SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS

JORGE LUIZ DA SILVA FILHO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE $BiVO_4$ ANCORADOS EM DIATOMITA: ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO E DE RESÍDUO DE CURTUME

ITABAIANA - SE | BRASIL
AGOSTO DE 2022

JORGE LUIZ DA SILVA FILHO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE $BiVO_4$ ANCORADOS EM DIATOMITA: ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO E DE RESÍDUO DE CURTUME

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade Federal de Sergipe, como requisito necessário para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Renata Cristina Kiatkoski Kaminski.

ITABAIANA - SE | BRASIL
AGOSTO DE 2022

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA PROFESSOR ALBERTO CARVALHO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

S586s Silva Filho, Jorge Luiz da

Síntese e caracterização de nanocristais de $BiVO_4$ ancorados em diatomita: estudo da atividade fotocatolítica na degradação do corante azul de metileno e de resíduo de curtume / Jorge Luiz da Silva Filho ; orientação: Renata Cristina Kiatkoski Kaminski. – Itabaiana, 2022.

105 f.; il.

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) – Universidade Federal de Sergipe, 2022.

1. Ciências naturais. 2. Diatomita. 3. $BiVO_4$. 4. Fotocatálise. 5. Curtume. I. Kaminski, Renata Cristina Kiatkoski . (orient.). II. Título.

CDU 666.951

CRB5/1828

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCRISTAIS DE $BiVO_4$ ANCORADOS EM DIATOMITA: ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO E DE RESÍDUO DE CURTUME

JORGE LUIZ DA SILVA FILHO

APROVADA pela banca examinadora composta por:

Prof.ª Dr.ª Renata Cristina Kiatkoski Kaminski
Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmento
Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais
Universidade Federal de Sergipe

Prof. Dr. Camilo Bruno Ramos de Jesus
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Sergipe

Ao meu saudoso avô, **Jazon Eleutério dos Santos**. Homem íntegro e honrado que cuidou de mim desde criança, moldando meu caráter e minha honestidade. A quem todos os dias eu respondia quando iria acabar o mestrado, mas que partiu sem ver seu neto chegando aonde ele tanto queria.

Dedico!

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, **Jorge Luiz da Silva** e **Jacira Eleutério dos Santos**, pelo apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida. Por acreditarem em mim e não medirem esforços para a concretização dos meus sonhos. Sem vocês, nada seria possível. Muito obrigado por tudo, amo vocês.

À minha esposa **Thais Luzia** por todo amor, carinho, compreensão e apoio em tantos momentos difíceis desta caminhada. Obrigado por permanecer ao meu lado, mesmo sem a atenção devida e depois de tantos momentos de lazer perdidos. Obrigado por tudo, amada minha.

Na pessoa da minha avó **Eliete Eleutério dos Santos**, dos meus sobrinhos **Arthur**, **Bernardo** e **Jhonatan**, agradeço a toda a minha família, irmãos(ãs); tios(as); primos(as); cunhados(as). Por todo amor, carinho, preocupação com os meus estudos e todos os momentos de descontração, que me fizeram sorrir em momentos tão difíceis. Muito obrigado, Família Eleutério e Família Buscapé.

À minha família que escolhi durante a vida, **LF079**. Nem tenho palavras para agradecer por tudo o que vocês já fizeram por mim e por todos os momentos vividos com vocês. Meus irmãos, muito obrigado por vocês serem meus incentivadores, sempre ao meu lado, me ajudando nas minhas decisões e contribuindo bastante para que eu pudesse chegar até aqui. O sistema é mau, mas minha turma? Minha turma é a mais legal que existe!

À minha tropa do **PPGCN**, turma 01. Muito obrigado pelo companheirismo durante o curso. Por dividirem comigo os momentos de aflição nas provas e nos seminários. Assim como pelos bons momentos de trilhas e pelas “reuniões” sem hora para acabar. Foi sensacional concluir mais esta etapa da minha vida ao lado de vocês.

Nas pessoas de **Erilaine Peixoto**, **Samuel**, **Rodrigo**, **Jonathas** e **Leonardo Crazy**, agradeço à minha família GPMat por fazerem parte da minha vida acadêmica e científica desde o início da minha graduação até os dias de hoje. Dividindo comigo momentos difíceis e me apoiando na queda quando tentaram me fazer acreditar que não poderia chegar até aqui. Mas vocês acreditaram em mim, e isso fez toda a diferença. Obrigado por tudo!

Aos meus colegas de trabalho do **AINTELAB**, meu muito obrigado por toda ajuda e compreensão, principalmente nesses momentos finais, quando estive no meu nível máximo de estresse. O companheirismo de vocês foi fundamental para que eu pudesse concluir este

trabalho. Assim como nossos momentos de confraternização e descontração ajudaram a me manter firme em busca dos meus sonhos.

Aos meus alunos e colegas de trabalho dos **Colégios João XXIII** e **João Salônio**, assim como do **Centro de Excelência Dr. Augusto César Leite**. Agradeço por todos os momentos de alegria compartilhados com vocês durante esta minha jornada acadêmica. Muitas vezes, me encontrar com vocês e lecionar foi meu ponto de desafogo nesta minha caminhada árdua.

Na pessoa do **Prof. Dr. Marcos Vinícius Meiado**, eu agradeço a todos os meus mestres do Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade Federal de Sergipe. Como recitado pelo educador Paulo Freire, "Educação não transforma o mundo. Educação muda as pessoas. Pessoas transformam o mundo". Espero que eu consiga transformar o mundo o quanto vocês mudaram a minha vida. Meu muito obrigado por todo conhecimento adquirido nesta etapa da minha vida.

Aos membros da banca examinadora, **Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmento** e **Prof. Dr. Camilo Bruno Ramos de Jesus**, meu muito obrigado por toda contribuição que vocês me deram no exame de qualificação, apontando o que eu tinha de corrigir e quais caminhos deveria seguir. Agradeço mais ainda por aceitarem o convite para me avaliar neste momento tão importante da minha vida. Também fico agradecido aos professores **Dr. Marcelo Leite dos Santos** e **Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende**, que aceitaram o convite para serem membros suplentes da banca. A todos vocês, meu máximo respeito.

Por último, porém muitíssimo importante, eu agradeço às minhas Mães Científicas, **Prof.ª Dr.ª Renata Cristina Kiatkoski Kaminski** e **Prof.ª Dr.ª Iara de Fatima Gimenez**. Para falar sobre vocês, recito a frase do eminente físico Isaac Newton: "Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei sobre os ombros de gigantes". Professoras, meu muito obrigado por toda paciência, pelos puxões de orelha, conselhos, orientações e por serem fontes inesgotáveis de conhecimentos. A vocês, todo o meu carinho e máximo respeito.

"O sofrimento é passageiro, desistir é para sempre" - Lance Armstrong

RESUMO

O presente trabalho se refere à síntese e caracterização de nanocristais do tipo $BiVO_4$ ancorados em diatomita, assim como ao estudo da sua atividade fotocatalítica na degradação do corante azul de metileno e de resíduo de curtume, sob irradiação solar, objetivando produzir um fotocatalisador o mais eficiente possível na degradação desses poluentes orgânicos. Dos resultados da caracterização estrutural das amostras, foi possível extrair informações, tais como: temperatura de cristalização dos nanocristais de $BiVO_4$ e dos compósitos $BiVO_4$@diatomita, tamanho do cristalito, que foi da ordem de 32 ± 4 nm para os nanocristais de $BiVO_4$ e 23 ± 2 nm para o SiO_2, que forma a matriz porosa da diatomita, e quantificação de fases através do método de *Rietveld*. Quanto à caracterização óptica, os resultados mostraram que o *band gap* do $BiVO_4$ varia com a concentração de diatomita, apresentando valores entre 2,26 eV $\leq E_g \leq$ 2,39 eV. Dos testes de fotocatálise solar no corante azul de metileno, o compósito BVO_DE02 foi o que apresentou melhores resultados, degradando 97% de uma solução do corante em um intervalo de tempo de 120 min, apresentando uma constante de velocidade de reação k = $1{,}32 \times 10^{-3}$ min^{-1}, que foi cerca de 30% mais rápido que o $BiVO_4$ puro. Já os testes de fotocatálise solar no resíduo de curtume indicam que o processo com as amostras BVO e BVO_DE02 causou uma mudança na coordenação dos íons hexaaquacromo(III) para os íons pentaaquahidroxocromo(III).

Palavras-chave: $BiVO_4$; Diatomita; Fotocatálise Solar; Resíduo de Curtume.

ABSTRACT

The present work concerns the synthesis and characterization of diatomite-anchored $BiVO_4$ nanocrystals in addition to the investigation of its photocatalytic activity in the degradation of methylene blue dye and tannery residue, under solar irradiation, aiming to produce an efficient photocatalyst for the degradation of these organic pollutants. Through the structural characterization of the samples, it was possible to extract relevant information, such as: crystallization temperature of $BiVO_4$ nanocrystals and $BiVO_4$@diatomite composites; crystallite size, which was around 32 ± 4 nm for $BiVO_4$ nanocrystals and 23 ± 2 nm for SiO_2, which forms the porous matrix of diatomite; and quantitative data of the crystalline phase using Rietveld method. Regarding the optical characterization, the results showed that the band gap of $BiVO_4$ varies with the concentration of diatomite, ranging from 2.26 eV $\leq E_g \leq$ 2.39 eV. From tests of solar photocatalysis applied to the degradation of methylene blue dye, the composite BVO_DE02 showed the best result, degrading 97% of the dye solution in just 120 min, having a reaction rate constant $k = 1.32x10^{-3}$ min^{-1}, which was about 30% faster than pure $BiVO_4$. The solar photocatalysis tests on the tannery residue indicate that the process with the BVO and BVO_DE02 samples causes a change in the coordination of hexaaquachrome(III) ions to pentaaquahydroxochrome(III) ions.

Keywords: $BiVO_4$; Diatomite; Solar Photocatalysis; Tannery Residue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema dos principais tipos de Processos Oxidativos Avançados. Imagem adaptada das referências [69,70]..... .8

Figura 2: Representação esquemática das bandas de energia para: **(A)** Condutores com banda de valência parcialmente preenchida; **(B)** Condutores com bandas sobrepostas; **(C)** Isolantes; **(D)** Semicondutores. Imagem adaptada da referência [74]. 10

Figura 3: (a) Estrutura cristalina de Si à T = 0 K. **(b)** Estrutura cristalina de Si à T = 300 K.11

Figura 4: Estrutura cristalina de Silício dopada com Antimónio. Adaptada da referência [75].12

Figura 5: Estrutura cristalina de Silício dopada com Alumínio. Adaptada da referência [75].12

Figura 6: Esquema dos níveis de energia nos semicondutores do tipo n e do tipo p. Adaptada da referência [76]. 13

Figura 7: Representação esquemática do processo de fotocatálise completa em um semicondutor nanoestruturado. Imagem adaptada da referência [80]. 14

Figura 8: Estrutura molecular do azul de metileno. 19

Figura 9: Esquema do processo de obtenção dos nanocristais de $BiVO_4$. 32

Figura 10: Esquema do processo de obtenção dos compósitos de $BiVO_4$@diatomita. 33

Figura 11: Imagens do reator fotocatalítico usado nos testes de bancada. 37

Figura 12: Esquema completo do procedimento experimental adotado nos testes de fotocatálise solar na degradação de resíduo de curtume. 39

Figura 13: Análises térmicas do precursor da amostra BVO. **(a)** Medida de TG no intervalo de temperatura de 30 a 600 °C, curva vermelha. Em azul, taxa da perda de massa em relação à temperatura, DTG. **(b)** Medida de DSC para o mesmo intervalo de temperatura. 41

Figura 14: Padrão de DRX experimental para a amostra BVO calcinada a 250 °C por 12h. As barras verticais, em vermelho, representam o padrão de DRX do $BiVO_4$ da referência ICSD Nº 100602 [138]. 43

Figura 15: Medidas de TG realizadas nos precursores das amostras BVO, BVO_DE01, BVO_DE02, BVO_DE03, BVO_DE04 e na diatomita (DE). 44

Figura 16: Taxa da perda de massa em relação à temperatura, DTG, em porcentagem por graus Celsius para a série de amostras da tabela 1, no intervalo de temperatura de 30 a 600 °C. 46

Figura 17: Medidas de DSC realizadas nos precursores das amostras BVO, BVO_DE01, BVO_DE02, BVO_DE03, BVO_DE04 e na diatomita (DE). 47

Figura 18: Padrões de DRX experimentais e calculados para o sistema de amostras da tabela 1. As barras verticais representam os padrões dos referenciais teóricos. Em magenta, padrão de

DRX do $BiVO_4$ da referência ICSD Nº 100602 [138]. Já as verdes, padrão de DRX do SiO_2 da referência ICSD N° 34928 [141]. 48

Figura 19: (a) Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a diatomita (DE). Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra BVO **(b)** e para o sistema de amostras BVO_DEn: **(c)** BVO_DE01; **(d)** BVO_DE02; **(e)** BVO_DE03 e **(f)** BVO_DE04. . 52

Figura 20: Espectros de absorção, normalizados, na região do UV-Vis da amostra BVO e do sistema de amostras BVO_DEn, obtidos por refletância difusa. 55

Figura 21: Gráfico de *Tauc* para a amostra BVO e para o sistema de amostras BVO_DEn, baseado no modelo de *Kubelka-Munk*. 57

Figura 22: Valores dos gaps de energia encontrados para a amostra BVO e para o sistema de amostras BVO_DEn, através de ajustes lineares no gráfico de *Tauc*. 57

Figura 23: Espectros de absorção no UV-Vis do MB durante os testes de fotólise direta **(a)** e fotocatálise, em diferentes intervalos de tempo, na presença dos seguintes fotocatalisadores: **(b)** BVO; **(c)** BVO_DE01; **(d)** BVO_DE02; **(e)** BVO_DE03 e **(f)** BVO_DE04. 59

Figura 24: Porcentagem da eficiência de descoloração do MB, durante os processos de fotocatálise com a amostra BVO, com o sistema BVO_DEn e processo de fotólise direta. 60

Figura 25: Espectros de absorção no UV-Vis do MB durante os testes de fotocatálise solar na presença da amostra BVO: $BiVO_4$ puro. 62

Figura 26: Espectros de absorção no UV-Vis do MB durante os testes de fotocatálise solar na presença das amostras: **(a)** BVO_DE01; **(b)** BVO_DE02; **(c)** BVO_DE03 e **(d)** BVO_DE04. 63

Figura 27: Porcentagem da eficiência de descoloração do MB durante os processos de fotocatálise solar com a amostra BVO e com o sistema de amostras BVO_DEn. 64

Figura 28: Comparação da atividade fotocatalítica da amostra BVO e do sistema de amostras BVO_DEn na degradação do corante azul de metileno. 66

Figura 29: Dados cinéticos de pseudo-primeira ordem de ln (C_0/C) para redução fotocatalítica do corante azul de metileno versus o tempo de irradiação. 67

Figura 30: Espectro de absorção no UV-Vis para a amostra de resíduo de curtume na faixa de comprimento de onda de 320 a 800 nm. 69

Figura 31: Espectros de absorção no UV-Vis do resíduo de curtume durante os testes de fotocatálise solar **(a)** na presença de 50 mg da amostra BVO e **(b)** na presença de 152 mg da amostra BVO_DE02. 70

Figura 32: Comparação da atividade fotocatalítica entre a amostra BVO e BVO_DE02 na degradação do resíduo de curtume nos primeiros 90 min de processo. 71

Figura 33: Espectros de absorção no UV-Vis da amostra de resíduo de curtume com diferentes valores de pH, obtidos através do uso de uma solução de 0,01 $mol.L^{-1}$ de HCl e uma solução de 0,1 $mol.L^{-1}$ de NaOH. 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Série de amostras com suas respectivas nomenclaturas. 34

Tabela 2: Perda de massa por amostra. 45

Tabela 3: Dados estruturais referentes ao refinamento da amostra BVO, da diatomita e da série de amostras BVO_DEn. 50

Tabela 4: Quantificação de fases com base no método de *Rietveld*. 51

Tabela 5: Massas de fotocatalisadores de BVO e do sistema BVO_DEn usadas nos testes fotocatalíticos com o reator de bancada. 59

Tabela 6: Eficiência da descoloração do azul de metileno para a amostra BVO, sistema de amostras BVO_DEn e fotólise direta. 61

Tabela 7: Massas de fotocatalisadores de BVO e do sistema BVO_DEn usadas nos testes de fotocatálise solar. 62

Tabela 8: Comparativo da eficiência de descoloração do MB, pela amostra BVO e sistema de amostras BVO_DEn, nos intervalos de 0, 60, 120, 180 e 240 min. 65

Tabela 9: Valores da constante k, fatores de correlação R^2 e tempos de meia-vida, para a amostra BVO e sistema de amostras BVO_DEn, na degradação do corante azul de metileno. 68

Tabela 10: Dados dos espectros de absorção nos primeiros 90 min de testes fotocatalíticos com as amostras BVO e BVO_DE02. 71

Tabela 11: Dados dos espectros de absorção no intervalo de tempo de 120 a 300 min para os testes fotocatalíticos com as amostras BVO e BVO_DE02. 72

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA I
AGRADECIMENTOS II
RESUMO IV
ABSTRACT V
LISTA DE FIGURAS VI
LISTA DE TABELAS VIII

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO **01**

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA **06**

2.1- Processos Oxidativos Avançados (POAs) 07
2.1.1- Processos Homogêneos 09
2.1.2- Processos Heterogêneos 09
2.2- Semicondutores 10
2.2.1- Semicondutores Intrínsecos 11
2.2.2- Semicondutores Extrínsecos 11
2.2.2a- Semicondutores do Tipo *n* 12
2.2.2b- Semicondutores do Tipo *p* 12
2.2.2c- Níveis de Energia nos Semicondutores do Tipo n e do Tipo p 13
2.3- Fotocatálise com o Semicondutor $BiVO_4$ 13
2.4- Diatomita 15
2.5 - Resíduo de Curtume 16
2.5.1- Cromo (Cr) 16
2.5.2- Corantes 17
2.5.3- Azul de Metileno (MB) 18

CAPÍTULO 3: REVISÃO DA LITERATURA E ESTADO DA ARTE **20**

CAPÍTULO 4: OBJETIVOS **29**

4.1- Objetivo Geral 30
4.2- Objetivos Específicos 30

CAPÍTULO 5: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL **31**

5.1- Síntese dos Nanocristais de $BiVO_4$ 32
5.2- Síntese dos Compósitos de $BiVO_4$@Diatomita 33
5.3- Calcinação das Amostras 34
5.4- Caracterização Estrutural das Amostras 34
5.4.1- Termogravimetria (TG) 34
5.4.2- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 34
5.4.3- Difratometria de Raios X (DRX) 35
5.4.4- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 36
5.5- Caracterização Óptica das Amostras 36
5.5.1- Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa 36
5.6- Estudos de Fotocatálise na Degradação do Corante Azul de Metileno 36
5.6.1- Testes Fotocatalíticos com o Reator 36
5.6.2- Fotocatálise Solar 38
5.7- Estudos de Fotocatálise Solar na Degradação de Resíduo de Curtume 38
5.8- Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) na Fase Líquida 39

CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÕES **40**

6.1 - Parâmetros para a Produção dos Nanocristais de $BiVO_4$ e dos Compósitos $BiVO_4$@Diatomita 41
6.2 - Caracterização Estrutural do $BiVO_4$ e dos Compósitos $BiVO_4$@Diatomita 48
6.3 - Caracterização Óptica do $BiVO_4$ e dos Compósitos $BiVO_4$@Diatomita 54
6.4 - Estudos da Atividade Fotocatalítica na Degradação do Corante Azul de Metileno 58
6.4.1 - Resultados dos Testes Fotocatalíticos com o Reator 58
6.4.2 - Fotocatálise Solar 61
6.5 - Estudos da Atividade Fotocatalítica na Degradação de Resíduo de Curtume 68

CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES **76**

CAPÍTULO 8: TRABALHOS FUTUROS **78**

CAPÍTULO 9: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **80**

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Silva Filho, J. L.

Agosto de 2022

“O único lugar onde sucesso vem antes do trabalho é no dicionário”

(Albert Einstein)

Ao longo do tempo, tem-se buscado cada vez mais uma melhor qualidade de vida, busca esta que foi se traduzindo em consumo e, consequentemente, em um aumento contínuo do desenvolvimento industrial [1]. A exemplo da indústria de couro e seus produtos, que atualmente desempenha um papel relevante na economia mundial, com um valor comercial global entre US$ 80 e US$ 100 bilhões por ano [2, 3]. Essa indústria, é relevante principalmente em países em desenvolvimento, como o Brasil, que possui aproximadamente 310 plantas curtidoras e alcançou um faturamento de US$ 1,41 bilhão em 2021 [2, 4]. Em Sergipe, aproximadamente 1,5 mil toneladas de couro foram exportadas em 2020, gerando um faturamento de US$ 1,13 milhões [4].

Em contrapartida, o setor é um dos responsáveis pela geração de grande quantidade de efluentes. A título de ideia, são consumidos de 35 a 40 m^3 de água no processamento de uma tonelada de couro [5]. E órgãos responsáveis pela gestão ambiental, classificam esse tipo de efluente como um dos dez mais prejudiciais ao meio ambiente. Pois, aproximadamente 130 tipos de produtos químicos são usados para o processamento completo do couro [2, 6].

Dentre esses produtos químicos, pode-se destacar o cromo (Cr). Que atualmente é usado em cerca de 90% dos processos de curtimento de couro no mundo [2, 5, 7]. E de acordo com uma estatística global, 27,5 bilhões de litros de efluentes de cromo são gerados anualmente com uma carga de cromo de 24 kg por tonelada [5]. Embora a maioria das operações na indústria do couro sejam baseadas no uso de Cr(III), a atenção está sendo volta para os possíveis riscos, decorrentes da presença de Cr(VI) no efluente, devido à sua geração por etapas de oxidação ou biotransformações [8]. O cromo hexavalente, é um tipo de metal pesado, com toxicidade extremamente alta, bastante solúvel e é suspeito de ser cancerígeno e mutagênico. A descarga de águas residuais contendo cromo no meio ambiente, pode não apenas poluir fortemente o ambiente natural, mas também causar danos graves à saúde de seres humanos e outras espécies, segundo a OMS. Assim, a remoção de Cr(VI) com alta eficiência, é uma questão urgente a ser resolvida [6, 8, 9].

Outra classe de produtos químicos encontrados em efluente de curtume, é a dos corantes. Na etapa de pós-curtimento, que processa o couro *wet-blue* para obter o couro *crust*, são utilizados diversos tipos de corantes que são aplicados em meio aquoso, exigindo de 4 a 8 m^3 de água por tonelada de couro *wet-blue* processado. Dos quais, cerca de 90% são descartados como efluente [3]. Vários estudos indicam que os corantes remanescentes formam uma classe

persistente de poluentes com riscos para a saúde, uma vez que não são biodegradáveis [10-12]. Além disso, sua presença torna as fontes aquáticas intensamente coloridas, bloqueando, assim, a penetração da luz solar e, consequentemente, alterando a atividade fotossintética e diminuindo a solubilidade do oxigênio, prejudicando todo o crescimento natural da vida aquática [10, 13]. Os corantes podem também afetar os ciclos dos alimentos e da água, assim como causar alergias e dermatites [12].

Portanto, o desenvolvimento de processos de baixo custo, juntamente com alta eficiência de remoção de poluentes, é um grande desafio para os pesquisadores. Os processos ditos tradicionais têm apresentado uma série de desvantagens, quase todos apenas transferem o poluente da fase aquosa para outra de forma na qual a poluição continua a existir [14, 15]. Em substituição aos processos de transferência de fase, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) vêm sendo estudados. Eles baseiam-se na geração *in situ* do radical hidroxila (HO), agente oxidante cujo potencial só é inferior ao do flúor. Esses processos são, de fato, destrutivos, podendo levar à mineralização completa de poluentes orgânicos presentes [1, 16].

Dentre os processos oxidativos avançados, a fotocatálise heterogênea utilizando o dióxido de titânio (TiO_2) tem apresentado resultados relevantes na produção de hidrogênio a partir da cisão da molécula da água, dando início as reações químicas e degradando poluentes orgânicos. Dessa forma, tem sido a mais amplamente estudada, além do seu baixo custo, não toxidade e alta eficiência [1, 17-20]. No entanto, TiO_2 só pode ser ativado com luz UV, que representa apenas 4% da energia solar que atinge a superfície da terra. Já a luz visível é abundante na energia solar. Estima-se que a mesma representa 43% da radiação emitida pelo sol [17, 21-23]. Há, portanto, uma necessidade urgente de desenvolver fotocatalisadores que respondam à luz visível e esse importante campo de pesquisa tem atraído atenção considerável nos últimos anos [24].

Devido à sua atividade fotocatalítica à luz visível, fotocatalisadores baseados em bismuto, a exemplo: Bi_2WO_4, Bi_2MoO_6, BiOl e $BiVO_4$, têm sido estudados de forma considerável [19, 23-25]. Entre eles, o semicondutor Vanadato de Bismuto ($BiVO_4$) com estrutura cristalina monoclínica tem sido reconhecido como um fotocatalisador potencialmente apropriado para a degradação de contaminantes orgânicos sob irradiação com luz visível, devido ao seu estreito intervalo de *band gap* de 2,4 eV [19, 26-30].

O $BiVO_4$ é um semicondutor do tipo n [15, 31-33] e pode apresentar três formas cristalinas principais, a saber: tetragonal (*t*-$BiVO_4$), monoclínica (*m*-$BiVO_4$) e ortorrômbica (*o*-$BiVO_4$) [24, 27, 28, 34]. Dentre as três formas cristalinas, a monoclínica proporciona o melhor desempenho fotocatalítico sob irradiação de luz visível [17, 29, 34, 35]. Isso devido à distorção do cristal que aumenta as tensões repulsivas dos pares isolados dos estados 6s do Bi. Este efeito puxa os estados 2p do O para cima, provocando uma redução no *band gap*, facilitando, assim, a mobilidade de portadores de carga fotogerados [17, 27, 22]. No entanto, os resultados disponíveis na literatura, indicam que as amostras de $BiVO_4$ produzidas por métodos, tais como, reação de estado sólido [36], processos hidrotermais aquosos [37] e decomposição de precursores organometálicos [38], não são porosas, também têm uma área de superfície muito baixa e tamanho de cristal grande [39, 40]. Demonstra-se que uma grande área de superfície, assim como um elevado volume de poros, são requisitos básicos para um fotocatalisador de $BiVO_4$ eficaz. Na literatura, é de conhecimento que, uma superfície de contato maior, assim como um elevado volume de poros, otimiza a captação de luz, aumenta significativamente a quantidade de sítios reativos, melhora a difusão de poluentes pelo fotocatalisador e potencializa a mobilidade de portadores de cargas fotogerados. [35, 39, 41, 42]. A baixa área de superfície e o uso na forma pura, diminuem seriamente a atividade de compostos baseados em $BiVO_4$ e podem impedir a sua utilização generalizada como fotocatalisadores [18, 19, 24, 32, 35].

