

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE - CCTS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS - PPGCM

FERNANDO CAMARGO SOARES

**SÍNTESE DE HETEROESTRUTURAS $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ VIA “BLOCOS DE
CONSTRUÇÃO” PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Sorocaba

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE - CCTS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS - PPGCM

FERNANDO CAMARGO SOARES

**SÍNTESE DE HETEROESTRUTURAS $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ VIA “BLOCOS DE
CONSTRUÇÃO” PARA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

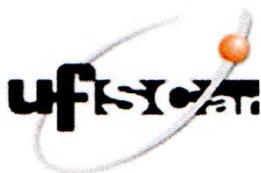
Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos
Materiais para obtenção do título de Mestre em
Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Vagner Romito de
Mendonça

Financiamento: CAPES/DS

Sorocaba

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Fernando Camargo Soares, realizada em 06/03/2020.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça (UFSCar)

Prof. Dr. Alexandre Henrique Pinto (MC)

Profa. Dra. Tamires de Souza Nossa (IFSP - Itapetininga)

Fernando Camargo, Soares

SÍNTESE DE HETEROESTRUTURAS TiO₂/BiVO₄ VIA
"BLOCOS DE CONSTRUÇÃO" PARA APLICAÇÃO EM
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA / Soares Fernando
Camargo -- 2020.
65f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São
Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba
Orientador (a): Vagner Romito de Mendonça
Banca Examinadora: Alexandre Henrique Pinto, Tamires
de Souza Nossa
Bibliografia

1. Fotocatálise Heterogênea. 2. Fotorredução de CO₂. 3.
Heteroestrutura. I. Fernando Camargo, Soares. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe Suely e minha avó Waldice pelo amor incondicional e à memória de Cândido Gomes Soares, avô e amigo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus e aos demais familiares;

Ao Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça pela orientação, confiança e paciência;

À UFSCar e ao PPGCM – campus Sorocaba pela realização dos meus estudos de pós-graduação;

Ao Prof. Dr. Gelson Tiago dos Santos Tavares da Silva e EMBRAPA/CNPDIA pelo suporte e caracterização das amostras;

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), código 001 pela concessão da bolsa de Mestrado;

Ao Prof. Dr. Bruno Fernando Gianelli pelas aulas e início na prática experimental;

Aos meus amigos de longa data André, Danilo, Gilian e Leandro;

Em especial aos meus amigos Rafael Marques, José Maria e Luiz Fernando pelo apoio durante todos esses anos;

Ao Professor e Técnico de laboratório Douglas Del Duque, à futura Professora Rafaella Hissae e ao Mestrando Paulo Falsetti pela parceria;

Aos demais professores do curso técnico, graduação e mestrado pelos ensinamentos;

Aos meus companheiros do NaNoMA e LaFCaH;

Ao Bruno Moraes e Danilo Gomes pela revisão do texto

À Jéssica Almeida pela revisão do texto

À Laíze, meu pilar, minha amiga e companheira, sempre comigo independente das dificuldades;

E a mim mesmo por não desistir.

“A educação não transforma o mundo. Educação muda as pessoas. Pessoas transformam o mundo.”

PAULO FREIRE

“Simples é melhor que complexo. Complexo é melhor que complicado.”

TIM PETERS

RESUMO

SOARES, Fernando Camargo. Título: Síntese de heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ via “Blocos de Construção” para aplicação em Fotocatálise Heterogênea. 2020. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos - *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2020.

Dois problemas ambientais de grande importância são os lançamentos de contaminantes orgânicos em corpos aquáticos e de Dióxido de Carbono (CO_2) na atmosfera. O primeiro caso se deve a fatores como aumento da atividade industrial e agrícola, que ocasiona o despejo de efluentes em corpos aquáticos. O CO_2 é um dos principais responsáveis pelo Efeito Estufa, no entanto, é essencial para a vida, participando da fotossíntese. Devido ao seu excesso, tornam-se necessários meios para sua redução ou aproveitamento. Uma possibilidade para a degradação de contaminantes em meio aquoso e conversão do CO_2 é pelo emprego da Fotocatálise Heterogênea (FH) utilizando heteroestruturas de semicondutores nanoestruturados. Como alternativa ao TiO_2 , que possui alta taxa de recombinação e de ser excitado com radiação ultravioleta, heteroestruturas possuem potencial para aplicação em processos de Fotocatálise Heterogênea, tanto para processos oxidativos ou de redução. Este trabalho teve por objetivo a síntese de heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ para aplicação em Fotocatálise Heterogênea. Para se obter um maior controle da síntese, estas foram sintetizadas via “Blocos de Construção”, utilizando os componentes cristalizados como precursores das heteroestruturas. Foi estudado o sistema $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ em diferentes proporções de modo a se buscar a melhor relação Ti:Bi para aumento da eficiência e seletividade. Estas heteroestruturas foram caracterizadas via Difractometria de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão (MEV e MET), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Reflexão Difusa (DRS) e Adsorção de N_2 em baixas temperaturas (método de BET). Esses materiais foram empregados na fotodegradação do corante Azul de Metileno em água utilizando radiação UV e fotorredução de CO_2 em fase gasosa utilizando radiação visível. Os resultados mostram que as heteroestruturas apresentaram maior eficiência que os materiais isolados, um indicativo da formação destas. Ainda, a eficiência foi influenciada pela proporção entre os semicondutores e tempo de tratamento, mostrando que a formação da interface deve ser dependente de parâmetros cinéticos de síntese.

Palavras-chave: Fotocatálise Heterogênea; Fotorredução de CO_2 ; Fotodegradação; Heteroestruturas; Semicondutor.

ABSTRACT

SOARES, Fernando Camargo. Title: Synthesis of heterostructure $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ via “Building Blocks” for application in Heterogeneous Photocatalysis. 2020. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos, *campus Sorocaba*, Sorocaba, 2020.

Two environmental problems of great importance today are the release of organic contaminants in aquatic bodies and Carbon Dioxide (CO_2) in the atmosphere. The first problem is associated with increased industrial and agricultural activity, which releases contaminated effluents into aquatic bodies. CO_2 is one of the main responsible for the Greenhouse Effect, however, it is essential for life, participating in the photosynthesis process. Due to CO_2 excess, decomposition methods or possible uses are necessary. Heterogeneous Photocatalysis (HF) using nanostructured semiconductors as heterostructures are a great option for the degradation of contaminants in aqueous media and to CO_2 conversion. As an alternative to TiO_2 , which has high recombination rate and of being excited only with radiation from the ultraviolet region, heterostructures have the potential for application in HF processes, both for oxidative and reduction process. Based on the above, this work aimed at the synthesis of $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ heterostructures for application in HF. As a way to obtain greater control of the synthesis, these synthesized by “Building Blocks”, using the crystallized components as heterostructures precursors. It was studied the $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ system with different proportions in order to find the best Ti: Bi ratio to increase efficiency and selectivity. These heterostructures were characterized by X-Ray Diffractometry (XRD), Scanning and Transmission Electron Microscopy (SEM and MET), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Diffuse Reflection Spectroscopy (DRS) and N_2 adsorption at low temperatures (BET method). The photodegradation of Methylene Blue dye in water using UV radiation and photoreduction of CO_2 in the gas phase using visible radiation it was applied for these materials. The results showed that heterostructures were more efficient than isolated materials, an indication of their formation. Besides, the proportion between semiconductors and treatment time has influenced the efficiency, showing that the interface formation must be dependent on kinetic parameters in the synthesis.

Keywords: CO_2 Photoreduction. Heterogeneous Photocatalysis. Heterostructure. Photodegradation. Semiconductor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Desenho esquemático do princípio de atuação de um semiconductor no processo de Fotocatálise Heterogênea.....	15
Figura 1.2 - Desenho esquemático dos tipos de heteroestrutura. E_{VAC} é a energia no vácuo; EC e EV são a banda de condução e valência respectivamente; E_F é a energia de Fermi, χ é eletroafinidade e ϕ é a função trabalho.....	19
Figura 1.3 - Desenho dos sistemas cristalinos. Em (A) sistema cristalino tetragonal; em (B) sistema cristalino monoclinico.	20
Figura 1.4 - Desenho da heterojunção entre $TiO_2/BiVO_4$ e o sentido de migração de cargas.	21
Figura 1.5 - Gráfico Energia livre vs raio crítico demonstrando as etapas do processo de solidificação.....	22
Figura 1.6 - Desenho esquemático sobre os mecanismos de crescimento. Em (A) mecanismo <i>Ostwald Ripening</i> onde o crescimento das maiores ocorre em função das menores e em (B) Coalescência Orientada onde a formação é através de colisões.	24
Figura 1.7 - Representação pictórica do processo de formação de uma heteroestrutura utilizada neste trabalho.....	25
Figura 3.1 – Desenho esquemático do Reator hidrotérmico: Componentes (A) Controlador PID; (B) Reator Hidrotérmico, contendo os componentes: 1 -Válvula de alívio de pressão; 2 - Termopar; 3 - Manômetro; 4 - Resistência tipo coleira; 5 - Copo de Politetrafluoretileno; 6 - Tela de amianto.	27
Figura 3.2 - Desenho de uma molécula correspondente ao Azul de Metileno.....	30
Figura 3.3 - Desenho esquemático do reator fotocatalítico. Em (A) visão geral do reator fotocatalítico; em (B) a descrição de seus componentes.	31
Figura 3.4 - Desenho esquemático do reator em fase gasosa para conversão de CO_2	32
Figura 3.5 - Desenho esquemático do processo de injeção de CO_2 para testes de conversão de CO_2	32
Figura 4.1 - Gráfico do padrão de difração de Raios-X dos semicondutores isolados e das heteroestruturas obtidas.	36
Figura 4.2 - Imagem da morfologia das amostras de TiO_2 anatase e <i>m</i> - $BiVO_4$	37
Figura 4.3 - Imagem da morfologia das heteroestruturas por MEV. Ambas com o TiO_2 anatase indicado pela seta branca.....	38
Figura 4.4 - Imagens das heteroestruturas. Em (A) MET; (B) HRTEM demonstrando formação de TiO_2 anatase sobre o <i>m</i> - $BiVO_4$	39

Figura 4.5 - Imagens de EDX das heteroestruturas: em (A, B e C) as respectivas áreas ocupadas pelos elementos; em (D) MET da heteroestrutura e o sentido da varredura; em (E) TiO ₂ anatase e <i>m</i> -BiVO ₄ supostamente em contato destacado pelo quadrado vermelho; em (F, G e H) os elementos que a compõe; em (I, J e K) a contagem dos elementos presentes em função da posição.....	41
Figura 4.6 - Gráfico dos espectros de absorção ATR – FTIR.....	45
Figura 4.7 - Gráficos das amostras isoladas e Het 2:1 obtidos através da do método de Tauc.....	46
Figura 4.8 - Gráficos de degradação. Em (A) variação da concentração do corante MB em função do tempo na presença de semicondutores sob radiação UV; em (B) linearização da degradação do corante.....	49
Figura 4.9 - Gráfico de decaimento da concentração do corante MB na presença das heteroestruturas sob radiação UV em diferentes pH de síntese para a amostra Het 2:1	51
Figura 4.10 – Gráfico de decaimento da concentração do corante MB para as amostras Het 2:1 com diferentes tempos de tratamento na presença dos semicondutores sob radiação UV e a cinética de reação.....	52
Figura 4.11 - Gráficos dos valores da constante de pseudo 1ª ordem <i>k'</i> . Em (A) proporção de TiO ₂ anatase e em (B) função do tempo.....	53
Figura 4.12 – Gráficos dos ensaios de Fotorredução de CO ₂ sob radiação visível com amostras sintetizadas. Em (A) produção de CH ₄ e em (B) produção de CO.....	55
Figura 4.13 – Gráfico da curva de BET vs TiO ₂ anatase para a Het 5:1. A relação linear permite obter a %TiO ₂ anatase em função da área superficial específica.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Identificação das amostras e as proporções utilizadas.	29
Tabela 4.1 - Tamanho do cristalito através da determinação da largura à meia altura (FWHM).	40
Tabela 4.2 - ASE obtida através da técnica de Adsorção de N ₂ e diâmetro das amostras isoladas obtido através da equação 4.1.....	44
Tabela 4.3 - Valores de <i>bandgap</i> para as Het 1:2, 5:1 e 10:1 na região Visível e UV.....	47
Tabela 4.4 - Valores da constante de pseudo 1ª ordem <i>k'</i> para as amostras referência e para as heteroestruturas.....	50
Tabela 4.5 - Valores da constante de pseudo 1ª ordem <i>k'</i> para as amostras Het 2:1 com tempos diferentes.....	53
Tabela 4.6 - Potenciais de redução das reações observadas relacionadas a Fotorredução de CO ₂ e os potenciais redox.....	55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	14
1.2. HETEROESTRUTURAS	17
1.2.1. A heteroestrutura TiO₂/BiVO₄	19
1.3. CRESCIMENTO DE CRISTAIS	21
1.4. “BLOCOS DE CONSTRUÇÃO” E COALESCÊNCIA ORIENTADA	24
2. OBJETIVOS	26
3. PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1. SÍNTESE DOS MATERIAIS	27
3.1.1. Reator Hidrotérmico	27
3.1.2. Síntese dos semicondutores precursores	28
3.1.3. Heteroestruturas TiO₂/BiVO₄: estratégia “Blocos de Construção”	29
3.2. ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	30
3.2.1. Fotodegradação de contaminantes em meio aquoso	30
3.2.2. Fotorredução de CO₂	31
3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	33
3.3.1. Difractometria de Raios-X	33
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)	33
3.3.3. Espectroscopia de Raio-X por Energia Dispersiva	34
3.3.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier	34
3.3.5. Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis	34
3.3.4. Adsorção de N₂ em Baixas Temperaturas	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1. COMPOSIÇÃO E MORFOLOGIA	35
4.2. PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS	47
4.2.1. Fotodegradação de contaminante em meio aquoso	48
4.2.2. Fotorredução de CO₂	54
4.3. ESTUDO DA AMOSTRA HET 5:1	56
5. CONCLUSÃO	58
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

1. INTRODUÇÃO

O aumento significativo da produção industrial no final do século XIX e a conseqüente maior utilização de combustíveis fósseis, desmatamentos e produção de hidrocarbonetos em excesso, ocasionaram a um alarmante aumento na proporção de CO₂ na atmosfera intensificando os problemas ambientais.¹ Dessa forma, iniciativas sustentáveis ou possíveis soluções para a diminuição destes problemas tem sido continuamente propostas. No decorrer dos anos, a emissão de CO₂ teve um crescimento significativo e o que torna esse fato extremamente preocupante é que seu crescimento se deve a fatores relacionados a atividades antrópicas. Sua emissão em demasia conforme mencionado causada por desmatamentos, setores de transporte e energia aumentam consideravelmente a temperatura média global com projeções nada animadoras em relação a sua diminuição.² Para enfrentar tal problema são sugeridas ações entre diferentes nações para a redução de sua emissão, estocagem desse gás em formações geológicas ou sua possível conversão.³

Outro problema decorrente destas atividades é o despejo de efluentes contendo contaminantes orgânicos como corantes ou pesticidas, frutos de atividades industriais e/ou agrícolas. Este tipo de contaminação depende, entre outras características, das propriedades físico-químicas do agente contaminante como a solubilidade, por exemplo.⁴ O aumento da concentração deste tipo de composto no meio ambiente afeta a utilização da água potável assim como contaminação da fauna e da flora.

O estudo de materiais com potencial redox e propriedades adsorventes tornam-se imprescindíveis para um futuro sustentável. Dentre diversos materiais e métodos utilizados, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) e sua variante, a Fotocatálise Heterogênea (FH) possibilitam uma nova forma de solucionar ou diminuir esse problema. O emprego de materiais nanoestruturados na forma de heteroestruturas concebidas utilizando semicondutores com propriedades fotocatalíticas pode ser interessante baseado na tendência de uma sociedade sustentável.

Assim, são necessários esforços contínuos em busca de processos físico-químicos que possam ser aplicados na mitigação de ambos os problemas. Para tanto, se faz necessária a busca por materiais com aplicações versáteis para atender a solução de ambos os problemas citados.

1.1. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

O uso de pesticidas relacionados as atividades agrícolas e corantes utilizados em indústrias têxteis tiveram aumento gradativo no decorrer dos anos assim como a discussão acerca sobre possíveis danos ao meio ambiente. Governos e entidades estão cada vez mais preocupados com assuntos de interesse ambiental e conseqüentemente contaminação do ambiente advindos de atividades agrícolas e/ou industriais exigindo uso adequado de compostos nocivos utilizados nas atividades mencionadas e em caso de contaminação possíveis formas de descontaminação, com normas de regulamentação específicas para sua utilização. Uma possibilidade é o emprego de agentes oxidantes/redutores para diminuição da concentração de pesticidas, corantes orgânicos ou gases de Efeito Estufa. Os Processos Oxidativos Avançados são utilizados para este tipo de tratamento e sua variante, a Fotocatálise Heterogênea, baseia-se na formação de espécies com alto poder oxidativo tal como radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e podem ser aplicados na forma de semicondutores nanoestruturados em suspensão aquosa.⁵ Este processo é de interesse ambiental pois pode ser aplicado tanto no processo de degradação de contaminante em meio aquoso quanto em meio gasoso.

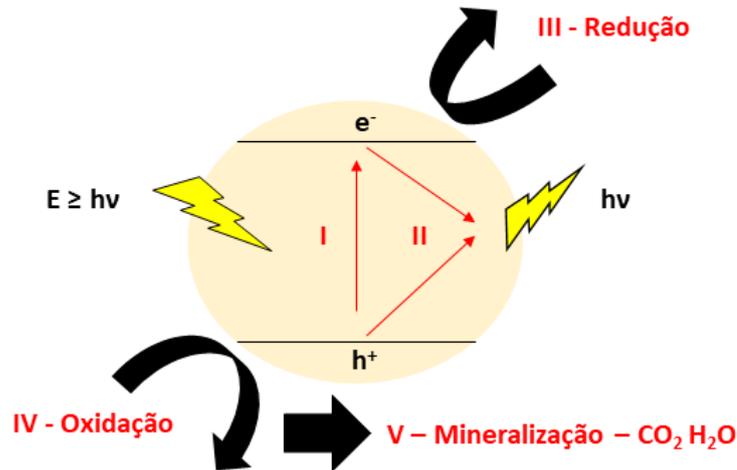
A Fotocatálise Heterogênea consiste no uso de semicondutores na formação de espécies reativas adsorvidas na superfície destes que promovem a ocorrência de reações em uma interface líquido-ar ou sólido-líquido, onde o semicondutor é excitado por radiação eletromagnética, promovendo reações de oxidação/redução de interesse em sua superfície através de cargas fotogeradas, a depender de seu potencial de redução.

Semicondutores são materiais que possuem, Bandas de Valência (BV) totalmente preenchidas e Bandas de Condução (BC) totalmente vazias, separadas por um espaçamento chamado de banda proibida, ou *bandgap*. Essa característica que o difere em relação aos metais, onde essas mesmas bandas são sobrepostas. Quando um fóton com energia igual ou superior à energia do *bandgap* incide sobre a superfície de um semicondutor e é por ele absorvido, ocorre a promoção de um elétron e^- da BV para a BC, com a geração concomitante de um buraco h^+ na BV, portanto esse espaçamento entre bandas tem relação com a formação de cargas que serão utilizadas para formar espécies reativas. A formação do par e^-/h^+ , chamado de éxciton, depende da diferença de energia entre o mínimo da BC e o máximo da BV do semicondutor em questão. Semicondutores são amplamente empregados em processos fotocatalíticos devido ao seu potencial redox e ativação por radiação eletromagnética em diferentes comprimentos de onda.

