG, Xiaoxiang; REN, Huixue. UV/Nitrate photocatalysis for degradation of Methylene blue in wastewater: kinetics, transformation products, and toxicity assessment. **Environmental Technology & Innovation**, v. 25, p. 102198, fev. 2022.

MARINHO, J. Z.; PAULA, L. F.; LONGO, E.; PATROCINIO, A. O. T.; LIMA, R. C. Effect of Gd³⁺ doping on structural and photocatalytic properties of ZnO obtained by facile microwave-hydrothermal method. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 4, p. 1–13, 2019.

MALASHCHONAK, M. V et al. Monoclinic bismuth vanadate band gap determination by photoelectrochemical spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v. 201, p. 189–193, 2017.

MALATHI, A. et al. A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 555, p. 47–74, 2018.

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

Mirzaei G. *et al.*, “Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review,” **Sensors Actuators B Chem.**, vol. 237, pp. 749–775, 2016.

MOTITSWE, Moeng Geluk; BADMUS, Kassim Olasunkanmi; KHOTSENG, Lindiwe. Development of Adsorptive Materials for Selective Removal of Toxic Metals in Wastewater: a review. **Catalysts**, v. 12, n. 9, p. 1057, 16 set. 2022.

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

NATARAJAN, Subramanian; BAJAJ, Hari C.; TAYADE, Rajesh J.. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal Of Environmental Sciences**, [S.L.], v. 65, p. 201-222, mar. 2018.

NURMALASARI, N; YULIZAR, Y; APRIANDANU, D O B. Bi₂O₃ nanoparticles: synthesis, characterizations, and photocatalytic activity. **Iop Conference Series: Materials Science and Engineering**, [S.L.], v. 763, n. 1, p. 012036, 1 fev. 2020.

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

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**, 2018, n. 2.

PETRELLA, A. et al. Photocatalytic Degradation of Azo Dyes. Pilot Plant Investigation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 7, p. 2566-2571, Feb 19 2014.

POOSEEKHEAW, Porntipa; THONGPAN, Winai; PANTHAWAN, Arisara; KANTARAK, Ekkapong; SROILA, Wattikon; SINGJAI, Pisith. Porous V₂O₅/TiO₂ Nanoheterostructure Films with Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance Prepared by the Sparking Method. **Molecules**, [S.L.], v. 25, n. 15, p. 3327, 22 jul. 2020.

PREVIDELLO, Bruno Alarcon Fernandes *et al.* O pKa de indicadores ácido-base e os efeitos coloidais. **Química Nova**, [S.L.], v. 29, n. 3, p. 600-606, jun. 2006.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 1, p. 398–428, 2018.

RODRIGUEZ-NARVAEZ, O. M. et al. Treatment technologies for emerging contaminants in water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 323, p. 361–380, 2017.

SALLEH, Mohamad Amran Mohd; MAHMOUD, Dalia Khalid; KARIM, Wan Azlina Wan Abdul; IDRIS, Azni. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. **Desalination**, [S.L.], v. 280, n. 1-3, p. 1-13, out. 2011.

SANCHEZ, W.; EGEA, E. Health and environmental risks associated with emerging pollutants and novel green processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 7, p. 6085–6086, 2018.

SÁNCHEZ-MARTÍNEZ, D.; HERNÁNDEZ-URESTI, D. B.; TORRES-MARTINEZ, Leticia M.; MEJIA-ROSALES, S.. Photocatalytic properties of BiVO₄ synthesized by microwave-assisted hydrothermal method under simulated sunlight irradiation. **Research On Chemical Intermediates**, [S.L.], v. 41, n. 11, p. 8839-8854, 25 fev. 2015.

SAWALHA, Hassan; BADER, Aseel; SARSOOR, Jinan; AL-JABARI, Maher; RENE, Eldon R.. Removal of Dye (Methylene Blue) from Wastewater Using Bio-Char Derived from Agricultural Residues in Palestine: performance and isotherm analysis. **Processes**, [S.L.], v. 10, n. 10, p. 2039, 9 out. 2022.

SEYFORTH, J. A. Scanning Electron Microscopy (SEM): An Introduction to the use of SEM for character-ising the Surface Topology and Composition of Matter with Further Applications. **Experimental Techniques In Condensed Matter Physics**, 2015.

SINGH, S.; SHARMA, R.; MEHTA, B. R. Enhanced surface area, high Zn interstitial defects and band gap reduction in N-doped ZnO nanosheets coupled with BiVO₄ leads to improved photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 411, p. 321–330, 2017

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B; SILVA, H. A. S.; **Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaule da Bananeira (*Musa sp*)** Cad. Pesq., SãoLuís, v. 17 n. 3, p. 71-77, 2010.

SIVAKUMAR, Venkataraman; SURESH, Ranganathan; GIRIBABU, Krishnan; NARAYANAN, Vengidusamy. BiVO₄ nanoparticles: preparation, characterization and photocatalytic activity. **Cogent Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 1074647, 17 ago. 2015.