Uma maneira de contornar essa problemática é suportar os nanocatalisadores em uma matriz porosa. São conhecidos diversos tipos de suportes com essas características, como vidros porosos, compostos lamelares, zeólitos e sílicas porosas, em que os semicondutores de interesse são dispersos [43]. Materiais porosos à base de sílica como zeólitos e sílicas mesoporosas são amplamente utilizados como catalisadores e suportes de catalisadores, bem como em processos de separação e armazenamento de gases. De maneira geral, esses materiais apresentam boa resistência térmica, química e mecânica, favorecendo a gama de aplicações possíveis [44, 45]. Boa parte dessas aplicações é facilitada pela estrutura de poros presentes nesses materiais que levam a destacados valores de área superficial e volume de poros, facilitando os mecanismos difusionais de moléculas em processos de adsorção, separação e catálise [46].

Como exemplo de uma dessas matrizes porosas, há a diatomita (DE), uma matéria-prima siliciosa de origem sedimentar e biogênica, constituída a partir do acúmulo de resíduos fósseis de algas diatomáceas que foram fossilizando desde o período pré-cambriano pelo depósito de sílica sobre a sua estrutura [44, 47]. Essas camadas de sílica em sua estrutura lhes

conferem resistência mecânica, assim como uma arquitetura porosa que atua como dispositivos mini-fotônicos [44]. Além da arquitetura porosa, a diatomita apresenta diversas vantagens, tais como alta capacidade de adsorção, ampla área de superfície, estabilidade química, resistência térmica e mecânica, fora seu baixo custo e abundância [48-53]. Devido à combinação de suas propriedades físicas, vários trabalhos recentes vêm estudando o comportamento da diatomita em processos fotocatalíticos, em que apresenta bons resultados no aumento da eficiência do fotocatalisador na degradação de poluentes [44, 45, 54-57].

No contexto apresentado, fica evidente a relevância de um estudo da ancoragem de nanocristais semicondutores do tipo $BiVO_4$ em diatomita e seu comportamento na degradação de resíduos de curtume. Pois esse tipo de semicondutor absorve no visível, possibilitando o desenvolvimento de uma nova técnica de tratamento de efluentes, baseada no uso da radiação solar que é uma fonte de energia renovável e de baixo custo, além de ser abundante na região nordeste do Brasil.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Silva Filho, J. L.

Agosto de 2022

“Ninguém é tão sábio que não tenha algo para aprender e nem tão tolo que não tenha algo para ensinar”

(Blaise Pascal)

2.1 - Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados referem-se a um conjunto de processos químicos consolidados na degradação de poluentes orgânicos, através da geração *in situ* de oxidantes altamente potentes. Esses processos têm como característica, a transformação da grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, como os radicais hidroxila (•OH) [58-60].

Os radicais •OH são oxidantes poderosos, não seletivos, altamente eficazes e reagem efetivamente com a maioria dos compostos orgânicos. Esses radicais têm potencial de oxidação de 2,80 V, menor apenas do que o do flúor, que é de aproximadamente 3,03 V [60-62], e podem ser gerados através de processos homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores sólidos, além de poderem estar ou não sob irradiação [63]. Esses processos baseiam-se em reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e oxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV) [64].

Apesar dos POAs terem recebido crescente atenção na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais nas últimas duas décadas, o uso de oxidantes fortes para tratamento e desinfecção da água é antigo [65]. O primeiro trabalho utilizando ozônio como desinfectante foi feito por De Merintens em 1886. Entretanto, somente em 1973, durante o Primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, foi usada a terminologia "Tecnologia de Oxidação Avançada". Neste trabalho era utilizada a combinação entre ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto. Além disso, em 1972, Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio e em 1976 foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatálise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa [66-68].

Os principais sistemas de POAs são apresentados abaixo, Figura 1:

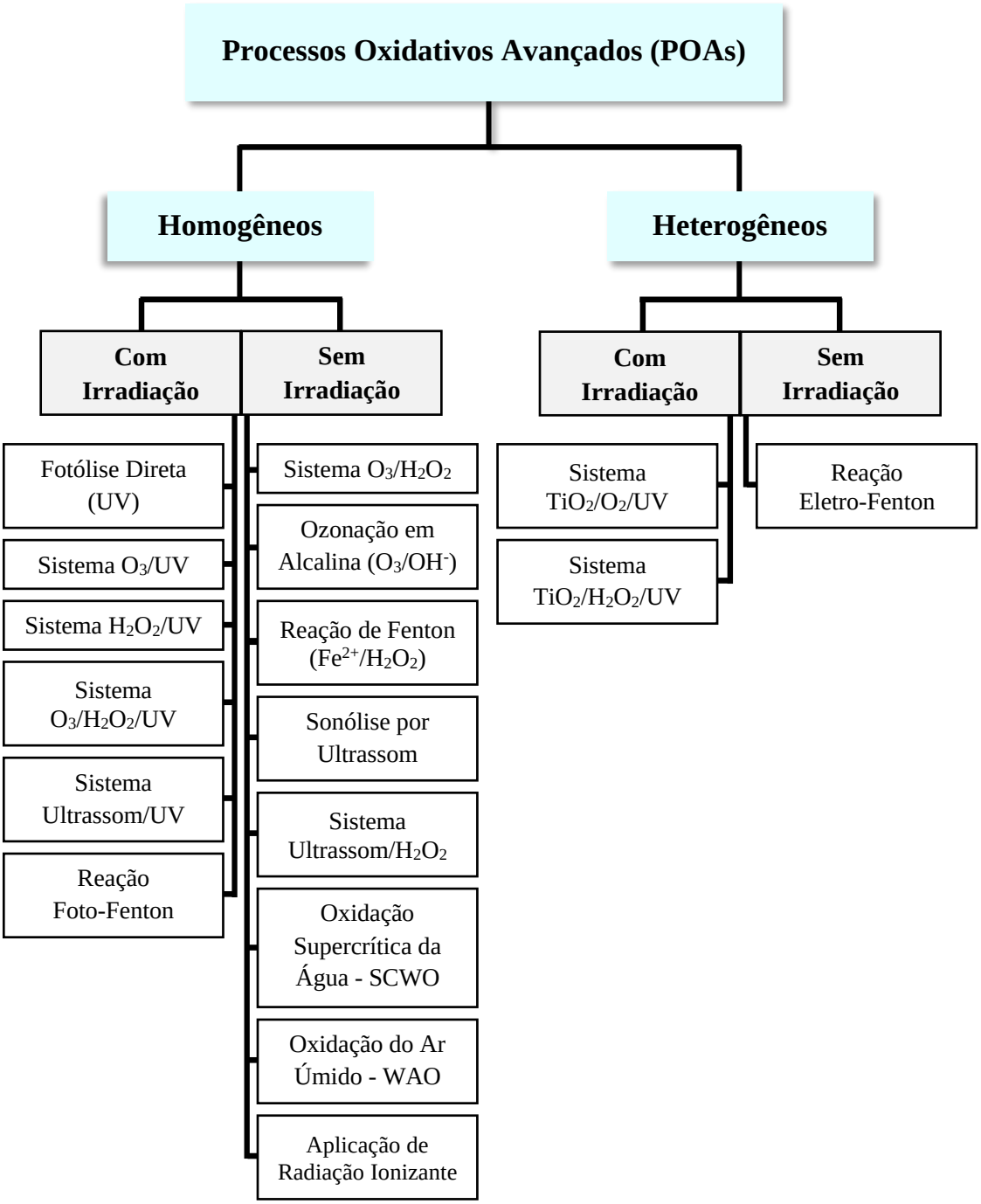

Figura 1: Esquema dos principais tipos de Processos Oxidativos Avançados. Imagem adaptada das referências [69, 70].

Os POAs apresentam uma série de vantagens, podendo-se destacar:

- ❖ Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- ❖ Tem forte poder oxidante, com alta velocidade de reação;
- ❖ Geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final;
- ❖ Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;

- ❖ Em muitos casos, consomem menos energias, acarretando menor custo;
- ❖ Possibilitam tratamento *in situ*.

2.1.1 - Processos Homogêneos

Os processos homogêneos são os que ocorrem sem a presença de catalisadores na forma sólida, os mesmos estão dissolvidos em água durante o processo redox [66, 71]. Neste processo, a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada por dois mecanismos distintos [67]:

Fotólise direta: Nesse caso, a luz é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente. A fotólise direta, em comparação com processos envolvendo geração de radicais hidroxila tem, geralmente, uma baixa eficiência. Assim, a maioria dos estudos são feitos para quantificar a contribuição da fotólise da matéria orgânica em processos de oxidação em que ela atua de forma conjunta, por exemplo, H_2O_2/UV, O_3/UV e H_2O_2/O_3/UV. [67, 72].

Geração de radical hidroxila: Esse processo tem alto poder de oxidação, vida curta e é o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. A sua geração pode ocorrer devido à presença de oxidantes fortes, como H_2O_2 e O_3, combinados ou não com irradiação. Além disso, radicais hidroxila também pode ser gerados pela oxidação eletroquímica, radiólise, feixe de elétrons, ultrassom e plasma [58, 67].

2.1.2 - Processos Heterogêneos

Os sistemas heterogêneos se diferenciam dos homogêneos devido à presença dos catalisadores semicondutores, geralmente na forma sólida [63, 66]. No processo, o semicondutor sólido gera uma suspensão coloidal estável sob radiação para estimular uma interface de reação no sólido/líquido ou sólido/gás. Quando o semicondutor está em contato com uma solução contendo um par redox, ocorre uma transferência ao longo da interface para equilibrar o potencial químico entre as duas faces. Os óxidos metálicos estão entre os materiais semicondutores mais usados para fins fotocatalíticos [58, 71].

Semicondutores, que atuam como fotocatalisadores, possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), onde os elétrons não possuem movimento livre e a região da energia mais alta é a banda de condução (BC), onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais [63, 67].

2.2 - Semicondutores

De acordo com o modelo de elétron independente, os elétrons em uma banda completamente preenchida não podem carregar corrente, este resultado leva a base da distinção entre isolantes e metais. Em seu estado fundamental, um isolante encontra-se com suas bandas completamente preenchidas ou completamente vazias. Já no metal, ao menos uma banda encontra-se parcialmente preenchida, no estado fundamental [73]. Os isolantes e os semicondutores podem ser caracterizados pelo *gap* de energia, *Eg*, entre o topo da banda mais alta preenchida e a base da banda mais baixa desocupada, Figura 2.

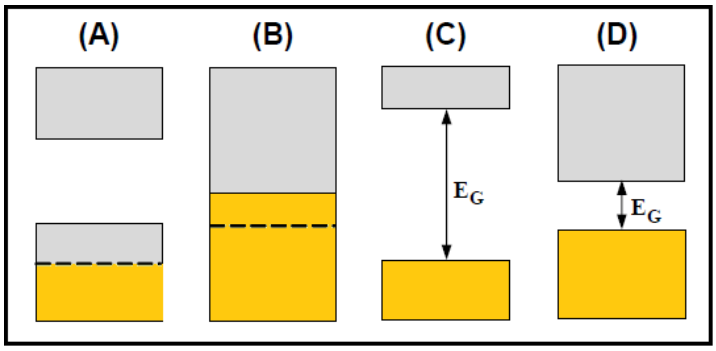

Figura 2: Representação esquemática das bandas de energia para: **(A)** Condutores com banda de valência parcialmente preenchida; **(B)** Condutores com bandas sobrepostas; **(C)** Isolantes; **(D)** Semicondutores. Imagem adaptada da referência [74].

Em uma temperatura T = 0 K, um sólido com um *gap* de energia será não condutor, a menos que seu estado seja alterado pela aplicação de um campo elétrico *DC* ou *AC*, que possua uma força ou frequência maior, respectivamente, que o *gap* de energia. Entretanto, para temperatura maior que zero, existe a probabilidade de alguns elétrons serem excitados termicamente para a banda mais baixa não ocupada [73].

Nesse contexto, a nova banda de mais baixa energia, ocupada pelo elétron, é chamada banda de condução (BC). Já a banda de mais alta energia, antes ocupada pelo elétron, é denominada banda de valência (BV). Os elétrons que passaram para a banda de condução, assim como os buracos deixados por eles na banda de valência, contribuem para a condutividade elétrica do material [74, 75]. Sólidos isolantes em T = 0 K, mas cujo *gap* de energia é de tal tamanho que a excitação térmica pode levar a condutividade observável, em temperaturas abaixo do ponto de fusão, são conhecidos como semicondutores [73].

Os semicondutores podem ser classificados como intrínseco e extrínseco. Denomina-se intrínseco, aqueles em que suas propriedades eletrônicas são dominadas por elétrons

termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução, e extrínseco quando suas propriedades eletrônicas são dominadas por elétrons contribuídos para a banda de condução por impurezas [75].

2.2.1 - Semicondutores Intrínsecos

Nesta estrutura cristalina, cada átomo de Silício (Si) une-se a outros quatro átomos vizinhos, por meio de ligações covalentes, e cada um dos quatro elétrons de valência de um átomo é compartilhado com um elétron do átomo vizinho, de modo que dois átomos adjacentes compartilham os dois elétrons, Figura 3.

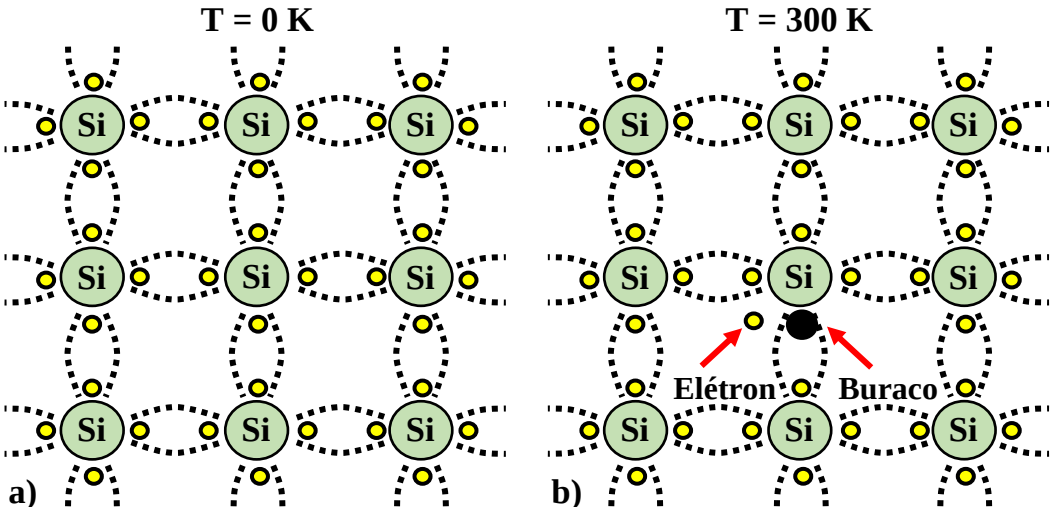

Figura 3: (a) Estrutura cristalina de Si à T = 0 K. **(b)** Estrutura cristalina de Si à T = 300 K.

À temperatura de zero absoluto, 0K ≅ -273 ºC, o material comporta-se como um isolante, Figura 3(a). Mas à temperatura ambiente, 298 K ≅ 25 ºC, ele passa a conduzir, pois a energia térmica fornecida é suficiente para que alguns dos elétrons de valência deixem a ligação covalente, deixando no seu lugar um buraco, passando a existir alguns elétrons livres no semicondutor, Figura 3(b) [73-75].

2.2.2 - Semicondutores Extrínsecos

Os semicondutores extrínsecos, são resultados da inserção de pequenas quantidades de átomos, denominados impurezas, na rede cristalina pura. Esse processo é conhecido como dopagem e, os átomos inseridos podem apresentar excesso ou carência de elétrons. Quando em sua estrutura são colocadas impurezas com excesso de elétrons, chamadas doadoras de elétrons, eles são ditos do tipo *n*. Com *n* de negativo, referindo-se à carga do elétron. Já quando as impurezas apresentam carência de elétrons, conhecidas como aceitadoras de elétrons, os

semicondutores são ditos do tipo *p*. Com *p* de positivo, referindo-se à falta da carga negativa do elétron. [76, 77]. Abaixo, segue um exemplo para cada caso:

2.2.2a - Semicondutor do Tipo n

Na Figura 4, a estrutura cristalina de Silício (Si) é dopada com um átomo de Antimónio (Sb), como o Sb é pentavalente e o Si só pode fazer quatro ligações, fica um elétron livre. Logo, esse átomo recebe o nome de impureza doadora e o semicondutor é do tipo *n* [73, 75].

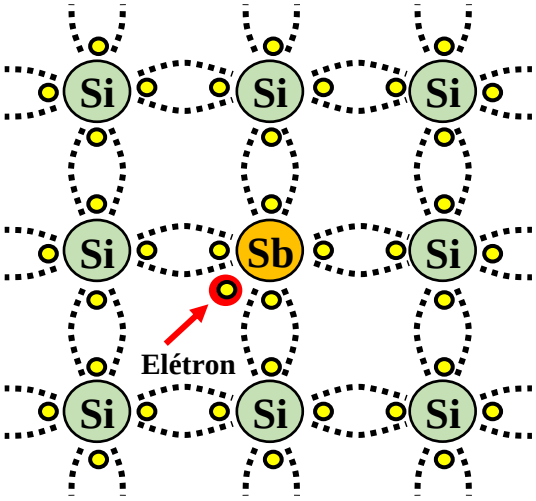

Figura 4: Estrutura cristalina de Silício dopada com Antimónio. Adaptada da referência [75].

2.2.2b - Semicondutor do Tipo p

Na Figura 5, a estrutura cristalina de Silício (Si) é dopada com um átomo de Alumínio (Al), como o Al é trivalente e o Si pode fazer quatro ligações, fica um buraco na ligação do Al com o Si. Logo, esse átomo recebe o nome de impureza aceitadora ou átomo aceitador e o semicondutor é do tipo *p* [73, 75].

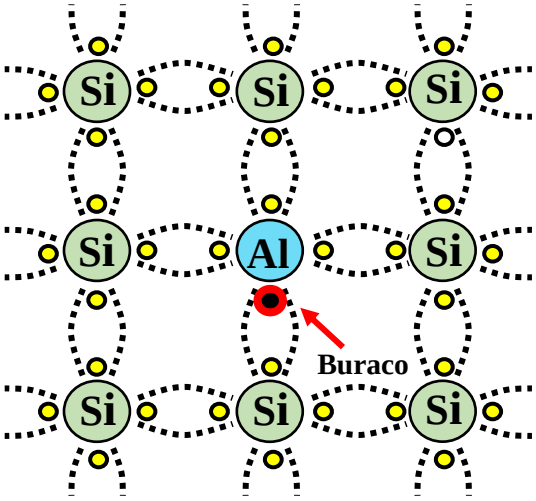

Figura 5: Estrutura cristalina de Silício dopada com Alumínio. Adaptada da referência [75].

2.2.2c - Níveis de Energia nos Semicondutores do Tipo n e do Tipo p

Do ponto de vista da energia, a impureza doadora introduz níveis discretos a uma pequena distância E_d, logo abaixo da banda de condução, como mostra a Figura 6a. Os elétrons suplementares ocuparão esses níveis e poderão ser facilmente excitados termicamente para esta banda. Como os elétrons do átomo doador podem ser facilmente excitados para a banda de condução, passam a existir muito mais elétrons nesta banda e o número de buracos na banda de valência se torna ainda menor que no semicondutor puro, pois alguns buracos se recombinam com elétrons da banda de condução. No entanto, a impureza aceitadora introduz níveis discretos vazios a uma pequena distância E_a, ligeiramente acima do topo da banda de valência, como mostra a Figura 6b. Como os elétrons da banda de valência podem ser facilmente excitados para o nível dos aceitadores, passam a existir muito mais buracos nesta banda e o número de elétrons na banda de condução se torna ainda menor que no semicondutor puro, já que alguns elétrons se recombinam com buracos da banda de valência [76, 77].

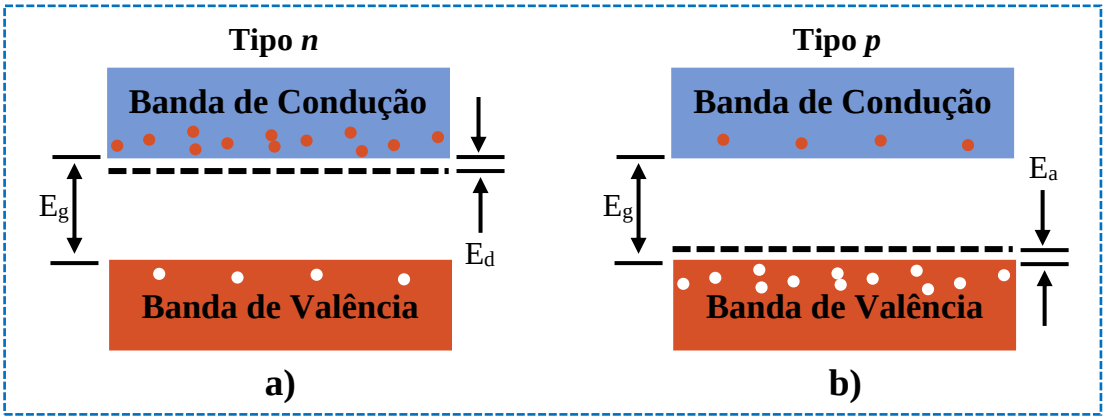

Figura 6: Esquema dos níveis de energia nos semicondutores do tipo n e do tipo p. Adaptada da referência [76].

2.3 - Fotocatálise com o Semicondutor $BiVO_4$

Processos fotocatalíticos envolvendo um material semicondutor, a exemplo do $BiVO_4$, constituem o princípio da fotocatálise heterogênea, no qual o $BiVO_4$ tem seus elétrons excitados, por fótons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), sendo a região entre elas conhecida como *band gap*. Quando fótons com energia maior ou igual que a energia do *band gap* são absorvidos, os elétrons (e_{BC}^-) são promovidos da banda de valência para a banda de condução e, ao mesmo tempo, buracos (h_{BV}^+) são criados na banda de valência. Esses buracos possuem potenciais bastante positivos na faixa de +2,0 a +3,5 V. Tais potenciais são suficientemente positivos para gerar radicais •OH a partir de moléculas de H_2O e OH^-

adsorvidas na superfície do semicondutor. Já o e_{BC}^- pode participar de uma reação de redução com oxigênio molecular (O_2) formando o íon radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$). Esses radicais podem subsequentemente degradar poluentes orgânicos, como demonstrado nas equações (1-5). A competição entre o processo de retirada do elétron da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron-buraco define a eficiência da fotocatálise, a qual resulta na liberação de calor, equação (6) [78, 79].

$$BiVO_4 \xrightarrow{h\nu} BiVO_4\,(e_{BC}^- + h_{BV}^+) \quad \text{(Eq. 1)}$$

$$h_{BV}^+ + H_2O_{ads} \longrightarrow HO^\bullet + H^+ \quad \text{(Eq. 2)}$$

$$h_{BV}^+ + OH^-_{ads} \longrightarrow HO^\bullet \quad \text{(Eq. 3)}$$

$$e_{BC}^- + O_2 \longrightarrow O_2^{\bullet-} \quad \text{(Eq. 4)}$$

$$\text{Poluente} + HO^\bullet + O_2^{\bullet-} \longrightarrow \text{Degradação} \quad \text{(Eq. 5)}$$

$$BiVO_4\,(e_{BC}^- + h_{BV}^+) \longrightarrow BiVO_4 + \Delta \quad \text{(Eq. 6)}$$

O processo fotocatalítico completo pode ser dividido em 6 partes, sendo elas: excitação eletrônica, aprisionamento de carga (*trapping*), recombinação, transferência de carga, transferência de carga interfacial e reação química. Abaixo, segue uma representação esquemática do processo completo, desde a absorção de fótons pelo semicondutor e, consequentemente, a formação de pares elétron/buraco, até as reações químicas de oxidação e redução, Figura 7.

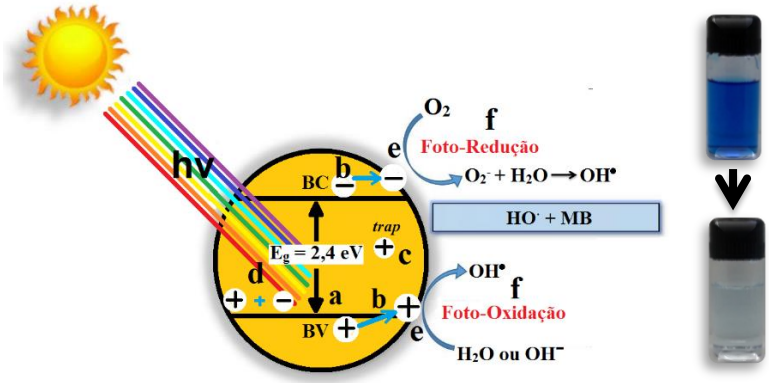

Figura 7: Representação esquemática do processo de fotocatálise completa em um semicondutor nanoestruturado. Imagem adaptada da referência [80].

Em (a), ocorre a excitação do elétron devido à absorção de um fóton de energia $h\nu$. Dessa forma, o elétron (representado por ⊖) é promovido da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) e, por conseguinte, forma um buraco (representado por ⊕) na banda

de valência. A transferência de carga é representada por (b), sendo que tanto os elétrons como os buracos podem migrar pelo volume do nanocristal até a superfície. (c) refere-se ao aprisionamento de cargas (*trapping*), processo que compete com a transferência de carga. Na letra (d), há a recombinação do par elétron-buraco, processo que também compete com a transferência de carga e pode ocorrer tanto na superfície como no volume da nanopartícula. A transferência interfacial é observada em (e). Neste processo, encontram-se os elétrons e os buracos que não sofreram aprisionamento e nem recombinação. Dessa forma, eles migram até a superfície do semicondutor, podendo, então, serem doadores ou receptores de elétrons, respectivamente, de espécies adsorvidas. A transferência de carga interfacial leva, então, ao processo (f), que são as reações químicas de redução e oxidação [81].

Além da eficiência na produção do par elétron/buraco, algumas outras características são importantes na atividade fotocatalítica de um material semicondutor. Dentre elas, pode-se destacar a estrutura e tamanho do cristal, área de superfície e a morfologia. Apesar de ser eficiente a fotogeração de elétrons e buracos no interior do material a granel, a degradação química de um poluente deve ocorrer na superfície do catalisador e, portanto, as propriedades de superfície aparecem como um parâmetro chave [82]. A ancoragem do semicondutor em matrizes porosas, é uma alternativa para fornecer as propriedades de superfície de um fotocatalisador eficaz. A diatomita, apresentada no tópico a seguir, é um exemplo dessas matrizes.

2.4 - Diatomita

A diatomita (DE) é uma rocha porosa de origem sedimentar e biogênica, também conhecida como *kieselguhr* ou terra diatomáceas. Constituída a partir do acúmulo de resíduos fósseis de algas diatomáceas que foram fossilizando desde o período pré-cambriano, pelo depósito de sílica sobre a sua estrutura [44, 47, 83]. Além do dióxido de silício (SiO_2), que corresponde à maior parte de sua composição, pequenas concentrações de Fe_2O_3, CaO, MgO, Al_2O_3 e compostos orgânicos, também podem ser encontrados na estrutura da DE. Devido a isso, pode apresentar diferentes colorações, que variam desde o branco-cinza ao amarelo ou vermelho [84].