Tal evidência foi discutida por Fujishima e Honda que demonstraram o potencial redox do semiconductor TiO_2 na oxidação da água, produzindo H_2 e O_2 .⁶ Os valores do potencial de redução dos buracos da BV, normalmente encontram-se em +1,0 e +3,5 V vs EPH demonstrando que estes são poderosos oxidantes, enquanto que os elétrons na BC apresentam-se como moderados redutores, com valores de potencial de redução entre -0,5 e -1,5 V vs EPH. Obviamente estes valores dependem do semiconductor em questão e também das condições do meio onde estes se encontram.⁷ A Figura 1.1 apresenta uma visão esquemática dos processos que podem ocorrer com o semiconductor após sua ativação.⁸

Para ocorrência de reações de oxidação/redução, é necessário que o e_{BC}^- e o h_{BV}^+ atinjam a superfície do material, processo este que leva alguns nanossegundos.⁹ Entretanto, neste período pode ocorrer a recombinação do par de cargas fotogeradas, o que inviabiliza a promoção das reações pertinentes ao processo mostradas nas etapas III – etapa que interessa na fotorredução do CO_2 – e IV – etapa que é importante na fotodegradação de contaminantes – da Figura 1.1.

Figura 1.1 - Desenho esquemático do princípio de atuação de um semiconductor no processo de Fotocatálise Heterogênea.



Fonte: Adaptado de Wang *et.al.*, 2014.⁸

Em I ocorre a formação de cargas e_{BC}^- e h_{BV}^+ pela absorção de um fóton com energia maior ou igual a E_{BG} . Em II ocorre a recombinação das cargas fotogeradas com liberação da energia absorvida. Em III redução de espécies por e_{BC}^- - etapa de interesse na redução de CO_2 . Em IV oxidação de espécies por h_{BV}^+ - etapa de interesse na fotodegradação de contaminantes e em V reações de oxidação e mineralização de contaminantes importantes em tratamento de efluentes.

Dessa forma, processos como a FH são amplamente utilizados na degradação de compostos orgânicos utilizando reações de oxidação/redução e, como visto na Figura 1.1 para ocorrência dessas reações, é necessário que a formação do par e^-/h^+ seja suficientemente estável. Em processos fotocatalíticos a recombinação, ou seja, a aniquilação desse par e^-/h^+ é indesejável por não permitir um tempo hábil para a captura das cargas por espécies adsorvidas na superfície do semicondutor.⁸

O emprego de semicondutor fotoativado em meio aquoso ou gasoso é uma variante dos Processos Oxidativos Avançados (POA's). Estes são baseados na formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) ou superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), que possuem alto poder de oxidação, e tem sido amplamente empregados nos mais diversos sistemas de interesse ambiental, como na degradação de componentes orgânicos em compostos menos nocivos ou de valor agregado. A característica do processo de FH permite sua aplicação em tratamento de efluentes de forma efetiva, contrapondo-se com sistemas tradicionais de tratamento como os métodos físicos que apenas separam fisicamente os resíduos tóxicos, não degradando os mesmos.¹⁰

Inúmeros semicondutores são aplicados como fotocatalisadores tais como TiO_2 , ZnO e MgO ^{10,11} devido as suas propriedades eletrônicas e estruturais. Lima e colaboradores utilizaram como fotocatalisador TiO_2 e ZnO para oxidação do corante amarelo Cassafix CA-3R[®], um corante reativo do grupo aromático utilizado em indústrias têxteis.¹²

Cordeiro, Leite e Dezotti utilizaram TiO_2 na eliminação de espécies bacterianas¹³ e Chen e colaboradores assim como Prado e colaboradores reportaram atividade fotocatalítica do Nb_2O_5 na produção de hidrogênio e degradação do corante Índigo-Carmim respectivamente.^{14,15} Lopes e colaboradores mostraram a aplicabilidade do BiVO_4 em processos de fotodegradação sob radiação visível, apresentando os possíveis mecanismos de atuação deste semicondutor.¹⁶ Este mesmo semicondutor é amplamente reportado como ativo na fotorredução de CO_2 .¹⁷ Os exemplos mencionados acima demonstram a versatilidade de aplicações de semicondutores nanoestruturados em processos de interesse ambiental tanto em meio aquoso quanto gasoso. Por conta das características do processo de FH, a aplicação de semicondutores nanoestruturados fotoativados em reações de conversão de CO_2 torna-se possível.¹⁸ A conversão do CO_2 em produtos com valor agregado através de processos fotocatalíticos, também conhecido como fotossíntese artificial apresenta potencial para transformar radicalmente a economia atual baseada em combustíveis fósseis em uma economia sustentável baseada em fótons.¹⁹ O interesse no desenvolvimento de processos para a promoção da fotossíntese artificial tem vários pontos, como a possibilidade de obtenção de combustíveis

verdes.²⁰ As equações abaixo listam as possibilidades de reações para a conversão do CO₂, bem como seus potenciais (*vs* EPH). Importante notar que todas as reações descritas abaixo necessitam de mais de um elétron para a formação dos produtos, ou seja, é necessário produzir compostos intermediários para facilitar a formação de produtos de interesse. A reação descrita de acordo com 5 apresenta o menor potencial de redução.²¹

- | | |
|--|-------------------------|
| 1. CO ₂ + 2e ⁻ + 2H ⁺ → CO + H ₂ O | E ⁰ = -0,53V |
| 2. CO ₂ + 2e ⁻ + 2H ⁺ → HCOOH | E ⁰ = -0,61V |
| 3. CO ₂ + 4e ⁻ + 4H ⁺ → HCOH + H ₂ O | E ⁰ = -0,48V |
| 4. CO ₂ + 6e ⁻ + 6H ⁺ → CH ₃ OH + H ₂ O | E ⁰ = -0,38V |
| 5. CO ₂ + 8e ⁻ + 8H ⁺ → CH ₄ + 2H ₂ O | E ⁰ = -0,24V |

A fotorredução do CO₂ pode ser viabilizada ao se aplicar materiais que possuam potencial de redução adequado para seus elétrons quando excitados para a BC. Neste contexto, o BiVO₄ se mostra interessante pelo fato de poder ser ativado com radiação da região do visível, apresentando o valor de absorção de 553 nm para a fase monoclinica o que configura um ganho econômico para o processo com a aplicação deste composto relatada na literatura.^{22,23}

Portanto, para assegurar a ocorrência de reações de oxidação/redução entre o semicondutor e o meio líquido ou gasoso em questão é necessário evitar a recombinação das cargas fotogeradas. Para tal pode-se utilizar semicondutores dopados²⁴, revestimento de fotocatalisadores²⁵ ou heteroestruturas.²⁶

1.2. HETEROESTRUTURAS

Heteroestruturas são sistemas nos quais materiais de diferentes composições ou estruturas dividem uma interface comum formando um único material com propriedades elétricas, ópticas e químicas distintas em relação aos compostos usados de forma isolada,²⁷ formando uma única estrutura cristalina e em alguns casos apresentando características de um material monocristalino, isento de defeitos.²⁸ Semicondutores tais como TiO₂, ZnO e MgO são utilizados devido às suas propriedades fotocatalíticas em processos de degradação e conversão de espécies, por outro lado, estes apresentam rápida recombinação do par e⁻/h⁺ quando aplicados de forma isolada, não permitindo reações de oxidação e redução. Para suprir esse fator limitante, a utilização de heteroestruturas de diferentes tipos é promissora e sua aplicação

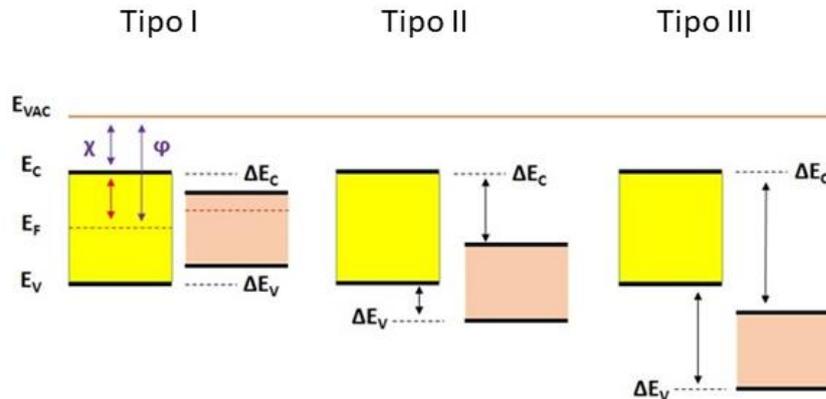
em fotossíntese artificial e na fotodegradação de contaminantes têm sido largamente relatadas na literatura.^{29,30,31,32,33}

Assim, a redução da taxa de recombinação das cargas fotogeradas aumenta por sobremaneira a eficiência do processo, possibilitando o controle de diversos parâmetros de importância em tecnologias envolvendo semicondutores. Apesar de relativamente nova, tem-se como previsão que esta já imensa área da Ciência dos Materiais influenciará fortemente o futuro do desenvolvimento de materiais com definidas funções.²⁷

As heteroestruturas são classificadas em três diferentes tipos, dependendo da relação entre as bandas de energia dos materiais, i.e., bandas de condução e valência que a compõe. Essas características possibilitam o controle de diversos parâmetros de importância em tecnologias envolvendo semicondutores, por exemplo, a formação de cargas fotogeradas. Para a concepção das heteroestruturas, é necessário a formação de uma interface que permita a separação entre as cargas proporcionada pelo alinhamento dos níveis de Fermi de ambos os semicondutores provocando separação espacial das cargas fotogeradas e conseqüentemente diminuindo a taxa de recombinação. A seguir, uma descrição breve dos três tipos possíveis, neste caso, de heteroestruturas.

Nas heteroestruturas do Tipo I, a BC de um semiconductor é inferior em relação ao outro semiconductor e a BV é superior. Em um processo de excitação típico desse material, as cargas fotogeradas, e^- e h^+ , são acumuladas no semiconductor de menor *bandgap*, não permitindo a separação entre as mesmas, processo limitante na aplicação em processos fotocatalíticos. Em relação a heteroestrutura Tipo II, a formação de uma interface permite que e^- e h^+ migrem em sentidos opostos promovendo uma separação entre as cargas, diminuindo a taxa de recombinação permitindo que as reações de interesse sejam possíveis, portanto passíveis de aplicação em processos fotocatalíticos.²⁶ A heteroestrutura do Tipo III não permite o alinhamento entre os níveis de Fermi, conseqüentemente a promoção de cargas fotogeradas, fator limitante em fotocatalise. Os três tipos são apresentados³⁴ na Figura 1.2.

Figura 1.2 - Desenho esquemático dos tipos de heteroestrutura. E_{VAC} é a energia no vácuo; E_C e E_V são a banda de condução e valência respectivamente; E_F é a energia de Fermi, χ é eletroafinidade e ϕ é a função trabalho.



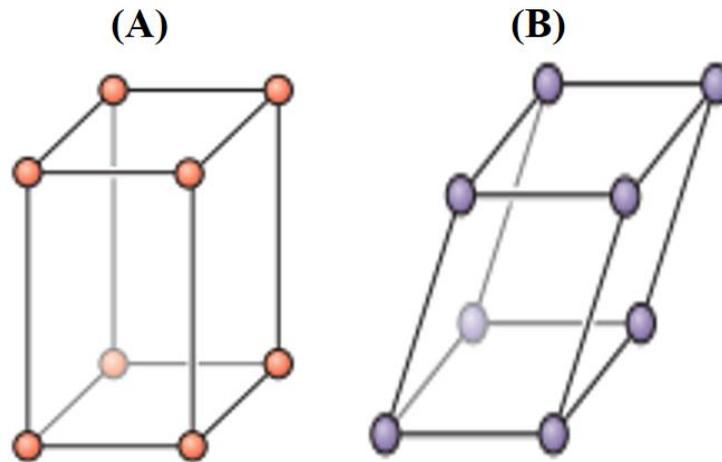
Fonte: Adaptado de Lopes, O, F *et.al.*, 2015.³⁵

Diversas metodologias de síntese são utilizadas na formação de heteroestruturas tais como método solvotérmico³⁶, sol-gel³⁷, deposição química a vapor³⁸ e o método hidrotérmico tradicional, utilizado no presente trabalho. Por outro lado, heteroestruturas são consideradas materiais complexos e sua obtenção de maneira efetiva depende dos parâmetros de síntese e dos tipos de semicondutores utilizados na formação da heteroestrutura.²⁶

1.2.1. A heteroestrutura $TiO_2/BiVO_4$

Heteroestruturas conforme mencionado acima são formadas através de uma interface de materiais com diferentes composições e estruturas. O TiO_2 é conhecido como um material multifuncional devido sua aplicação em pigmento de tintas, dispositivos elétricos, aplicações médicas, revestimentos anticorrosivos e como fotocatalisador.³⁹ Por outro lado, utilizado de forma isolada em processos fotocatalíticos é limitado devido ao seu elevado *bandgap* e taxa de recombinação. Quando acoplado a determinados semicondutores, suas propriedades fotoelétricas e fotoquímicas intrínsecas são mantidas, porém, conforme supracitado a recombinação é um fenômeno indesejado. Para suprir tal deficiência, a formação de uma interface (heterojunção) permite migração de cargas entre os semicondutores, que depende do tipo de heteroestrutura, formação do par e^-/h^+ , migração das cargas e minimização do aniquilamento do par e^-/h^+ através do espaçamento entre as cargas que são fotogeradas. Essas condições que permitem a possibilidade de ocorrência das reações redox.⁴⁰ Assim como o TiO_2 , o $BiVO_4$ possui três fases cristalinas distintas, que segue, tetragonal do tipo zircônia, tetragonal do tipo *scheelite* e monoclinica¹⁶, sendo esta a mais utilizada devido ao seu *bandgap* reduzido⁴¹ e seu potencial na aplicação na reforma de CO_2 .¹⁷

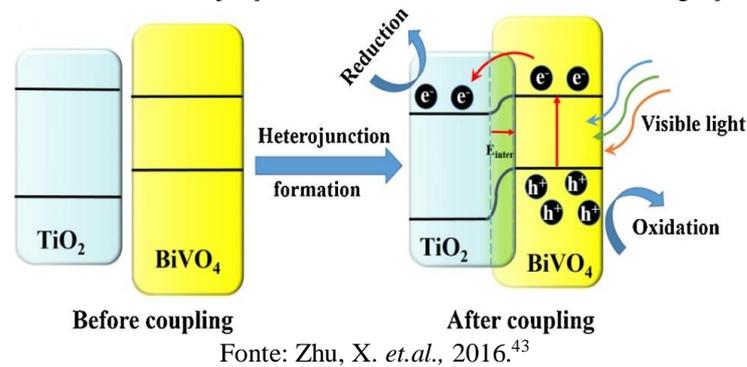
Figura 1.3 - Desenho dos sistemas cristalinos. Em (A) sistema cristalino tetragonal; em (B) sistema cristalino monoclinico.



Fonte: Askeland, D, R.; Fulay, P, P.; Wright, W, J, 2010.⁴²

Estes dois semicondutores formam uma heteroestrutura do Tipo II²⁶, como mostrado na Figura 1.4 a seguir. A heteroestrutura do Tipo II possui como principal característica após fotoativação, os elétrons presentes em um material e buracos em outro. Essa característica previne a recombinação de cargas justificando a aplicação das heteroestruturas devido a migração de cargas em sentidos opostos onde os e^- são “sequestrados” por espécies presentes na superfície da heteroestrutura e os h^+ atuam como “receptores” promovendo reações de oxidação/redução. Portanto o mecanismo de funcionamento das heteroestruturas é baseado na separação das cargas presentes em semicondutores diferentes possibilitada pela formação de uma interface que permite a migração/separação de cargas. Esse fato é caracterizado pela função trabalho ϕ e a eletroafinidade χ que determina o tipo de heteroestrutura. Portanto, dependendo do semiconductor acoplado, os níveis de energia são reduzidos permitindo reações redox.

Figura 1.4 - Desenho da heterojunção entre $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ e o sentido de migração de cargas.

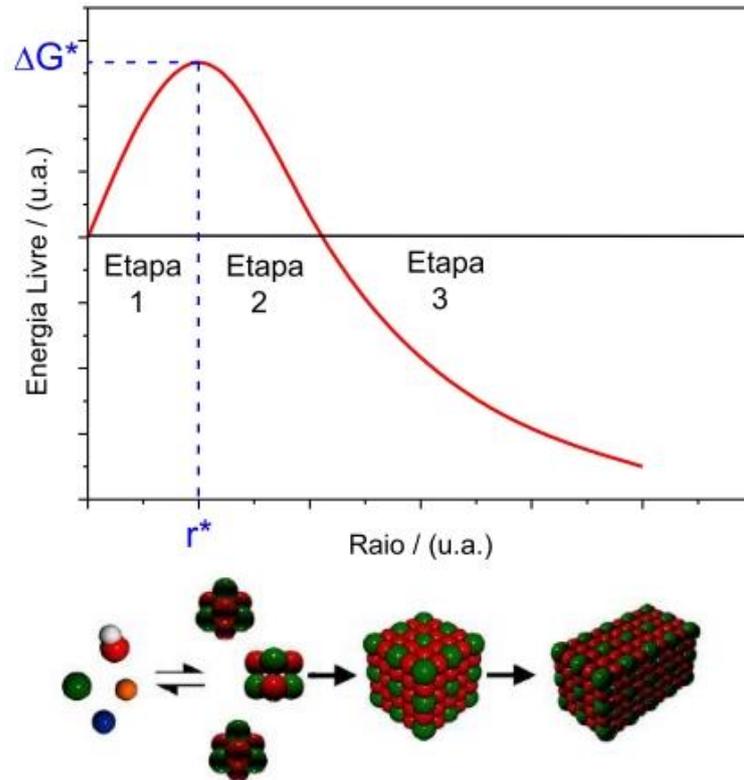


1.3. CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Heteroestruturas são materiais que apresentam complexidade estrutural por conta da interface que divide os diferentes semicondutores. Diante do desafio de se obter materiais complexos, torna-se importante o entendimento dos mecanismos envolvidos no crescimento de cristais, uma vez que esta descrição pode ser adequadamente estendida para a descrição e entendimento da formação de heteroestruturas em sistemas coloidais.⁴⁴

Durante o processo de formação de uma partícula (solidificação) em um sistema reacional, há a ocorrência de duas etapas, a saber, nucleação e crescimento. Em alguns sistemas, estes processos ocorrem simultaneamente e são de difícil distinção, porém há uma sequência de eventos que podem ser descritos. Em uma primeira etapa os reagentes devem atingir uma condição de interação favorável. Esta pode ser induzida por variações nas condições de síntese como temperatura, pH, concentração, entre outros. Por conta dessa interação induzida, há a formação de um aglomerado. Esse aglomerado pode superar a barreira energética imposta pela sua energia superficial. Já na etapa seguinte, após o núcleo vencer a barreira de energia necessária, há o crescimento através do consumo de reagentes e/ou agregação dos pequenos núcleos. Neste ponto, após a cristalização, há o processo de crescimento em si, onde a morfologia e o tamanho do cristal podem ser controlados através da variação de parâmetros de síntese ou, ainda, da adição de compostos que tenham interação com pontos específicos da superfície do cristal. Por último, há o crescimento cristalino pela agregação de estruturas já formadas ou difusão de espécies entre partículas.⁴⁵ Estes fenômenos são descritos na Figura 1.5.

Figura 1.5 - Gráfico Energia livre vs raio crítico demonstrando as etapas do processo de solidificação.



Fonte: De Mendonça, V, R. 2014.³⁴

Casos mais fáceis de analisar são os que ocorrem após o processo de nucleação se findar. Essas etapas de crescimento do cristal podem ocorrer de duas maneiras, a saber, por *Ostwald Ripening* ou Coalescência Orientada.