SHARABI, D.; PAZ, Y.. Preferential photodegradation of contaminants by molecular imprinting on titanium dioxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2010, n. 1-2.

SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; HOLLER, F. J. *Principles of Instrumental Analysis*. 7 ed. Cengage Learning, **2016**.

SU, Juan; ZOU, Xiao-Xin; LI, Guo-Dong; WEI, Xiao; YAN, Chang; WANG, Yu-Ning; ZHAO, Jun; ZHOU, Li-Jing; CHEN, Jie-Sheng. Macroporous V₂O₅-BiVO₄ Composites: effect of heterojunction on the behavior of photogenerated charges. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 115, n. 16, p. 8064-8071, 5 abr. 2011.

SURNEV, S; RAMSEY, M.G; NETZER, F.P. Vanadium oxide surface studies. **Progress In Surface Science**, [S.L.], v. 73, n. 4-8, p. 117-165, nov. 2003.

SURESH, R.; GIRIBABU, K.; MANIGANDAN, R.; MUNUSAMY, S.; KUMAR, S. Praveen; MUTHAMIZH, S.; STEPHEN, A.; NARAYANAN, V.. Doping of Co into V₂O₅ nanoparticles enhances photodegradation of methylene blue. **Journal Of Alloys And Compounds**, v. 598, p. 151-160, jun. 2014.

SOUZA, R. C. et al. Human milk contamination by nine organochlorine pesticide residues (OCPs). **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 55, n. 6, p. 530–538, 2020.

THOMMES, M. et al. 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, p. 1051–1069, 2015.

TSEDENBAL, Bulgan; LEE, Ji Eun; HUH, Seok Hwan; KOO, Bon Heun; LEE, Chan Gyu. Removal of Heavy Metals from Wastewater using α -Fe₂O₃ Nanocrystals. **Korean Journal Of Materials Research**, [S.L.], v. 30, n. 9, p. 447-452, 30 set. 2020.

WANG, Nannan; ZHANG, Yifu; HU, Tao; ZHAO, Yunfeng; MENG, Changgong. Facile hydrothermal synthesis of ultrahigh-aspect-ratio V₂O₅ nanowires for high-performance supercapacitors. **Current Applied Physics**, [S.L.], v. 15, n. 4, p. 493-498, abr. 2015.

WANG, M. et al. Effects of Cu dopants on the structures and photocatalytic performance of cocoon-like Cu-BiVO₄ prepared via ethylene glycol solvothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 8–14, 2017.

WEBER, W. J. e SMITH, E. H. Shdation and design models for adsorption processes. 1987.

WU, Ying; WANG, Jing; HUANG, Yunfang; WEI, Yuelin; SUN, Zhixian; ZHENG, Xuanqing; ZHANG, Chengkun; ZHOU, Ningling; FAN, Leqing; WU, Jihuai. Solvothermal synthesis of Bi₂O₃/BiVO₄ heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic performances. **Journal Of Semiconductors**, [S.L.], v. 37, n. 8, p. 083004, ago. 2016.

YANG, K. et al. Review on heterophase/homophase junctions for efficient photocatalysis: The case of phase transition construction. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, p. 796–818, 2019.

YANG, G.; PARK, S. J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. **Materials**, v. 12, n. 7, 2019.

ZHAO, Ranran; ZHANG, Qixing; XU, Xuezhe; WANG, Wenjia; ZHAO, Weixiong; ZHANG, Weijun; ZHANG, Yongming. Effect of photooxidation on size distribution, light absorption, and molecular compositions of smoke particles from rice straw combustion. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 311, p. 119950, out. 2022.

ZHANG, A. et al. Effects of pH on hydrothermal synthesis and characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 304, p. 28–32, 2009.

ZHANG, L.; CHEN, D.; JIAO, X. Monoclinic Structured BiVO₄ Nanosheets: Hydrothermal Preparation, Formation Mechanism, and Coloristic and Photocatalytic Properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 6, p. 2668–2673, fev. 2006.

ZHANG, Jiancong; WANG, Xing; LIANG, Mengjun; HAN, Minxian; DAI, Jinhong; WEI, Qiang; OO, Than Zaw; AUNG, Su Htike; HUI, Kwun Nam; CHEN, Fuming. High-Performance Photoelectrochemical Desalination Based on the Dye-Sensitized Bi₂O₃ Anode. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 29, p. 33024-33031, 12 jul. 2022.

Zyoud A.; Zu'bi A.; Helal M.H. Otimizando a foto-mineralização de metil laranja aquosa pelo catalisador nano-ZnO em condições naturais simuladas. **J Environ Health Sci Eng.**, v. 46, n.13, 2015.

Zhu, X. H. and Hang, Q. M., "Microscopical and physical characterization of microwave and microwave-hydrothermal synthesis products," **Micron**, vol. 44, no. 1. pp. 21–44, 2013.