Suas características, como baixa densidade, alta porosidade, baixa condutividade térmica, ponto de fusão elevado e inércia química, tornaram-na adequada para o uso industrial. Dessa forma, tem-se encontrado uma série de aplicações comerciais para a diatomita, incluindo

utilizações em filtração, isolamento, absorção, materiais de construção e como um abrasivo fino. Diversas indústrias fazem uso de diatomita, como, por exemplo, as indústrias de alimentos, bebidas, farmacêutica e agrícola [85, 86].

No campo da pesquisa científica, a diatomita vem sendo estudada por motivos similares aos que a tornaram adequada para o uso industrial. Trabalhos recentes, como os de Zhu *et al.* [52], Wang *et al.* [53] e Hanifehpour [56], vêm usando a diatomita como suportes de catalisadores em processos fotocatalíticos. Segundo eles, a diatomita é um dos mais atraentes suportes devido à sua elevada porosidade, resistência térmica e estabilidade química, baixo custo e abundância.

2.5 - Resíduo de Curtume

Devido à necessidade de criar um produto capaz de resistir à degradação microbiana, ao calor e à umidade, o curtimento do couro é constituído de uma sequência de processos mecânicos e químicos, que utiliza demasiado volume de água e substâncias químicas, gerando uma grande quantidade de resíduos sólidos e efluentes líquidos [87]. Dentre esses produtos químicos, pode-se destacar o cromo (Cr) e os corantes. Sendo o cromo, atualmente usado em cerca de 90% dos processos de curtimento de couro no mundo [2, 7]. E de acordo com uma estatística global, 27,5 bilhões de litros de efluentes de cromo são gerados anualmente com uma carga de cromo de 24 kg por tonelada [5]. Enquanto os corantes, são utilizados na etapa de pós-curtimento, que processa o couro *wet-blue*, para obter o couro *crust*, ou semiacabado. Nessa etapa, o couro é recurtido e tingido, com as características especificadas pelos clientes de acordo com os produtos finais a serem produzidos. Onde diversos tipos de corantes que são aplicados em meio aquoso, exigindo de 4 a 8 m^3 de água por tonelada de couro *wet-blue* processado, são descartados como efluente [3].

2.5.1 - Cromo (Cr)

O cromo é um metal que ocorre nas valências de -2 a +6, sendo as mais comuns Cr^{2+}, Cr^{3+} e Cr^{6+}. No ambiente natural, é encontrado em dois estados de valência, cromo trivalente Cr(III) e cromo hexavalente Cr(VI). Esse metal, apresenta propriedades diferentes dependendo de seu estado de valência. O trivalente, por exemplo, é um elemento traço essencial para os seres humanos, outros animais e plantas. E causam, relativamente, poucos danos. Já o cromo hexavalente, é extremamente tóxico e oxidativo. Podendo penetrar nas membranas celulares e

entrar no citoplasma das células, além de ser considerado um carcinógeno humano e tóxico para animais, humanos e meio ambiente [88-91].

Devido a sua periculosidade e ao seu amplo uso em diversos processos industriais, como cromagem, curtimento de couro e produção de pigmentos, várias leis foram implementadas para regular o Cr(VI) desde 2017. A exemplo das restrições impostas pela União Europeia, proibindo o uso de substâncias contendo cromato sem certas permissões [90, 92, 93]. Mesmo diante das restrições, atualmente, os agentes de curtimento de couro mais utilizados são os sais de cromo, pois pode conferir ao couro excelentes propriedades físicas e organolépticas [94, 95].

O processo de curtimento consiste na reação de cromo trivalente com grupos carboxila no colágeno da pele para formar fortes ligações de coordenação, levando à reticulação das fibras de colágeno e conversão de couro cru em couro estável. Assim, a essência desse mecanismo de curtimento ao cromo é composta pela penetração de Cr(III), com pH controlado, na pele animal. No entanto, é difícil alcançar um equilíbrio perfeito entre penetração uniforme e combinação eficiente de Cr(III) na fabricação de couros de aplicação prática. Para garantir que o couro final seja totalmente curtido, sais de Cr(III) em excesso são comumente aplicados para garantir uma penetração e combinação suficientes de cromo. Este suplemento resulta na absorção de apenas ~60% do agente curtidor de cromo total e por padrão, uma alta concentração de Cr(III) acaba nas águas residuais [96]. Que através de conversão oxidativa, pode gerar uma quantidade significativa de Cr(VI) [95]. Tornando-se essencial o desenvolvimento de tecnologias para o tratamento desses efluentes.

2.5.2 - Corantes

Os corantes são substâncias que quando aplicadas a um material, lhes conferem cor [97]. Essas substâncias têm sido utilizadas desde os tempos pré-históricos com propósitos estéticos, artísticos e comunicativos. Inicialmente, esses corantes foram obtidos de plantas, insetos, animais e minerais, sendo considerados como renováveis, ecologicamente corretos e biodegradáveis. No entanto, estes corantes naturais mostraram alguns problemas de estabilidade, que foram resolvidos com a descoberta de corantes sintéticos. Essa descoberta reduziu os custos de produção, atendendo assim à crescente demanda industrial, que gira em torno de $7x10^8$ toneladas por ano de aproximadamente 10 mil tipos de corantes sintéticos em todo o mundo [97-99].

Os corantes sintéticos são moléculas recalcitrantes e são utilizados em quase 85% das indústrias mundiais [100, 101]. Em sua maioria, possui propriedades carcinogênicas, mutagênicas e toxicológicas, que podem ameaçar a saúde de uma grande variedade de organismos [99, 102]. A literatura traz muitos corantes sintéticos, que representam um grupo muito grande e complexo de compostos orgânicos, que diferem em sua origem, propriedades químicas e/ou físicas e características relacionadas ao processo de aplicação [98]. Esses corantes são geralmente compostos muito estáveis e, portanto, são muito difíceis de removê-los do ambiente, além de torná-los livres de toxicidade. Essa toxicidade inerente é devido às exigências básicas das indústrias associadas, como as de curtimento de couro. Isto é, o corante deve resistir à biodegradação proporcionando durabilidade a longo prazo [103]. A União Europeia e as associações mundiais de proteção, a exemplo da GOTS (*Global Organic Textile Standard*), Organização para a Alimentação e Agricultura e agentes de proteção ambiental, têm alertado para os cuidados que devem ser tomados com os corantes sintéticos, pois podem causar danos à saúde pública [104].

2.5.3 - Azul de Metileno (MB)

O azul de metileno (MB), também conhecido como cloreto de tetrametiltionina, pertencente à família dos tiazínicos [105]. É um corante catiônico, classificado como tóxico e que pode ser perigoso quando exposto de forma contínua. Causando náuseas, vômitos, confusão mental, necrose tecidual e aumento da frequência cardíaca [106-108]. O MB foi sintetizado pela primeira vez, em 1876, pelo químico alemão Heinrich Caro. Devido à grande necessidade de coloração artificial de tecidos, no final do século XIX, Caro sintetizou o azul de metileno com a finalidade de tingir algodão [109].

Além de ser comumente usado em tingimento de cabelos, em indústrias de coloração de papel, couro, algodão, madeira e seda. O azul de metileno, considerado um dos mais importantes compostos orgânicos heterocíclicos, tem sido utilizado também em indústrias farmacêuticas [106, 110]. O mesmo foi a primeira droga sintética usada na medicina desde 1891, com a finalidade de tratar a malária. Desde então, o MB tem sido empregado como antibacteriano contra a tuberculose e é atualmente usado como terapêutico injetável para o tratamento da metemoglobinemia, doença sanguínea que converte de forma excessiva a hemoglobina em metahemoglobina [109].

O MB consiste em uma molécula plana com a sua carga positiva distribuída ao longo de sua estrutura, Figura 8 [111].

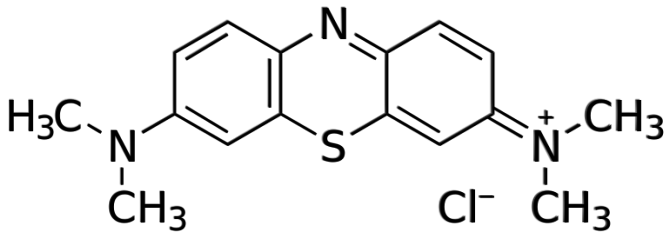

Figura 8: Estrutura molecular do azul de metileno.

Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, principalmente nos de superfície aniônica, o azul de metileno, muitas vezes, serve como um composto modelo para avaliar a atividade de degradação de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas [112, 113]. Com a finalidade de reduzir os danos causados pelo MB, vários trabalhos com os mais diversos métodos vêm sendo desenvolvidos atualmente. Esses métodos incluem a oxidação de feton, adsorção em carvão ativado e em nanotubos de carbono, eletrocatálise e fotocatálise [105-107, 110].

No presente trabalho, foi utilizado o azul de metileno como poluente modelo e o resíduo de curtume como poluente real, nos estudos de fotocatálise solar, na presença do semicondutor $BiVO_4$ e do compósito $BiVO_4$@diatomita. Os resultados obtidos, estão apresentados no Capítulo 6: Resultados e Discussões.

CAPÍTULO 3

REVISÃO DA LITERATURA & ESTADO DA ARTE

Silva Filho, J. L.

Agosto de 2022

"Nunca tenha certeza de nada, porque a sabedoria começa com a dúvida"

(Sigmund Freud)

Nos últimos anos, os trabalhos no que se referem a atividade fotocatalítica do semicondutor $BiVO_4$ apresentam algo em comum que é a busca pela melhoria no seu desempenho fotocatalítico. Para alcançar tal objetivo várias estratégias vêm sendo adotadas, entre elas, pode-se destacar: o controle da morfologia do $BiVO_4$ através da rota de síntese, a dopagem e a formação de heterojunções. [114-116]. Essas estratégias têm por finalidade aumentar a área de superfície, elevar o volume de poros, diminuir o *band gap*, promover a separação de portadores de cargas fotogerados e retardar o processo de recombinação do par elétron-buraco. Já que é bem conhecido na literatura que uma superfície de contato maior, assim como um elevado volume de poros, otimiza a captação de luz, aumenta significativamente a quantidade de sítios reativos e melhora a difusão de poluentes pelo fotocatalisador [41, 42]. Sabe-se também que o tipo de estrutura cristalina influencia nas propriedades ópticas do $BiVO_4$, sendo assim, a depender da estrutura obtida no processo de síntese pode levar a diminuição do seu *band gap* e estender a faixa de absorção de luz para o visível [25]. Além disso, o processo de síntese pode propiciar um controle de facetas expostas. Essas mudanças estruturais podem permitir que elétrons e buracos fotogerados se difundam e se separem facilmente nas facetas ativas de um fotocatalisador, melhorando assim sua atividade fotocatalítica [115, 117-120]. A recombinação desses elétrons e buracos fotogerados, diminui significativamente a eficiência do mesmo [121-123].

Dentre as estratégias adotadas, o controle da morfologia através da rota de síntese utilizada nos processos de obtenção do semicondutor $BiVO_4$, tem gerado um grande número de trabalhos científicos. Dentre esses trabalhos, pode-se destacar o de Xie *et al.* (2020) [41].

Nesse estudo, os autores relataram os mecanismos envolvidos na atividade fotocatalítica de dois tipos de fotocatalisadores porosos de $BiVO_4$, denominados p-BVO-1 e p-BVO-2. Onde, o p-BVO-1 foi sintetizado através de um método de co-precipitação modificado, sem a presença de um molde e fazendo o uso do Etilenoglicol (EG) e PEG-600. Já o p-BVO-2, foi produzido através de uma síntese do tipo álcool-hidrotermal, na presença da dodecilamina (DA) e do EG.

A eficiência fotocatalítica foi avaliada através de testes de degradação do corante azul de metileno, em comparação com o $BiVO_4$ obtido através de uma síntese hidrotermal convencional [40]. Também foram feitos testes de degradação simultânea do azul de metileno e Cr(VI), na presença dos $BiVO_4$ porosos. Os resultados mostraram uma adsorção de 49% do MB sobre o p-BVO-2 ao atingir o equilíbrio após 1h de reação. Já o p-BVO-1 e o $BiVO_4$ convencional, apresentaram porcentagens de adsorção de 14% e 6%, respectivamente. Quanto

as taxas de degradação do MB, as constantes de cinética fotocatalítica do p-BVO-1 e p-BVO-2 foram 3,2 e 2,2 vezes maiores que a do $BiVO_4$ convencional, respectivamente. Dos testes de degradação simultânea, foi constatado que a presença de Cr(VI) aumentou a adsorção de MB, enquanto o MB impediu a adsorção de Cr(VI). Os fenômenos observados foram os mesmos para o p-BVO-1 e p-BVO-2, apesar das diferenças na química da superfície e nas características dos dois fotocatalisadores. Sob irradiação de luz visível, em ambos os sistemas, a presença do MB promoveu a remoção fotocatalítica de Cr(VI). Os resultados indicaram que o p-BVO-1 apresenta uma capacidade de descontaminação significativamente maior que o p-BVO-2, em relação aos íons Cr(VI). Xie *et al*, atribuíram esses resultados ao fato do p-BVO-1 apresentar macroporos e maior vacância de oxigênio, o que pode ter sido responsável por sua superior absorção de luz, separação de cargas e migração. Enquanto o p-BVO-2, apresentou uma grande área de superfície específica, o que facilitou a adsorção de MB. No geral, a estrutura porosa melhorou efetivamente a área de superfície específica, as estruturas de banda e a separação e migração de cargas fotoinduzidas, aumentando assim a capacidade fotocatalítica do $BiVO_4$.

Outro trabalho voltado para a rota de síntese e controle da morfologia, é o de Senasu *et al.* (2021) [25]. Nesse trabalho o $BiVO_4$ foi preparado através de um método hidrotérmico ecológico, baseado em uma síntese hidrotérmica-solvotérmica sem adição de surfactantes, solventes orgânicos ou agentes capeadores. O resultado alcançado foi um fotocatalisador com fase cristalina monoclínica e morfologia bipiramidal truncada. Com estrutura das partículas bem facetadas, indicando uma alta qualidade superficial da amostra.

A fotoatividade do $BiVO_4$ foi determinada monitorando a fotodegradação de uma solução de 10 mg/L do antibiótico Cloridrato de Oxitetraciclina (OTC), sob irradiação de luz visível simulada e irradiação da luz solar. Nos testes, 50 mg do fotocatalisador foram utilizados em ambas as situações, atingindo uma degradação de 55 e 83% da solução em 240 min, respectivamente. Com constantes de velocidade (k) de 0,00403 min^{-1} para o primeiro caso e 0,00973 min^{-1} para o segundo caso. Para Senasu *et al*, esses resultados são atribuídos as propriedades ópticas e estruturais do $BiVO_4$ monoclínico e bipiramidal. Pois o mesmo, apresentou uma absorção na região de 530 nm, com um *band gap* de 2,34 eV. Características que proporcionaram uma alta resposta à luz solar. Além de apresentar uma estrutura mesoporosa, com área superficial específica de 0,47 m^2/g e consequentemente, um volume de poro de 0,0050 cm^3/g, com diâmetro médio de poro de 4,69 nm. Que pode proporcionar uma eficiente separação de portadores de carga.

Ainda quanto ao controle da morfologia e rota de síntese, pode-se destacar também o estudo desenvolvido por Srinivasan *et al.* (2022) [117]. Onde o $BiVO_4$ monoclínico foi sintetizado com condições otimizadas através do controle do pH e uso de surfactantes em uma síntese hidrotérmica. Para o autor, o crescimento controlado de nanoestruturas de $BiVO_4$ ao longo das facetas cristalinas (121) e (040), desempenha um papel crucial no aprimoramento de seu desempenho fotocatalítico. E o pH da solução precursora e o uso de surfactantes, podem contribuir para esse crescimento preferencial. Nesse sentindo duas séries de amostras foram produzidas, uma variando o pH em 3, 5, 7 e 9. E outra mantendo o pH em 7 e variando os surfactantes Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), Polivinilpirrolidona (PVP) e Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB).

Dos resultados de DRX foi observado que a razão de intensidade relativa entre as famílias de planos (121)/(040) diminui com o aumento do pH e com o uso de CTAB. Já a razão de intensidade relativa entre as famílias de planos (040)/(011), seguiu o caminho inverso, aumentou com o aumento do pH e com o uso de CTAB. Os testes fotocatalíticos na degradação do azul de metileno, mostraram uma eficiência de degradação de 95,42% do corante em 120 min e constante de velocidade (k) igual a 0,01388 min^{-1} para a amostra de pH = 7. Esses valores foram superiores aos obtidos nas demais faixas de pH. Quanto ao tipo de surfactante, o CTAB foi o que mostrou melhores resultados, degradação de 98,79% do corante em 60 min e constante de velocidade (k) igual a 0,0380 min^{-1}. Srinivasan *et al*, consideraram que essa atividade fotocatalítica melhorada, do $BiVO_4$, está fortemente relacionada com a diminuição da razão (121)/(040) e aumento da razão (040)/(011). Pois essa mudança estrutural permitiu que elétrons e buracos fotogerados se difundam e se separem facilmente nas facetas ativas, melhorando assim a atividade fotocatalítica.

Além da variação de paramentos na rota de síntese, outra forma de trabalhar a morfonologia de fotocatalizdores é fazendo sua ancoragem em uma matriz porosa. Entre outras vantagens, essa estratégia promove a dispersão do fotocatalisador, eleva seu volume de poros, amplia a quantidade de hidroxila na superfície do mesmo e melhora sua reciclagem. O que contribui com o aumento de área superficial do fotocatalisador, possibilita uma maior adsorção do poluente, aumenta a quantidade de sítios reativos, retarda o processo de recombinação do par elétron-buraco, melhora significativamente as propriedades de oxidação fotocatalítica e permite sua reutilização. [51-53, 123-127].

Dentre as mais diversas matrizes porosas existentes, a diatomita vem sendo alvo de vários estudos científicos recentes. A título de exemplo, tem-se o estudo de Jia *et al.* (2020) [51], que estudou a degradação fotocatalítica da Ciprofloxacina (CIP), utilizando compósitos de BiOCl/diatomita.

Apesar do BiOCl puro ser um fotocatalisador versátil, sendo amplamente utilizado para eliminar poluentes não biodegradáveis e tóxicos. Algumas desvantagens como pequena área de superfície específica, baixa dispersão e baixa taxa de recuperação, limitam sua aplicação em processos fotocatalíticos. A dispersão das nanopartículas de BiOCl em diferentes concentrações de diatomita, foi a solução estudada por Jia para contornar essa problemática.

Em testes de degradação da Ciprofloxacina sob irradiação de uma fonte de luz solar simulada e, mantendo fixa a dosagem de cada amostra de fotocatalisador em 50 mg, foi constatado que a taxa de degradação da CIP exibiu uma tendência crescente à mediada que a porcentagem de diatomita mudou de 0 a 20%. Contudo, o efeito de degradação passou a diminuir lentamente à medida que a quantidade de diatomita variou de 20% a 70%. E por fim, a taxa de degradação diminuiu rapidamente quando o teor de diatomita foi superior a 70%. Entre os compósitos de BiOCl/diatomita, os que continham de 10% a 30% de diatomita, apresentaram uma atividade fotocatalítica maior do que o BiOCl puro. Ao fazer uma equivalência de massa de BiOCl nos compósitos, verificou-se que a sinergia do BiOCl/60%diatomita foi a mais significativa. Promovendo uma degradação de 94% da CIP em 10 min e 42,9% de remoção de Carbono Orgânico Total (COT) após 240 min. Além disso, o BiOCl/60%diatomita apresentou boa estabilidade e reusabilidade, executando cinco ciclos e mantendo praticamente os mesmos valores de taxa de degradação. Os autores afirmaram que, devido à sua elevada área de superfície específica e o efeito sinérgico gerado, a diatomita melhorou significativamente a atividade fotocatalítica do BiOCl.

Já Zhu *et al.* (2021) [52], fizeram um estudo da influência da diatomita na atividade fotocatalítica do Ag_3VO_4 na degradação do corante Rodamina B (RhB), sob irradiação de uma lâmpada de xénon de 300 W. Nesse estudo, foi utilizado um método de precipitação simples à temperatura ambiente para sintetizar os compósitos Ag_3VO_4/diatomita, variando a concentração de diatomita em 33%, 40%, 50% e 67% em massa.

Através das técnicas de caracterização adotadas, foi possível observar que a amostra pura de Ag_3VO_4, assim como os compósitos Ag_3VO_4/diatomita com baixa concentração de diatomita, apresentaram um alto grau de aglomeração das nanopartículas de Ag_3VO_4 e, à medida que a concentração de diatomita aumenta, a agregação dos fotocatalisadores diminui. Além de melhorar a dispersão dos fotocatalisadores, a diatomita também proporcionou um expressivo volume de poros aos compósitos. A exemplo, o compósito 50%-Ag_3VO_4/diatomita apresentou uma estrutura micromesoporosa e uma área superficial específica de 19,089 m^2/g. Assim, a estrutura micromesoporosa abundante e a excelente área superficial específica, proporcionaram sítios mais ativos para a adsorção das moléculas do corante, o que promoveu o processo de degradação.

Dos testes de fotodegradação do corante RhB, o compósito 50%-Ag_3VO_4/diatomita apresentou a maior taxa de degradação entre os fotocatalisadores. Onde, quase 96% do RhB foi degradado após 30 min de irradiação com a lâmpada de xénon. Enquanto isso, as taxas de degradação dos compósitos 67%-Ag_3VO_4/diatomita, 40%-Ag_3VO_4/diatomita, 33%-Ag_3VO_4/diatomita e Ag_3VO_4 puro, foram de 91,2%, 89,2%, 80,4% e 60,2%, respectivamente. Já a constate de velocidade de reação (k), os valores encontrados foram 0,0596 min^{-1}, 0,0800 min^{-1}, 0,0561 min^{-1}, 0,0409min^{-1} e 0,0224 min^{-1}, para os compósitos de 67%, 50%, 40%, 33% e o Ag_3VO_4 puro, respectivamente. Esses resultados mostraram que a velocidade de degradação do 50%-Ag_3VO_4/diatomita foi 3,57 vezes maior que a do Ag_3VO_4 puro. Em um teste de reutilização, três ciclos de degradação do corante RhB foram realizados com o compósito 50%-Ag_3VO_4/diatomita, que praticamente manteve preservada suas propriedades fotocatalíticas ao final do terceiro ciclo. Esses resultados positivos foram atribuídos, pelos autores, ao efeito sinérgico entre o Ag_3VO_4 e a diatomita que, na proporção adequada, aumentou em grande parte a eficiência de separação de elétrons e buracos fotogerados no Ag_3VO_4. Além disso, a estrutura porosa foi benéfica para a propriedade de adsorção do compósito e definitivamente levou ao aumento da sua atividade fotocatalítica.

A influência da diatomita em processos fotocatalíticos também foi estudada no trabalho de Wang *et al.* (2021) [53]. Em seu trabalho, os autores sintetizaram compósitos g-C_3N_4/diatomita através da mistura de melamina e diatomita em solução aquosa de ácido clorídrico que foram calcinadas a 550 ºC por 2 h. Segundo Wang, mesmo que o Nitreto de Carbono Grafítico (g-C3N4) tenha chamado bastante atenção em processos fotocatalíticos, devido à sua resposta à luz visível, alta estabilidade térmica e química e *band gap* relativamente

baixo, 2,7 eV. Seu uso na forma pura ainda apresenta algumas desvantagens, como a fácil aglomeração, pequena área superficial específica, alta taxa de recombinação de pares elétron-buraco fotogerados e dificuldade de reciclagem. E uma forma de resolve essa problemática, seria ancorando os fotocatalisadores em diatomita. Dessa forma, uma série de amostras CN/DE-X, onde CN corresponde ao g-C_3N_4, DE a diatomita e X a razão de massa de melamina em diatomita, foi sintetizada e suas propriedades fotocatalíticas foram estudadas na degradação do corante Rodamina B, em comparação com o g-C_3N_4 puro.

Da caracterização estrutural das amostras, verificou-se que a área superficial específica dos compósitos CN/DE-6, CN/DE-10 e CN/DE-14, que correspondem a 26,3%, 18,4% e 14% de diatomita, respectivamente, foi cerca de 4 vezes maior que a do g-C_3N_4 puro. Quanto as propriedades ópticas, à medida que a razão mássica de diatomita para melamina aumentou, a capacidade de absorção de luz visível das amostras primeiro aumentou e depois diminuiu, com valores de *band gap* variando de 2,740 eV, para a de mais baixa concentração de diatomita, até 2,669 eV, para a de mais alta concentração de diatomita. Sendo a amostra CN/DE-10, de concentração intermediaria de diatomita, a que apresentou melhor resposta a luz visível, com *band gap* correspondente a 2,643 eV. De maneira geral, todos os compósitos apresentaram valores de *band gap* menor que 2,749 eV, correspondente ao g-C_3N_4 puro.

Dos testes fotocatalíticos sob irradiação de uma lâmpada de xénon de 300 W, uma amostra de 100 mg de CN/DE-10 degradou mais de 95% de uma solução de 100 mL de RhB 10 mg/L em 50 min. E sua constante de velocidade de reação foi cerca de 6,4 vezes a do g-C_3N_4 puro. O CN/DE-10 apresentou boa estabilidade e reutilização, pois degradou 90,01% das moléculas de RhB após 5 ciclos de reação fotocatalítica. Para Wang *et al*, o excelente desempenho fotocatalítico do CN/DE-10 foi atribuído à área de superfície específica aprimorada, melhor capacidade de absorção de luz visível, *band gap* estreitado, taxa de recombinação reduzida dos elétrons e buracos fotogerados, que foram devidos à ancoragem uniforme de grande quantidade de g-C_3N_4 na superfície da diatomita.

Outros estudos análogos são os de Liu *et al.* (2020) [124], Ren *et al.* (2020) [125], Zhang *et al.* (2021) [126] e Xiangwei *et al.* (2021) [127]. Em todos esses estudos, a função da diatomita foi semelhante, a saber: melhorar a dispersão dos fotocatalisadores, elevar seu volume de poros, aumentar a quantidade de hidroxila na superfície e aprimorar sua reciclagem. A busca por essas características teve como finalidade conferir aos fotocatalisadores melhores propriedades

fotocatalíticas. E a diatomita se mostrou eficiente em todos esses trabalhos, pois os resultados apresentados pelos autores mostraram que as atividades fotocatalíticas tinham valores elevados para os fotocatalisadores ancorados em diatomita, quando comparados com os mesmos na forma pura. Além de permitir suas reutilizações sem grandes perdas das propriedades fotocatalíticas.

Ainda que os estudos com a diatomita tenham mostrado que é possível fornecer algumas propriedades fotocatalíticas buscadas em estudos de mudança de morfologia do $BiVO_4$, são poucos os trabalhos publicados até o momento que averiguaram alguns efeitos da diatomita nas propriedades fotocatalíticas do $BiVO_4$. Sendo dois deles os estudos de Hua *et al.* (2020) [128], que produziu um papel fotocatalítico impregnado com $BiVO_4$@diatomite e responsivo à luz visível, cujas suas propriedades fotocatalíticas foram testadas na degradação do corante azul de metileno e formaldeído sob irradiação de luz visível, com uma lâmpada de mercúrio de 250 W. E os estudos de Cui *et al.* (2021) [129], que analisou o desempenho fotocatalítico de compósitos $BiVO_4$/diatomita obtidos através de uma síntese hidrotérmica, na degradação de uma solução de azul de metileno sob irradiação de luz visível com uma lâmpada de Xe de 500 W.