O processo de *Ostwald Ripening* consiste no crescimento de cristais em função de cristais menores dispersos em solução. Este fato deve-se a característica energeticamente favorável das partículas maiores em relação às menores⁴⁶, que possuem maior solubilidade e mobilidade, aumentando a concentração e saturando a solução. A equação 1.1 mostra a relação entre solubilidade da partícula e seu raio.

$$S_p = S_0 \exp \left[\frac{V_a \gamma}{kT} \left(\frac{1}{R_p} \right) \right] \quad (1.1)$$

A Equação 1.1 é chamada de equação de *Gibbs-Thomson*, onde S_p é a solubilidade da partícula, S_0 é a solubilidade do sólido na forma *bulk*, V_a é o volume molar, γ é a energia de superfície, R_p é o raio da partícula, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Essa equação permite descrever que a solubilidade da partícula formada depende do seu raio. O processo de crescimento deve-se à difusão das partículas menores, portanto o aumento da

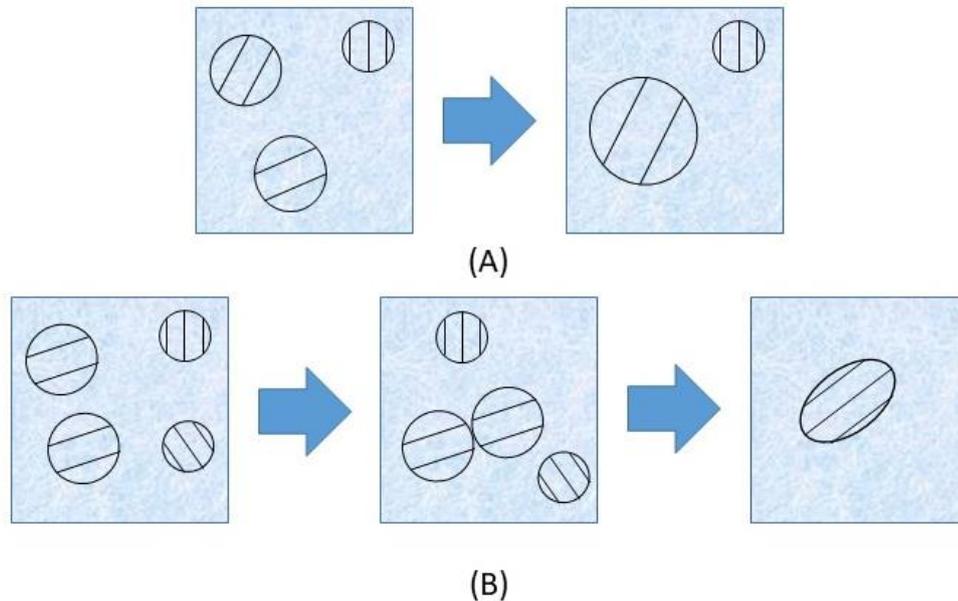
concentração destas (gradiente de concentração)⁴⁷ devido à sua solubilidade maior pode ser considerado como força motriz para a difusão de acordo com a Equação 1.2.

$$J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right) \quad (1.2)$$

A Equação acima é chamada de 1ª Lei de Fick, onde J é o fluxo difusional, dC/dx é o gradiente de concentração e D é o coeficiente de difusão. O sinal negativo pode ser relacionado com a diminuição da concentração das partículas menores que difundem para as maiores.

Este mecanismo de crescimento, *Ostwald Ripening*, não demonstra concordância com observações experimentais para compostos com baixa solubilidade⁴⁸ pois essa característica sugere um outro mecanismo de crescimento denominado Coalescência Orientada, que consiste no crescimento de cristais através de colisões entre as partículas com os planos cristalográficos de orientações semelhantes, apresentando como resultado final morfologia anisotrópica e defeitos na interface. Em caso de ocorrência de um alto desalinhamento cristalográfico acarretando na perda de cristalinidade, neste caso, número de cristalitos no interior de uma mesma partícula, é conhecido como Coalescência Desorientada.^{49,50} O processo de *Ostwald Ripening* e Coalescência Orientada estão esquematizado na Figura 1.6.

Figura 1.6 - Desenho esquemático sobre os mecanismos de crescimento. Em (A) mecanismo *Ostwald Ripening* onde o crescimento das maiores ocorre em função das menores e em (B) Coalescência Orientada onde a formação é através de colisões.



Fonte: Adaptado de Ribeiro, C. 2005.⁵¹

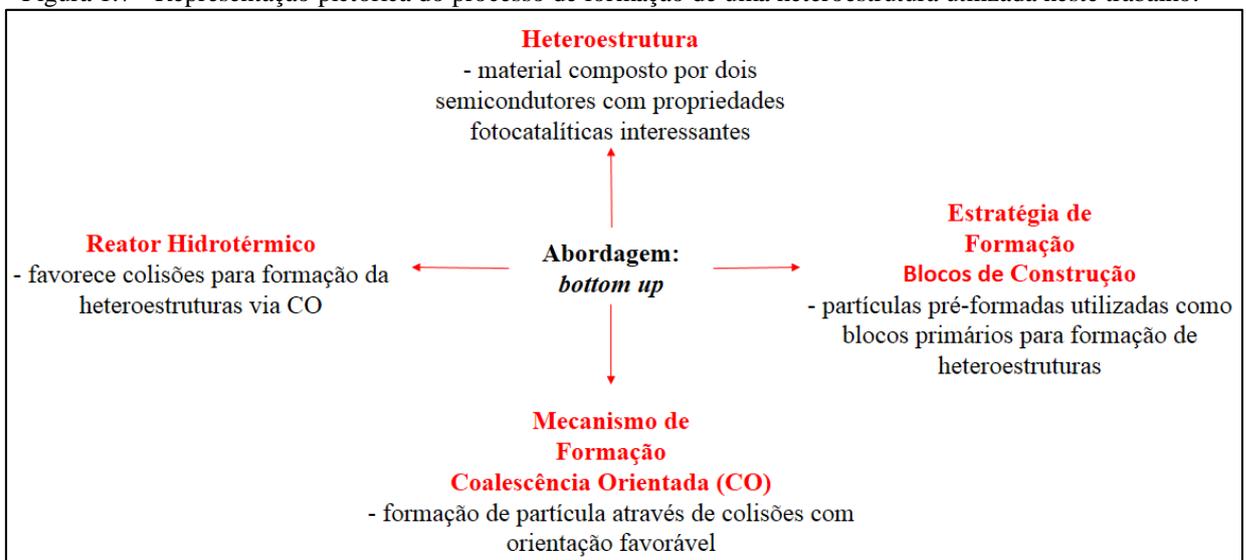
Uma vez que o desenvolvimento de uma metodologia de síntese controlável para um semicondutor, em termos de fase cristalina, tamanho, distribuição de tamanho, entre outros fatores, é mais fácil que a síntese conjunta de forma controlada. A formação de heteroestruturas a partir das partículas pré-formadas, como “Blocos de Construção” num mecanismo de Coalescência Orientada com orientações cristalográficas semelhantes representa um progresso nos estudos de materiais avançados. Alguns exemplos na literatura demonstram que a metodologia pode ser útil na obtenção de heteroestruturas.^{52,53}

1.4. “BLOCOS DE CONSTRUÇÃO” E COALESCÊNCIA ORIENTADA

As heteroestruturas dependem de quais semicondutores serão empregados em sua formação assim como sua aplicação em diferentes processos como oxidação de agentes químicos ou redução de gases de Efeito Estufa. Dessa forma, determinados mecanismos e estratégias são propostos. Utilizando a abordagem *bottom up* para formação desse tipo de material torna-se interessante. A utilização de partículas pré-formadas como precursores viabiliza essa formação, pois as características morfológicas assim como suas propriedades são mantidas para a formação de um material com determinada propriedade aumentada em

comparação ao mesmo material aplicado de forma isolada. A estratégia de “Blocos de Construção” que consiste em usar esses precursores como blocos na formação de um material com aplicação definida é atrativa pois permite controlar a presença de cada fase através da quantidade de cada espécie presente na formação da heteroestrutura.⁵³ O mecanismo conhecido como coalescência orientada é adequado para formação de heteroestruturas a partir de utilização de partículas pré-formadas em escala nanométrica. Esse mecanismo consiste na agregação dessas partículas baseados em colisões inelásticas com orientação cristalográfica favorável que facilitam a formação via estratégia mencionada. Tanto a estratégia e o mecanismo mencionado são facilitados pela rota hidrotérmica escolhida para o crescimento destas heteroestruturas.

Figura 1.7 - Representação pictórica do processo de formação de uma heteroestrutura utilizada neste trabalho.



Fonte: Elaboração própria.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho foi a síntese de heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ e estudo de suas propriedades fotocatalíticas frente a degradação de contaminantes em meio aquoso e na conversão de CO_2 . Para tal fim, foram propostos como objetivos específicos estudo das variáveis de síntese como proporção, pH, tempo e propriedades fotocatalíticas, tanto na oxidação quanto redução de espécies. Também foi estudado a obtenção de heteroestruturas a partir de semicondutores pré-formados (Blocos de Construção) via coalescência dos semicondutores ou possível formação por interações eletroestáticas assim como a importância da interface no aumento da vida útil das cargas fotogeradas para emprego em processos fotocatalíticos.

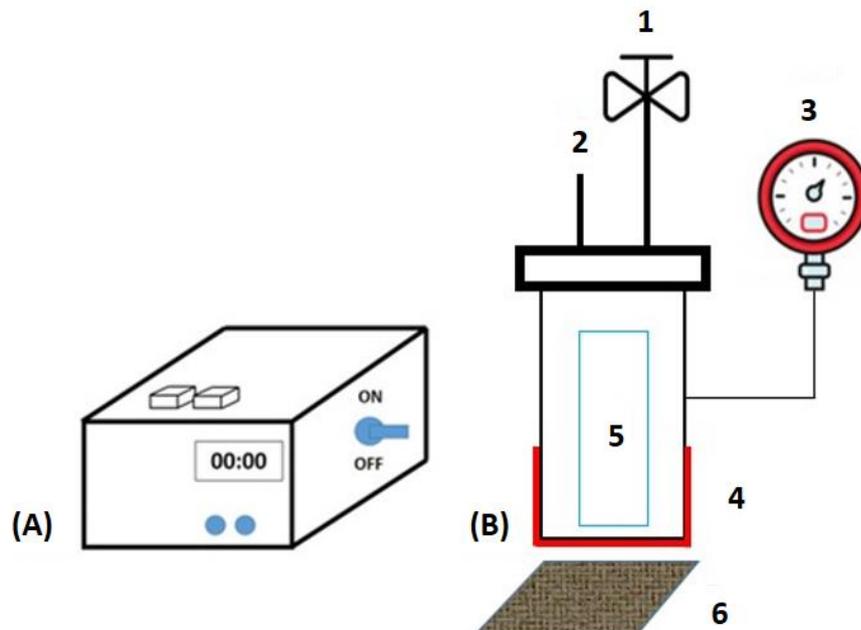
3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESE DOS MATERIAIS

3.1.1. Reator Hidrotérmico

O reator hidrotérmico utilizado tanto na síntese dos materiais precursores quanto na obtenção das heteroestruturas é apresentado na Figura 3.1 a seguir. Este consiste em um reator de aço inoxidável aquecido externamente. A reação ocorre em uma cápsula de Politetrafluoretileno (PTFE) para minimização de efeitos químicos, alocada no interior do reator. Para o sistema de aquecimento é empregado o uso de uma “coleira de aquecimento” onde é aplicada uma diferença de potencial gerando calor. A coleira é gerenciada por um Controlador Proporcional Integral Derivativo (PID). Um manômetro foi acoplado para a verificação da pressão, um termopar para acompanhamento da temperatura e uma válvula para o alívio de pressão.

Figura 3.1 – Desenho esquemático do Reator hidrotérmico: Componentes (A) Controlador PID; (B) Reator Hidrotérmico, contendo os componentes: 1 -Válvula de alívio de pressão; 2 - Termopar; 3 - Manômetro; 4 - Resistência tipo coleira; 5 - Copo de Politetrafluoretileno; 6 - Tela de amianto.



Fonte: Elaboração própria.

3.1.2. Síntese dos semicondutores precursores

Os semicondutores precursores TiO_2 anatase e $m\text{-BiVO}_4$ foram obtidos através do Método de Oxidação por Peróxido que é baseado na decomposição do Peroxo Complexo do metal componente do material final, Ti, sob condições hidrotérmicas.⁵⁴ A síntese do TiO_2 anatase é baseada em duas etapas: a obtenção do precursor chamado de *Peroxo Ammoniacal Titanate* (PAT) onde a decomposição desses grupos peroxo e liberação dos cátions de amônia são considerados determinantes para a formação da fase anatase. Posteriormente, O PAT é tratado hidrotermicamente para formação da referida fase. Ambos os procedimentos foram baseados na metodologia descrita por De Mendonça e colaboradores.⁵⁵

Durante a síntese, o precursor do TiO_2 é obtido pela dissolução de 5 mL de isopropóxido de titânio, $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, (97%, Sigma Aldrich) em uma solução de 40 mL de NH_4OH (28%, VETEC) com 60 mL de H_2O_2 (30%, Dinâmica) em relação molar 2:1, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}$ respectivamente. Essa mistura é aquecida a 60°C e resfriada continuamente em banho de gelo até a formação de um gel amarelado. Este gel é centrifugado, no mínimo 5 vezes para separação e lavagem. O pH é medido em cada ciclo até a neutralidade. Posteriormente essa solução é armazenada até a precipitação do sólido. O sobrenadante é então removido e descartado. O sólido é seco em estufa a 80°C e macerado.

Para a formação do TiO_2 anatase, o PAT é disperso em água destilada em concentração de 2g L^{-1} e a suspensão é tratada hidrotermicamente por 2 h a 200°C . Novamente é realizada a precipitação, sendo o sobrenadante descartado e o precipitado seco em estufa a 80°C , resultando em um pó de cor branca.

Para cristalização do $m\text{-BiVO}_4$ foi utilizada a síntese adaptada de Lopes e colaboradores.¹⁶ Foram utilizados como precursores, 0,47 g de NH_4VO_3 (99%, VETEC) e 2,03 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98%, Êxodo Científica) em relação molar 1:1, $\text{NH}_4\text{VO}_3:\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ respectivamente. Estes foram dissolvidos em 2,5 mL de H_2O_2 (30%, Dinâmica) e 117,5 mL de H_2O totalizando 120 mL de solvente. Para formação do Peroxo Complexo, este foi posteriormente degradado hidrotermicamente a 200°C por 12 h, resultando em um sólido de coloração amarela, característica do $m\text{-BiVO}_4$. Essa condição de tratamento é necessária para obter a supracitada fase pela liberação do cátion V^{5+} do complexo de Vanádio formado. Posteriormente, a suspensão foi centrifugada para separação de fases, com pH monitorado em cada ciclo de lavagem até a neutralidade. Essa solução foi armazenada até a precipitação e o material precipitado foi seco em estufa a 80°C .

3.1.3. Heteroestruturas TiO₂/BiVO₄: estratégia “Blocos de Construção”

A estratégia de obtenção das heteroestruturas via Blocos de Construção é baseado na utilização de semicondutores pré-formados como blocos de formação. Suspensões coloidais com alta frequência de colisão proporcionam o aumento de nanocristais e consiste basicamente na automontagem de partículas primárias (semicondutores precursores) para formação de um cristal único⁵⁶ através de coalescência das partículas.^{26,57} Aspectos como forças de van der Waals e interação dipolo-dipolo podem prevenir ou provocar a coalescência e, conseqüentemente, formação do cristal.

As heteroestruturas pela estratégia de Blocos de Construção foram sintetizadas utilizando os semicondutores precursores puros adicionados de forma concomitante e dispersos em solução aquosa com diferentes proporções molares, que segue, Het 1:2, Het 2:1, Het 5:1 e Het 10:1 descritas na Tabela 3.1. A suspensão foi tratada hidrotermicamente por 12 h a 200°C. Posteriormente, a mesma é seca a 80°C.

Tabela 3.1 - Identificação das amostras e as proporções utilizadas.

Nome da Amostra	Proporção Ti:Bi	Legenda
TiO ₂ anatase	-	TiO ₂ anatase
<i>m</i> -BiVO ₄	-	<i>m</i> -BiVO ₄
Heteroestrutura 1:2	1:2	Het 1:2
Heteroestrutura 2:1	2:1	Het 2:1
Heteroestrutura 5:1	5:1	Het 5:1
Heteroestrutura 10:1	10:1	Het 10:1

Fonte: Elaboração própria.

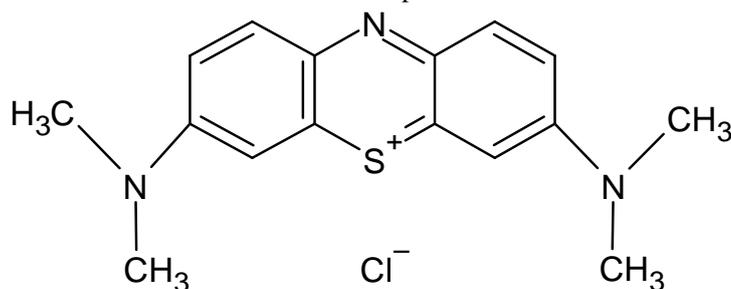
Os materiais sintetizados foram usados na fotorredução do CO₂ assim como na degradação de corante. Os ensaios para conversão de CO₂ foram efetuados em fase gasosa utilizando luz visível a fim de se obter a maior relação eficiência/seletividade possível e radiação UV para testes de degradação de corante. O conjunto experimental para estes testes são apresentados na seção a seguir.

3.2. ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

3.2.1. Fotodegradação de contaminantes em meio aquoso

Para a realização dos testes de fotodegradação, os materiais sintetizados foram testados frente a degradação de um composto modelo, o corante Azul de Metileno (MB) sob radiação UV.

Figura 3.2 - Desenho de uma molécula correspondente ao Azul de Metileno.



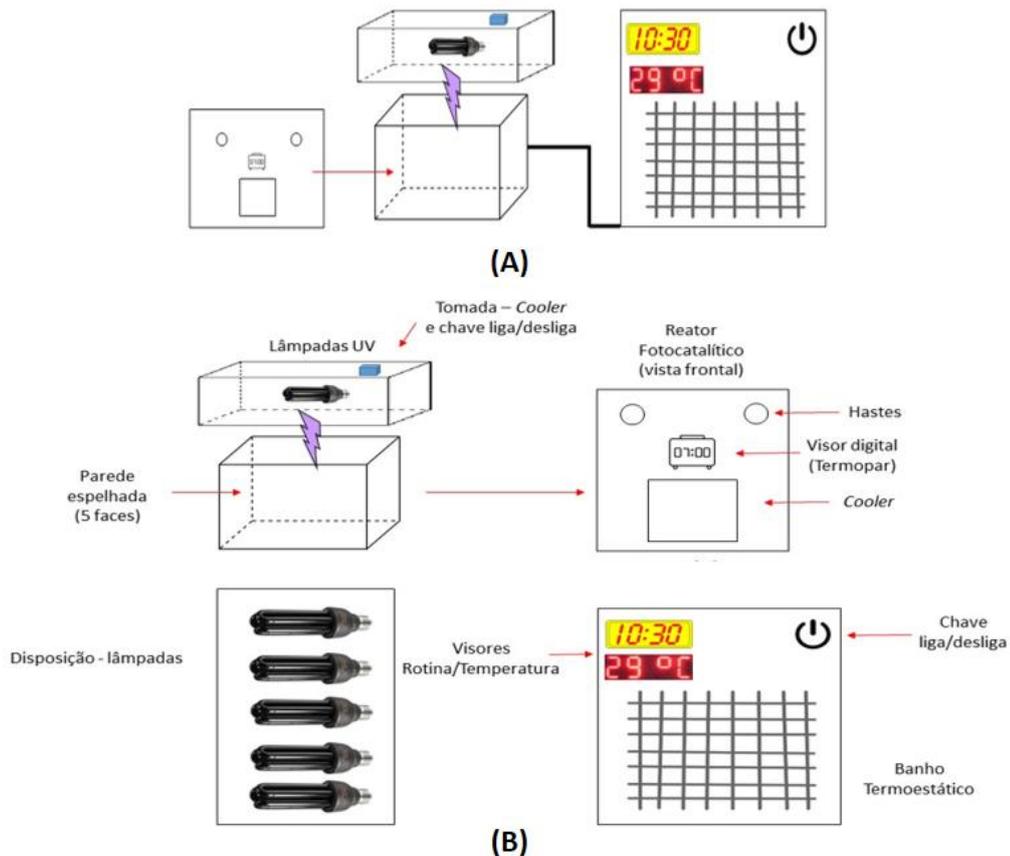
Fonte: Elaboração própria.

Para tais testes, 5 mg de amostra foram dispersos em 20 mL de solução de MB com concentração de 5 mg L⁻¹. Antes do início dos testes, as amostras foram deixadas em contato com a solução do corante no escuro para se estabelecer o equilíbrio de adsorção-dessorção. Em seguida, os béqueres contendo as amostras foram alocadas simetricamente no fotorreator, onde radiação UV foi incidida por lâmpadas tubulares com máxima emissão em $\lambda = 254$ nm. Alíquotas foram coletadas em intervalos de 1 h e analisadas por espectrofotometria UV-vís (FENTO 600-S) no comprimento de onda de 664 nm para verificar o decaimento da concentração do corante. Foram realizados testes de degradação do MB sob radiação UV para a heteroestrutura nas proporções Het 1:2, 2:1, 5:1 e 10:1. Para a heteroestrutura com maior eficiência, Het 2:1, foram realizados experimentos em diferentes pH de síntese e com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. Para estes testes, os volumes e concentrações de corante e do catalisador foram mantidos. Os materiais precursores das heteroestruturas também foram analisados com o intuito de se verificar o efeito da junção destes nas propriedades finais dos materiais.

O reator fotocatalítico, apresentado na Figura 3.3 (A) e (B), consiste em uma caixa retangular refrigerada através de dois mecanismos de arrefecimento, a saber, circulação de água (Banho de Aquecimento com Refrigeração mod. 861 Fisatom) via serpentinas e circulação de ar através de um *cooler*, sendo a temperatura interna monitorada através de um termopar. O

sistema de radiação consiste em seis lâmpadas UV conectadas de forma paralela e paredes espelhadas para proporcionar a reflexão especular da radiação para todos os pontos possíveis do reator.

Figura 3.3 - Desenho esquemático do reator fotocatalítico. Em (A) visão geral do reator fotocatalítico; em (B) a descrição de seus componentes.



Fonte: Elaboração própria.

3.2.2. Fotorredução de CO₂

O reator para fotorredução de CO₂ utilizado, apresentado na Figura 3.4, é constituído por uma base de aço, onde é colocada a amostra imobilizada em um substrato de vidro, e uma parte superior com uma janela de observação de quartzo. Possui duas válvulas, uma para entrada e outra para saída do gás a ser reduzido, septo para retirada de amostragem e termopar para medição da temperatura.

3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1. Difractometria de Raios-X

A técnica de Difractometria de Raios-X (DRX) é amplamente utilizada na caracterização de sólidos cristalinos por possibilitar a obtenção de grande quantidade de informações, como as fases cristalinas presentes e o tamanho do cristalito. Esta se baseia no espalhamento da radiação por um cristal no qual os elétrons de seus átomos funcionam como fontes secundárias, reemitindo a radiação incidente em todas as direções. As ondas reemitidas reforçam-se mutuamente em algumas direções e se cancelam em outras, formando assim os padrões de difração.⁵⁸

Neste trabalho, análises de Difractometria de Raios-X foram realizadas com o objetivo de determinar a fase cristalina do material sintetizado e para estimar o tamanho de cristalito através do alargamento do pico de difração. Para tal, foi utilizada a equação de Scherrer⁵⁹, onde D_m é o tamanho médio do cristalito, λ é o comprimento de onda do Raio-X utilizado, B é a largura do pico à meia altura (FWHM) e θ é ângulo de Bragg em radiano:

$$D_m = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.2)$$

As análises foram realizadas utilizando o Difractômetro de Raios-X Dmax 2500 PC (Rigaku). O equipamento foi operado sob as condições de 30 kV e 30 mA. Foi utilizada a radiação Cu K_α com $\lambda = 0,154$ nm com faixa de varredura 2θ de 10° a 70° no modo contínuo.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)

A utilização de elétrons acelerados por diferenças de potenciais (DDP) da ordem de centenas de quilovolts possibilitou um significativo avanço para a microscopia, atingindo escalas de resolução impossíveis de serem alcançadas com luz visível. Para observar a morfologia das amostras foi utilizado Microscopia Eletrônica de Varredura e para observar a formação de heteroestruturas de forma independente a Microscopia Eletrônica de Transmissão. Estas análises foram feitas no microscópio eletrônico de varredura JEOL JEM 2010 URP,

disponível na EMBRAPA Instrumentação e no Microscópio Eletrônico de Transmissão FEI-TECNAI G2 S-TWIN, disponível no LCE-DEMa (Laboratório Multiusuário da UFSCar).

3.3.3. Espectroscopia de Raio-X por Energia Dispersiva

A Espectroscopia de Raios-X por Energia Dispersiva é uma técnica de análise elementar baseada na estrutura atômica dos elementos permitindo uma análise qualitativa e quantitativa devido a interação de Raios-X com a amostra permitindo a medição de concentrações. As análises foram realizadas utilizando o detector EDAX/AMETEK (modelo EDS Si(Li) Detector) disponível na EMBRAPA Instrumentação.

3.3.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

Com a finalidade de analisar grupos funcionais presentes na superfície dos materiais, bem como informações estruturais, foi empregada a técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) utilizando o espectroscópio Bruker modelo EQUIXOX 55 pelo Método de Reflexão Difusa (ATR) disponível na EMBRAPA Instrumentação. Para tanto, as amostras foram alocadas no porta amostra e estudadas no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.3.5. Espectroscopia de Refletância Difusa UV-Vis

Para obter valores de *bandgap* estimados tanto das amostras isoladas quanto das heteroestruturas foi utilizado a técnica de Refletância Difusa que relaciona o coeficiente de absorção dos materiais com medidas de refletância. Foi empregado o espectrômetro CARY 5G no modo reflexão total com célula de integração e varredura de 185 a 1400 nm.

3.3.4. Adsorção de N₂ em Baixas Temperaturas

O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) consiste na análise da área superficial específica através da adsorção de N₂ na superfície de um sólido e é baseado na diferença de pressão antes e depois do referido gás ser adsorvido. O equipamento utilizado foi o ASAP 2000 com as amostras pré-aquecidas em 100°C para liberação de gases adsorvidos na superfície.

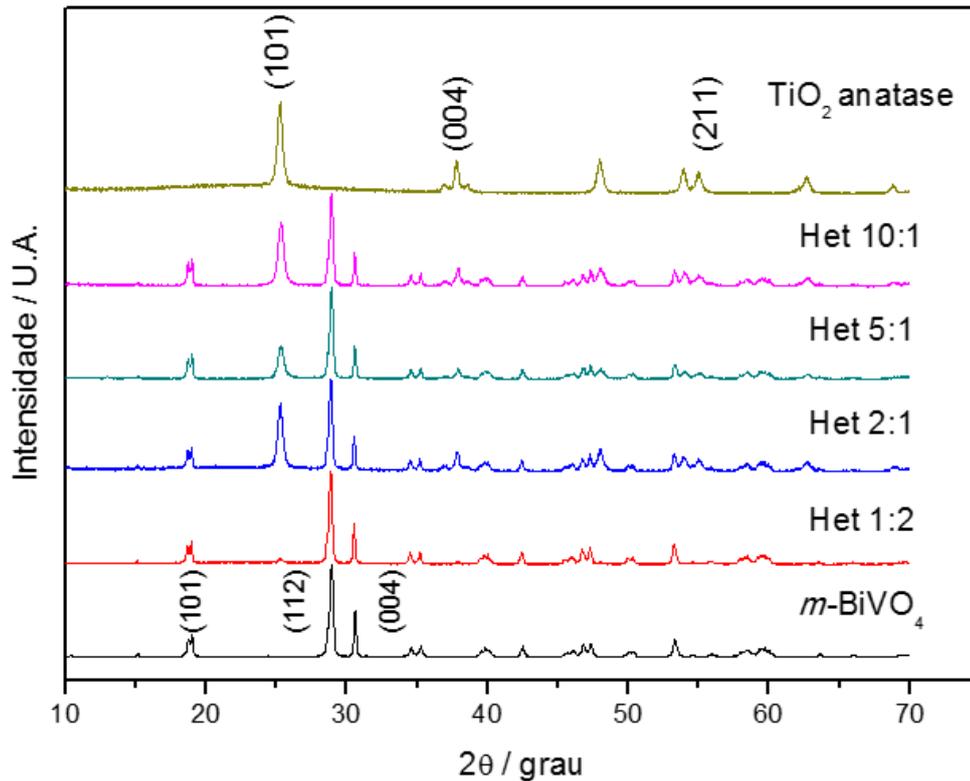
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes à caracterização das heteroestruturas, verificação das fases cristalinas, morfologia e composição dos materiais. Posteriormente, serão apresentados os dados referentes aos ensaios de Fotocatálise Heterogênea em meio aquoso e gasoso respectivamente. Os resultados obtidos foram relacionados com as características da síntese empregada.

4.1. COMPOSIÇÃO E MORFOLOGIA

Os materiais sintetizados foram analisados por DRX e os resultados são apresentados na Figura 4.1. Os picos identificados de TiO_2 anatase e $m\text{-BiVO}_4$ foram comparados com as fichas cristalográficas PDF #21-1272 e PDF #75-1866 respectivamente. Estes se referem às fases cristalinas TiO_2 anatase e $m\text{-BiVO}_4$. É possível observar os picos relacionados ao TiO_2 anatase e $m\text{-BiVO}_4$ nas heteroestruturas em aproximadamente 25° e 28° . Também é possível observar a variação da intensidade do pico relacionado ao plano cristalográfico (101) com a quantidade de TiO_2 empregado. A Het 5:1 apresenta um pico ligeiramente menor em relação às amostras, que segue, Het 2:1 e Het 10:1. Esse comportamento não esperado apresentado pela amostra Het 5:1 assim como as justificativas serão apresentadas no decorrer da subseção 4.3.

Figura 4.1 - Gráfico do padrão de difração de Raios-X dos semicondutores isolados e das heteroestruturas obtidas.

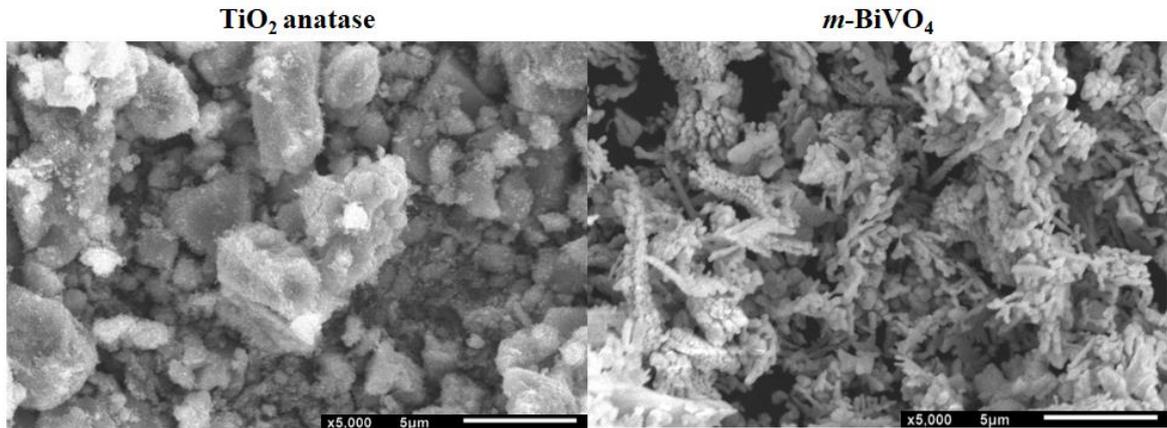


Fonte: Elaboração própria.

Conforme mencionado os picos foram indexados de acordo com as fichas PDF #21-1272 para o TiO_2 anatase e #75-1866 para o $m\text{-BiVO}_4$. Pode ser observado que as heteroestruturas apresentam ambas as fases de TiO_2 anatase e $m\text{-BiVO}_4$. Este dado mostra que não houve variação da fase do material mesmo após o tratamento hidrotérmico a 200°C por 12 h. A ocorrência de ambas as fases no material é um indicativo da formação de um único material com presença de TiO_2 anatase e $m\text{-BiVO}_4$, uma vez que semicondutores são sólidos cristalinos, portanto devem se ter todos os componentes do mesmo cristalizados. Outra evidência de formação de heteroestruturas refere-se aos planos semelhantes presentes em ambas as fases descrito pelos planos (004) e (101). De acordo com Bueno e colaboradores²⁶ para a formação de uma heteroestrutura utilizando o mecanismo de coalescência orientada são necessário planos cristalográficos semelhantes em ambos os materiais.

No entanto, apesar de tais suposições não é possível confirmar a formação de uma interface, pois a heteroestrutura é caracterizada por uma heterojunção, que não pode ter sua formação verificada por esta análise. Como forma de se analisar a morfologia dos materiais, estes foram analisados via Microscopia Eletrônica de Varredura e os resultados são apresentados na Figura 4.2.

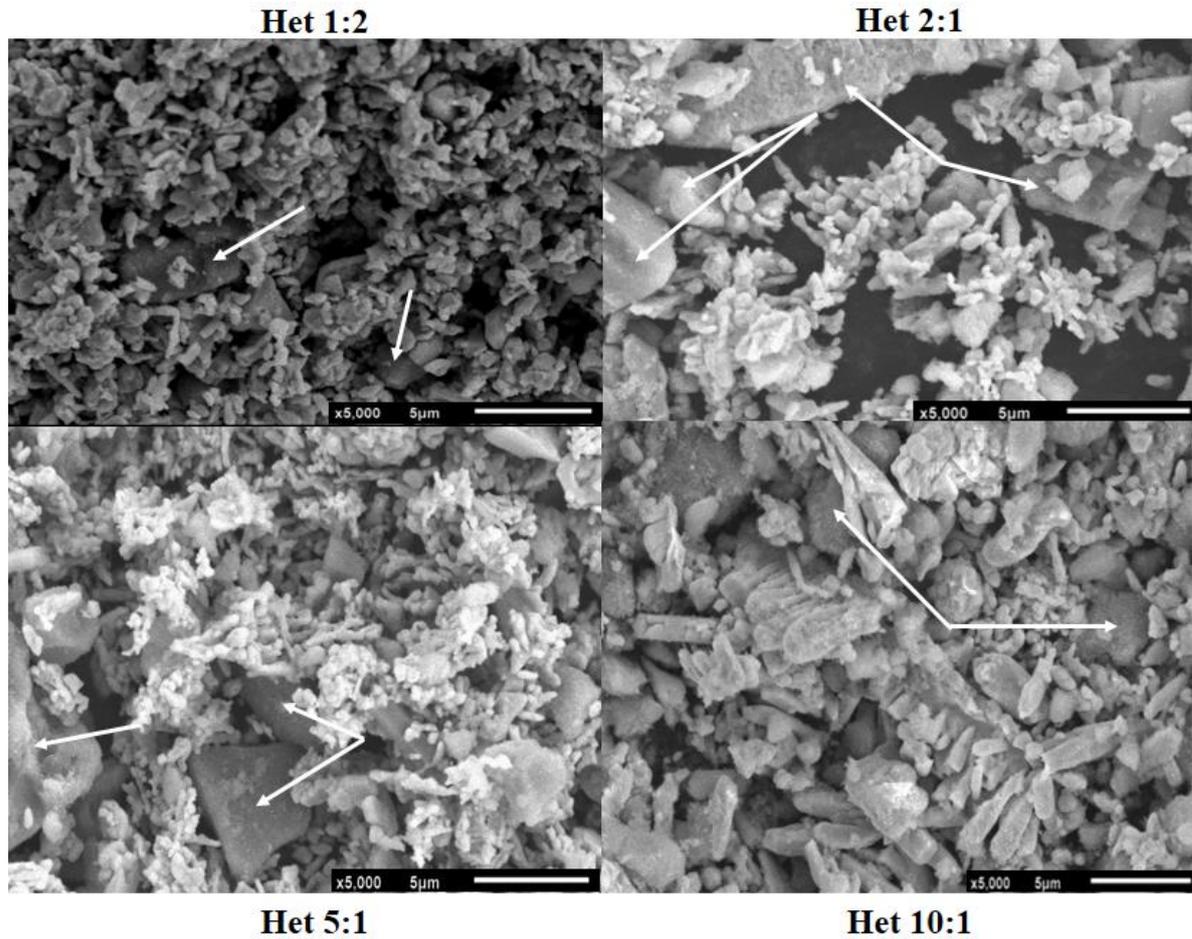
Figura 4.2 - Imagem da morfologia das amostras de TiO_2 anatase e $m\text{-BiVO}_4$.



Fonte: Elaboração própria.

Os materiais isolados apresentam morfologias distintas entre si. Enquanto o $m\text{-BiVO}_4$ apresenta a morfologia característica de espinha de peixe⁶⁰ o TiO_2 anatase apresenta morfologia não uniforme, com partículas de diversos tamanhos e formas, porém, marcadamente diferente das partículas de $m\text{-BiVO}_4$. Esta característica é interessante em metodologias de síntese via Blocos de Construção por tratamento hidrotérmico, uma vez que maiores taxas de colisão entre diferentes materiais são mais prováveis de ocorrer quanto maior for a diferença geométrica e de tamanho entre eles.⁶¹ Essa diferença nas morfologias também auxilia na identificação dos materiais nas imagens de MEV das heteroestruturas apresentadas na Figura 4.3.