Mesmo que o trabalho de Hua *et al.* tenha mostrado que a diatomita melhorou algumas propriedades fotocatalíticas do $BiVO_4$, seu foco principal foi na produção de um papel fotocatalítico, pela combinação de fibras de celulose microcristalina (MCC), com diferentes concentrações de $BiVO_4$@diatomite e na presença do polivinil butiral (PVB). Que foi batizado como $BiVO_4$@diatomite/MCC/PVBCFs. Já Cui *et al*, direcionou seus estudos para o efeito de diferentes concentrações de diatomita, assim como o uso da prata nas propriedades fotocatalíticas do $BiVO_4$. Em seus resultados, foi possível observar que o compósito $BiVO_4$@diatomite de melhor desempenho foi o produzido com 10% em massa de diatomita, que na porção de 100 mg, degradou 32% de uma solução de 100 ml de MB, com concentração de 10 mg/L em 60 min. Em comparação com o $BiVO_4$ puro, que degradou 24% da mesma solução nas mesmas condições, o compósito apresentou melhorias significativas nas propriedades fotocatalíticas do $BiVO_4$. Os autores atribuíram esse melhor desempenho à dispersão dos cristalitos causada pela alta porosidade e área superficial específica da diatomita. Que aumentou os sítios ativados na superfície e a eficiência de contato com o corante MB. Porém, para concentrações em massa de diatomita acima de 10%, foi observado uma diminuição da atividade fotocatalítica, que foi explicada pelo fato da grande quantidade de diatomita funcionar como um filtro de luz visível, diminuindo assim a quantidade de luz

incidente no $BiVO_4$. O autor, afirmou que a atividade fotocatalítica do fotocatalisador composto BiVO4/diatomita ainda precisa ser aprimorada.

Dessa forma, pode-se destacar que o uso do $BiVO_4$ modificado pela rota de síntese, dopagem ou heterojunção. Bem como sua ancoragem em diatomita, refletem o estado da arte em processos fotocatalíticos com o semicondutor $BiVO_4$. Contudo, foi possível observar que ainda existem algumas lacunas a serem preenchidas, como por exemplo, estudar os efeitos da rota de síntese na obtenção do compósito $BiVO_4$@diatomita, investigar a influência da diatomita no *band gag* do $BiVO_4$, adotar concentrações diferentes de diatomita e examinar seu limite como suporte do fotocatalisador $BiVO_4$, avaliar a atividade fotocatalítica do compósito $BiVO_4$@diatomita sob irradiação de luz solar e sua aplicação na degradação de resíduos industrias.

CAPÍTULO 4

OBJETIVOS

Silva Filho, J. L.

Agosto de 2022

“Deves definir objetivos para além do teu alcance, para que tenhas sempre algo para que vivas”

(Ted Turner)

4.1 - Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é estudar a influência da diatomita nas propriedades fotocatalíticas do $BiVO_4$ monoclínico, na degradação do corante azul de metileno e de resíduo de curtume, sob irradiação de luz solar. Com o propósito de produzir um método, a baixo custo, mais eficiente possível na degradação desses poluentes.

4.2 - Objetivos Específicos

- Ancorar de forma eficiente os nanocristais de $BiVO_4$ em diferentes concentrações de diatomita;
- Aprimorar as propriedades estruturais e ópticas do $BiVO_4$ com a ancoragem em diatomita;
- Encontrar uma relação $BiVO_4$:diatomita que apresente o melhor desempenho fotocatalítico na degradação do corante azul de metileno sob irradiação de luz solar;
- Investigar o comportamento do $BiVO_4$ e do compósito $BiVO_4$@diatomita de melhor desempenho, na degradação de resíduo de curtume sob irradiação de luz solar.

CAPÍTULO 5

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Silva Filho, J. L.

Agosto de 2022

"Se quisermos alcançar resultados nunca antes alcançados, devemos empregar métodos nunca antes testados"

(Francis Bacon)

5.1 - Síntese dos Nanocristais de $BiVO_4$

O processo de obtenção das amostras utilizado neste trabalho foi uma adaptação do método de co-precipitação, descrito no trabalho de Li *et al.* [39]. O mesmo, consiste em um método químico, no qual uma solução contendo 243,0 mg de nitrato de bismuto pentahidratado (*Sigma Aldrich*), 83,0 mg de metavanadato de amônio (*Neon*), 400 mL de álcool etílico P.A. (*Neon*) e 2 mL de ácido nítrico 37% P.A. (*Neon*), foi preparada em um béquer de 500 mL e em seguida, homogeneizada com o auxílio de um ultrassom, durante um intervalo de tempo de 30 min. Após a completa homogeneização, a solução foi levada para uma chapa de agitação magnética com aquecimento e, sob agitação constante, foi aquecida até a temperatura de 80 ºC, mantendo-se nessas condições por um período de 12 h, seguindo os procedimentos descritos por Li *et al*. A Figura 9, traz um esquema demonstrativo das etapas do processo de obtenção dos nanocristais de $BiVO_4$.

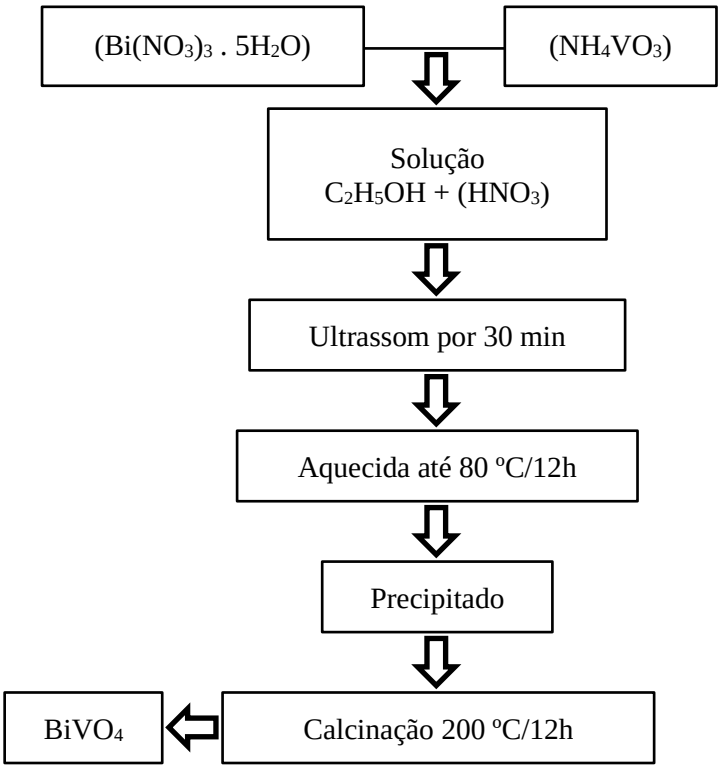

Figura 9: Esquema do processo de obtenção dos nanocristais de $BiVO_4$.

Na etapa de aquecimento, ocorreu a secagem do solvente, provocando a precipitação do $BiVO_4$, na forma amorfa, juntamente com um excesso de nitrato de amônio (NH_4NO_3). Por fim, o precursor obtido foi levado a um forno do tipo mufla e submetido a um processo de calcinação a 200 °C por 12 h. Na calcinação, ocorreu a decomposição do excesso de nitrato de amônio, assim como, o ordenamento da fase cristalina do $BiVO_4$. O que resultou na obtenção de aproximadamente 125 mg do semicondutor.

5.2 - Síntese dos Compósitos de $BiVO_4$@Diatomita

Na produção dos compósitos de $BiVO_4$@diatomita, foram adotados os mesmos procedimentos da obtenção da amostra pura de $BiVO_4$, acrescido de quantidades predefinidas de diatomita (*Synth, Celite 545*). Em um béquer de 500 mL, uma nova solução foi preparada e levada ao ultrassom por 5 min. Após esse intervalo de tempo, 125 mg de diatomita foram adicionados à solução, que permaneceu por mais 25 min no ultrassom, atingindo uma completa homogeneização. Em seguida, a solução foi submetida a uma agitação constante e aquecida a 80 ºC por 12 h. Por fim, o precursor obtido foi calcinado a 200 °C por 12 h. A Figura 10, traz um esquema demonstrativo do processo de obtenção dos compósitos de $BiVO_4$@diatomita.

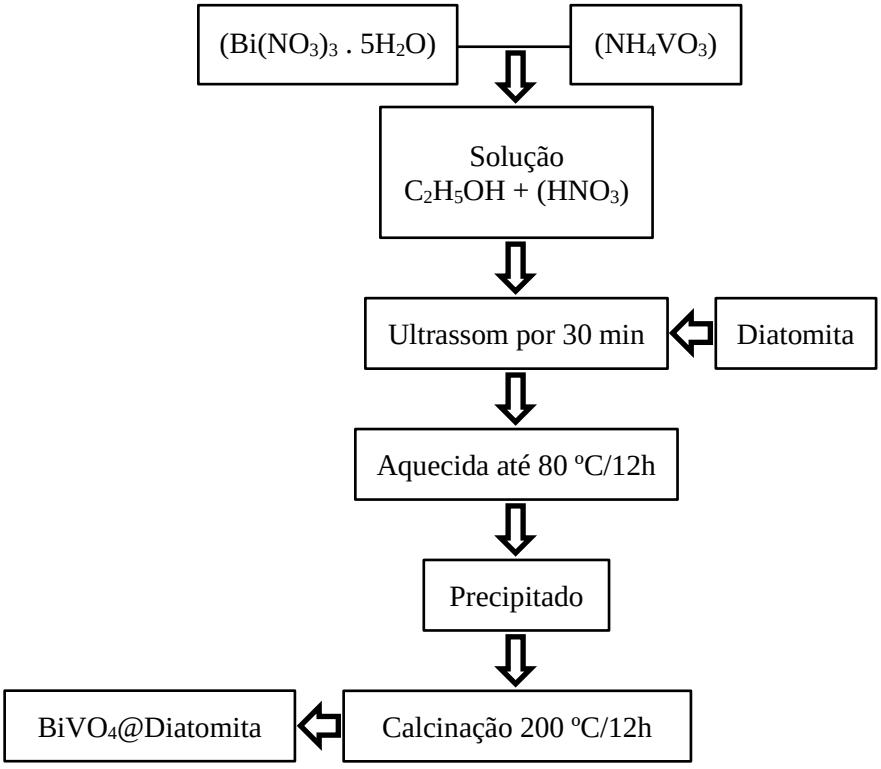

Figura 10: Esquema do processo de obtenção dos compósitos de $BiVO_4$@diatomita.

No processo de aquecimento, o $BiVO_4$ amorfo juntamente com o nitrato de amônio em excesso, precipitaram sobre a matriz porosa de diatomita. Após a calcinação, ocorreu a eliminação do nitrato de amônio e a ordenação da fase cristalina do $BiVO_4$ sobre a diatomita, bem como em seus poros. O procedimento experimental foi repetido usando múltiplos da massa de diatomita, a saber: 250 mg, 500 mg e 1,0 g. Na Tabela 1, logo abaixo, segue a série de amostras produzidas e estudadas, com suas respectivas nomenclaturas.

Tabela 1: Série de amostras com suas respectivas nomenclaturas.

Série de Amostras	
Amostra	**Nomenclatura**
Diatomita	DE
[$BiVO_4$] - 200°C/12h	BVO
[1 $BiVO_4$:1 diatomita] - 200°C/12h	BVO_DE01
[1 $BiVO_4$:2 diatomita] - 200°C/12h	BVO_DE02
[1 $BiVO_4$:4 diatomita] - 200°C/12h	BVO_DE03
[1 $BiVO_4$:8 diatomita] - 200°C/12h	BVO_DE04

Para a preparação das amostras, utilizou-se a infraestrutura do Laboratório de Química, Biológica e Materiais (QUIBIOM), no Departamento de Química (DQI) da Universidade Federal de Sergipe (UFS), Cidade Universitária Prof. José Aloísio de Campos, localizada na cidade de São Cristóvão, sob a coordenação da Prof.ª Dr.ª Iara de Fátima Gimenez.

5.3 - Calcinação das Amostras

A calcinação das amostras foi feita em um forno do tipo mufla, modelo 1800 da *EDG*, localizado na sala de fornos, anexa ao Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais Magnéticos (GPMat) do Departamento de Física do Campus Prof. Alberto Carvalho (DFCI), na Universidade Federal de Sergipe, localizada na cidade de Itabaiana. Sob a coordenação dos professores Dr. Cristiano Teles de Meneses e Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque. Porém, antes foram feitas análises térmicas do tipo Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), onde foi possível estudar a formação e cristalização do composto $BiVO_4$ e, com isso, definiu-se a melhor temperatura de calcinação das amostras, sendo ela, 200 °C.

5.4 - Caracterização Estrutural das Amostras

5.4.1 - Termogravimetria (TG)

As medidas de TG foram feitas no equipamento *TGA* modelo *Q50* da *TA Instruments*, sendo que as amostras foram colocadas em um cadinho de platina, que fica suspenso em uma balança, e teve sua massa medida em função da temperatura, que varia de forma linear sob uma atmosfera controlada. Dessa forma, as análises presentes neste trabalho foram todas realizadas nas seguintes condições: atmosfera inerte de argônio com fluxo de 100 mL min^{-1}, sendo 60 mL min^{-1} para o forno e 40 mL min^{-1} para a balança; cadinhos de platina e razão de aquecimento de 10 °C/min, num intervalo de temperatura de 30 a 600 °C.

5.4.2 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Já as medidas de DSC, estas foram feitas no equipamento DSC de fluxo de calor, modelo *Q20*, também do fabricante *TA Instruments*. Nessa técnica, a diferença do fluxo de calor entre a amostra e a referência foi medida conforme o aumento da temperatura do sistema. Para a realização das mesmas, foram utilizadas duas panelas constituídas do mesmo material (alumínio) e de massas aproximadamente iguais, sendo que uma foi utilizada como referência e na outra foi colocada a amostra. As duas panelas foram posicionadas em plataformas dentro do forno e aquecidas com o mesmo fluxo de calor, enquanto dois termopares, localizados abaixo das panelas, foram monitorando a diferença de fluxo de calor entre a amostra e a referência. As análises de DSC, presentes neste trabalho, foram todas realizadas nas seguintes condições: atmosfera inerte, de argônio, panela do tipo *Tzero* de alumínio, juntamente com sua tampa padrão da *TA Instruments*, e razão de aquecimento de 10 °C/min, em um intervalo de temperatura de 30 a 600 °C.

Esses equipamentos utilizados na realização das medidas, encontram-se no Laboratórios de Pesquisa em Química IV (LAPEQ IV), do Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe, Campus Itabaiana. Que tem como coordenador, o Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmento.

5.4.3 - Difratometria de Raios X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas usando um difratômetro de raios X *Empyrean*, de marca *Panalytical*, com geometria *Bragg-Bretano*, localizado no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais Magnéticos, do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, Campus Itabaiana, coordenado pelos professores Dr. Cristiano Teles de Meneses e Dr. José Gerivaldo dos Santos Duque. Nessa técnica, as amostras foram colocadas em porta amostras de silício não orientado (zero *background*) e submetidas a um feixe de raios X com radiação Kα do Cu (λ = 1,5418 Å). Ao mesmo tempo, os raios X difratados, em função do ângulo 2θ, são coletados por um detector linear, em um passo angular de 0.013°, com um tempo de exposição de 150 s por passo. Essas medidas foram utilizadas para caracterizar estruturalmente as amostras e refinar suas estruturas usando o método *Rietveld* [130]. Para identificação e refinamento das fases, foram utilizados os programas *X'Pert HighScore* da *Phillips* em conjunto com o banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), que compara padrões de DRX observados e os padrões de referência organizados em fichas cristalográficas, além do programa *DBWSTools (versão 2.4-Beta)*.

5.4.4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um equipamento *JEOL 2100* operando a 200 kV, localizado no LNNano – CNPEM, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Campinas, São Paulo. Para o preparo das amostras para observação, suspensões das amostras em álcool isopropílico foram imersas em banho ultrassônico por 20 minutos, sendo gotejadas sobre grades do tipo *Holey Carbon Grids* (grades de cobre com 400 mesh, recobertas com filmes de carbono) do fornecedor *Ted Pella, Inc*.

5.5 - Caracterização Óptica das Amostras

5.5.1 - Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível por Reflectância Difusa

Os espectros de absorção na região do UV-Vis para as amostras na fase sólida foram obtidos com o auxílio do Prof. Dr. George Ricardo Santana Andrade, através do espectrofotômetro *Ocean Optics HR2000*, equipado com uma fibra óptica e uma esfera integradora. Disponível no Núcleo de Competência em Petróleo e Gás (NUPEG), localizado na Universidade Federal de Sergipe, Cidade Universitária Prof. José Aloísio de Campos, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Mario Ernesto Giroldo Valerio. As medidas foram realizadas através da reflectância difusa na região de comprimento de onda de 200-1100 nm.

5.6 - Estudos de Fotocatálise na Degradação do Corante Azul de Metileno

Para os estudos de fotocatálise, foram utilizadas duas abordagens distintas. Na primeira, foi confeccionado um reator fotocatalítico com lâmpada de vapor de sódio. O objetivo da confecção do mesmo foi realizar testes de bancada, em toda a série de amostras da Tabela 1, para ter controle de parâmetros, tais como: tempo de processo, massa de fotocatalisador a ser utilizada, intervalo de tempo para a retirada de alíquotas e tempo de adsorção ao abrigo da luz. Na segunda, já com todos os parâmetros definidos, foram feitos estudos de fotocatálise solar utilizando a mesma série de amostras.

5.6.1 - Testes Fotocatalíticos com o Reator

O uso de reatores é comum em processos fotocatalíticos, a literatura traz vários modelos e formas de serem operados [131-133]. No presente trabalho, um reator com lâmpada de vapor de sódio foi confeccionado, Figura 11. Permitindo, assim, o estudo fotocatalítico em um número

maior de amostras, uma vez que o reator permite realizar testes a qualquer hora do dia, em quaisquer condições climáticas.

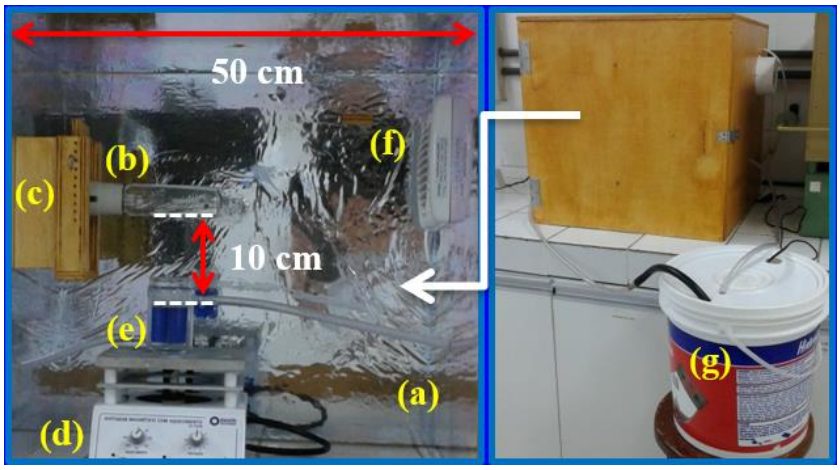

Figura 11: Imagens do reator fotocatalítico usado nos testes de bancada.

O modelo construído, é composto por uma estrutura de madeira, de lados iguais, com dimensões de 50 cm. Por dentro, toda a estrutura foi revestida com película espelhada (a), na tentativa de aproveitar ao máximo a radiação emitida por uma lâmpada de vapor de sódio (b), a qual fica fixada em um suporte (c), em uma das laterais da estrutura, sendo que a altura pode ser variada. No centro da estrutura, há um agitador magnético (d) e, acima dele, fica um reator de vidro encasacado (e), que permite a passagem de um fluxo de água. Juntamente com o exaustor (f), que fica do lado oposto à lâmpada, o fluxo de água permite controlar a temperatura da solução aquosa de MB, evitando que a mesma evapore e altere sua concentração. O fluxo de água é mantido por uma bomba de aquário submersa (g), que fica localizada dentro do balde de plástico.

Os testes fotocatalíticos, realizados no reator, foram monitorados por um termômetro que registrou, a todo instante, temperaturas abaixo dos 25 °C. Quando o sistema de refrigeração era desligado, a temperatura chegava a atingir 65 °C. A lâmpada de vapor de sódio de marca *Philips*, utilizada no reator, possui uma potência de 70 W e fluxo luminoso de 6.610 lumieis. A escolha desse tipo de lâmpada foi com base no trabalho de Maslowsky *et al.* [134], que compara os espectros da luz solar com fontes comuns de luz. Nesse trabalho, é possível observar que o máximo de emissão solar se dá entre o amarelo e violeta, com máximo entre verde e azul.

Nos testes realizados no reator, a lâmpada foi fixada a 10 cm de altura da solução de MB, sendo que, primeiramente, foi feito um teste com 40 mL da solução na ausência do fotocatalisador (teste de fotólise). Em seguida, foram adicionados 10 mg da amostra BVO,

assim como os valores correspondentes para as demais amostras da Tabela 1. Em todos esses testes, a solução era mantida sob agitação constante. Para os testes na presença do fotocatalisador, a solução era mantida ao abrigo da luz durante 30 min. Logo depois submetida à irradiação da lâmpada. Ao longo de todos esses processos, alíquotas de 2 mL eram retiradas a cada 10 min, durante 140 min e, a última alíquota foi coletada após 200 min. Em seguida, foram centrifugadas a 4.000 rpm por 5min e submetidas a medidas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).

5.6.2 - Fotocatálise Solar

Após os testes realizados no reator de bancada, novos parâmetros de tempo e massa de fotocatalisador foram definidos e, em seguida, os procedimentos de fotocatálise solar foram realizados em toda a série de amostras da Tabela 1. Nesses procedimentos, 25 mg da amostra pura e os respectivos valores correspondentes para o restante da série foram colocados em suspensão, juntamente com 40 mL da solução aquosa do corante MB (20 mg/L). As suspensões permaneceram em agitação por 20 min ao abrigo da luz e, em seguida, foram expostas à irradiação solar. A cada 20 min, uma alíquota de 2 mL foi retirada durante um intervalo de tempo de 240 min e, a última alíquota foi coletada após 300 min. Todas as alíquotas foram centrifugadas a 4.000 rpm por 5 minutos e submetidas a medidas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Vale ressaltar que os experimentos foram realizados em duplicatas.

5.7 - Estudos de Fotocatálise Solar na Degradação de Resíduo de Curtume

Para a realização dos estudos de fotocatálise solar no resíduo de curtume, uma amostra de 500 mL de banho de cromo, proveniente do processo de produção do couro *wet-blue*, foi coletada em uma planta curtidora no estado de Sergipe. O resíduo, de coloração verde, apresentava um sobrenadante em sua composição e, com o objetivo de remover esse sobrenadante, o resíduo passou por um processo de centrifugação a 4.000 rpm por 5 min. Obtendo-se, um total de 360 mL de uma amostra homogênea.

Em seguida, 50 mg da amostra BVO foram colocados em um béquer de 100 mL, juntamente com 50 mL da amostra de resíduo. Com o auxílio de um agitador magnético, a amostra de BVO foi mantida em suspenção por 30 min, ao abrigo da luz e, uma alíquota de 2 mL da solução foi coletada, centrifugada a 4.000 rpm por 5 min e submetida a medidas de

espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Após as medidas, a alíquota foi devolvida a solução, na tentativa de manter a concentração do resíduo e do fotocatalisador. Posteriormente, a solução foi mantida em agitação constante e exposta à irradiação solar por mais 270 min. O procedimento anterior foi repetido a cada 30 min nos primeiros 90 min de processo e depois, as alíquotas passaram a ser retiradas a cada 60 min até o final de todo o processo. O mesmo procedimento experimental foi adotado nos testes de degradação do resíduo de curtume, na presença de 152 mg da amostra BVO_DE02. A Figura 12, traz um esquema completo do procedimento adotado.

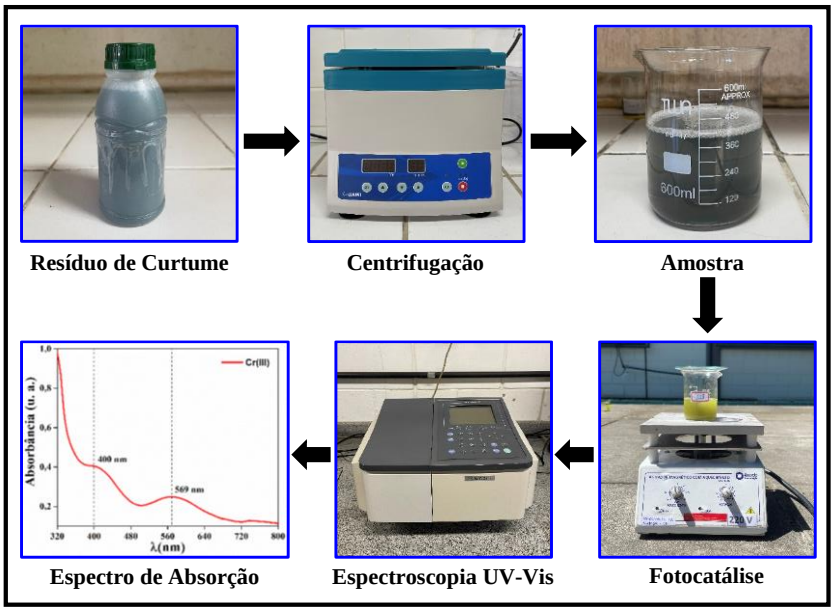

Figura 12: Esquema completo do procedimento experimental adotado nos testes de fotocatálise solar na degradação de resíduo de curtume.

5.8 - Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) na Fase Líquida

As medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis para as amostras na fase líquida, alíquotas retiradas nos testes fotocatalíticos, foram realizadas utilizando um espectrofotômetro modelo *UV-1800*, de marca *SHIMADZU*, e cubetas de quartzo, localizados no Laboratórios de Pesquisa em Química III (LAPEQ III), do departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe, Campus Itabaiana. Que tem como coordenadora, a Profª. Drª. Valeria Priscila de Barros. As medidas foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS & DISCUSSÕES

Silva Filho, J. L.

Agosto de 2022

"Insanidade é continuar fazendo sempre a mesma coisa e esperar resultados diferentes"

(Albert Einstein)

6.1 - Parâmetros para a Produção dos Nanocristais de $BiVO_4$ e dos Compósitos $BiVO_4$@Diatomita

Com o objetivo de definir alguns parâmetros iniciais no processo de obtenção dos nanocristais de vanadato de bismuto com estrutura monoclínica, foram realizadas análises térmicas do tipo termogravimétricas (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), além das medidas de difração de raios X (DRX). Dessas análises iniciais, foi possível extrair informações importantes para o desenvolvimento do trabalho, tais como os parâmetros térmicos, o esclarecimento acerca da necessidade de lavar o precursor antes da calcinação na rota de síntese adotada, assim como a comprovação da obtenção da amostra em fase única e com a estrutura desejada, $BiVO_4$ monoclínico.

Na Figura 13, são apresentados os resultados das análises de TG e DSC, assim como a derivada da TG (DTG), realizadas no precursor da amostra BVO antes do mesmo passar pelos processos de lavagem e calcinação.

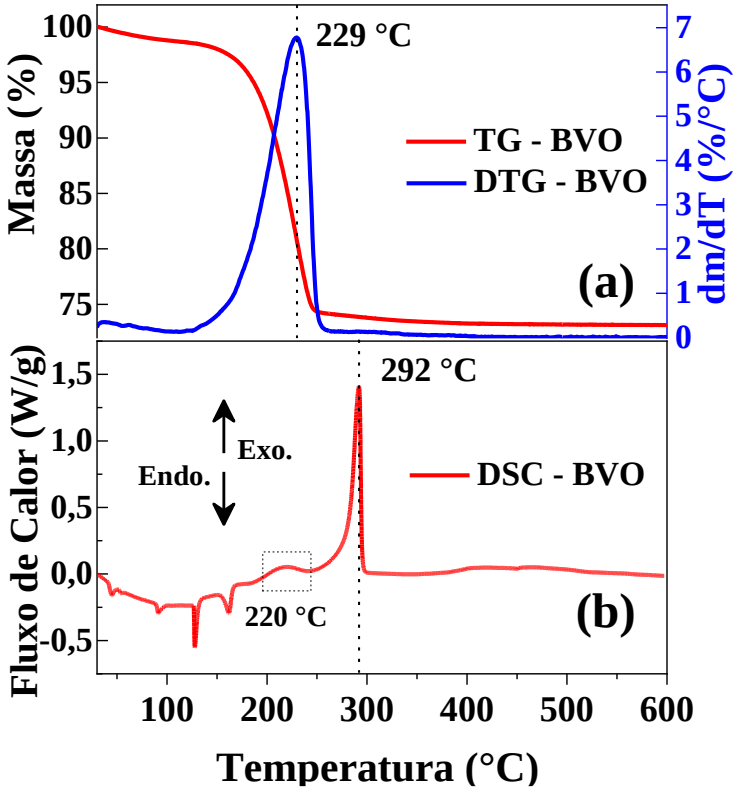

Figura 13: Análises térmicas do precursor da amostra BVO. **(a)** Medida de TG no intervalo de temperatura de 30 a 600 °C, curva vermelha. Em azul, taxa da perda de massa em relação à temperatura, DTG. **(b)** Medida de DSC para o mesmo intervalo de temperatura.

Em (a), é possível observar na curva da TG, em vermelho, uma pequena perda de massa na temperatura de 100 °C e uma considerável perda de massa, correspondente a 25,3% da massa inicial, entre a região de temperatura de 150 a 250 °C, tendo o máximo da perda na região

correspondente a 229 °C, representada pela curva da DTG em azul. Já em (b), a curva da DSC apresenta picos endotérmicos na região de temperatura entre 100 e 200 °C, característica que indica processos, tais como: fusão, vaporização e absorção. Logo em seguida, podem ser observados picos exotérmicos nas temperaturas de 220 e 292 °C. Com base na literatura [135], quando a amostra sofre transições exotérmicas, o fluxo de calor transferido parte da amostra para a referência, característica que indica processos como a formação de grãos e a cristalização do material.

No processo de síntese utilizado no presente trabalho, os dois sais de partida, nitrato de bismuto pentahidratado [$Bi(NO_3)_3.5H_2O$] e metavanadato de amônio [NH_4VO_3] foram dissolvidos em álcool etílico [C_2H_6O] contendo quantidade estequiométrica de ácido nítrico [HNO_3]. Segundo o mecanismo discutido por Zhu *et al.* [136], a reação se inicia com a formação do oxinitrato de bismuto [$BiO(NO_3)$] a partir de $Bi(NO_3)_3$ hidratado, equação (7), seguido de uma segunda etapa que envolve reação de $BiO(NO_3)$ com metavanadato de amônio, equação (8). A segunda etapa gera $BiVO_4$ e NH_4NO_3, ainda solúveis no meio. O aquecimento da solução até 80 °C por 12h propicia a precipitação de ambos os sólidos em virtude da evaporação do solvente. Já o aquecimento do pó resultante a temperaturas mais elevadas, como mostram os resultados de análise térmica, leva à decomposição de NH_4NO_3 presente, juntamente com a cristalização do $BiVO_4$, que precipita com estrutura amorfa na secagem do solvente. A decomposição térmica de NH_4NO_3 ocorre por diversos processos concorrentes, segundo revisto por Chaturvedi e Dave, sendo dois deles ilustrados nas equações (9) e (10) [137]. Os picos endotérmicos observados na curva DSC em 91 °C, 127 °C e 162 °C são atribuídos, respectivamente, a transições de fase (os dois primeiros) e à fusão do NH_4NO_3, enquanto o pico endotérmico alargado centrado em 229 °C é associado à decomposição térmica.

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \leftrightarrows BiONO_3 + 2\,HNO_3 \qquad \text{(Eq. 7)}$$

$$BiO(NO_3)_3 + NH_4VO_3 \leftrightarrows BiVO_4 + NH_4NO_3 \qquad \text{(Eq. 8)}$$

$$NH_4NO_3 \rightarrow NH_3 + HNO_3 \qquad \text{(Eq. 9)}$$

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + H_2O \qquad \text{(Eq. 10)}$$

Dessa forma, o precursor da amostra BVO é formado por $BiVO_4$ amorfo, NH_4NO_3 e moléculas de H_2O adsorvidas. Por conseguinte, a perda de massa em 100 °C na curva da TG

está relacionada com a desidratação da amostra, resultado que está em conformidade com os picos endotérmicos na região entre 100 e 200 °C na curva da DSC. Já entre as temperaturas de 150 a 250 °C, a considerável perda de massa na TG, assim como o máximo da perda em 229 °C na curva da DTG, apontam a degradação do NH_4NO_3 e o início da cristalização do $BiVO_4$, tendo o máximo da cristalização na região próxima a 300 °C, processos indicados pelos eventos exotérmicos em 220 e 292 °C na curva de fluxo de calor, respectivamente.

Após as análises térmicas, definiu-se calcinar o precursor da amostra BVO a uma temperatura de 250 °C por 12h e, em seguida, medidas de DRX foram feitas com o intuito de verificar a formação da fase e a estrutura desejada, Figura 14.

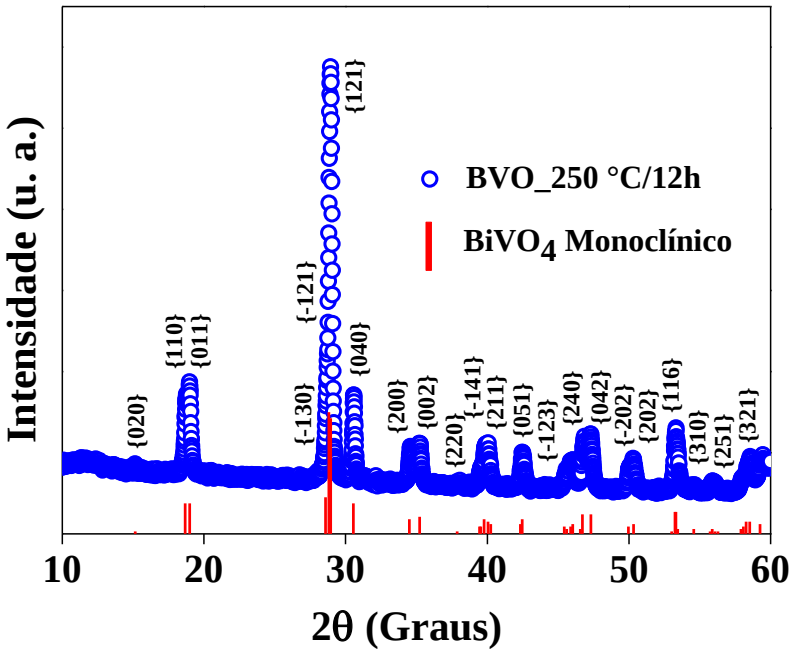

Figura 14: Padrão de DRX experimental para a amostra BVO calcinada a 250 °C por 12h. As barras verticais, em vermelho, representam o padrão de DRX do $BiVO_4$ da referência ICSD Nº 100602 [138].

O gráfico traz o padrão de DRX experimental para a amostra após o processo de calcinação, curva azul. Com o auxílio do programa *X'Pert HighScore* da *Phillips* em conjunto com o banco de dados ICSD, o padrão de DRX foi comparado com o disponível na literatura (ICSD 100602) [138], barras verticais em vermelho, em que foi possível observar a formação em fase única com simetria monoclínica isomorfa ao $BiVO_4$ (*Clinobisvanite*) com grupo espacial *I2/a*. Pode-se observar também que os picos de difração são estreitos, característica que indica um grande tamanho médio dos cristalitos.

Com os resultados obtidos nesta parte inicial do trabalho, concluiu-se que não há necessidade de o precursor passar pelo processo de lavagem antes da calcinação, pois os sais

que sobram da reação são eliminados na calcinação, a qual deve ocorrer entre as temperaturas de 200 e 250°C para que haja a formação do produto desejado, $BiVO_4$ monoclínico.

Após a definição dos parâmetros discutidos anteriormente, as demais amostras da série apresentada na Tabela 1 foram sintetizadas e novas análises de TG, DSC e DTG foram feitas, com o objetivo de verificar a influência da diatomita no processo de síntese dos compósitos. A Figura 15 apresenta os resultados experimentais das análises de TG realizadas na diatomita e nos precursores das amostras BVO, BVO_DE01, BVO_DE02, BVO_DE03 e BVO_DE04 antes de passarem pelo processo de calcinação.

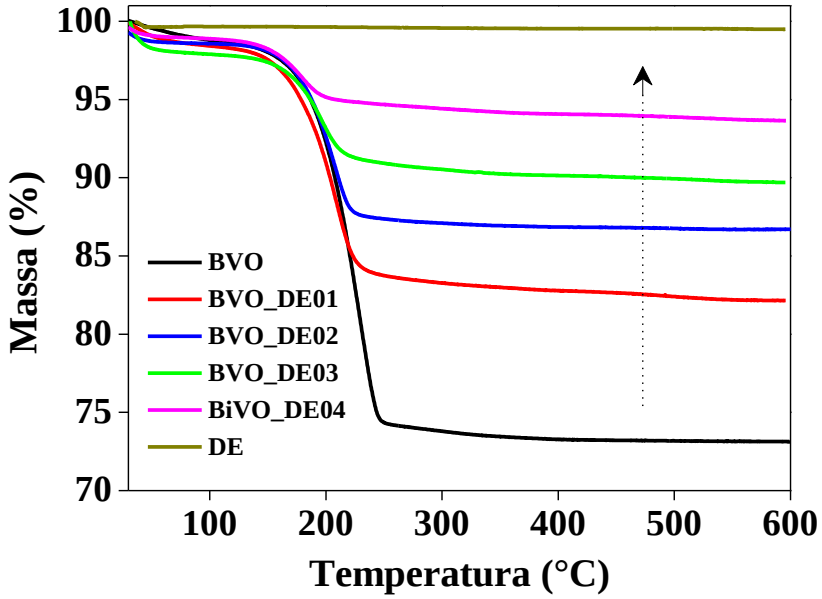

Figura 15: Medidas de TG realizadas nos precursores das amostras BVO, BVO_DE01, BVO_DE02, BVO_DE03, BVO_DE04 e na diatomita (DE).

Assim como nas análises feitas na amostra pura, é possível observar uma perda de massa na região entre 150 e 250 °C nas curvas que representam as amostras com diferentes concentrações de diatomita. A perda de massa nessa região, como discutido anteriormente, indica a degradação do NH_4NO_3 e o início da cristalização do $BiVO_4$. Outro comportamento que chamou atenção foi a diminuição na perda de massa à medida que a concentração de diatomita aumenta. Esse comportamento, em conjunto com a pequena perda de massa apresentada pela diatomita, indica uma boa estabilidade térmica da matriz siliciosa, resultado esperado com base na revisão da literatura feita no Capítulo 3 do presente trabalho [125].

A Tabela 2 mostra a perda de massa, em porcentagem, para cada amostra. Pode-se verificar que a partir da amostra BVO_DE01 a perda de massa segue uma linearidade.

Tabela 2: Perda de massa por amostra.

Amostra	Perda de massa (%)
BVO	25,3
BVO_DE01	15,4
BVO_DE02	11,6
BVO_DE03	7,7
BVO_DE04	4,6
DE	0,5

Ao adicionar 125 mg de diatomita à amostra pura, a perda de massa que era de aproximadamente 25% diminuiu para aproximadamente 15%. A partir disso, à medida que a concentração de diatomita ia aumentando, de forma linear, a perda de massa ia diminuindo em aproximadamente 4%, seguindo a mesma linearidade. Esse evento acontece devido à diminuição da porcentagem de precursor do $BiVO_4$ presente no compósito à medida que a concentração de diatomita aumenta. Com base nas primeiras análises termogravimétricas realizadas no precursor puro, em conjunto com a curva de TG da diatomita na Figura 15, é possível observar que a perda de massa é proveniente da degradação do nitrato de amônio e da cristalização do vanadato de bismuto. Já a diatomita praticamente não sofreu perda de massa no processo. Sendo assim, à medida que a porcentagem de precursor do $BiVO_4$ diminui no compósito, a porcentagem da perda de massa diminui simultaneamente.

Esses resultados sugerem, também, uma boa distribuição dos nanocristais na matriz porosa, já que, na execução das medidas, as massas dos precursores são coletadas de maneira aleatória e, mesmo assim, a série de amostras apresentou valores sistemáticos, proporcionando uma perda de massa linear. Esse mesmo comportamento não seria observado caso os nanocristais não estivessem bem distribuídos ou fora da matriz, pois a proporção entre o $BiVO_4$ e a diatomita, nas massas utilizadas, não seria mantida de uma amostra para outra. Trabalhos na literatura, como o de Chen *et al.* [139], apontam para uma baixa atividade fotocatalítica quando o fotocatalisador encontra-se desprendido da matriz de suporte, comportamento esse que iria de encontro à proposta do trabalho.

No gráfico da DTG calculada para a mesma série de amostras, Figura 16, foi possível observar uma variação na temperatura de máxima perda entre 45 °C e 229 °C, sendo que essa temperatura diminui com o aumento da concentração de diatomita.

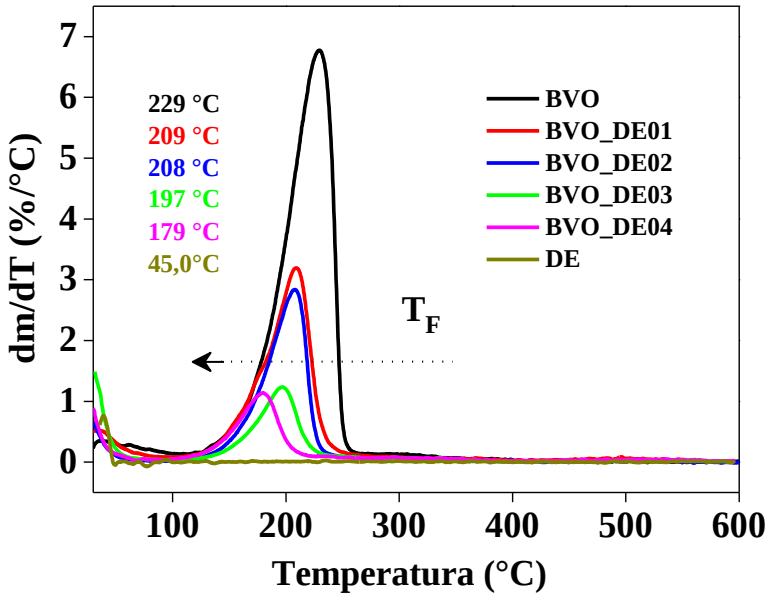

Figura 16: Taxa da perda de massa em relação à temperatura, DTG, em porcentagem por graus Celsius para a série de amostras da Tabela 1, no intervalo de temperatura de 30 a 600 °C.

Como discutido anteriormente, a taxa da perda de massa é maior na região de degradação do NH_4NO_3 e cristalização do $BiVO_4$. Consequentemente, o deslocamento do pico para valores menores de temperatura pode estar relacionado com a diminuição da concentração do precursor de $BiVO_4$ à medida que a concentração da DE aumenta. Quanto menor for a quantidade de precursor, menor será a quantidade de NH_4NO_3 a ser degradada e de $BiVO_4$ a ser cristalizada, o que levaria a exigir um menor valor de temperatura para a degradação do nitrato de amônio e a cristalização do semicondutor, ou seja, um menor valor de temperatura para a formação do material desejado, representada por T_F no gráfico. Fazendo uma média entre as temperaturas de máxima perda de massa, obteve-se como média a temperatura de 204 °C, resultado que sugere uma menor temperatura de calcinação para o sistema de amostras e que gera uma economia energética na obtenção do material.

As medidas de DSC, representadas pela Figura 17, apresentam picos endotérmicos na região de temperatura próxima a 100 °C, comportamento característico da perda de água, como já era esperado. Logo em seguida, é observado o deslocamento dos picos exotérmicos para uma região de menor temperatura à medida que a concentração de diatomita aumenta e a do precursor de $BiVO_4$ diminui.

Na amostra BVO, o primeiro pico exotérmico, que indica o início da cristalização dos nanocristais, corresponde à temperatura de 220 °C. Já nas demais amostras, BVO_DE01, BVO_DE02, BVO_DE03 e BVO_DE04, esse pico sofreu um deslocamento para temperaturas

entre 140 e 172 °C. O segundo pico exotérmico, máximo da cristalização dos nanocristais, encontrava-se na temperatura de 292 °C na curva de fluxo de calor para a amostra BVO. Ele sofreu um deslocamento para temperaturas entre 236 e 248 °C nas curvas de fluxo de calor das demais amostras contendo diatomita. Como há uma diferença de concentração do precursor de $BiVO_4$ nas massas dos compósitos utilizadas nas medidas, os picos exotérmicos sofrem um deslocamento e variação no tamanho, resultado que está de acordo com as amostras e com a literatura [140], pois esses fenômenos ocorrem de acordo com a massa da amostra, nesse caso, massa do precursor de $BiVO_4$. Quanto maior a massa, maiores serão os picos apresentados e em regiões de temperaturas mais elevadas, em comparação com a de menor massa.

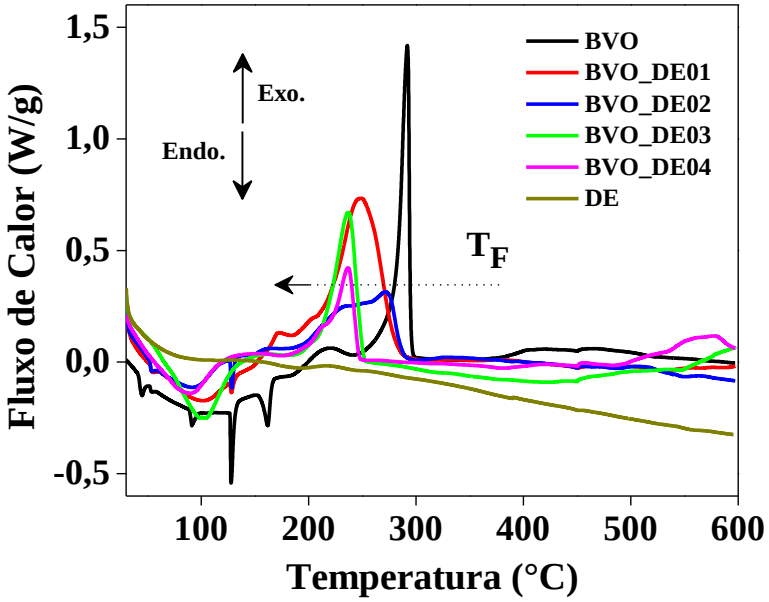

Figura 17: Medidas de DSC realizadas nos precursores das amostras BVO, BVO_DE01, BVO_DE02, BVO_DE03, BVO_DE04 e na diatomita (DE).

Com os resultados da DSC, aliados aos da TG, pode-se concluir que, com a ancoragem dos nanocristais na matriz siliciosa, a temperatura de formação do sistema sofre um deslocamento para valores menores de temperaturas quando comparado com os nanocristais isolados. Esse resultado sugere parâmetros térmicos diferentes dos utilizados anteriormente para os monocristais isolados, 250 °C por 12h. Tomando como base a média dos valores apresentados para a temperatura de máxima perda no gráfico da DTG, juntamente com os resultados da DSC, definiu-se a temperatura de 200 °C como temperatura de calcinação da série de amostras sintetizadas. O tempo de 12h foi mantido com o intuito de garantir a cristalização completa dos nanocristais amorfos de $BiVO_4$, assim como a eliminação completa de sais como o NH_4NO_3. Em seguida, após o processo de calcinação, foi realizada uma caracterização

estrutural em toda a série de amostras através de medidas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão, com o objetivo de verificar a formação do sistema de compósitos desejados, assim como estudar suas propriedades estruturais.

6.2 - Caracterização Estrutural do $BiVO_4$ e dos Compósitos $BiVO_4$@Diatomita

A Figura 18 mostra os padrões de DRX experimentais (I-Exp.) e calculados (I-cal.) para o sistema de amostras da Tabela 1, que representa as amostras de vanadato de bismuto pura (BVO) e ancoradas (BVO_DEn) em diferentes concentrações de diatomita, representada por DE e n = 01: 125 mg; 02: 250 mg; 03: 500 mg e 04: 1,0 g, calcinadas a 200 °C por 12 h.

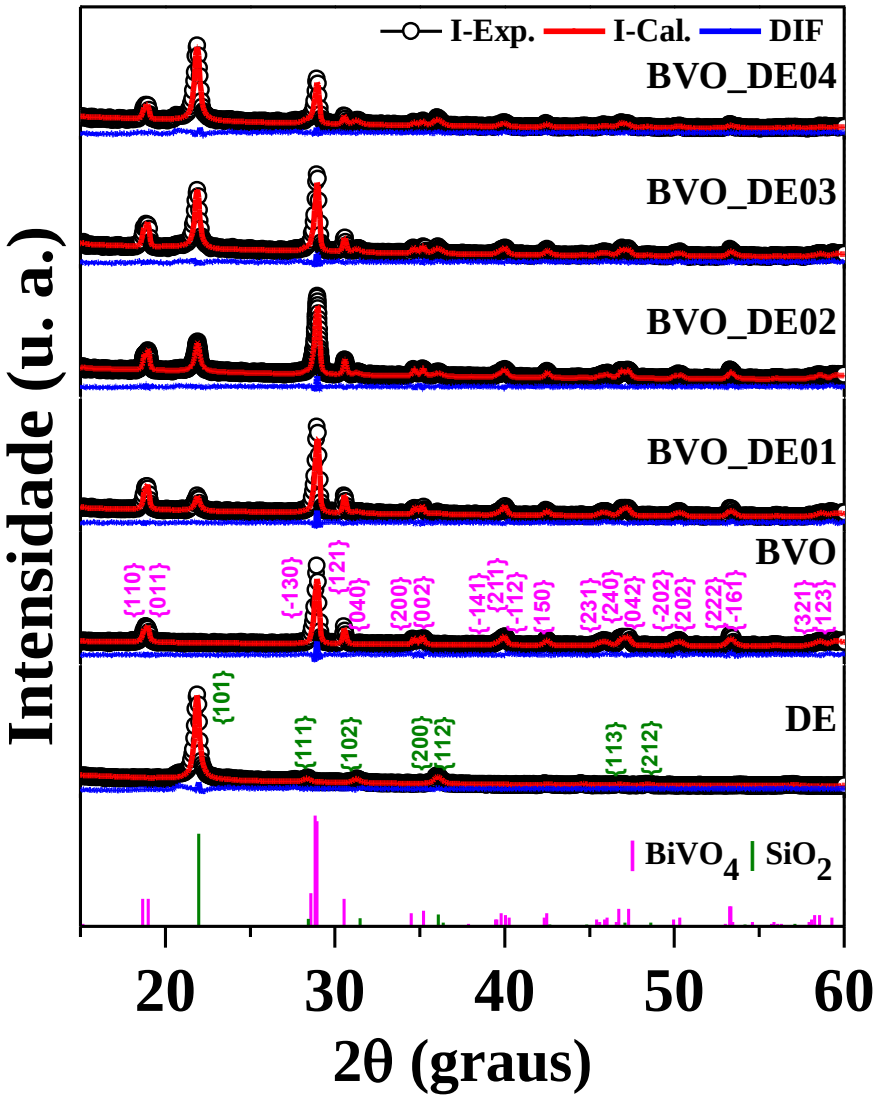

Figura 18: Padrões de DRX experimentais e calculados para o sistema de amostras da Tabela 1. As barras verticais representam os padrões dos referenciais teóricos. Em magenta, padrão de DRX do $BiVO_4$ da referência ICSD Nº 100602 [138]. Já as verdes, padrão de DRX do SiO_2 da referência ICSD N° 34928 [141].

Os pontos pretos representam os padrões de DRX observados, a curva em vermelho representa o calculado, já a diferença entre os dois padrões é representada pela curva em azul. As barras verticais indicam os padrões da literatura, em magenta a fase do $BiVO_4$ e em verde a fase SiO_2 (diatomita), usados para identificar as fases cristalinas das amostras.

Com o auxílio do programa *X'Pert HighScore* da *Phillips* em conjunto com o banco de dados ICSD, os padrões de DRX foram comparados com os disponíveis na literatura ICSD-100602) e (ICSD-34928) [138, 141]. Nesses resultados foi possível observar a formação em fase única com simetria monoclínica isomorfa ao $BiVO_4$ pertencente ao grupo espacial I*2/a*, para a amostra BVO, e com simetria tetragonal isomorfa ao SiO_2 com grupo espacial P4_12_12, para a amostra DE. Já nos casos das amostras BVO_DE01, BVO_DE02, BVO_DE03 e BVO_DE04, observou-se a formação das duas fases. Pode-se observar também que, em todos os padrões de DRX, os picos correspondentes à fase $BiVO_4$ são discretamente mais estreitos que os da fase SiO_2. Essa característica indica um maior tamanho médio dos cristalitos de $BiVO_4$ quando comparados com os de SiO_2 que formam a matriz porosa. Além da diferença de largura entre os picos das duas fases, os padrões mostram também que, para os compósitos $BiVO_4$@diatomita (BVO_DEn), o pico principal da fase SiO_2, que representa a família de planos {101}, fica cada vez mais pronunciado com o aumento da concentração de diatomita, enquanto o pico representado pela família de planos {121} da fase $BiVO_4$ apresenta um decréscimo em relação ao da fase concorrente.

Após a identificação das fases, foi utilizado o programa *DBWSTools (versão 2.4)*, aliado ao método de refinamento *Rietveld*, com o objetivo de obter informações detalhadas sobre a microestrutura e composição de cada amostra, mais especificamente os parâmetros de rede, o tamanho do cristalito e a quantificação das fases cristalinas envolvidas em cada amostra. O método é baseado em uma função que ajusta a forma e a intensidade do pico de difração experimental com uma curva teórica. A diferença entre as intensidades experimentais (y_i) e calculadas (y_{ci}) é denominada resíduo (S_y), representada pela equação (11). O refinamento feito por esse método consiste em ajustar parâmetros com o objetivo de reduzir ao máximo esse resíduo [130, 142].

$$S_y = \Sigma_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \qquad \text{(Eq. 11)}$$

onde $w_i = 1/y_i$ no i-ésimo ponto.