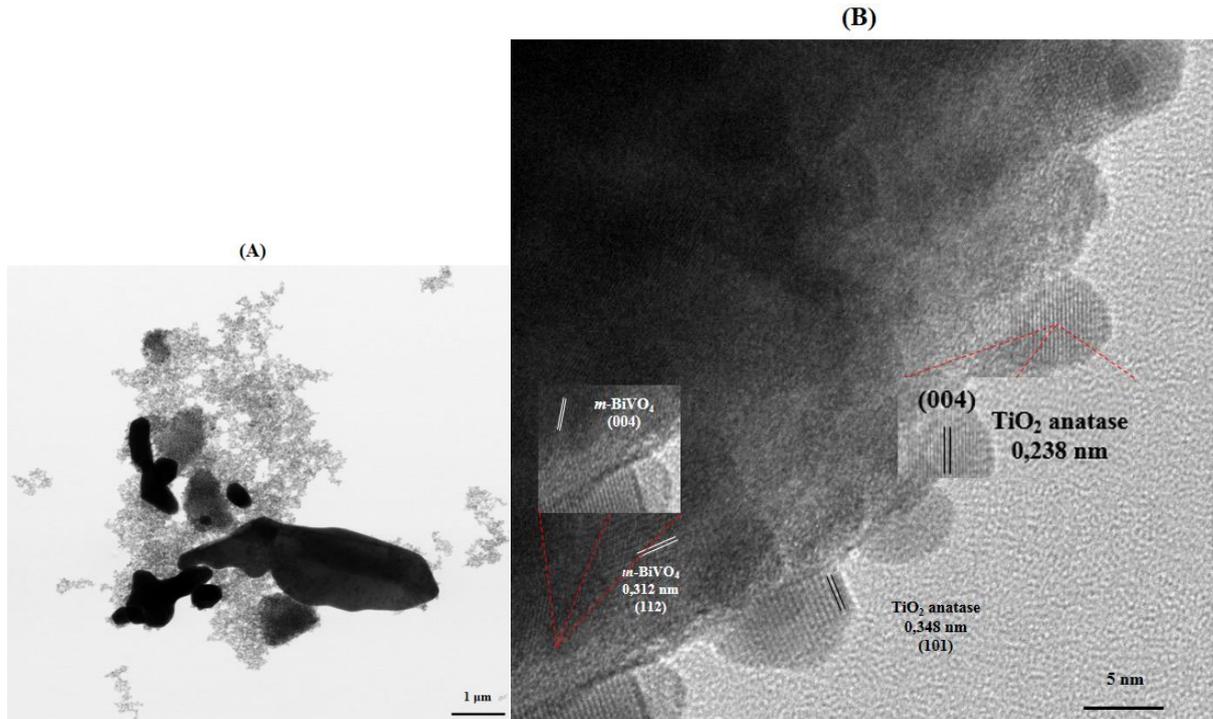
Figura 4.3 - Imagem da morfologia das heteroestruturas por MEV. Ambas com o TiO_2 anatase indicado pela seta branca.



Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 4.3, é possível notar a presença do TiO_2 anatase, com morfologia não uniforme e $m\text{-BiVO}_4$ com sua morfologia de espinha de peixe, que pode ser observada com detalhes na amostra Het 10:1, ambas presentes e supostamente em contato. Outro fator que vale ser mencionado é que a morfologia dos materiais foi mantida independentemente das proporções ou do tempo de tratamento hidrotérmico utilizado. Este fato é de interesse ao trabalho, uma vez que uma importante utilidade do método de Blocos de Construção é a manutenção das propriedades morfológicas apresentadas pelos materiais isolados. Outra evidência da formação das heteroestruturas são as imagens de MET e HRTEM indicados na Figura 4.4 (A) e (B) respectivamente. Pode ser observado o TiO_2 anatase, identificado pelo plano (101) consideravelmente menor na superfície do $m\text{-BiVO}_4$ representado pelo plano (112), sugerindo o contato entre as duas superfícies desses semicondutores.

Figura 4.4 - Imagens das heteroestruturas. Em (A) MET; (B) HRTEM demonstrando formação de TiO_2 anatase sobre o $m\text{-BiVO}_4$.



Fonte: Elaboração própria.

A Figura 4.4 (A) mostra o $m\text{-BiVO}_4$ e TiO_2 anatase, partícula escura e clara respectivamente e em (B) os planos pertencentes em cada fase. Conforme mencionado são necessários planos semelhantes para possibilitar a formação das heteroestruturas. Nesta figura em específico é possível observar franjas que correspondem aos planos (004) de ambas as fases. Outra evidência de formação de heteroestruturas com uma técnica distinta em relação ao DRX. Os valores de distância cristalográfica correspondem aos valores descritos nas fichas cristalográficas usadas como referência e confirmadas pelo emprego da equação de Bragg. Definindo a cristalinidade do material como sendo a relação entre o tamanho da partícula e o tamanho de cristalito, o que na realidade representa o número de cristalitos por partícula, pode-se inferir sobre a aplicabilidade dos materiais em Fotocatálise Heterogênea, pois uma maior ocorrência de defeitos (contornos de grão e/ou interface) pode gerar materiais menos eficientes, já que estes atuam como pontos de recombinação.⁶² Para estudar este ponto, o tamanho de cristalito dos materiais foi calculado utilizando a equação de Scherrer,⁵⁹ tendo como base o pico relacionado ao plano (101) para o TiO_2 anatase e (112) para o $m\text{-BiVO}_4$, picos com intensidade elevada conforme observado na Figura 4.1. Os resultados são apresentados na Tabela 4.1.

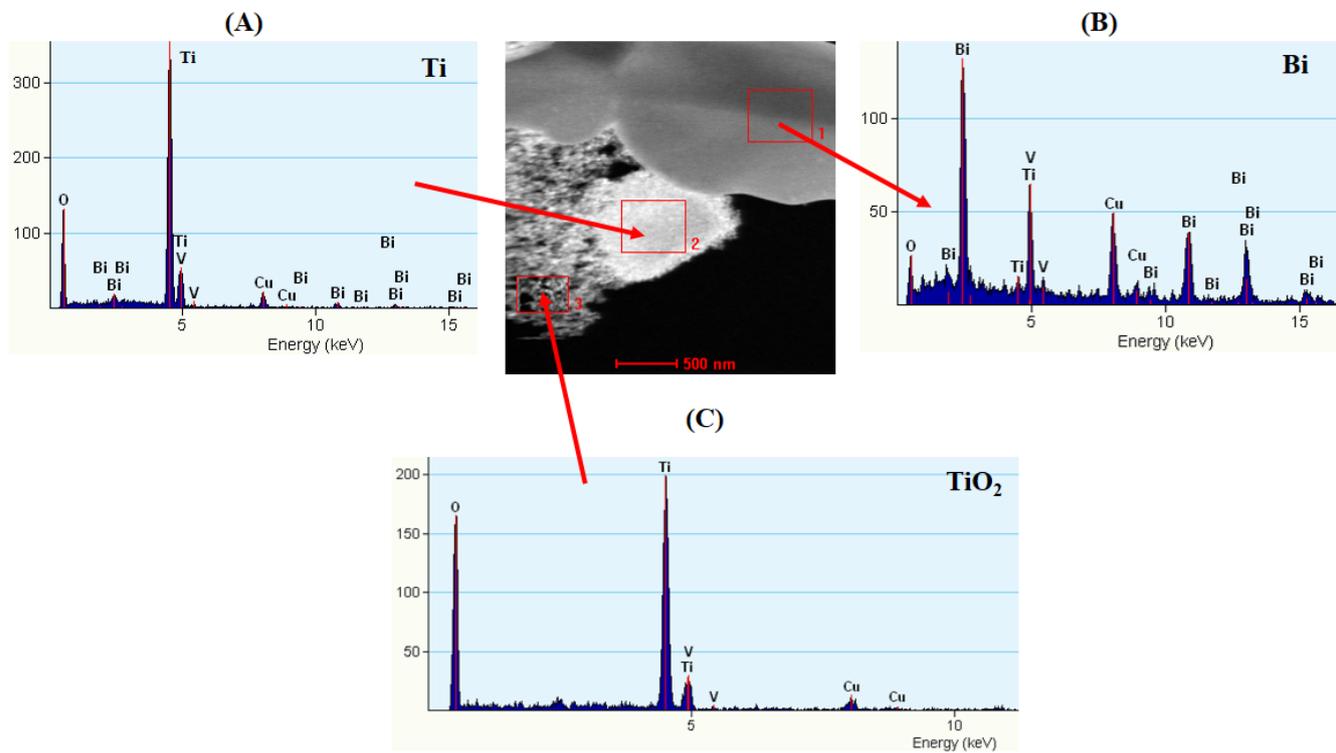
Tabela 4.1 - Tamanho do cristalito através da determinação da largura à meia altura (FWHM).

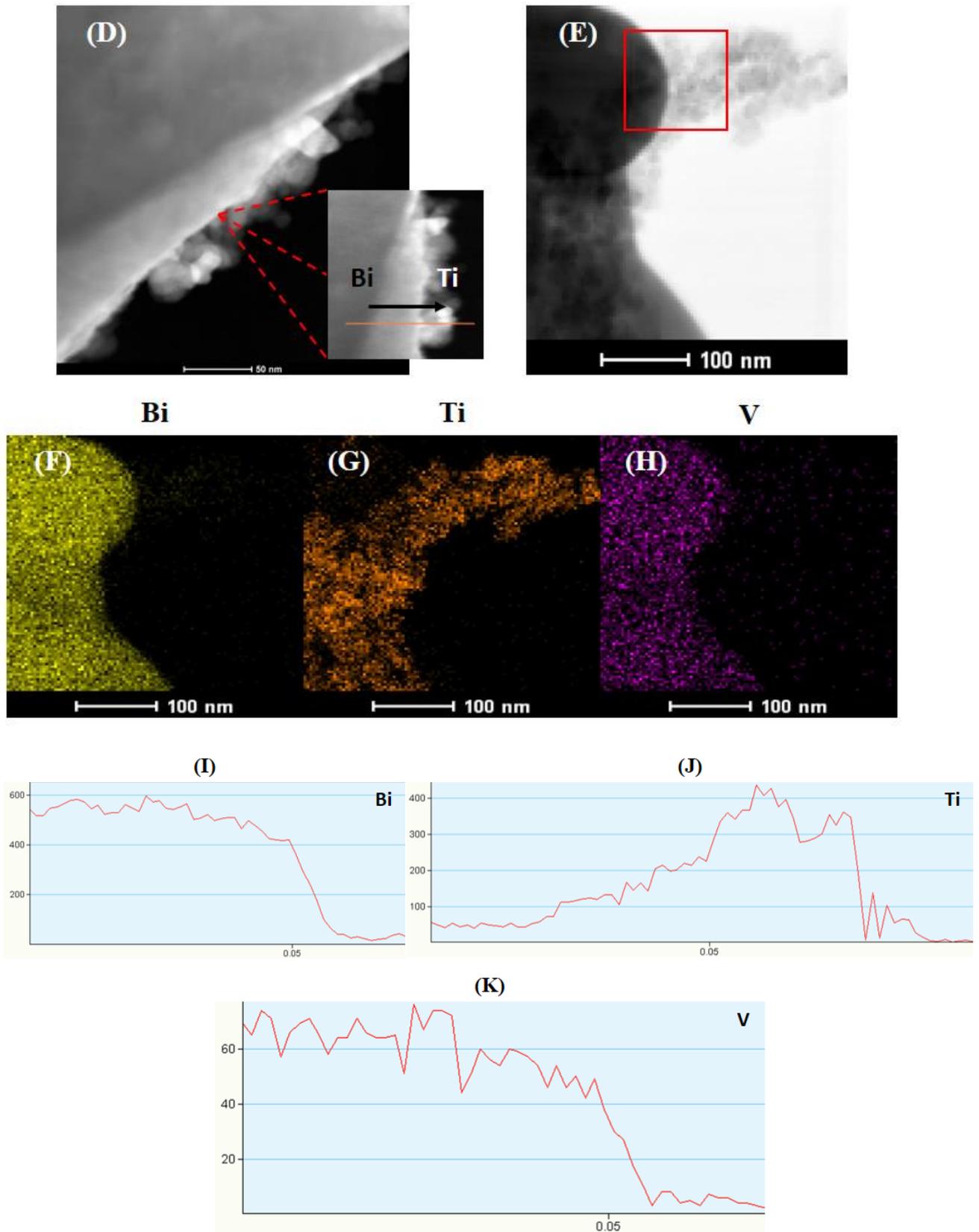
Direções	TiO ₂ 2 h	TiO ₂ 12 h	<i>m</i> -BiVO ₄	1:2	1:1	2:1	5:1	10:1
[101]TiO ₂	17,0	19,4	-	20,9	18,6	18,1	17,7	17,4
[112]BiVO ₄	-	-	26,2	29,4	28,4	28,4	26,9	29,4

Fonte: Elaboração própria

A amostra TiO₂ 2 h refere-se a amostra precursora sintetizada com o tempo de duas horas e temperatura de 200°C. A referida amostra é utilizada na formação das heteroestruturas. A amostra TiO₂ 12 h refere-se a amostra tratada por 12 h a 200°C, sendo ambas anatase. Essa amostra é tratada na mesma condição de tempo em relação ao semicondutor *m*-BiVO₄ e às demais heteroestruturas no intuito de analisar a influência do tratamento hidrotérmico em relação às propriedades fotocatalíticas. Os semicondutores precursores e as heteroestruturas foram sintetizadas segundo as condições mencionadas na seção 3. De acordo com a Tabela 4.1 pode ser observado que os cristalitos possuem pequena variação de tamanho em função do tempo de tratamento. Isto pode ser observado comparando as amostras TiO₂ anatase 2 h e 12 h. Portanto o tratamento hidrotérmico para a faixa de tempo escolhida não influenciou de forma significativa propriedades relacionadas à Fotocatálise, como diâmetro médio do cristalito, que pode ser observado na Tabela 4.1 ou adsorção, por exemplo. Para uma análise dos elementos presentes, a Figura 4.5 (A, B e C) mostra 3 regiões distintas, que segue, 1, 2 e 3. Em (A) observa-se uma grande quantidade de Bi e V sugerindo formação de *m*-BiVO₄, em (B) Ti, O e uma quantidade de Bi sugerindo a formação de TiO₂ anatase e *m*-BiVO₄, com possível indício de uma interface entre as duas fases e em (C) uma grande quantidade de Ti e O sugerindo formação de TiO₂ anatase. A Figura 4.5 (D) também mostra um suposto contato entre as fases e a respectiva varredura realizada. Comparando a Figura 4.5 (E) com a Figura 4.5 (F, G e H) é possível observar a distribuição dos elementos Bi e Ti variam de acordo com o indicado pelo sentido da varredura da seta escura da Figura 4.5 (D). Na Figura 4.5 (E) indicada pelo retângulo vermelho é possível observar a fronteira entre os dois semicondutores onde a região escura corresponde ao Bi e V e clara para Ti respectivamente. Em (I, J e K) é possível observar que a quantidade de Bi e V por exemplo, diminui à medida que a quantidade de Ti aumenta, sugerindo a formação da espécie *m*-BiVO₄ e TiO₂ anatase e possivelmente compartilhando uma interface entre eles, portanto é possível observar que a quantidade de Bi e V diminuem para uma determinada posição seguida de um aumento da quantidade de Ti. Essas medidas correspondem a varredura descrita em destaque na Figura 4.5 (D).

Figura 4.5 - Imagens de EDX das heteroestruturas: em (A, B e C) as respectivas áreas ocupadas pelos elementos; em (D) MET da heteroestrutura e o sentido da varredura; em (E) TiO_2 anatase e $m\text{-BiVO}_4$ supostamente em contato destacado pelo quadrado vermelho; em (F, G e H) os elementos que a compõe; em (I, J e K) a contagem dos elementos presentes em função da posição.





Fonte: Elaboração própria.

A Fotocatálise Heterogênea é um fenômeno de superfície, portanto a análise da área superficial apresentada pelas amostras torna-se interessante. Utilizando a técnica de Fisissorção

de N₂ em baixas temperaturas é possível medir a área superficial específica (ASE) utilizando o método de Brunauer, Emmett e Teller (BET).

A técnica de DRX permite obter medidas de tamanho de cristalito e a técnica de Fisissorção de N₂ utilizando o método de BET permite o cálculo de determinada área por unidade de massa. Essa comparação permite supor que a amostra TiO₂ anatase apresenta característica monocristalina, pois o diâmetro do cristalito e partícula possuem valores próximos. Analisando dimensionalmente a relação área/unidade de massa que é a unidade da ASE é possível construir um modelo matemático para cálculo do diâmetro e compará-los com os diâmetros de cristalito obtidos com a técnica de DRX. Comparando os valores de diâmetro obtidos com a técnica de DRX descritos na Tabela 4-1 com os valores de diâmetro da Tabela 4-2 é possível observar valores próximos de diâmetros. Para tal foi utilizada a formulação matemática derivada da Equação 4.1.

$$ASE = \frac{A}{m} \text{ para } m = \rho V \quad (4.1)$$

Onde ASE é a área superficial específica, A é a área, m é a massa, ρ é a densidade, V é o volume. Adotando como uma partícula esférica e utilizando as respectivas equações para área e volume de uma esfera obtém-se a equação descrita em 4.1.1.

$$ASE = \frac{4\pi r^2}{\rho \frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{\rho r} \quad (4.1.1)$$

Onde ρ é a densidade e r é o raio da partícula. Explicitando o raio e usando a correspondência $d = 2r$:

$$r = \frac{3}{\rho ASE} \rightarrow d = \frac{6}{\rho ASE} \text{ diâmetro em função da ASE} \quad (4.1.2)$$

A equação 4.1.2 possui dimensões de cm³/m². Convertendo o numerador em metros, o diâmetro da partícula pode ser obtido em escala nanométrica:

$$\therefore d = \frac{6 \times 10^3}{\rho ASE} \text{ diâmetro em nm para } \rho \text{ em g cm}^{-3} \text{ e ASE em m}^2\text{g}^{-1} \quad (4.1.3)$$

Onde d é o diâmetro da partícula, 6×10^3 é um fator de conversão, ρ é a densidade do semicondutor e ASE é a área superficial específica.

Esse fato é interessante, haja vista que uma amostra monocristalina é ausente de defeitos ou contornos de grão sendo este último reconhecido como ponto de recombinação, indesejável em processos fotocatalíticos diminuindo a eficiência das heteroestruturas.⁶²

Tabela 4.2 - ASE obtida através da técnica de Adsorção de N_2 e diâmetro das amostras isoladas obtido através da equação 4.1.

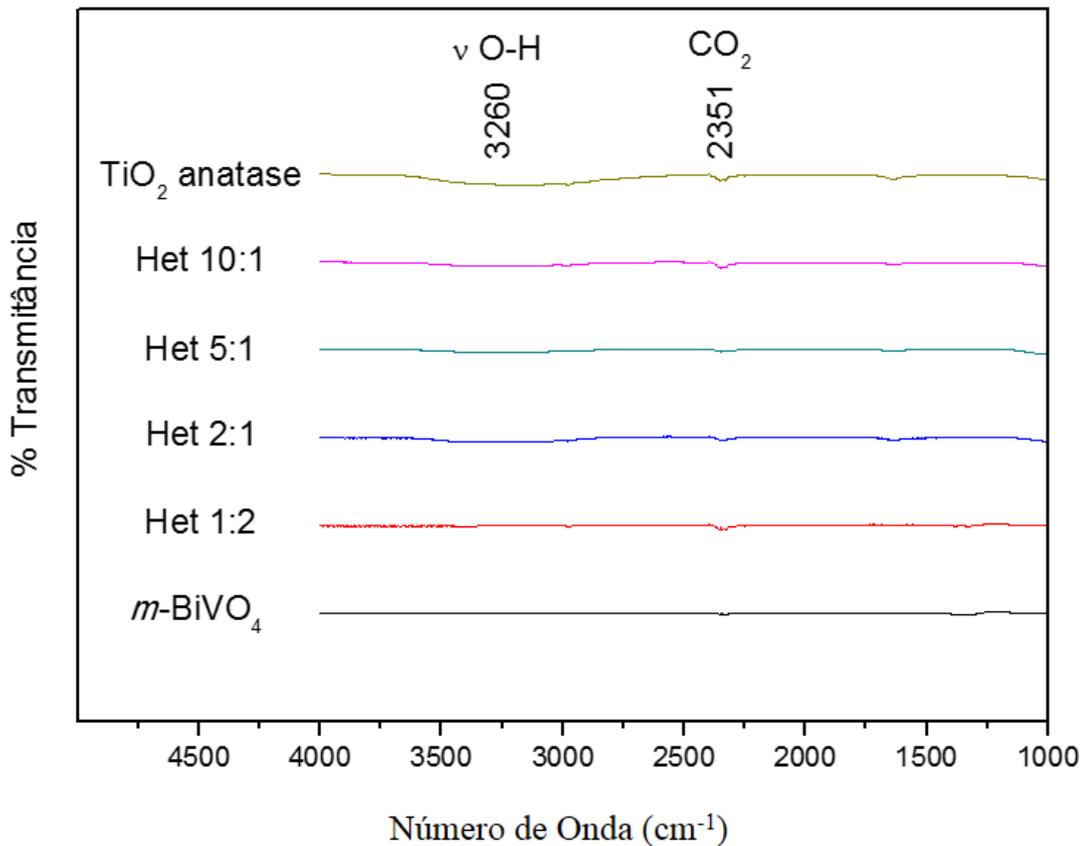
Nome da Amostra	ASE ($m^2 g^{-1}$)	Diâmetro (nm)
TiO ₂ 2 h	69,7	20,3
TiO ₂ 12 h	59,8	23,7
BiVO ₄	1,7	576
Heteroestrutura 1:2	13,7	-
Heteroestrutura 2:1	45,6	-
Heteroestrutura 5:1	39,1	-
Heteroestrutura 10:1	49,7	-

Fonte: Elaboração própria.