A aplicação do método foi dada de maneira satisfatória para todas as amostras, pois os fatores de confiança apresentaram excelentes valores, a exemplo do *goodness of fit* (χ^2), equação (12), em que, para a série de amostras refinadas, obtivemos valores no intervalo de $1{,}27 < \chi^2 > 1{,}70$, sendo que o valor desse parâmetro deve ser próximo de 1.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \qquad \text{(Eq. 12)}$$

onde χ^2 é o índice que verifica a qualidade do refinamento, R_{wp} é o R ponderado e R_{exp} é o R esperado, parâmetros usados para avaliar o ajuste entre as intensidades observadas (I_{obs}) e calculadas (I_{cal}) [143].

Dessas análises, foram extraídas propriedades estruturais, tais como: parâmetros de rede, volume da célula unitária e tamanho médio dos cristalitos, estimados pela equação de *Scherrer* [144], representada pela equação (13). Esses valores encontrados estão organizados na Tabela 3.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \text{(Eq. 13)}$$

onde D é o diâmetro médio do cristalito, θ é o ângulo de Bragg, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada para as medidas de difração, β é a largura à meia altura do pico de difração e k é uma constante que depende de alguns fatores cristalográficos. O valor de k pode variar entre 0,89 e 1,39, a depender da forma do cristalito, do plano cristalográfico analisado e da simetria cristalina. Para uma partícula esférica com estrutura cúbica, por exemplo, é usado k = 0,89. Quando consideramos este k igual a 1 (um), o erro no valor do tamanho do cristalito pode ser da ordem de ± 10% [145].

Tabela 3: Dados estruturais referentes ao refinamento da amostra BVO, da diatomita e da série de amostras BVO_DEn.

Amostra		**Parâmetros de Rede (Å)**			**Volume da Célula Unit. (Å³)**	**Tamanho (nm)**
		a	**b**	**c**		
BVO		5,175 (1)	11,699 (2)	5,106 (1)	309,15 (1)	32 (4)
DE		4,982 (3)	4,982 (3)	6,972 (5)	173,07 (2)	23 (2)
BVO_DE01	**$BiVO_4$**	5,166 (1)	11.697 (2)	5,107 (1)	308,67 (1)	32 (4)
	SiO_2	4,992 (3)	4,992 (3)	6,973 (9)	173,83 (3)	24 (3)
BVO_DE02	**$BiVO_4$**	5,177 (1)	11,702 (1)	5,103 (1)	309,10 (6)	36 (3)
	SiO_2	4,992 (2)	4,992 (2)	7,006 (6)	174, 63 (2)	25 (2)

BVO_DE03	**$BiVO_4$**	5,171 (1)	11,689 (2)	5,098 (1)	308.15 (1)	35 (3)
	SiO_2	4,983 (2)	4,983 (2)	6,999 (7)	173,84 (2)	21 (2)
BVO_DE04	**$BiVO_4$**	5.168 (2)	11,691(4)	5,100 (2)	308,13 (2)	38 (2)
	SiO_2	4,986 (3)	4,986 (3)	6,975 (6)	173,43 (2)	20 (2)

Conforme os dados da Tabela 3, é possível observar que não houve mudanças significativas nos parâmetros de rede e nem no volume da célula unitária do $BiVO_4$, ocorrendo, apenas, um leve aumento no tamanho dos cristalitos à medida que a concentração de diatomita aumenta. O fato de os tamanhos mudarem, mesmo sendo mantidas as condições de preparo das amostras, pode estar relacionado com as microdeformações na rede cristalina [146, 147]. Nesse caso, foram desconsideradas as microdeformações ao ser usada a equação de *Scherrer* para os cálculos de tamanho dos cristalitos. Para a fase do SiO_2, não houve mudanças significativas nos parâmetros de rede e nem no volume da célula unitária, assim como no tamanho dos cristalitos, que praticamente permaneceram os mesmos quando levados em conta os valores da incerteza.

Outro parâmetro relevante para o trabalho, que foi extraído do refinamento *Rietveld*, foi a quantificação de fases, apresentada na Tabela 4. Com esses dados, foi possível estimar a quantidade de massa de cada fase cristalina presente nos compósitos. Essa análise quantitativa é de extrema relevância, pois mostra a eficácia do processo de síntese, indicando que a concentração nominal utilizada no estágio inicial está em bom acordo com valores estimados via análise de DRX.

Tabela 4: Quantificação de fases com base no método de *Rietveld*.

Amostra	**Quantificação de Fases (%)**		**Razão fotocatalisador/matriz**	
	$BiVO_4$	**SiO_2**	**Experimental (DRX)**	**Nominal**
DE	0	100	-	-
BVO	100	0	-	-
BVO_DE01	56 (2)	43 (9)	1,30	1,00
BVO_DE02	33 (1)	67 (5)	0,49	0,50
BVO_DE03	20 (2)	79 (7)	0,25	0,25
BVO_DE04	9 (5)	90 (5)	0,10	0,12

Para estudar a microestrutura e a morfologia dos fotocatalisadores, medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas na amostra DE, enquanto na amostra BVO e no sistema de amostras BVO_DEn foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), como mostra a Figura 19.

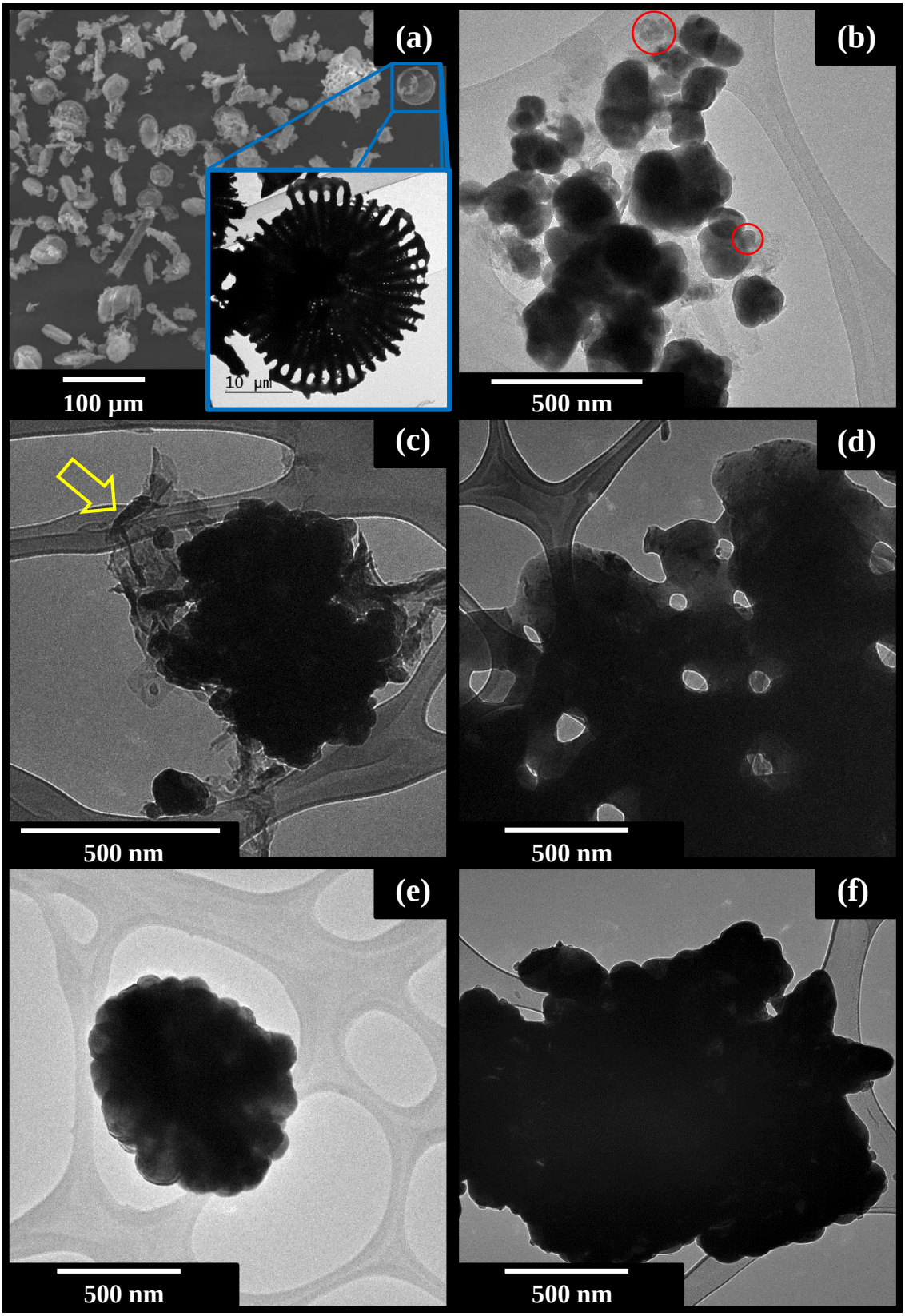

Figura 19: (a) Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para a diatomita (DE). Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para a amostra BVO **(b)** e para o sistema de amostras BVO_DEn: **(c)** BVO_DE01; **(d)** BVO_DE02; **(e)** BVO_DE03 e **(f)** BVO_DE04.

Na Figura 19(a), observa-se que a diatomita utilizada no presente trabalho, *Celite 545 Synth*, apresenta uma considerável irregularidade nos formatos dos discos, sendo que uma parcela apresenta estruturas fragmentadas. O *insert* da figura mostra uma ampliação da imagem, o que pode ser considerado como o zoom de um desses discos. Com a ampliação, observa-se uma estrutura com larga distribuição de micro/mesoporos, sendo esperado que, ao ancorar os nanocristais de $BiVO_4$ nessa matriz, melhorem a penetração e a adsorção de poluentes no fotocatalisador em estudo e os conduza para as reações de superfície, resultando em uma rápida taxa de degradação.

A Figura 19(b) traz a imagem de MET para os nanocristais de $BiVO_4$ puro. A imagem mostra grandes aglomerados de partículas que podem ter sido formados devido à forte interação física. Essas aglomerações diminuem a área de superfície do fotocatalisador, assim como dificultam sua dispersão e suspensão em meios aquosos. Por conseguinte, diminuem seriamente sua atividade fotocatalítica [26, 32, 35]. Porém, na parte superior da figura, destacada em vermelho, observa-se uma região com partículas desaglomeradas, que representa a configuração ideal para um fotocatalisador eficiente. Os tamanhos dos nanocristais observados nessa região de melhor dispersão estão de acordo com o tamanho estimado por DRX.

Já as Figuras 19(c), (d), (e) e (f) apresentam as imagens de MET para os compósitos do sistema BVO_DEn. Nelas, podem ser observados pedaços de diatomita impregnados com o semicondutor $BiVO_4$. Em 19(c), compósito de menor concentração de diatomita, observa-se que parte dos nanocristais de $BiVO_4$ está fora da matriz de suporte, o que pode explicar a razão 1,30 de fotocatalisador/matriz, observada nos resultados de difração de raios X, quando o esperado seria uma proporção de 1:1 de massa de vanadato de bismuto em relação à massa de diatomita. A saturação dos poros, pela quantidade significativa de semicondutor presente na amostra, pode explicar esse comportamento, não permitindo, assim, a ancoragem completa dos nanocristais na matriz porosa e comprometendo as propriedades fotocatalíticas do compósito.

Quanto ao compósito de proporção 1 $BiVO_4$:2 diatomita em massa, estimado nominalmente e comprovado pelos resultados de DRX, Figura 19(d), pode-se observar uma parte de disco de diatomita sem obstrução dos poros. Esse comportamento pode indicar uma boa distribuição do semicondutor sobre a matriz porosa, que seria a configuração ideal para um bom desempenho fotocatalítico do fotocatalisador.

Por fim, as Figuras 19(e) e (f) trazem os compósitos de maiores concentrações de diatomita em relação ao $BiVO_4$, 4:1 e 8:1, respectivamente. Nelas, é possível notar, apenas, pedaços irregulares de diatomita. Esses resultados podem ser explicados pelo fato de a quantidade de diatomita ser expressivamente maior que a quantidade de $BiVO_4$ nas amostras coletadas para a realização das medidas, o que pode ter causado um bloqueio na captação de imagens dos nanocristais do semicondutor. Esse bloqueio também pode se estender para a captação de luz nos processos fotocatalíticos, causando, assim, uma diminuição no desempenho fotocatalítico desses compósitos. De maneira geral, verificou-se que a rota de síntese foi eficiente na ancoragem dos nanocristais de $BiVO_4$ na diatomita, pois as imagens dos compósitos mostraram pouca ou nenhuma quantidade de fotocatalisador fora da matriz siliciosa.

Após as análises estruturais e morfológicas, medidas de absorção no UV-Vis foram realizadas com o objetivo de estudar as propriedades ópticas do $BiVO_4$ e do sistema de amostras BVO_DEn, no qual os estados eletrônicos das amostras foram caracterizados pelos respectivos *gaps* de energia, que correspondem ao intervalo de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução [148].

6.3 - Caracterização Óptica do $BiVO_4$ e dos Compósitos $BiVO_4$@Diatomita

A absorção de um meio material pode ser descrita pela lei de *Beer-Lambert* [149], tal lei descreve a relação entre o feixe de radiação que é absorvido e as características do meio à medida que o feixe passa por ele. A proporção de radiação absorvida pelo meio material é chamada de absorção (A) e é definida como uma função do coeficiente de extinção molar (α), da concentração do meio absorvente (c) e do comprimento do caminho óptico percorrido pela radiação no meio material (l), conforme a seguinte expressão:

$$A = 1 - e^{-\alpha c l} \qquad \text{(Eq. 14)}$$

Dessa forma, as amostras foram submetidas a um feixe de radiação com o comprimento de onda (λ) variando na região entre 200 a 600 nm. Como resultados dessas medidas, obtiveram-se espectros de absorção que correspondem à absorbância, normalizada, em função do comprimento de onda λ, conforme mostrado na Figura 20.

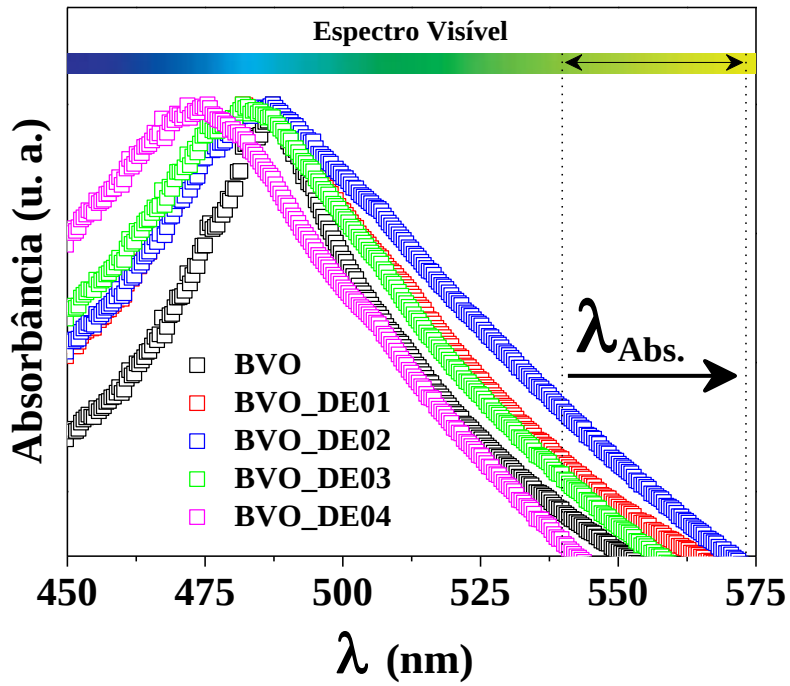

Figura 20: Espectros de absorção, normalizados, na região do UV-Vis da amostra BVO e do sistema de amostras BVO_DEn, obtidos por refletância difusa.

Como ilustrado na Figura 20, todas as amostras apresentaram absorção no espectro de luz visível, mais precisamente na região de transição entre o amarelo e o verde (570 a 543 nm), sendo 570 nm o valor do início da absorção para a amostra BVO_DE02 e 543 nm o valor correspondente para a amostra BVO_DE04.

Segundo Zhao *et al.* [150], a absorção na região visível apresentada pelo $BiVO_4$, com estrutura monoclínica, é determinada pela discreta distorção de sua estrutura cristalina. Em seu trabalho, eles esclarecem que a hibridação relativamente forte entre átomos de V e átomos de O forma a ligação covalente (V – O, dipolo) nos tetraedros de VO_4, enquanto a hibridação relativamente fraca entre átomos Bi e átomos O forma a ligação iônica (Bi – O, dipolo) nos dodecaedros de BiO_8. Esse mecanismo gera dois tipos de ligações V – O e quatro tipos de ligações Bi – O, que se organizam ordenadamente na estrutura monoclínica, sendo que os tipos de ligações são diferentes ao longo do eixo *b* e iguais ao longo dos eixos *a* e *c*. Dessa forma, os dipolos são diferentes ao longo do eixo *b*. Assim, a transição de elétrons do topo da banda de valência, que são predominantemente os estados 2p não ligados do O, para o fundo da banda de condução, que são predominantemente os estados 3d não ligados do V, é proibida ao longo da direção de polarização de E // *b*, enquanto é permitida ao longo da direção de polarização de E // *a* e E // *c*, tornando as propriedades ópticas ao longo do eixo *b* diferentes do eixo *a* ou do eixo *c* e gerando, dessa forma, uma significativa anisotropia óptica na borda de absorção do

$BiVO_4$ com estrutura monoclínica, permitindo-lhe, assim, absorver no visível em determinadas direções. Vale destacar que a mesma ocorrência não é observada nas demais estruturas do $BiVO_4$.

Outro fenômeno causado pelas distorções dos poliedros do $BiVO_4$ com estrutura monoclínica, que contribui para sua absorção no visível, foi relatado no trabalho de Zhao e nos trabalhos de Suarez *et al.* [151] e Cooper *et al.* [152]. Nesses trabalhos, ao contrário da hipótese comum em outros trabalhos na literatura, afirmando que a absorção de luz visível se origina da transição dos elétrons 6s do Bi para o orbital 3d do V, foi verificado que a distorção do cristal aumenta as tensões repulsivas dos pares isolados dos estados 6s do Bi. Esse efeito eleva os estados 2p do O, provocando uma redução no *band gap*. Como consequência, os elétrons nesse estado podem ser excitados pela luz visível. Dessa forma, são as transições dos estados 2p do O para os estados 3d do V que originam a absorção de luz visível do $BiVO_4$ com estrutura monoclina, como apresentado nos espectros de absorção da Figura 20.

Para estimar o *gap* de energia do $BiVO_4$ e das amostras do sistema BVO_DEn e verificar a influência da diatomita nas propriedades ópticas do semicondutor, os espectros de absorção no UV-Vis foram ajustados pelo modelo de *Kubelka-Munk* [153], cujo modelo pode ser representado pela equação:

$$\alpha h\nu = A\ (h\nu - \ E_g)^{\frac{n}{2}} \qquad \text{(Eq. 15)}$$

onde, α é o coeficiente de absorção, hν é a energia do fóton, A é uma constante de proporcionalidade e E_g é a energia do *band gap*. Nessa equação, n é determinado pelo tipo de transição óptica do semicondutor em estudo, n = 1 para uma transição direta e n = 4 para uma transição indireta [154].

Com base em trabalhos na literatura, como os de Huang *et al;* [154] e Ran *et al.* [155], o $BiVO_4$ é dito um semicondutor de transição direta. Dessa forma, usou-se n = 1 na equação de *Kubelka-Munk* e um gráfico de *Tauc*, $(\alpha h\nu)^2$, em função da energia hν, foi traçado, como mostra a Figura 21.

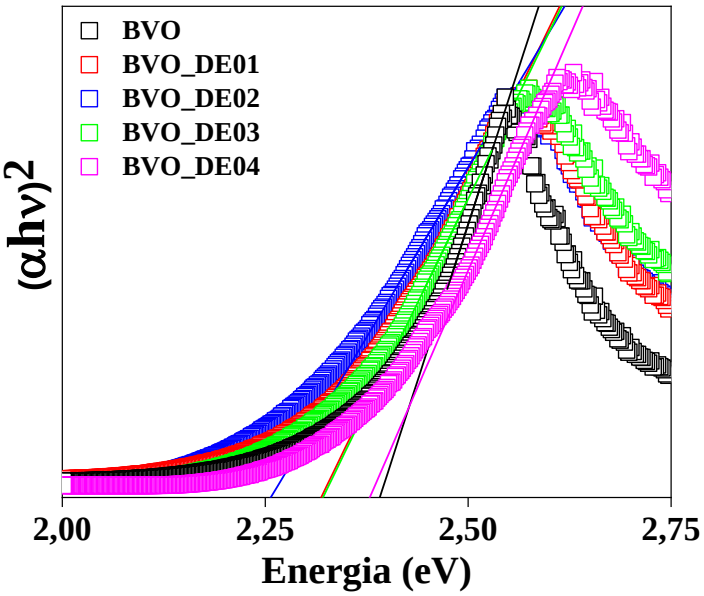

Figura 21: Gráfico de *Tauc* para a amostra BVO e para o sistema de amostras BVO_DEn, baseado no modelo de *Kubelka-Munk*.

Em seguida, foram feitos um ajuste linear tangente à parte ascendente da curva, início da absorção óptica do material, e uma extrapolação da reta para o eixo da abscissa (eixo da energia). Com o procedimento descrito, obteve-se uma estimativa para o valor do *band gap* do $BiVO_4$ e do sistema de amostras BVO_DEn, demonstrado na Figura 22.

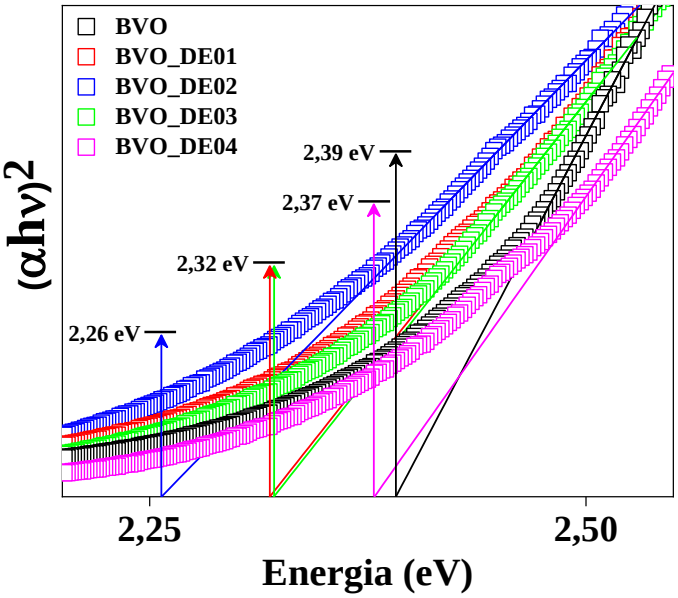

Figura 22: Valores dos gaps de energia encontrados para a amostra BVO e para o sistema de amostras BVO_DEn, através de ajustes lineares no gráfico de *Tauc*.

Como observado na Figura 22, o *gap* de energia sofreu uma pequena variação entre 2,26 eV $\leq E_g \leq$ 2,39 eV. Essa variação, assim como a apresentada nos espectros de absorção, tem relação direta com a adição e variação da concentração de diatomita, pois, nos resultados de

DRX aliado a refinamento *Rietveld*, foi possível observar um pequeno aumento no tamanho dos cristalitos de $BiVO_4$ à medida que a concentração de diatomita aumentava. E, segundo a literatura [155], o *gap* de energia diminui com o aumento do tamanho dos cristalitos. Porém, nas amostras de maiores concentrações, BVO_DE03 e BVO_DE04, apesar de apresentarem os maiores tamanhos, o *gap* de energia sofreu um pequeno aumento. Esse comportamento também foi observado nos trabalhos de Zhiming *et al.* [156] e Wenjian *et al.* [157], que constataram que o uso da diatomita em grande quantidade elevava o *gap* de energia dos compósitos g-C_3N_4/TiO_2@diatomita e (Yb-TiO_2)/diatomita, respectivamente. Isso foi verificado porque a diatomita apresentava uma absorção em torno de 400 nm, próximo ao ultravioleta, e, consequentemente, um *gap* de aproximadamente 3,5 eV.

Dessa forma, pode-se concluir que o uso da diatomita favoreceu o crescimento dos nanocristais e, por conseguinte, houve uma melhora nas propriedades ópticas, como a diminuição do *gap* de energia. Contudo, o uso em excesso da diatomita passa a surtir efeito contrário no *gap* de energia.

6.4 - Estudos da Atividade Fotocatalítica na Degradação do Corante Azul de Metileno

Logo após as análises estruturais, morfológicas e ópticas, foi possível extrair informações importantes, tais como: tamanho dos nanocristais, quantificação de fases, razão fotocatalisador/matriz e *gap* de energia. As amostras BVO, juntamente com o sistema de amostras BVO_DEn, foram submetidas a testes fotocatalíticos na degradação do corante azul de metileno, usando duas abordagens: primeiro, testes com um reator fotocatalítico, tendo uma lâmpada de vapor de sódio como fonte de irradiação. Em seguida, testes de fotocatálise solar. Esses testes permitiram estudar a influência da diatomita na atividade fotocatalítica do semicondutor $BiVO_4$.

6.4.1 - Resultados dos Testes Fotocatalíticos com o Reator

Antes de iniciar os testes, alguns parâmetros foram definidos com o intuito de manter uma uniformidade nos processos e, assim, garantir que qualquer variação na atividade fotocatalítica do $BiVO_4$ tenha sido motivada pela ancoragem dele na matriz de diatomita. Um dos principais parâmetros utilizados foi a massa do semicondutor $BiVO_4$, assim como dos compósitos. Para o início dos testes, utilizou-se 10 mg do semicondutor puro, e, para manter esse valor fixo nos compósitos BVO_DEn, foram utilizados os valores de quantificação de fases

obtidos por DRX, aliado ao refinamento *Rietveld*, apresentados na Tabela 4. A partir desses resultados, uma nova tabela foi montada, Tabela 5. Nela, estão presentes os valores das massas de fotocatalisadores utilizados nos testes.

Tabela 5: Massas de fotocatalisadores de BVO e do sistema BVO_DEn usadas nos testes fotocatalíticos com o reator de bancada.

Massa de Fotocatalisador (mg)		
BVO	≅	10
BVO_DE01	≅	18
BVO_DE02	≅	30
BVO_DE03	≅	50
BVO_DE04	≅	111

A Figura 23 apresenta os espectros de absorção do MB durante os testes fotocatalíticos na presença dos fotocatalisadores BVO, do sistema BVO_DEn e no teste de fotólise direta (FD), realizados no reator de bancada.