Foram obtidos dados dos precursores, que segue, TiO₂ anatase e *m*-BiVO₄, a amostra TiO₂ 12 h, isto é, a amostra TiO₂ anatase utilizado como referência conforme citado anteriormente e que foi submetida ao mesmo tempo de tratamento das heteroestruturas. É possível observar que a ASE entre o TiO₂ anatase 2 h e TiO₂ 12 h tem uma diferença de 10 m² g⁻¹ aproximadamente. Isso pode ser um indício da influência mais significativa do tratamento hidrotérmico na ASE. O *m*-BiVO₄ apresenta uma ASE pequena, portanto, seus resultados insatisfatórios apresentados nos testes de degradação e conversão de CO₂ podem estar relacionados com sua ASE. Em relação as heteroestruturas, que segue, Het 1:2, 2:1 5:1 e 10:1 é possível observar que a ASE aumenta em função da redução da quantidade de massa de *m*-BiVO₄ utilizada. Essa afirmação pode ser atribuída comparando os valores de ASE da Tabela 4.2 com os valores de DRX da Tabela 4.1, ou seja, ASE elevadas reduzem o diâmetro. Vale ressaltar que essa afirmação é válida para as amostras mencionadas anteriormente excetuando a amostra Het 5:1 que apresentou comportamento não esperado e será descrita na subseção 4.3.

Com o intuito de estudar a superfície dos materiais sintetizados, foram efetuadas análises de espectroscopia na região do infravermelho. O gráfico obtido, representado na Figura 4.6, mostra algumas bandas de interesse que podem ser identificadas como o grupo funcional O-H associado mais pronunciada em 3260 cm^{-1} presente no TiO_2 anatase diminuindo de acordo com a sua proporção. Em relação ao $m\text{-BiVO}_4$ a banda é praticamente inexistente. Uma banda em 2351 cm^{-1} indica a presença do interferente CO_2 .⁶³

Figura 4.6 - Gráfico dos espectros de absorção ATR – FTIR.



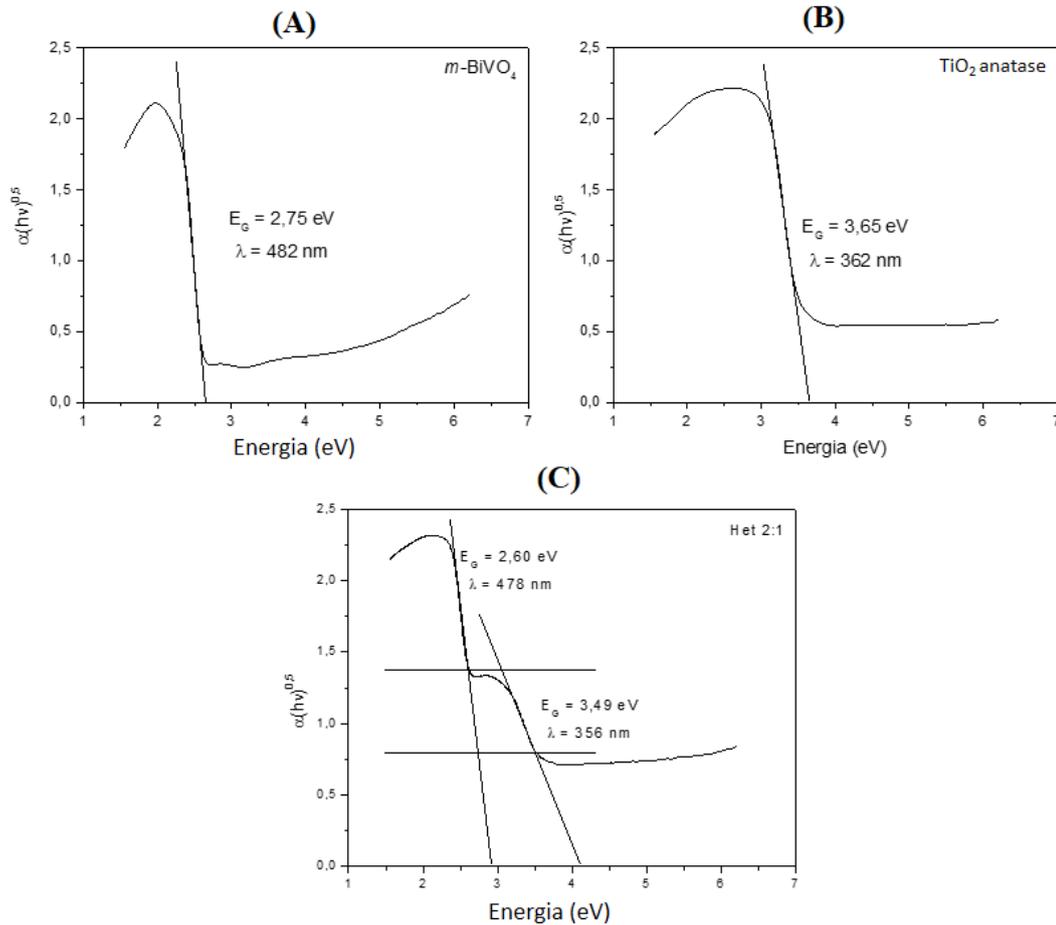
Fonte: Elaboração própria.

Para verificação do *bandgap* dos semicondutores isolados e heteroestruturas foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Reflexão Difusa. Essa técnica permite obter o valor da banda proibida ou *bandgap*, E_G . Na literatura é possível encontrar diferentes métodos para a obtenção experimental das medidas de *bandgap* e neste trabalho foi utilizado o método de Tauc.^{64,65} A Figura 4.7 mostra os gráficos $\alpha(h\nu)^{1/n}$ vs eV onde α é o coeficiente de extinção, $h\nu$ é a energia em eV e n é o expoente para determinado tipo de absorção, $n=2$, plotado como $\alpha(h\nu)^{1/2}$ vs eV. Para obtenção dos valores de energia em eV foi utilizado a seguinte formulação matemática descrita na Equação 4.2.

$$E = \left(h \frac{c}{\lambda} \right) / B \quad (4.2)$$

Onde E é a energia necessária para a transição eletrônica, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, B é o fator de conversão com valor de $1,6 \cdot 10^{-19}$ J e λ é o comprimento de onda de absorção máxima medido. Neste caso ambos os semicondutores apresentam absorção indireta onde fônons são necessários para a formação do par e^- / h^+ .^{66,67} Os valores de *bandgap* dos semicondutores precursores, que segue, TiO_2 anatase e $m\text{-BiVO}_4$ e a Het 2:1 são mostrados na Figura 4.7 e para as demais heteroestruturas na Tabela 4.3.

Figura 4.7 - Gráficos das amostras isoladas e Het 2:1 obtidos através da do método de Tauc.



Fonte: Elaboração própria.

Tabela 4.3 - Valores de *bandgap* para as Het 1:2, 5:1 e 10:1 na região Visível e UV.

Amostras	Bandgap (eV)	λ (nm)
Het 1:2	2,60 -	478 -
Het 5:1	2,58 – 3,53	482 - 352
Het 10:1	2,59 – 3,49	480 - 356

Fonte: Elaboração própria.

Interessante observar que as heteroestruturas apresentaram os *bandgaps* relacionados ao *m*-BiVO₄ e TiO₂ anatase. A amostra Het 1:2 não apresentou *bandgap* na região UV possivelmente pela pequena quantidade de TiO₂ anatase. Outra observação importante é que as proporções utilizadas não alteraram o valor de forma significativa dos *bandgaps* das amostras precursoras conforme descrito na Tabela 4.3. Esse fato é de extrema relevância, pois as heteroestruturas apresentaram maior eficiência em relação as amostras isoladas e possibilidade de absorção de comprimentos de onda na região do visível do espectro eletromagnético pode ser considerado um diferencial. Esse fato demonstra que a escolha da estratégia de formação utilizada é benéfica mostrando que o emprego de partículas pré-formadas como Blocos de Construção é uma alternativa viável pois as características dos semicondutores foram mantidas e quando em contato aumentam as propriedades fotocatalíticas para aplicações de interesse ambiental.

4.2. PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

As propriedades fotocatalíticas dos materiais foram estudadas em duas reações de interesse em sistemas ambientais, a saber, a degradação de molécula modelo sob radiação UV e a fotorredução de CO₂ sob radiação visível. Esses testes foram realizados utilizando diferentes proporções que segue, Het 1:2, 2:1 5:1 e 10:1 para verificar qual amostra apresenta melhor performance em relação as amostras isoladas. Após estes testes iniciais, a amostra Het 2:1 foi selecionada adotando outras condições de síntese. Foram realizados para a referida amostra testes com diferentes pH de síntese no intuito de verificar se a formação das heteroestruturas dar-se á por heteroagregação de carga induzida e verificar sua eficiência. Também foi realizado testes em tempos de tratamento diferentes, que segue, 2, 12, 24 e 48 h para verificar o efeito do tempo nas propriedades fotocatalíticas destas. Estas amostras em diferentes condições de síntese foram empregadas na degradação do composto modelo MB sob radiação UV. Por

último, testes de fotorredução de CO₂ foram realizados empregando as amostras isoladas, que segue, TiO₂ anatase, *m*-BiVO₄ e Het 10:1 sob radiação visível.

4.2.1. Fotodegradação de contaminante em meio aquoso

Os resultados referentes à fotodegradação do corante MB serão apresentados a seguir na seguinte sequência na forma de etapas:

- (1) Amostras referência e as heteroestruturas, que segue, Het 1:2, 2:1, 5:1 e 10:1 na degradação do composto modelo MB e o estudo cinético;
- (2) Testes de degradação dos compostos modelo MB com diferentes pH de síntese, que segue, 4, 7 e 10 para heteroestrutura 2:1;
- (3) Testes com tempos diferentes de tratamento, que segue, 2, 12, 24 e 48 horas para degradação do MB e estudo cinético.

Na Etapa (1), os ensaios fotocatalíticos foram realizados em quintuplicata para obtenção da média, e estes são apresentados como o decaimento proporcional da concentração do corante pelo tempo de exposição. Para tanto, foi utilizada a relação matemática descrita na Lei de Lambert-Beer.^{68,69}

$$Abs_t = \varepsilon(\lambda) \cdot L \cdot [MB]_t \Rightarrow \frac{Abs_t}{[MB]_t} = \varepsilon(\lambda) \cdot L \quad (4.3)$$

Onde Abs_t é a absorvância em um tempo qualquer, $\varepsilon(\lambda)$ é o coeficiente de absorvidade molar para um determinado comprimento de onda, L é o caminho óptico e $[MB]_t$ é a concentração em um tempo qualquer. De forma análoga pode ser escrita uma equação similar para um tempo inicial descrita em 4.4:

$$Abs_0 = \varepsilon(\lambda) \cdot L \cdot [MB]_0 \Rightarrow \frac{Abs_0}{[MB]_0} = \varepsilon(\lambda) \cdot L \quad (4.4)$$

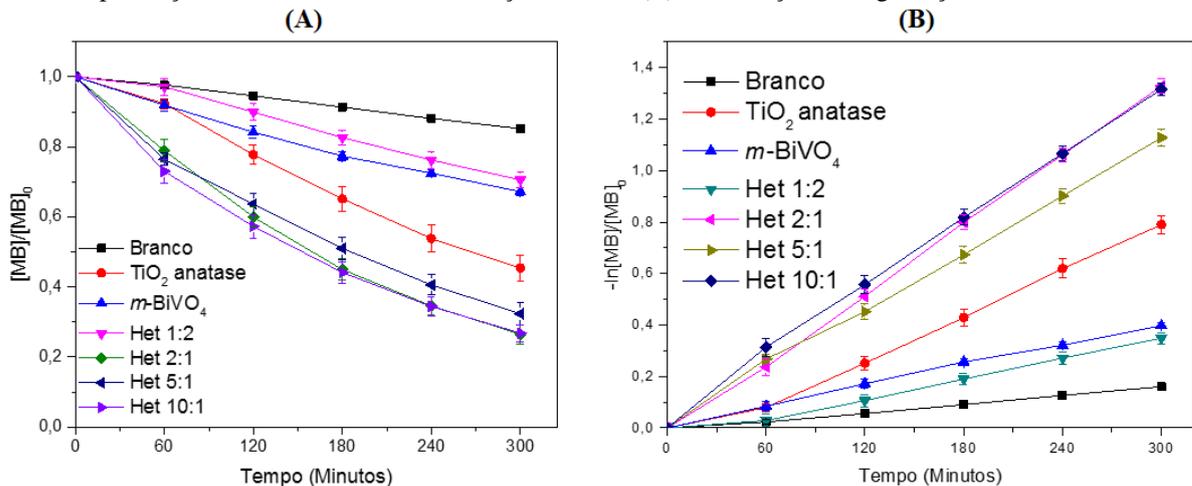
Onde Abs_0 é a absorvância em um tempo inicial, $\varepsilon(\lambda)$ é o coeficiente de absorvidade molar para um determinado comprimento de onda, L é o caminho óptico e $[MB]_0$ é a concentração em um tempo inicial. Igualando as Equações 4.3 e 4.4 em termos de absorvidade molar e caminho óptico, obtêm-se:

$$\frac{Abs_t}{[MB]_t} = \frac{Abs_0}{[MB]_0} \Rightarrow \frac{Abs_t}{Abs_0} \equiv \frac{[MB]_t}{[MB]_0} \quad (4.5)$$

A Equação 4.5 mostra que a razão entre a absorvância em um tempo qualquer e inicial é exatamente igual à razão entre a concentração do composto modelo utilizado em um tempo qualquer e concentração inicial. Essa relação permite realizar estudos cinéticos sobre a degradação deste composto modelo.

O objetivo deste primeiro teste é obter a proporção que apresenta maior eficiência na degradação do composto modelo. A Figura 4.8 B possui coeficiente de determinação, R^2 , maiores que 0,95. Plotando o gráfico $-\ln [MB]/[MB]_0$ vs tempo obtém-se um gráfico linear onde a constante k pode ser obtida pelo coeficiente angular da reta. Essa relação linear descreve uma reação de primeira ordem.

Figura 4.8 - Gráficos de degradação. Em (A) variação da concentração do corante MB em função do tempo na presença de semicondutores sob radiação UV; em (B) linearização da degradação do corante.



Fonte: Elaboração própria.

A concentração das amostras não variam com o tempo, portanto permanecem constantes. Dessa forma foi realizado um ajuste matemático na equação de reação descrita em 4.6. Para tal foi utilizado o método de isolamento que consiste em tratar a concentração de um dos reagentes, neste caso as heteroestruturas como constante, ou seja, a concentração não muda com o tempo de acordo com a Equação 4.6.

$$v = k[C_A][C_B] \rightarrow k'[C_A] \quad (4.6)$$

para $k' = k[C_B]$

Onde v é a taxa de reação, C_A é a concentração do composto modelo, C_B é a concentração das heteroestruturas submetidas ao teste de fotodegradação e k' é a constante de pseudo-primeira ordem.

Estudos cinéticos de pseudo-primeira ordem foram realizados para determinar qual proporção utilizada apresenta uma degradação mais rápida conforme indicado na Tabela 4.4. Para tanto foi utilizada a formulação matemática descrita na Equação 4.7 que pode ser encontrada amplamente na literatura.^{70,71}

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k[C] \quad (4.7)$$

$$-\int_{C^0}^{C^t} \frac{d[C]}{[C]} = \int_0^t k dt \rightarrow -\ln\left(\frac{[C^t]}{[C^0]}\right) = k't \quad (4.8)$$

Onde v é a velocidade da reação, C é a concentração, C^t e C^0 , concentração em um tempo qualquer e inicial respectivamente, t é o tempo e k' é a pseudo-constante de velocidade. A Equação 4.8 relaciona a concentração relativa com a constante de velocidade, portanto é possível linearizar o gráfico de degradação e através do coeficiente angular da reta e obter o valor da constante de pseudo - primeira ordem k' .

Tabela 4.4 - Valores da constante de pseudo 1ª ordem k' para as amostras referência e para as heteroestruturas.

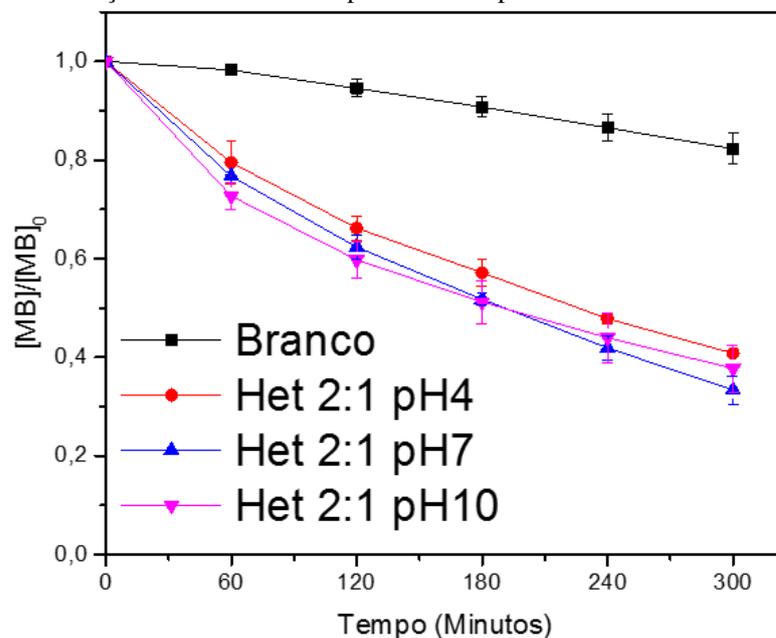
Amostra	Constante – pseudo 1ª ordem k' (10^{-3} min^{-1})
Branco	0,58
TiO ₂ anatase	2,99
<i>m</i> -BiVO ₄	1,30
Het 1:2	3,13
Het 2:1	4,56
Het 5:1	3,65
Het 10:1	4,19

Fonte: Elaboração própria.

Na Etapa (2), estudos complementares de degradação foram realizados com a amostra Het 2:1 que demonstrou maior eficiência em comparação com as amostras isoladas e demais heteroestruturas. Essa amostra foi sintetizada em diferentes pH, que segue, 4, 7 e 10. Os respectivos valores de pH foram escolhidos por uma questão de simetria, isto é, uma variação

de 3 unidades na escala de pH corresponde a um aumento de 30 vezes na concentração de íons H_3O^+ . A variação do pH de síntese foi proposto para verificar se a formação da heteroestrutura dar-se-á por heteroagregação de carga superficial induzida, ou seja, ajuste do pH superficial até o ponto de carga zero dos materiais que maximiza a formação de heteroestruturas através da atração eletrostática.^{72,73} Estes testes foram realizados em duplicata para o composto-modelo para obtenção da média, apresentados como o decaimento proporcional da concentração do corante pelo tempo de exposição. Essa amostra em diferentes pH de síntese foi submetida na fotodegradação do composto modelo MB e as curvas de degradação são mostradas na Figura 4.9.