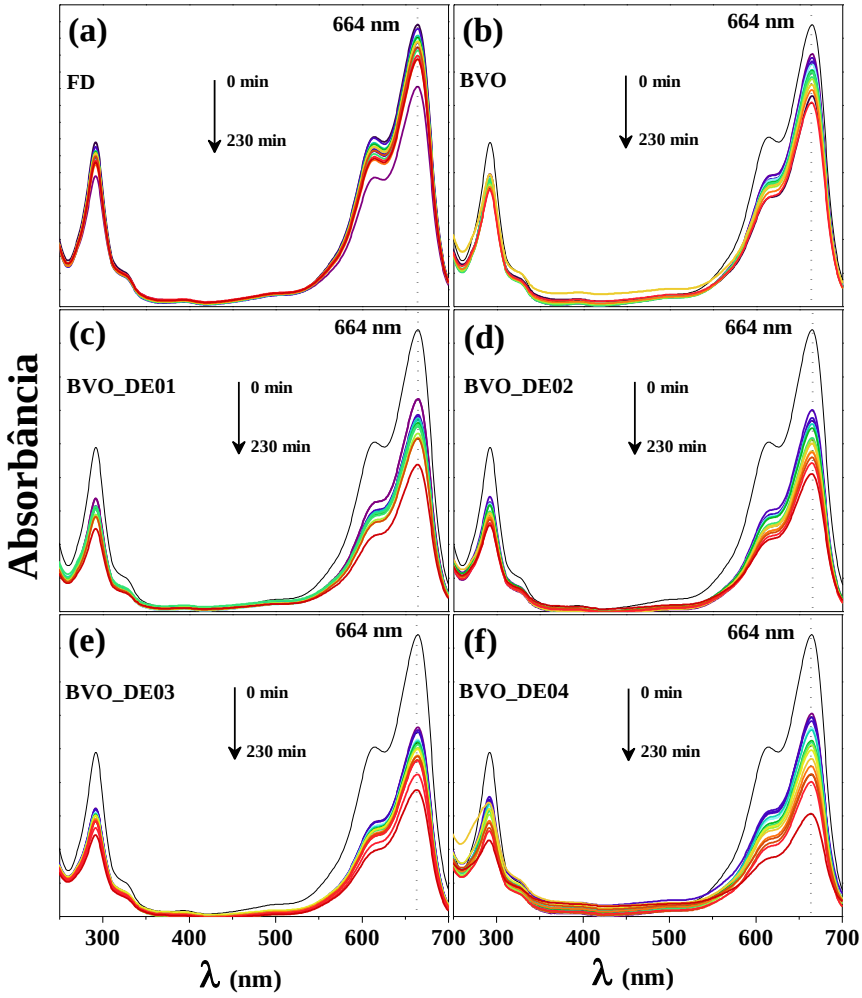

Figura 23: Espectros de absorção no UV-Vis do MB durante os testes de fotólise direta **(a)** e fotocatálise, em diferentes intervalos de tempo, na presença dos seguintes fotocatalisadores: **(b)** BVO; **(c)** BVO_DE01; **(d)** BVO_DE02; **(e)** BVO_DE03 e **(f)** BVO_DE04.

Na figura, é possível observar que não ocorrem alterações significativas na intensidade ou posição da banda de absorção do corante nos testes de fotólise direta, o que indica que o processo tem baixa eficiência na degradação do corante e pouca contribuição em processos fotocatalíticos baseados em semicondutores. Nos espectros das demais figuras, é possível notar que, com o passar do tempo, há uma leve diminuição dos picos de absorção em torno de 664 nm. Essa diminuição fica mais evidente para os testes com as amostras de maiores concentrações de diatomita, isto é, as que apresentam os semicondutores mais dispersos.

Para explorar esse comportamento, a atividade fotocatalítica foi monitorada através da variação da eficiência da descoloração do azul de metileno durante os testes de fotocatálise e adsorção, Figura 24. Foi possível observar que as amostras que contêm o fotocatalisador disperso em diatomita, tanto a adsorção quanto a fotocatálise, são mais eficientes que o fotocatalisador puro, assim como também foi possível observar que a eficiência melhora com o aumento da concentração de diatomita.

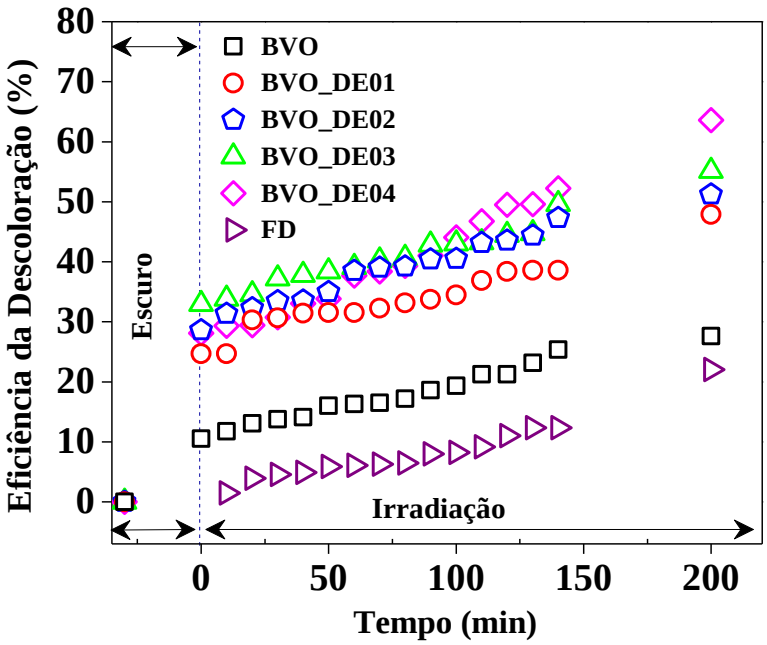

Figura 24: Porcentagem da eficiência de descoloração do MB, durante os processos de fotocatálise com a amostra BVO, com o sistema BVO_DEn e processo de fotólise direta.

A porcentagem da eficiência de descoloração das amostras foi calculada usando a equação (16).

$$\text{Eficiência (\%)} = \left[\frac{A_0 - A}{A_0}\right] \text{ x } 100 = \left[\frac{C_0 - C}{C_0}\right] \text{ x } 100 \qquad \text{(Eq. 16)}$$

onde A_0 e C_0 são as absorbâncias e concentrações iniciais. Já A e C são as absorbâncias e concentrações do MB após a fotoirradiação, num intervalo de tempo t.

A Tabela 6 traz os valores da porcentagem da eficiência de descoloração do azul de metileno para cada amostra do sistema em estudo, assim como para o processo de fotólise direta, ao final do intervalo de tempo de 230 min, sendo 30 min para o teste de absorção, com a amostra ao abrigo da luz, e 200 min sob a irradiação da lâmpada de vapor de sódio.

Tabela 6: Eficiência da descoloração do azul de metileno para a amostra BVO, sistema de amostras BVO_DEn e fotólise direta.

Porcentagem da Eficiência de Descoloração do MB	
Amostra/Processo	**Valor (%)**
FD	22
BVO	28
BVO_DE01	48
BVO_DE02	51
BVO_DE03	55
BVO_DE04	63

Os resultados mostram que a dispersão em diatomita melhorou bastante a eficiência do fotocatalisador, uma vez que sua eficiência de descoloração era de 28% para a amostra BVO, e aumentou para 63% quando disperso em maior concentração de diatomita, amostra BVO_DE04. Porém, nenhuma das amostras descoloriu em 100% o corante, assim como também não foi observado o deslocamento das bandas de absorção para valores menores de λ. Esse processo é esperado quando ocorre a desmetilação do azul de metileno [158]. Esses resultados corroboram o fato de a diatomita apresentar boa adsorção, como discutido no Capítulo 3: Revisão da Literatura. No gráfico da Figura 24, é possível observar uma considerável diferença entre a adsorção apresentada pela amostra BVO e as demais contendo diatomita, o que justifica os espectros de absorção do azul de metileno menos intensos, para a amostra BVO_DE04, maior concentração de diatomita, como apresentado na Figura 23(f), assim como justifica sua melhor eficiência da descoloração, na Figura 24.

6.4.2 - Fotocatálise Solar

Após os testes realizados no reator de bancada, novos parâmetros de massa e tempo foram definidos e, em seguida, novos testes foram feitos, mas, desta vez, sob a irradiação solar, que é a fonte de irradiação de interesse no trabalho. Isso porque ela é uma fonte de energia renovável, além de ser abundante na região Nordeste do Brasil. A Tabela 7 traz os novos valores de massa que foram adotados no processo.

Tabela 7: Massas de fotocatalisadores de BVO e do sistema BVO_DEn usadas nos testes de fotocatálise solar.

Massa de Fotocatalisador (mg)		
BVO	≅	25
BVO_DE01	≅	45
BVO_DE02	≅	76
BVO_DE03	≅	125
BVO_DE04	≅	278

A Figura 25 apresenta os espectros de absorção do azul de metileno durante a fotocatálise solar, em diferentes intervalos de tempo, na presença da amostra BVO ($BiVO_4$ puro). Através dos espectros, é possível observar uma diminuição nas bandas de absorção do corante, correspondentes aos comprimentos de onda de 292 e 664 nm. Essa diminuição ocorre de forma progressiva à medida que o tempo de irradiação solar aumenta. Além da diminuição no máximo da absorção do MB, é possível observar também um deslocamento dessas bandas para menores comprimentos de onda. Segundo Zhang *et al*. [158], essa mudança para menores comprimentos de onda pode estar associada ao processo de desmetilação dos grupos auxocrômicos (metil ou metilamina) do corante, sendo que a coloração das soluções de azul de metileno se torna menos intensa quando a totalidade ou parte desses grupos se degrada.

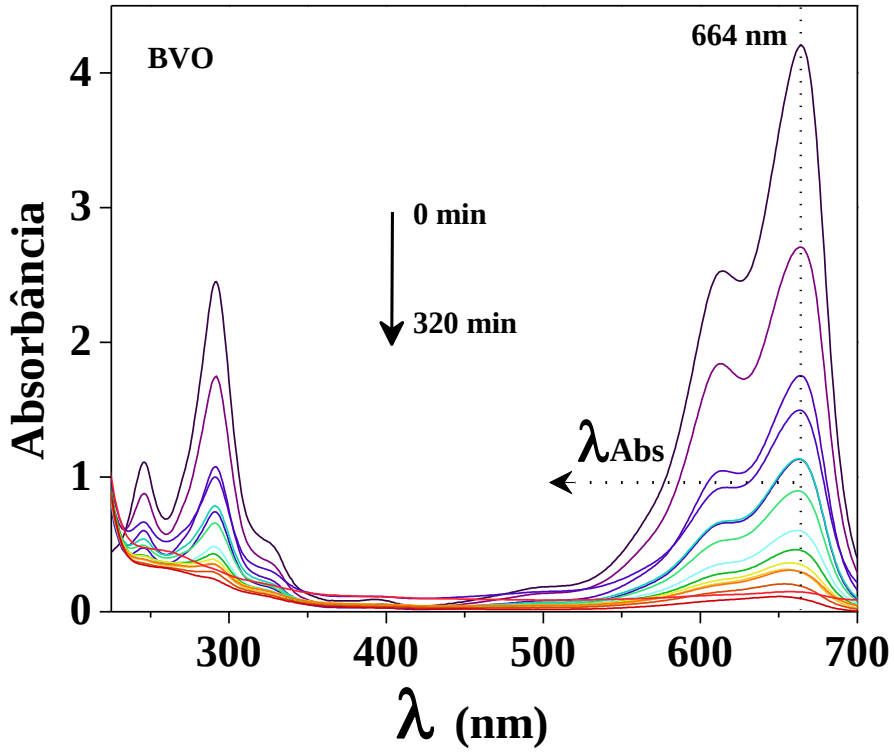

Figura 25: Espectros de absorção no UV-Vis do MB durante os testes de fotocatálise solar na presença da amostra BVO: $BiVO_4$ puro.

As demais amostras do sistema BVO_DEn, Figura 26, também causaram a diminuição nas bandas de absorção do MB correspondentes a 292 e 664 nm.

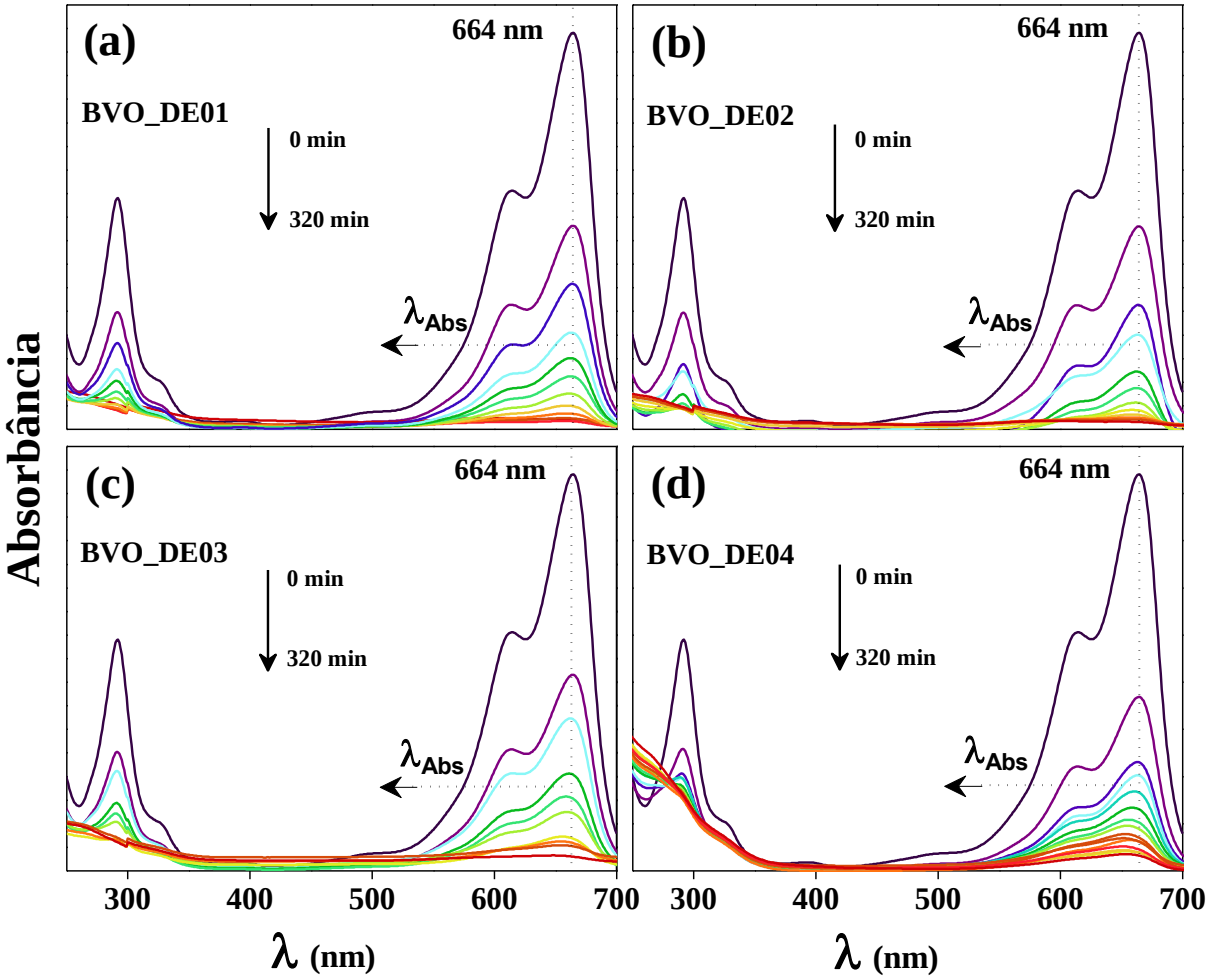

Figura 26: Espectros de absorção no UV-Vis do MB durante os testes de fotocatálise solar na presença das amostras: **(a)** BVO_DE01; **(b)** BVO_DE02; **(c)** BVO_DE03 e **(d)** BVO_DE04.

A seta no detalhe da figura indica o deslocamento das bandas de absorção do MB em função do tempo de irradiação. Nos espectros apresentados, ocorreram deslocamentos para valores correspondentes ao intervalo de 664 – 660 nm.

Para uma melhor avalição da atividade fotocatalítica da amostra BVO e do sistema de amostras BVO_DEn sob irradiação solar, foram calculadas as porcentagens da eficiência de descoloração do azul de metileno utilizando a equação (21). Os resultados são apresentados na Figura 27.

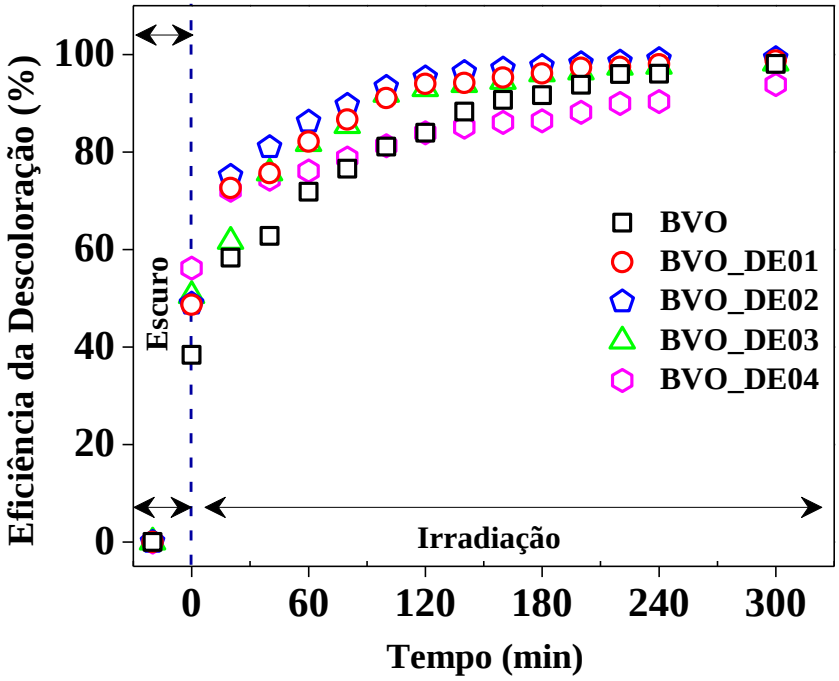

Figura 27: Porcentagem da eficiência de descoloração do MB durante os processos de fotocatálise solar com a amostra BVO e com o sistema de amostras BVO_DEn.

Assim como constatado nos testes de adsorção e fotocatálise realizados no reator, as amostras contendo diatomita apresentaram uma boa adsorção nos testes de fotocatálise solar, chegando a atingir valores próximos a 56% da eficiência de descoloração ainda na ausência da irradiação. A amostra BVO_DE04, mais uma vez apresentou a melhor adsorção, o que pode ser associado à sua maior concentração de diatomita, que, segundo a revisão da literatura [124, 127], fornece uma grande área superficial e grande volume de poros, possibilitando a adsorção de uma maior quantidade de corante. Outro fator que explica a boa adsorção das amostras contendo diatomita é que sua superfície aniônica favorece a adsorção de compostos catiônicos, a exemplo do azul de metileno.

Na região da curva correspondente ao processo fotocatalítico, observa-se que, para as concentrações de diatomita representadas pelas amostras BVO_DE01 e BVO_DE02, o valor da eficiência de descoloração teve um ganho significativo em comparação com a amostra pura. A amostra BVO_DE02 chegou a atingir 97% de eficiência no intervalo de tempo de 120 min, enquanto a amostra pura atingiu 80% no mesmo intervalo de tempo. Com exceção da amostra BVO_DE04, todas as outras atingiram praticamente 100% de eficiência no intervalo de 300 min.

Esses resultados indicam que as propriedades estruturais observadas na microscopia eletrônica de transmissão, assim como as propriedades ópticas observadas pelos espectros de

absorção e *gap* de energia, se refletem nos testes fotocatalíticos. Ou seja, o uso da diatomita até um determinado limite de concentração contribuiu com a diminuição do *gap* de energia do $BiVO_4$, além de melhorar a sua dispersão, fatores que favoreceram o seu desempenho fotocatalítico. Porém, o uso em excesso gerou bloqueios na absorção de fótons pelo $BiVO_4$, além de elevar discretamente o valor do seu *gap* de energia, o que acabou prejudicando seu desempenho fotocatalítico, tornando-o menos eficiente até que sua versão pura, amostra BVO.

A Tabela 8 traz os valores da eficiência de descoloração do MB para a amostra BVO e sistema de amostras BVO_DEn nos tempos de 0, 60, 120, 180 e 240 min. A comparação da eficiência nesses intervalos selecionados ajuda a compreender a influência da diatomita no desempenho fotocatalítico do semicondutor $BiVO_4$.

Tabela 8: Comparativo da eficiência de descoloração do MB, pela amostra BVO e sistema de amostras BVO_DEn, nos intervalos de 0, 60, 120, 180 e 240 min.

Amostra	**Eficiência de Descoloração do MB nos Intervalos de Tempo:**				
	0 min (adsorção)	**60min**	**120min**	**180min**	**240min**
BVO	38%	72%	83%	91%	95%
BVO_DE01	49%	82%	93%	97%	98%
BVO_DE02	49%	86%	97%	98%	99%
BVO_DE03	51%	82%	92%	97%	96%
BVO_DE04	56%	76%	83%	86%	90%

Mantendo o tempo fixo e variando a concentração de diatomita, é possível observar que existe um limite de concentração que beneficia o desempenho do fotocatalisador. Em 0 min, por exemplo, à medida que a concentração aumenta, a eficiência também aumenta. Isso porque se trata do teste de adsorção, e, como já discutido anteriormente, a diatomita apresenta elevados valores de adsorção. Já nos tempos de 180 e 240 min, a amostra de maior concentração de diatomita (BVO_DE04) chega a apresentar eficiência inferior aos nanocristais puros. Para todos os intervalos, a amostra BVO_DE02 apresentou o melhor desempenho fotocatalítico, cabendo destacar, também, que apresenta a concentração de diatomita que se comporta como o limite entre a ascendência e o declínio das propriedades fotocatalíticas do $BiVO_4$.

A mudança de concentração do MB em função do tempo de irradiação pode ser observada no gráfico de C_0/C em função do tempo t, representado pela Figura 28, onde C_0 é a concentração inicial do corante MB e C é a concentração no tempo de irradiação t. As curvas no gráfico representam a eficiência de degradação fotocatalítica, sendo que os resultados

apresentados complementam o que foi apresentado no gráfico da eficiência de descoloração. Mais uma vez, as amostras contendo diatomita apresentaram um considerável valor de degradação na região que corresponde ao teste de adsorção. Porém, na presença da luz, a atividade fotocatalítica do compósito de maior concentração tem suas atividades reduzidas em comparação com os de menores concentrações, chegando a apresentar uma degradação inferior ao fotocatalisador puro.

Assim como na eficiência da descoloração, a amostra BVO_DE02 apresentou a maior degradação, chegando a degradar o corante praticamente por completo em menos de 2h de reação. A seguir, o ajuste de pseudo-primeira ordem de ln (C_0/C) em função do tempo fornece o valor da velocidade da reação (*k*), a partir do que será possível quantificar a rapidez com que o azul de metileno foi degradado por cada uma das amostras em estudo.

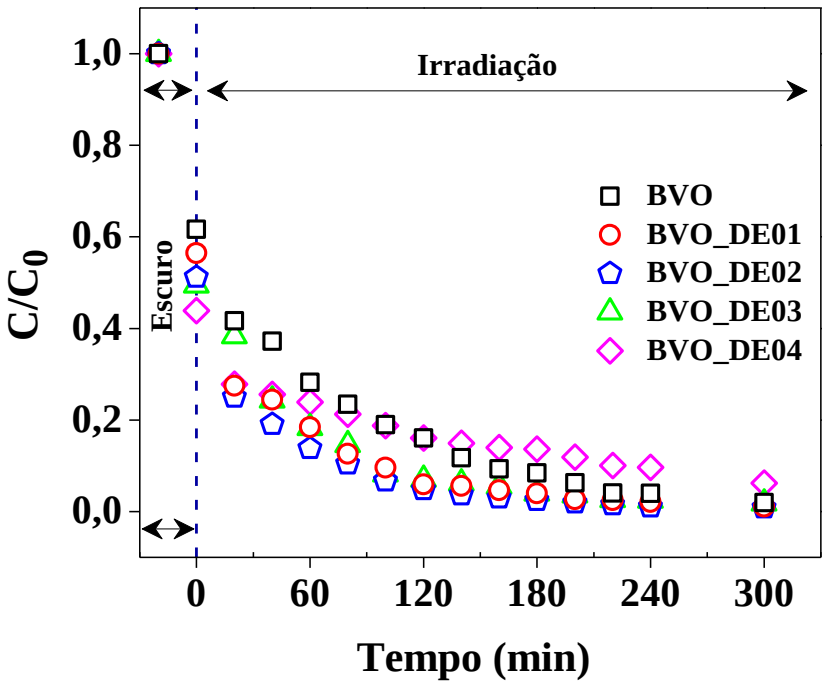

Figura 28: Comparação da atividade fotocatalítica da amostra BVO e do sistema de amostras BVO_DEn na degradação do corante azul de metileno.

Com base na literatura [158, 159], o comportamento cinético observado na degradação do corante azul de metileno obedece à cinética de pseudo-primeira ordem. Para entender melhor a cinética, nos processos de fotodegradação apresentados no pressente trabalho, assim como para estimar o valor da constante de velocidade (k), o referido modelo foi aplicado através da equação (17):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \qquad \text{(Eq. 17)}$$

onde C_0 e C representam a concentração inicial e a concentração no tempo t, respectivamente. Desse modo, o gráfico de ln (C_0/C) em função do tempo t foi traçado, e, através dos ajustes lineares, foi possível obter os valores de k que correspondem às constantes de velocidade da reação para cada amostra.

De forma complementar, foi calculado o tempo de meia-vida, $t_{(1/2)}$, o qual está relacionado ao intervalo de tempo necessário para que a concentração do corante possa cair à metade do seu valor inicial [160].

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} \qquad \text{(Eq. 18)}$$

A Figura 29 traz as curvas com seus respectivos ajustes. Os valores da constante de velocidade (k), assim como os fatores de correlação R^2 e o tempo de meia-vida, estão apresentados na Tabela 9.