Figura 4.9 - Gráfico de decaimento da concentração do corante MB na presença das heteroestruturas sob radiação UV em diferentes pH de síntese para a amostra Het 2:1.



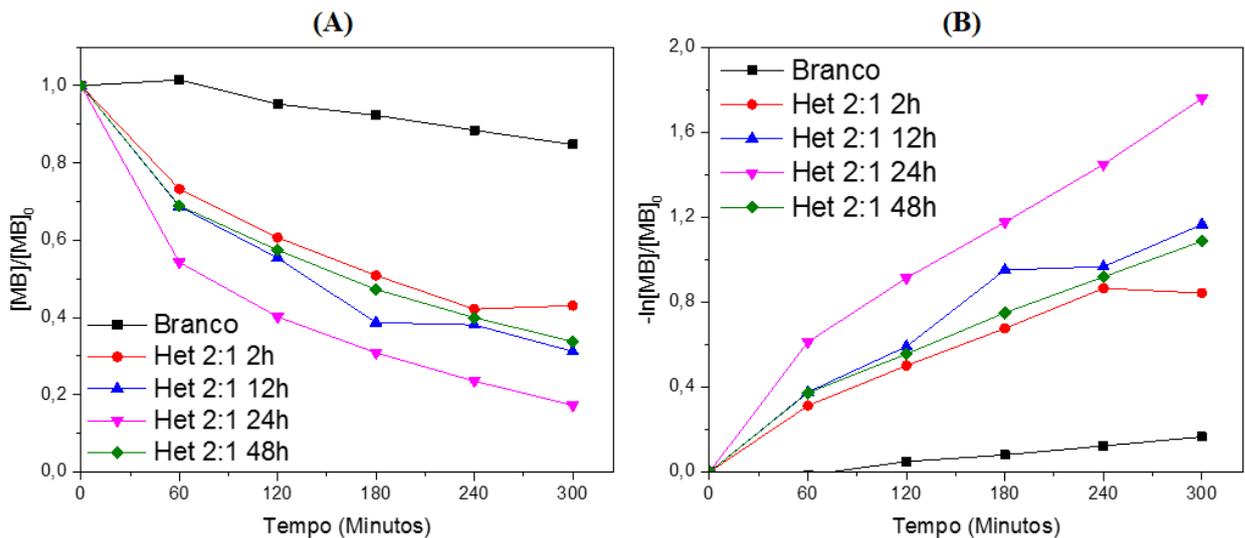
Fonte: Elaboração própria.

Vale ressaltar que tanto a carga superficial dos semicondutores quanto a rota empregada são complementares e não concorrentes na formação das heteroestruturas. Os resultados mostrados na Figura 4.9 demonstram que o pH não alterou a característica de degradação da amostra apresentada no primeiro teste, portanto a síntese das mesmas com valores de pH distintos apresenta um indicativo que as heteroestruturas podem ser formadas pela carga induzida alterando assim o pH na qual são sintetizadas. Por outro lado, a amostra com os valores de pH de síntese, que segue, 4, 7 e 10, não apresentaram melhora significativa considerando a barra de erro presente nas curvas. Portanto, a eficiência apresentada pela amostra Het 2:1 pode ser considerada não dependente do pH utilizado na síntese das heteroestruturas em um primeiro

momento, porém vale ressaltar que o pH influencia a propriedade física exibida por partículas em suspensão. Dessa forma, a formação das heteroestruturas dar-se-á majoritariamente pelo tratamento hidrotérmico que favorece a formação através de ligações químicas geradas pela colisão das espécies.

Na Etapa (3), testes com diferentes tempos de tratamento foram realizados nas amostras Het 2:1. As amostras com tempo de tratamento de 2, 12 e 48 horas apresentaram mesma fotoatividade. Por outro lado, a amostra tratada pelo período de 24 horas apresentou atividade fotocatalítica maior descrita na Figura 4.10 A devido a uma possível maximização da formação de heterojunções para esse tempo de tratamento. Por outro lado, em relação a amostra submetida ao tratamento de 48 horas é possível sugerir que o tempo elevado de tratamento maximiza a formação de homojunções, haja vista como descrito na seção 4.1 o tempo de tratamento não afeta a morfologia, parâmetro importante na formação de heteroestruturas pela estratégia utilizada.

Figura 4.10 - Gráfico de decaimento da concentração do corante MB para as amostras Het 2:1 com diferentes tempos de tratamento na presença dos semicondutores sob radiação UV e a cinética de reação.

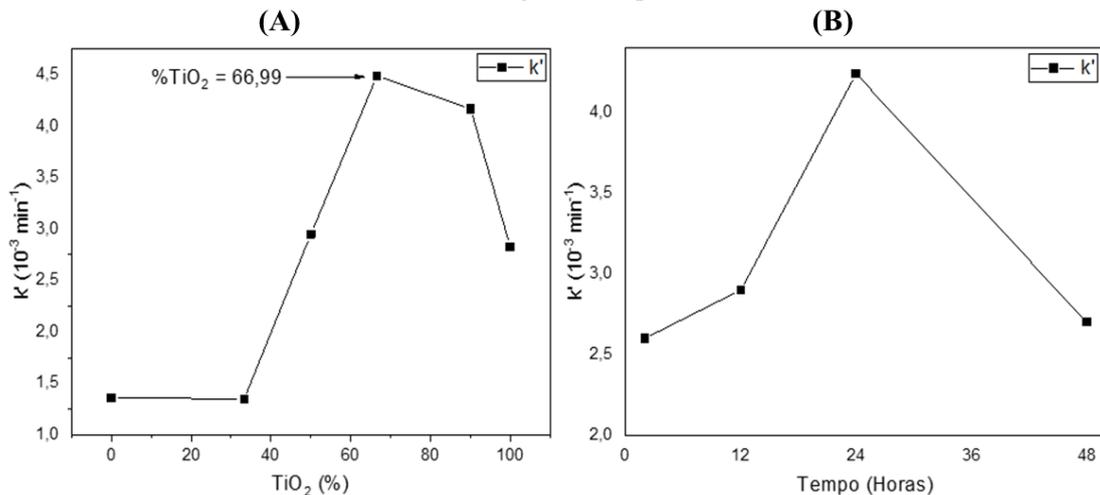


Fonte: Elaboração própria.

Tabela 4.5 - Valores da constante de pseudo 1ª ordem k' para as amostras Het 2:1 com tempos diferentes.

Amostra	Constante de pseudo 1ª ordem k' (10^{-3} min^{-1})
Branco	0,61
2:1 2 h	2,90
2:1 12 h	3,80
2:1 24 h	5,50
2:1 48 h	3,50

Fonte:Elaboração própria.

Figura 4.11 - Gráficos dos valores da constante de pseudo 1ª ordem k' . Em (A) proporção de TiO_2 anatase e em (B) função do tempo.

Fonte: Elaboração própria.

A Figura 4.10 (A) demonstra que o tempo de tratamento pode influenciar na eficiência da heteroestruturas. Esse fato pode ser descrito pelo modelo de colisões que será discutido adiante. Na Figura 4.11 (A) pode ser observado que o valor da constante k' possui um máximo para o tempo de tratamento de 24 horas, indicando que para esse tempo de tratamento a degradação do composto é a maior possível. Em (B) é possível observar que o valor de k' é máximo na proporção correspondente a amostra Het 2:1.

A comparação entre a fotoatividade dos materiais isolados e das heteroestruturas pode ser utilizada como um indicativo de formação da heterojunção e conseqüentemente migração de cargas entre as fases. A capacidade de adsorção do corante MB sobre os materiais foi baixa em todas as amostras. Quando realizada em diferentes pH de síntese, a amostra Het 2:1, que apresenta o melhor resultado, não demonstrou fotoatividade significativa em relação ao teste anterior mostrado na Figura 4.8. O $m\text{-BiVO}_4$ aqui sintetizado apresenta baixo potencial para degradação do corante MB. O TiO_2 anatase testado foi também tratado hidrotérmicamente nas

mesmas condições das heteroestruturas a fim de se eliminar efeitos desta etapa na comparação. A heteroestrutura com a menor proporção de TiO₂ anatase, que segue, Het 1:2, com relação ao *m*-BiVO₄ não apresentou aumento de performance quando comparada com os materiais isolados apresentando fotoatividade similar ao *m*-BiVO₄. Interessantemente, ao se aumentar a proporção Ti:Bi há um aumento na fotoatividade das amostras nos parâmetros estudados, sendo comparável a atividade das amostras Het 2:1, 5:1 e 10:1, dentro da margem de erro dos ensaios. Uma vez que estas amostras, com maior proporção de TiO₂ anatase, apresentaram fotoatividade maior que o TiO₂ anatase isolado, há um indicativo que a junção dos materiais é benéfica em FH, mostrando uma possível formação de heteroestrutura na síntese via Blocos de Construção. Em relação a eficiência da Het 2:1, esta pode ser explicada pelo favorecimento de formação de heterojunções para essa proporção. Esta existência de um valor ótimo na proporção entre os materiais pode estar relacionada com a cinética de formação das heteroestruturas via tratamento hidrotérmico. Para que ocorra a formação da heterojunção, deve ser maximizada a colisão entre compostos diferentes e minimizada a colisão entre compostos iguais. Uma forma de atingir esta condição é modificando a proporção entre os materiais, uma vez que estes possuem mobilidades diferentes por conta de suas diferentes morfologias.⁵³ Três reações possíveis podem ocorrer para formar heteroestruturas descritas abaixo em 1, 2 e 3. A reação de interesse, descrita em 2 é a reação que pode ser considerada desejada para a formação de heteroestruturas, possivelmente pela orientação favorável na qual ocorrem de acordo com a Teoria Cinética como mencionado anteriormente.



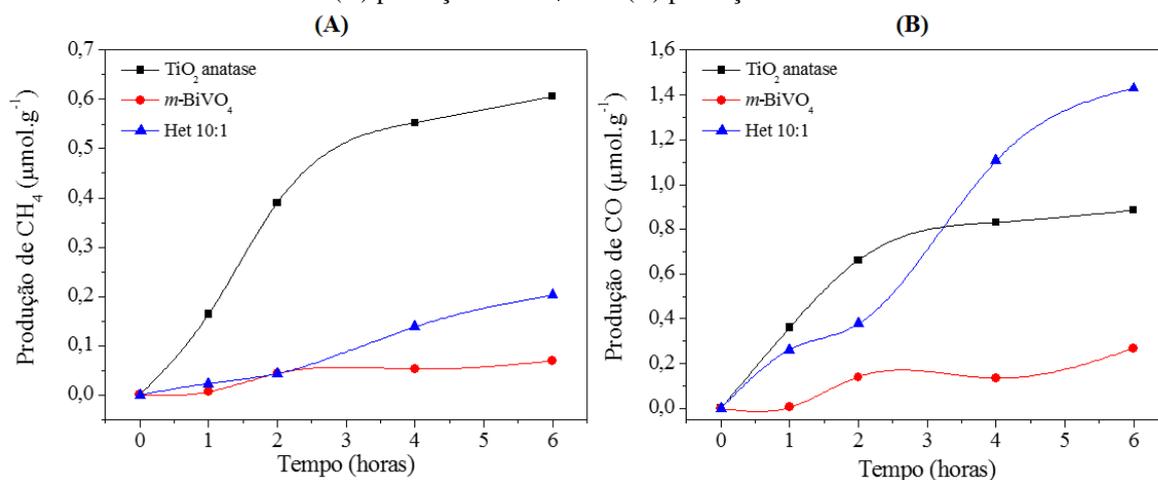
Onde A para TiO₂ anatase B para *m*-BiVO₄.

4.2.2. Fotorredução de CO₂

As amostras selecionadas (TiO₂ anatase, *m*-BiVO₄ e Het 10:1) foram submetidas em processos de fotorredução de CO₂ sob radiação visível, sendo monitorada a formação de dois diferentes produtos, a saber, CO, um importante gás de síntese⁷⁴ e CH₄. Para este teste, a hipótese utilizada foi a dependência da fotoatividade em função da quantidade de TiO₂ anatase

na formação da heteroestrutura. Por outro lado, essa hipótese foi refutada devido ao comportamento da amostra Het 2:1 observado com a repetição dos testes. De acordo com a Figura 4.8 a Het 2:1 mostrou um comportamento muito próximo da Het 10:1, portanto um aumento arbitrário da quantidade de TiO₂ anatase colabora na formação da heteroestrutura assim como formação de homoeestrutura. Porém, a amostra Het 2:1 demonstrou que é possível obter a mesma eficiência com uma quantidade menor de TiO₂ anatase. Outro fator que vale ressaltar é a possibilidade, comparando-se os dados da Figura 4.8 é que a amostra Het 2:1 poderá apresentar resultados semelhantes aqueles descritos na figura abaixo. Os resultados de conversão de CO₂ são apresentados na Figura 4.12.

Figura 4.12 - Gráficos dos ensaios de Fotorredução de CO₂ sob radiação visível com amostras sintetizadas. Em (A) produção de CH₄ e em (B) produção de CO.



Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 4.6 reproduz as informações apresentadas anteriormente, mostrando a semirreação de redução do CO₂ para formação dos dois produtos mensurados, bem como o potencial de redução *vs* EPH (Eletrodo Padrão de Hidrogênio).

Tabela 4.6 - Potenciais de redução das reações observadas relacionadas a Fotorredução de CO₂ e os potenciais redox.

Reação	E ₀ <i>vs</i> EPH
$\text{CO}_2 + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24V
$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,53V

Fonte: Elaboração própria.

Como pode ser visto, ambos os processos ocorrem pela transferência de mais de um elétron para a molécula de CO₂, ou seja, é necessário a formação de compostos intermediários para produzir os produtos de interesse. Assim, a possibilidade de interação entre o CO₂ e a

superfície do material é um importante fator, bem como a manutenção das cargas no estado excitado, para possibilitar a transferência dos elétrons.

Pelos dados apresentados na Figura 4.12, foi verificado que há uma possível seletividade para formação de um determinado produto relacionado ao material empregado no processo. Enquanto o TiO_2 anatase isolado foi o mais ativo para formação do CH_4 , a heteroestrutura aplicada, a amostra Het 10:1 mostrou maior eficiência para a formação do CO. Em ambos os casos, o material isolado $m\text{-BiVO}_4$ apresentou baixo rendimento, mesmo sendo a fase que poderia ser ativada com radiação na região do visível.

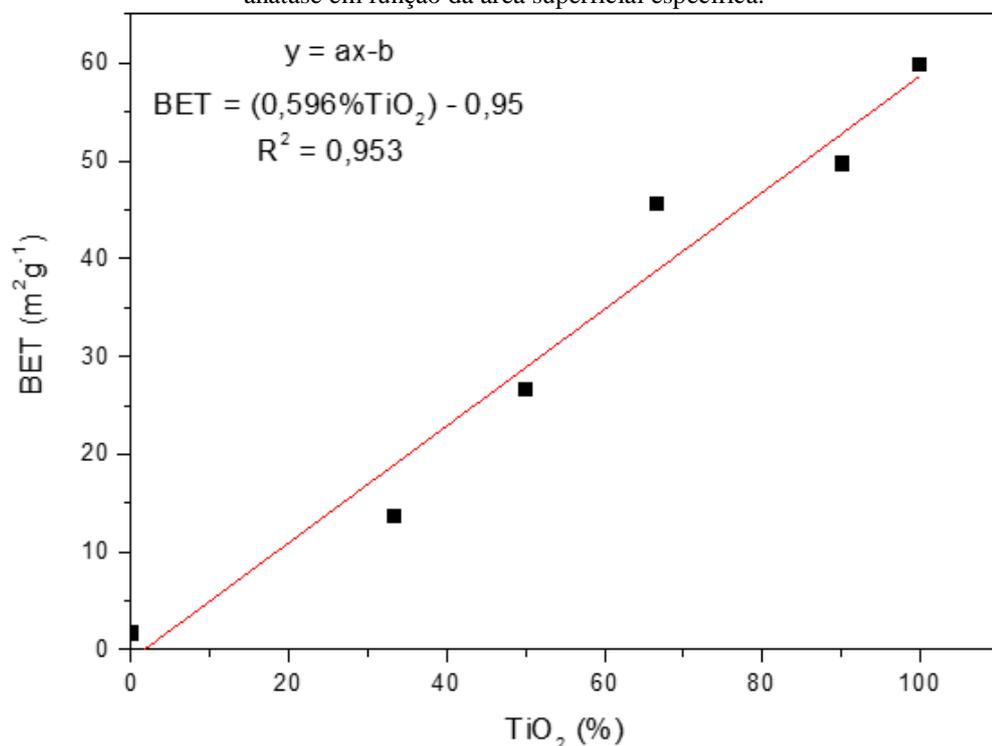
A efetividade do TiO_2 anatase isolado neste processo indica que este deve ocorrer por algum processo de troca de elétrons com espécies em sua superfície, uma vez que sob radiação visível este não pode ser excitado. Um fator de interesse é que o TiO_2 anatase apresenta maior hidroxilação de superfície, como pode ser visto pelas análises de FTIR, e sendo o CO_2 um óxido ácido, pode haver uma maior interação com este tipo de superfície, facilitando assim a troca de elétrons, ainda que não seja possível se estabelecer entre quais espécies. Por outro lado, a efetividade da amostra Het 10:1 pode estar relacionada à excitação do $m\text{-BiVO}_4$ e troca eletrônica entre os semicondutores. Como há diferença entre os produtos majoritários formados para cada material, o mecanismo de ação de cada um deles deve ser diferente entre si. Esta seletividade pode ser utilizada na síntese de materiais mais adequados para um determinado fim.

4.3. ESTUDO DA AMOSTRA HET 5:1

As caracterizações realizadas e os testes com a amostra Het 5:1 indicaram comportamento diferente do esperado. O DRX indicou pico menos intenso desta amostra em relação a proporção Het 2:1. É perceptível analisando os gráficos que a intensidade é proporcional a quantidade de TiO_2 presente, no entanto a referida amostra não se comportou dessa maneira. Também é possível observar a variação da intensidade relativa entre os picos do TiO_2 anatase e $m\text{-BiVO}_4$ presentes nas heteroestruturas. A Het 5:1 apresenta a metade da intensidade apresentada pela Het 10:1. Por outro lado, a Het 2:1 apresenta intensidade relativa ligeiramente maior que a Het 10:1. A análise de BET mostrou o aumento da área superficial específica em função da % TiO_2 anatase com a amostra Het 5:1 apresentando comportamento não esperado em relação as outras amostras com área superficial específica menor em relação à amostra Het 2:1. As análises de FTIR mostraram uma atenuação da banda de absorção se comparada com as demais amostras com quantidades superiores de TiO_2 anatase. Testes

fotocatalíticos mostraram que a referida amostra, apesar de demonstrar capacidade de degradação maior em relação as amostras isoladas, que segue, *m*-BiVO₄, TiO₂ anatase e Het 1:2 quando comparada com a Het 2:1 com menor quantidade de TiO₂ anatase apresentou capacidade de degradação inferior. Este comportamento contradiz a teoria cinética, pois com uma maior concentração de TiO₂ anatase deveria apresentar maior formação de heterojunções e conseqüentemente maior capacidade de degradação. Esta constatação pode ser interpretada de forma ambígua, pois uma quantidade elevada de TiO₂ anatase aumenta a probabilidade de formação de homojunções conforme mencionado anteriormente. Portanto é possível sugerir, principalmente em relação aos dados de BET, que a proporção utilizada não corresponde a proporção proposta no início do trabalho. Dessa forma foi proposto um método para obter a proporção real utilizada nesta referida amostra. O método proposto para identificar esse tipo de comportamento não esperado da amostra Het 5:1 foi a construção de um gráfico utilizando os dados obtidos através da técnica de BET. Para construir o gráfico BET vs %TiO₂ foi utilizado um *software* estatístico ajustando linearmente a curva. Dessa forma pode ser obtido o coeficiente linear e angular da reta. Com a equação da reta obtida através deste *software* estatístico é possível determinar a quantidade de TiO₂ anatase presente na amostra Het 5:1 pelo comportamento linear dos dados obtidos.

Figura 4.13 - Gráfico da curva de BET vs TiO₂ anatase para a Het 5:1. A relação linear permite obter a %TiO₂ anatase em função da área superficial específica.



Fonte: Elaboração própria.

A equação 4.11 é a equação obtida depois de ajustar a curva e apresenta uma característica de função linear:

$$y = ax - b \quad (4.11)$$

Esta equação pode ser interpretada como a Equação 4.11.1. O valor da %TiO₂ anatase dessa amostra corresponde a 62,1686% de TiO₂ anatase apresentando uma proporção de aproximadamente 1,865:1, Ti:Bi. Dessa forma pode-se supor que a mínima variação da quantidade de uma espécie na formação de uma heterojunção é primordial para determinar sua eficiência e conseqüentemente sua formação.

$$\text{BET} = (0,5967\% \text{TiO}_2) - 0,9593 \rightarrow \% \text{TiO}_2 \text{ anatase} = 62,1686 \quad (4.11.1)$$

5. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, as heteroestruturas foram sintetizadas em diferentes proporções via tratamento hidrotérmico dos semicondutores pré-formados e apresentaram potencial para aplicação em sistemas de interesse ambiental por Fotocatálise Heterogênea. A proporção entre os semicondutores foi fator importante na eficiência dos materiais, havendo a existência de um mínimo para fração de TiO₂ anatase a partir do qual é atingida uma eficiência máxima assim como o tempo de tratamento, de acordo com os limites aqui estudados. A ocorrência desse valor ideal de proporção deve estar relacionada à cinética do processo de formação das heteroestruturas, onde uma maior proporção de TiO₂ anatase possibilita maior número de colisões entre os sólidos durante tratamento hidrotérmico e conseqüentemente maior número de heterojunções formadas assim como pelo tempo de tratamento mencionado anteriormente. Por outro lado, uma proporção elevada de TiO₂ anatase pode afetar a formação de heteroestruturas através da maximização de homojunções. As heteroestruturas 2:1, 5:1 e 10:1 apresentaram maior poder de degradação do corante MB em comparação às amostras puras, indicativo da formação da heteroestrutura e migração de cargas entre os materiais comprovados pelos testes de degradação do composto-modelo. Por outro lado, a amostra Het 5:1 apresentou comportamento não esperado baseado nos argumentos descritos acima. Com uma quantidade menor de TiO₂ anatase presente na Het 5:1 quando

comparada com a Het 2:1 afetou de forma significativa a eficiência desta conforme visto no decorrer da subseção 4.3. Testes com diferentes pH de síntese foram realizados para a amostra Het 2:1 para verificar se a eficiência pode ser melhorada utilizando a interação eletrostática das cargas superficiais para formação da heteroestrutura. Porém, a heteroestrutura não apresentou aumento na atividade fotocatalítica. O tempo de tratamento para síntese dessa mesma amostra demonstrou que é possível aumentar sua eficiência com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico da síntese nessa proporção. Também pode ser observado que o aumento do tempo de tratamento afeta a eficiência da heteroestrutura, motivo que não pode ser verificado nos limites aqui estudados. Esse aumento da proporção não provocou alteração na característica de absorção das heteroestruturas para comprimentos de onda maiores ou energias menores, haja vista que as bandas dos dois semicondutores isolados estão presentes e com valores extremamente próximos com a amostra Het 1:2 não apresentando *bandgap* na região UV possivelmente pela menor quantidade de TiO₂ anatase.

Estudos de fotorredução de CO₂ indicam que o processo é passível de seletividade ao se controlar a proporção entre os semicondutores na heteroestrutura, uma vez que a amostra Het 10:1 foi mais ativa na formação de CO, enquanto que a amostra TiO₂ anatase Ref apresentou-se mais ativo na formação do CH₄. Os resultados aqui apresentados poderão ser utilizados na idealização de novos materiais a serem aplicados em sistemas de interesse ambiental, que segue, oxidação em meio aquoso e redução em meio gasoso.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas as próximas etapas a serem seguidas.

- Síntese de heteroestruturas utilizando outros semicondutores em conjunto com o *m*-BiVO₄;
- Caracterização dos materiais precursores das heteroestruturas via Potencial Zeta e estudos sobre a síntese em pH controlado;
- Verificação dos mecanismos de reação de Fotocatálise Heterogênea via adição de sequestrantes específicos;
- Normalização pela massa de TiO₂ anatase para verificar se a eficiência das heteroestruturas é dependente da quantidade de massa deste fotocatalisador.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹Oliveira, J. A. Obtenção de nanopartículas de ZnO dopado com nitrogênio para a reação fotocatalítica de redução do CO₂. 2016. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2016.
- ²Pimentel, C. Metabolismo de carbono de plantas cultivadas e o aumento de CO₂ e de O₃ atmosférico: situação e previsões. *Bragantia*. v. 70, p. 1-12, 2009.
- ³Rochelle, C. A.; Czernichowski-Lauriol, I.; Milodowski, A. E. The impact of chemical reactions on CO₂ storage in geological formations: a brief review. *Geological Society*. v. 233, p. 87-106, 2008.
- ⁴Dellamatrice, P. M.; Monteiro, R. T. R. Main aspects of the pollution in Brazilian rivers by pesticides. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. v. 18, p. 1296–1301, 2014.
- ⁵Mourão, H. A. J. L.; De Mendonça, V. R.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*. v. 32, p. 2181-2190, 2009.
- ⁶Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at semiconductor electrode. *Nature*. v. 238, p. 37-38, 1972.
- ⁷Gratzel, M. Photoelectrochemical Cells. *Nature*. v. 414, p. 338-344, 2001.
- ⁸Wang, H. *et.al.* Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. *Chemical Society Reviews*. v. 43, p. 5234–5244, 2014.
- ⁹Hoyer, W.; Kira, M.; Koch, S. Influence of Coulomb and Phonon Interaction on the Exciton Formation Dynamics in Semiconductor heterostructures. *Physical Review B - Condensed Matter*. v. 67. 2002.
- ¹⁰De Brito, N, N.; Silva, V, B, M. Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. *Revista Eletrônica de Engenharia Cívica*. v. 1, p. 36-47, 2012.
- ¹¹Torres, J. A.; Nogueira, A. E.; Da Silva, G. T. S. T.; Ribeiro, C. Redução fotocatalítica de CO₂: influência do caráter básico do MgO. IX Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, São Carlos, 2017.
- ¹²Lima, G. G. C.; Lima, C. A. P.; Vieira, F. F.; Silva, E. M. Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO₂ e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. v. 9, p. 22–27, 2014.
- ¹³Cordeiro, A, C, S.; Leite, S, G, F.; Dezotti, M. Inativação por oxidação fotocatalítica de *Escherichia coli* e *Pseudomonas sp.* *Química Nova*, v. 27, p. 689-694, 2004.
- ¹⁴Chen, X. *et.al.* Enhanced activity of mesoporous Nb₂O₅ for photocatalytic hydrogen production. *Applied Surface Science*. v. 253, p. 8500-8506, 2007.

-
- ¹⁵Prado, A. G. S.; Bolzon, L. B.; Pedroso, C. P.; Moura, A. O.; Costa, L. L. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 82, p. 219-224, 2008.
- ¹⁶Lopes, O. F. *et.al.* Synthesis of BiVO₄ via oxidant peroxo-method: insights into the photocatalytic performance and degradation mechanism of pollutants. *New Journal of Chemistry*. v. 39, p. 6231-6237, 2015.
- ¹⁷Sommers, J. M.; Alderman, N. P.; Viasus, C. J.; Gambarotta, S. Revisiting the behaviour of BiVO₄ as a carbon dioxide reduction photo-catalyst. *Dalton Transactions*. v. 46, p. 6404-6408, 2017.
- ¹⁸Xie, S.; Zhang, Q.; Liu, G.; Wang, Y. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. *Chemical Communications*. v. 52, p. 35-59, 2016.
- ¹⁹Kim, D.; Sakimoto, K. K.; Hong, D.; Yang, P. Artificial photosynthesis for sustainable fuel and chemical production. *Angewandte Chemie - International Edition*. v. 54, p. 3259-3266, 2015.
- ²⁰Low, J.; Cheng, B.; Yu, J. Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. *Applied Surface Science*. v. 392, p. 658-686, 2017.
- ²¹Wang, X. *et.al.* Emerging nanostructured carbon-based non-precious metal electrocatalysts for selective electrochemical CO₂ reduction to CO. *Journal of Materials Chemistry A*. v. 7, p. 25191-25202, 2019.
- ²²Liu, Y. *et.al.* Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with BiVO₄ photocatalyst. *Catalysis Communications*. v. 11, p. 210-213, 2009.
- ²³Mao, J.; Peng, T.; Zhang, X.; Li, K.; Zan, L. Selective methanol production from photocatalytic reduction of CO₂ on BiVO₄ under visible light irradiation. *Catalysis Communications*. v. 28, p. 38-41, 2012.
- ²⁴You, X.; Chen, F.; Zhang, J.; Anpo, M. A novel deposition precipitation method for preparation of Ag-loaded titanium dioxide. *Catalysis Letters*. v. 102, p. 247-250, 2005.
- ²⁵Einaga, H.; Ibusuki, T.; Futamura, S. Improvement of Catalyst Durability by Deposition of Rh on TiO₂ in Photooxidation of Aromatic Compounds. *Environmental Science and Technology*. v. 38, p. 285-289, 2004.
- ²⁶Bueno, R.; Lopes, O.; Carvalho, K.; Ribeiro, C.; Mourão, H. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. *Química Nova*, v. 42, p. 1-15, 2019.
- ²⁷Zheng, H.; Li, Y. Y.; Liu, H.; Yin, X.; Li, Y. Y. Construction of heterostructure materials toward functionality. *Chemical Society Reviews*. v. 40, p. 4506-4524, 2011.
- ²⁸Kittel, C. *Introdução a física do estado sólido*. São Paulo: LTC, 2006.

-
- ²⁹Li, H. *et.al.* Adsorption of CO₂ on heterostructure CdS(Bi₂S₃)/TiO₂ nanotube photocatalysts and their photocatalytic activities in the reduction of CO₂ to methanol under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal*. v. 180, p. 151-158, 2011.
- ³⁰Wang, J, C. *et.al.* Enhanced photoreduction CO₂ activity over direct Z-Scheme α -Fe₂O₃/Cu₂O heterostructures under visible light irradiation. *ACS Applied Materials and Interfaces*. v. 7, p. 8631-8639, 2015.
- ³¹Wang, S.; Guan, B, Y.; Lou, X, W, D. Construction of ZnIn₂S₄-In₂O₃ hierarchical tubular heterostructures for efficiently CO₂ photoreduction. *Journal of the American Chemical Society*. v. 140, p. 5037- 5040, 2018.
- ³²Troque, B. F.; Eliziário, S. A.; Godinho, M. J.; Kiminami, R. H. G. A. In situ hydrothermal synthesis of titanate-ferrite heterostructures and their photocatalytic activity. *Cerâmica*. v. 64, p. 248-253, 2018.
- ³³Oliveira, C, A D. Propriedades fotocatalíticas do TiO₂, β -Ag₂MoO₄ e da heteroestrutura TiO₂ /Ag₂MoO₄: síntese e caracterização. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista. Araraquara, SP, 2016.
- ³⁴De Mendonça, V, R. Síntese de propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas TiO₂/SnO₂. 2014. 100 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - Departamento de Química - Programa de Pós-Graduação em Química -Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2014.
- ³⁵Lopes, O. F.; De Mendonça, V, R.; Silva, F, B, F.; Paris, E, C.; Ribeiro, C. Óxidos de Nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb₂O₅ e sua aplicação em Fotocatálise Heterogênea. *Química Nova*. v. 38, p. 106-117, 2015.
- ³⁶Zheng, Y. *et.al.* Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalysis. *Inorganic Chemistry*. v. 46, p. 6980-6986, 2007.
- ³⁷Hu, Y. *et.al.* BiVO₄/TiO₂ nanocrystalline heterostructure: a wide spectrum responsive photocatalyst towards the highly efficient decomposition of gaseous benzene. *Applied Catalysis B: Environmental*. v. 104, p. 30-36, 2011.
- ³⁸Li, Q.; Liu, M.; Zhang, Y.; Liu, Z. Hexagonal Boron Nitride-Graphene Heterostructures: synthesis and interfacial properties. *Small*. v.12, p. 32-50, 2016.
- ³⁹Diebold, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. v. 48, p. 53-229, 2003.
- ⁴⁰Indrakanti, V.; Kubicki, J.; Schobert, H. Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts: current state, chemical physics-based insights and outlook. *Energy and Environmental Science*. v. 2, p. 745-758, 2009.
- ⁴¹Akihito, K.; Keiko, O.; Hideki, K. A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties. *American Chemical Society*. v. 121, p. 11459-11467, 1999.

⁴²Askeland, D. R.; Fulay, P. P.; Wright, W. J. *The Science and Engineering of Materials*. Stamford. Cengage Learning, 2010.

⁴³Zhu, X.; Zhang, F.; Wang, M.; Gao, X.; Luo, Y.; Xue, J.; Zhang, Y.; Ding, J.; Sun, S.; Bao, J.; Gao, C. A shuriken-shaped m-BiVO₄{0 0 1} – TiO₂ heterojunction: synthesis, structure and enhanced visible light photocatalytic activity. *Applied catalysis A: general*, v. 521, p. 42-49, 2016.

⁴⁴Dalmaschio, C. J. *Estudo do crescimento e automontagem de nanocristais coloidais*. 87 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - Departamento de Química - Programa de Pós-Graduação em Química - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2012.

⁴⁵Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical Reviews* v. 114, p. 7610-7630, 2014.

⁴⁶Peng, X.; Wickham, J.; Alivisatos, A. P. Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: “focusing” of size distributions. *Journal of American Chemical Society*. v. 120, p. 5343-5344, 1998.

⁴⁷Sears, F. W.; Salinger, G. L. *Termodinâmica, Teoria Cinética e Termodinâmica Estatística*. Rio de Janeiro. Editora Guanabara 2, 1979.

⁴⁸Dalmaschio, C. J.; Ribeiro, C.; Leite, E. R. Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism. *Nanoscale*. v. 2, p. 2336-2345, 2010.

⁴⁹Aabdin, Z. *et.al.* Bonding pathways of gold nanocrystals in solution. *Nano Letters*. v. 14, p. 6639-6643, 2014.

⁵⁰Ataee-Esfahani, H.; Skrabalak, S. E. Attachment-based growth: building architecturally defined metal nanocolloids particle by particle. *Royal Society of Chemistry Advances*. v. 5, p. 47718-47727, 2015.

⁵¹De Oliveira, C. R. *Estudos em Crescimento Orientado de Nanocristais em Colóides*. 87 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências e Tecnologia – Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, SP, 2005.

⁵²De Castro I. A.; Avansi, W.; Ribeiro, C. WO₃/TiO₂ heterostructures tailored by the oriented attachment mechanism: insights from their photocatalytic properties. *CrystEngComm* v. 16, p. 1514-1524, 2014.

⁵³De Mendonça, V. R.; Avansi, W.; Arenal, R. Ribeiro, C. A building blocks strategy for preparing photocatalytically active anatase TiO₂/rutile SnO₂ heterostructures by hydrothermal annealing. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 505, p. 454-459, 2017.

⁵⁴Ribeiro, C.; Barrado, C. M.; De Camargo, E. R.; Longo, E.; Leite, E. R. Phase transformation in titania nanocrystals by the oriented attachment mechanism: the role of the pH value. *Chemistry - A European Journal*. v. 15, p. 2217-2222, 2009.

⁵⁵De Mendonça, V. R.; Lopes, O. F.; Avansi, W.; Arenal, R.; Ribeiro, C. Insights into formation of anatase TiO₂ nanoparticles from peroxo titanium complex degradation under

microwave-assisted hydrothermal treatment. *Ceramics International*. v. 45, p. 22998-23006, 2019.

⁵⁶Liu, Y. *et.al.* Oriented Attachment Revisited: Does a Chemical Reaction Occur? *Matter*. v. 1, p. 690-704, 2019.

⁵⁷Ribeiro, C.; Lee, E. J. H.; Longo, E.; Leite, E. R. Oriented attachment mechanism in anisotropic nanocrystals: a 'polymerization' approach. *ChemPhysChem*. v. 7, p. 664–670, 2006.

⁵⁸Callister, W, D.; Rethwisch, D, G. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. São Paulo: LTC, 2008.

⁵⁹Cullity, B, D. *Elements of X-Ray Diffraction*. United States of America: Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1967.

⁶⁰Lin, X.; Li, H.; Yu, L.; Zhao, H.; Yan, Y.; Liu, C.; Zhai, H. Efficient removal Rhodamine B over hydrothermally synthesized fishbone like BiVO₄. *Materials Research Bulletin*. v. 48, p. 4424–4429, 2013.

⁶¹De Mendonça, V. R.; Dalmaschio, C. J.; Leite, E. R.; Niederberger, M.; Ribeiro, C. Heterostructure formation from hydrothermal annealing of preformed nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry A* v. 3, p. 2216–2225, 2015.

⁶²De Mendonça, V. R.; Ribeiro, C. Influence of TiO₂ morphological parameters in dye photodegradation: a comparative study in peroxo-based synthesis. *Applied Catalysis B: environmental*. v. 105, p. 298-305, 2011.

⁶³Zhang, A.; Zhang, J. Hydrothermal processing for obtaining of BiVO₄ nanoparticles. *Materials Letters*. v. 63, p. 1939-1942, 2009.

⁶⁴Graf, C.; Ohser-Wiedemann, R.; Kreisel, G. Preparation and characterization of doped metal-supported TiO₂-layers. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: chemistry*. v. 188, p. 226-234, 2007.

⁶⁵Rosendo, L; Gomez, R, L. Bandgap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. v. 61, p. 1–7, 2012.

⁶⁶Cooper, J, K. *et.al.* Indirect bandgap and optical properties of monoclinic bismuth vanadate. *The Journal of Physics Chemistry*. v. 119, p. 2969-2974, 2015.

⁶⁷Zhang, J *et.al.* New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*. v. 16, p. 20382-20386, 2014.

⁶⁸Skoog, D, A; Holler, F, J; Crouch, S, R. *Principle of Instrumental analysis*. Saunders College Publishing, 1992.

⁶⁹Bertaux, J.; Froehlich, F.; Ildefonse, P. Multicomponent analysis of FTIR spectra; quantification of amorphous and crystallized mineral phases in synthetic and natural sediments. *Journal of Sedimentary Research*, v. 68, p. 440-447, 1998.

⁷⁰Atkins, P.; Jones, L. *Princípios da Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Porto Alegre: Bookman, 2001.

⁷¹Atkins, P.; De Paula, J. *Atkins' Physical-Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 2006.

⁷²Da Silva, G. T. S. T. et. al. g-C₃N₄/Nb₂O₅ heterostructures tailored by sonochemical synthesis: enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation. *Applied. Catalysis B: Environmental*. v. 216, p. 70-79, 2017.

⁷³Siedl, N. *et.al.* Particle networks from powder mixtures: Generation of TiO₂-SnO₂ heterojunctions via surface charge-induced heteroaggregation. *The Journal of Physical Chemistry*. v. 116, p. 22967-22973, 2012.

⁷⁴Ma, J. *et.al.* A short review of catalysis for CO₂ conversion. *Catalysis Today*, v. 148, p. 221-231, 2009.