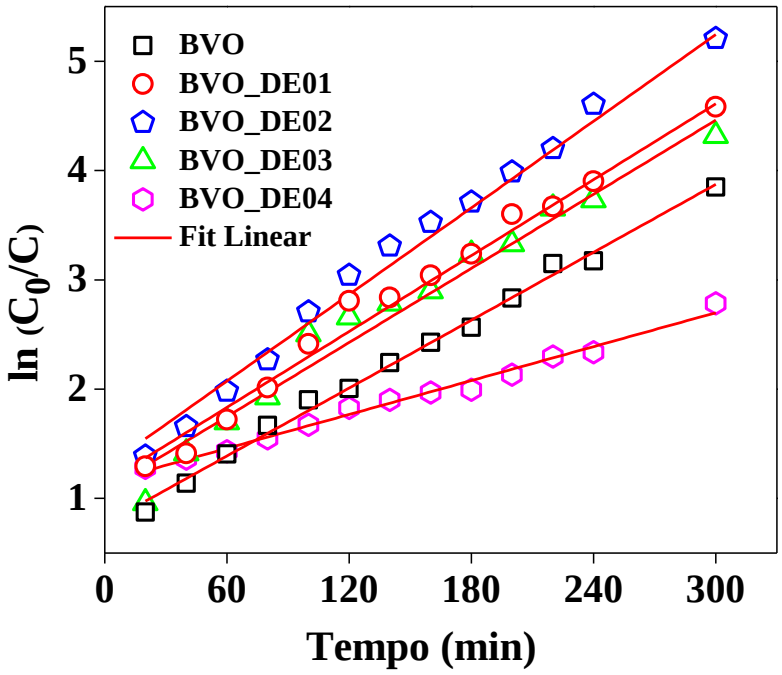

Figura 29: Dados cinéticos de pseudo-primeira ordem de ln (C_0/C) para redução fotocatalítica do corante azul de metileno versus o tempo de irradiação.

Os resultados da cinética de fotodegradação, apresentados na Tabela 9, mostram que, para três concentrações de diatomita, houve uma melhora na eficiência fotocatalítica do $BiVO_4$, sendo esses os casos das amostras BVO_DE01, BVO_DE02 e BVO_DE03, com destaque para a segunda, que apresentou uma constante de velocidade 30% maior que o semicondutor puro. O destaque negativo ficou por conta da amostra BVO_DE04, que apresentou uma constante de

velocidade duas vezes menor e tempo de meia-vida correspondente ao dobro dos valores apresentados pelo $BiVO_4$ puro.

Tabela 9: Valores da constante k, fatores de correlação R^2 e tempos de meia-vida, para a amostra BVO e o sistema de amostras BVO_DEn, na degradação do corante azul de metileno.

Amostra	Constantes de Velocidade (k)	Fator de Correlação R^2	Tempo de Meia-Vida
BVO	0,0103 min^{-1}	0,9940	67 min
BVO_DE01	0,0115 min^{-1}	0,9775	60 min
BVO_DE02	0,0132 min^{-1}	0,9753	52 min
BVO_DE03	0,0113 min^{-1}	0,9593	61 min
BVO_DE04	0,0051 min^{-1}	0,9873	136 min

Esses resultados podem ser explicados pela influência da diatomita tanto nas propriedades estruturais quanto ópticas. A amostra BVO_DE02, que corresponde a 33% em massa de $BiVO_4$ no compósito, foi a que apresentou o menor *gap* de energia e a melhor dispersão. Consequentemente, foi a que obteve os melhores resultados na fotodegradação do azul de metileno com luz visível. A amostra de maior concentração de diatomita, BVO_DE04, que tem apenas 10% em massa de $BiVO_4$ no compósito, teve suas atividades fotocatalíticas prejudicadas devido ao leve aumento no *gap* de energia e à necessidade do uso de maior massa de compósito, o que pode ter gerado um bloqueio na chegada da luz até o semicondutor $BiVO_4$, impedindo, assim, a geração eficiente de pares elétron-buraco e acarretando um retardamento no processo fotocatalítico.

6.5 - Estudos da Atividade Fotocatalítica na Degradação de Resíduo de Curtume

A partir dos resultados com o corante MB, as amostras BVO e BVO_DE02 foram selecionadas para a realização dos estudos fotocatalíticos na degradação do resíduo de curtume. Com o propósito de identificar a composição química do resíduo utilizado nos estudos, foi realizada uma análise prévia de espectroscopia de absorção no UV-Vis na amostra coletada. A Figura 30 mostra o espectro de absorção para uma medida realizada na faixa de comprimento de onda de 320 a 800 nm.

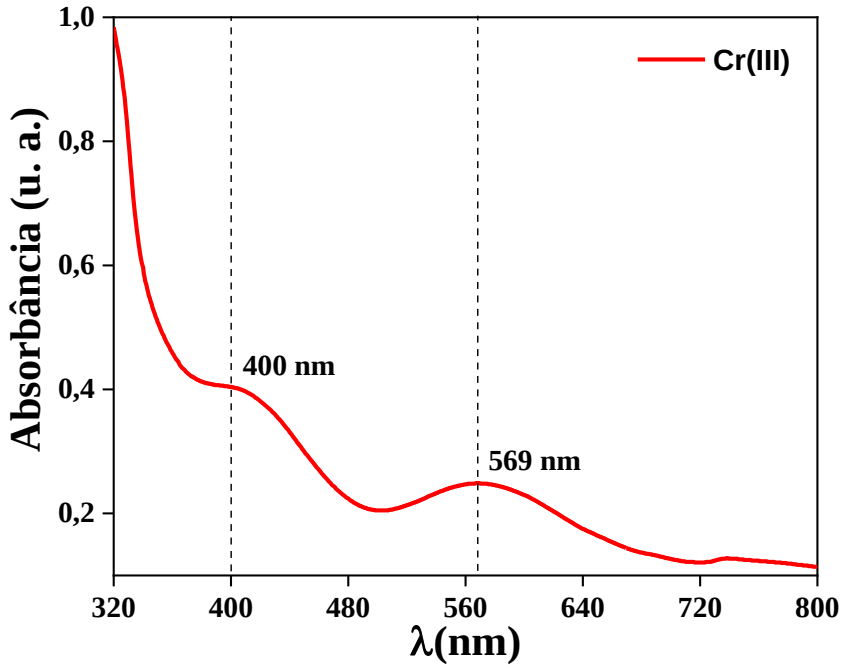

Figura 30: Espectro de absorção no UV-Vis para a amostra de resíduo de curtume na faixa de comprimento de onda de 320 a 800 nm.

O espectro obtido apresenta bandas de absorção para os comprimentos de onda de 400 e 569 nm. Com base em resultados disponíveis na literatura, verificou-se que essas bandas de absorção são características de íons de hexaaquacromo(III) ($[Cr(H_2O)_6]^{3+}$), que são íons de cromo(III) coordenados com seis moléculas de água [161-163]. Para valores abaixo de 380 nm, observou-se um aumento brusco na intensidade da absorbância da amostra. Esse comportamento pode estar relacionado com a presença de outras espécies desconhecidas, além do cromo(III), visto que a amostra corresponde a um resíduo de um processo real de curtimento de couro e não a um modelo padronizado. Além da presença de outras espécies, devido ao processo de curtimento, os próprios íons de cromo (III) podem ser encontrados em inúmeras formas, tanto mononucleares quanto polinucleares, dependendo do valor do pH da solução, da idade de preparo e da temperatura [164-166]. Posto isto, leituras de pH foram realizadas na amostra de resíduo de curtume antes e depois do processo de fotocatálise.

Após a análise no resíduo de curtume, os testes de fotocatálise solar foram realizados como descrito no procedimento experimental. A Figura 31 traz os espectros de absorção do resíduo, em diferentes intervalos de tempo, na presença de 50 mg da amostra BVO, Figura 31(a), e na presença de 152 mg da amostra BVO_DE02 Figura 31(b).

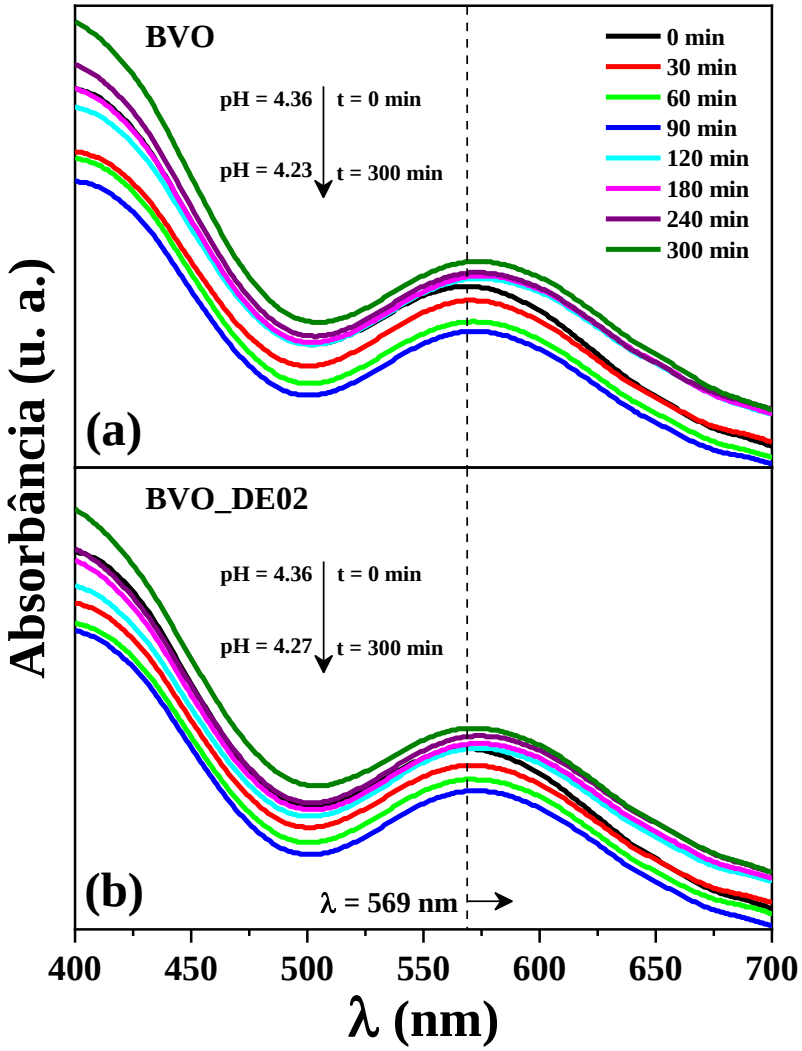

Figura 31: Espectros de absorção no UV-Vis do resíduo de curtume durante os testes de fotocatálise solar **(a)** na presença de 50 mg da amostra BVO e **(b)** na presença de 152 mg da amostra BVO_DE02.

Através dos espectros, é possível observar que, nos primeiros 90 min de processo, ocorre uma diminuição na intensidade das bandas de absorção, correspondentes aos comprimentos de onda de 400 e 569 nm. Além da diminuição, observa-se também um deslocamento das bandas para valores maiores de comprimento de onda. Essa diminuição, assim como o deslocamento, ocorre de forma progressiva desde o teste de adsorção, primeiros 30 min com a amostra ao abrigo da luz, representado pela curva vermelha no gráfico, até os primeiros 60 min de irradiação solar, correspondente ao intervalo de tempo de 90 min do processo total, curva em azul. Esse comportamento foi observado tanto nos espectros obtidos no processo com a amostra BVO quanto nos espectros do processo com a amostra BVO_DE02. A Tabela 10 traz as intensidades das bandas de absorção para os comprimentos de onda de 400 e 569 nm, assim como os deslocamentos da segunda banda nos primeiros 90 min dos testes fotocatalíticos com as duas amostras do semicondutor.

Tabela 10: Dados dos espectros de absorção nos primeiros 90 min de testes fotocatalíticos com as amostras BVO e BVO_DE02.

Amostra	Tempo (min)	Absorbância (u. a.)		Posição da 2ª Banda (nm)
		λ = 400 nm	λ = 569 nm	
BVO	0	0,357	0,207	569
	30	0,309	0,197	570
	60	0,305	0,180	572
	90	0,287	0,173	572
BVO_DE02	0	0,357	0,207	569
	30	0,317	0,194	570
	60	0,302	0,184	570
	90	0,297	0,175	572

Conforme discutido no trabalho de Zhuang *et al.* [167] sobre a degradação do Cr(VI), a diminuição da absorbância nos espectros obtidos pode estar relacionada à diminuição gradual da concentração de Cr(III) no resíduo de curtume. Para uma melhor avaliação, foi utilizada como referência a banda de absorção em 569 nm. A mudança de concentração do resíduo em função do tempo de irradiação pode ser observada no gráfico de C_0/C em função do tempo t, representado pela Figura 32, em que C_0 é a concentração inicial de Cr(III) no resíduo de curtume e C é a concentração no tempo de irradiação t.

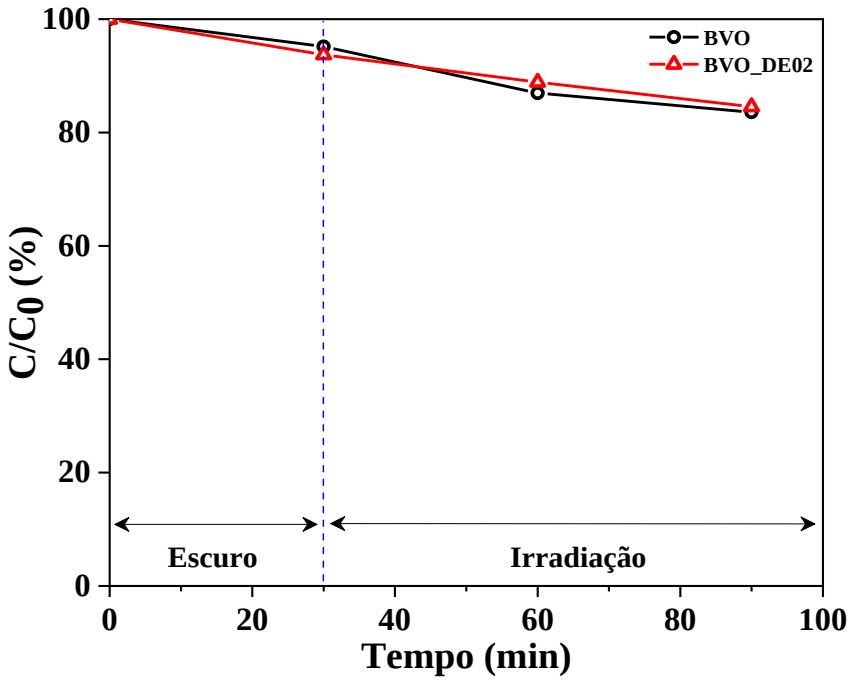

Figura 32: Comparação da atividade fotocatalítica entre a amostra BVO e BVO_DE02 na degradação do resíduo de curtume nos primeiros 90 min de processo.

As curvas no gráfico representam a eficiência de degradação fotocatalítica dos dois sistemas estudados. Os resultados obtidos indicam que a degradação do Cr(III) no resíduo de

curtume não está ocorrendo de forma eficiente. Em comparação com a concentração inicial, no teste de adsorção, primeiros 30 min ao abrigo da luz, a concentração reduziu em apenas 7% no processo em que foi utilizada a amostra BVO_DE02, contra 5% no processo com a presença da amostra BVO. No intervalo de tempo de 90 min, correspondente aos primeiros 60 min sob irradiação solar, foi registrada a maior redução das bandas de absorção do Cr(III) para ambas as amostras. Contudo, a redução da concentração foi de apenas 17% para a amostra BVO, contra 15% para a amostra BVO_DE02. Esses resultados sugerem que as amostras BVO e BVO_DE02 não estão sendo eficientes na degradação do Cr(III) presente no resíduo de curtume, degradando apenas uma pequena porcentagem, com o $BiVO_4$ puro sendo ligeiramente mais eficiente.

Já no intervalo de tempo entre 120 e 300 min, os espectros de absorção tem suas intensidades aumentadas, assumindo valores maiores que a absorbância inicial tanto nos espectros obtidos no processo com a amostra BVO quanto nos espectros do processo com a amostra BVO_DE02. Esse comportamento não é esperado em testes de degradação fotocatalítica, assim como não foi observado nos testes de fotocatálise com o corante azul de metileno para as mesmas amostras do semicondutor. Os deslocamentos das bandas de absorção para valores maiores de comprimento de ondas também foram observados no presente intervalo de tempo, com os deslocamentos sendo ligeiramente maiores que os apresentados nos primeiros 90 min, chegando a valores de 574 e 573 nm para os processos com as amostras BVO e BVO_DE02 no tempo de 300 min, respectivamente. A Tabela 11 traz as intensidades das bandas de absorção para os comprimentos de onda de 400 e 569 nm, assim como os deslocamentos da segunda banda para os testes fotocatalíticos no intervalo de tempo de 120 a 300 min.

Tabela 11: Dados dos espectros de absorção no intervalo de tempo de 120 a 300 min para os testes fotocatalíticos com as amostras BVO e BVO_DE02.

Amostra	Tempo (min)	Absorbância (u. a.)		Posição da 2ª Banda (nm)
		λ = 400 nm	λ = 569 nm	
BVO	120	0,343	0,213	574
	180	0,357	0,215	576
	240	0,375	0,217	573
	300	0,408	0,226	574
BVO_DE02	120	0,331	0,207	574
	180	0,350	0,210	574
	240	0,359	0,216	574
	300	0,389	0,222	572

Conforme o modelo cinético discutido no trabalho de Cerar [165], esses deslocamentos para valores maiores de comprimento de onda, assim como o aumento da intensidade das bandas de absorção, indicam uma mudança de coordenação dos íons hexaaquacromo(III) ($[Cr(H_2O)_6]^{3+}$) para os íons pentaaquahidroxocromo(III) ($[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}$), que são íons mais reativos devido à presença de radicais hidroxilas (OH^-). No trabalho, a mudança de coordenação ocorreu devido ao aumento no pH da solução de cromo(III), realizado pelo autor, com uma solução concentrada de NaOH. Na literatura, é bem consolidado que o aumento do pH favorece a mudança de coordenação do íon hexaaquacromo(III) para o íon pentaaquahidroxocromo(III), sendo o pH = 4.1 o ideal para manter o equilíbrio entre as duas espécies [162, 166, 168, 169].

Das leituras de pH realizadas no resíduo de curtume antes do processo, o valor encontrado foi de pH = 4.36, diminuindo para os pH = 4.27 e pH = 4.23, após o processo fotocatalítico com as amostras BVO_DE02 e BVO, respectivamente. Esses resultados indicam que o comportamento observado nos espectros de absorção não ocorreu devido a mudança de pH como no trabalho de Cerar [165]. O que sugere que seja uma mudança de coordenação dos íons pentaaquahidroxocromo(III) para os íons pentaaquahidroxocromo(III) estimulada pelo processo fotocatalítico.

Com a finalidade de investigar o comportamento das bandas de absorção do resíduo de curtume com a mudança de pH e também reforçar a hipótese de que os deslocamentos das bandas, assim como o aumento das intensidades, está relacionado com a mudança de coordenação dos íons $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ para os íons $[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}$, através do processo de fotocatálise, um teste de absorção em função do pH foi realizado na amostra de resíduo de curtume, com seu pH variando no seguinte intervalo: pH = 3.22; pH = 4.73; pH = 4.87; pH = 5.14; pH = 5.30; pH = 5.38; pH = 5.50 e pH = 5.80. A mudança de pH foi feita com o auxílio de uma solução de 0,01 $mol.L^{-1}$ de HCl e uma solução de 0,1 $mol.L^{-1}$ de NaOH. Após o procedimento, foram feitas medidas de espectroscopia de absorção no UV-Vis em toda a série de amostras. O gráfico da Figura 33 apresenta os espectros obtidos com a variação do pH da amostra de resíduo de curtume.

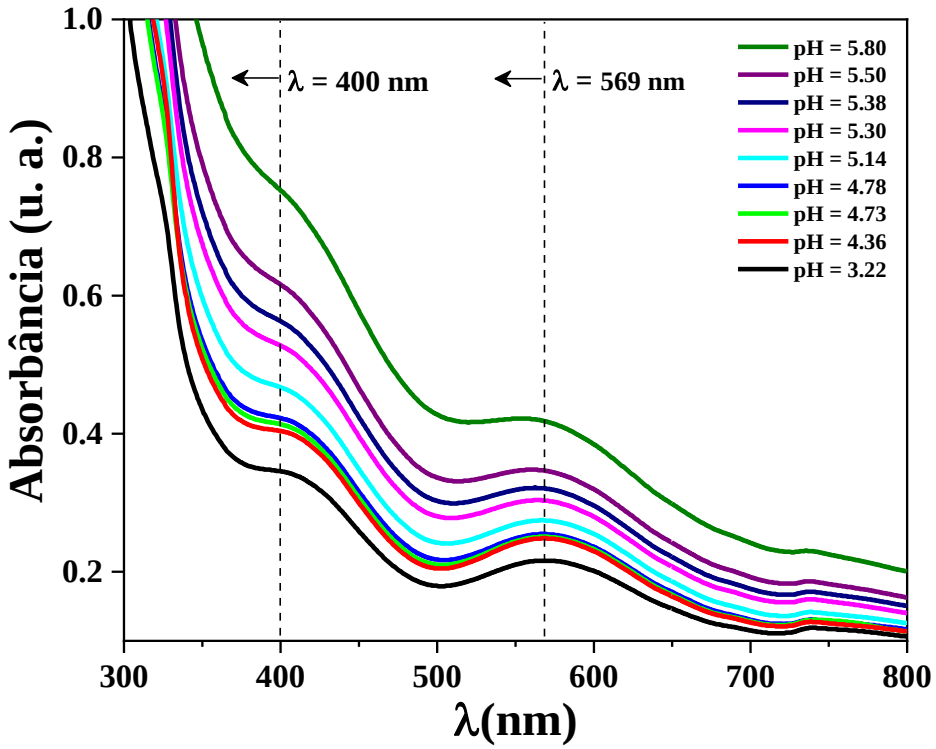

Figura 33: Espectros de absorção no UV-Vis da amostra de resíduo de curtume com diferentes valores de pH, obtidos através do uso de uma solução de 0,01 mol.L^{-1} de HCl e uma solução de 0,1 mol.L^{-1} de NaOH.

É possível observar que, quando o valor do pH muda de 4.36 para 3.22, a intensidade das bandas de absorção em 400 e 569 nm diminui, porém não sofre deslocamentos. Já quando o pH é elevado para 4.78, as mesmas bandas sofrem um pequeno aumento em suas intensidades e são deslocadas, discretamente, para valores menores de comprimento de ondas, com sua segunda banda em 569 nm sendo deslocada para 567 nm. Quando o pH é elevado para 5.14, o aumento nas intensidades já fica mais evidente, principalmente na banda em 400 nm. Porém, não há deslocamento em relação à posição do pH anterior. Nos pH subsequentes, valores correspondentes a 5.30, 5.38 e 5.50, tanto as intensidades das bandas quanto o deslocamento delas para o azul, são bem consideráveis a ponto de deslocar a segunda banda de 569 para 560 nm quando o pH corresponde a 5.50. No pH = 5.80, as bandas sofrem seu maior aumento na intensidade, assim como maior deslocamento para o azul, com sua segunda banda se deslocando um total de 16 nm, saindo de 569 nm e assumindo uma nova posição em 553 nm. Esses resultados obtidos indicam que, com o aumento do pH, os espectros aumentam sua intensidade e tendem a se deslocar para menores valores de comprimento de onda.

Em acordo com os resultados obtidos por Cerar [165], na mudança do pH = 4.36 para o pH = 3.22 a absorbância diminui e não ocorreu deslocamento das bandas. Já nos resultados dos

testes fotocatalíticos com o resíduo de curtume, o pH diminuiu de 4.36 para 4.27 e 4.23, porém, a absorbância aumentou e as bandas se deslocaram para valores maiores de comprimento de onda. O que contraria os resultados do teste de absorção em função do pH e os resultados do autor. Dessa forma, a coordenação dos íons hexaaquacromo(III) para os íons pentaaquahidroxocromo(III), através do processo de fotocatálise solar na presença do semicondutor $BiVO_4$, é a mais provável responsável pelo aumento da intensidade das bandas de absorção e seus deslocamentos.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Silva Filho, J. L.

Agosto de 2022

“Falar obscuramente, qualquer um sabe; com clareza, raríssimos”

(Galileu Galilei)

Através da caracterização estrutural, foi possível observar a formação em fase única dos nanocristais de $BiVO_4$ com estrutura monoclínica (*m*-$BiVO_4$), assim como a formação dos compósitos $BiVO_4$@diatomita com boa distribuição e de forma sistemática. O que constata que a rota de síntese foi eficiente na ancoragem dos nanocristais de $BiVO_4$ em diferentes concentrações de diatomita.

Já através da caracterização óptica, observou-se que a diatomita influenciou nos valores do *band gap* dos compósitos. A princípio, houve uma influência positiva, baixando o valor do *gap* de energia à medida que a concentração de diatomita aumentava. Esse resultado melhorou a absorção de luz visível pelo fotocatalisador e elevou sua atividade fotocatalítica. Porém, um efeito contrário foi observado quando a concentração de diatomita ultrapassava um valor crítico (1 $BiVO_4$:4 diatomita), e, consequentemente, o *gap* de energia tendia a valores próximos ao do $BiVO_4$ puro, reduzindo, assim, suas propriedades fotocatalíticas.

Dos testes de fotocatálise com o reator, assim como os de fotocatálise solar, foi possível avaliar que a diatomita beneficiou o desempenho fotocatalítico do $BiVO_4$ na degradação do corante azul de metileno, na medida em que ela melhorou a adsorção do semicondutor, bem como aumentou em aproximadamente 30% sua velocidade de degradação. Contudo, foi possível observar que tem um limite para o uso da diatomita, já que, na amostra de maior concentração, seu desempenho fotocatalítico foi prejudicado.

Os testes fotocatalíticos também mostraram que os fotocatalisadores produzidos foram bastante eficientes na degradação do corante sob irradiação solar, sendo que um deles, inclusive, o BVO_DE02, chegou a degradar 97% do corante em um intervalo de tempo de 120 min, tornando-o, assim, um material promissor no tratamento de poluentes orgânicos.

Quanto aos testes no resíduo de curtume, as amostras BVO e BVO_DE02 não conseguiram degradar o poluente baseado em cromo(III). Levando-o a uma mudança de coordenação dos íons hexaaquacromo(III) para os íons pentaaquahidroxocromo(III). Que precisa ser investigado melhor e verificar se há algum benefício quanto ao tratamento desse poluente com nessa mudança de coordenação.

A amostra BVO_DE02 (1 $BiVO_4$:2 diatomita) apresenta resultados com potencial para a sua aplicação no tratamento de corantes sintéticos. Que inclusive, são muito utilizados na etapa de pós-curtimento, que processa o couro *wet-blue* para obter o couro *crust*.

CAPÍTULO 8

TRABALHOS FUTUROS

Silva Filho, J. L.

Agosto de 2022

“O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza de seus sonhos”

(Eleanor Roosevelt)

- ✓ Usar outras técnicas de caracterização no sistema de amostras desenvolvido no presente trabalho, com o objetivo de explorar melhor a influência da diatominta nas propriedades ópticas e estruturais do semicondutor $BiVO_4$;
- ✓ Estudar a influência do tamanho dos nanocristais de $BiVO_4$ nas propriedades fotocatalíticas;
- ✓ Realizar novos testes de fotocatálise solar em uma amostra de resíduo de curtume que tenha a presença do cromo hexavalente [Cr(VI)].
- ✓ Realizar testes de fotocatálise solar em uma amostra de resíduo do processo de tingimento do couro.
- ✓ Realizar testes fotocatalíticos em uma amostra de resíduo de indústria têxtil.

CAPÍTULO 9

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Silva Filho, J. L.

Agosto de 2022

"Se consegui enxergar mais longe, foi por estar de pé sobre ombros de gigantes." (Isaac Newton)

[1] Trellu, C.; Mousset, E.; Pechaud, Y.; et al. **Removal of Hydrophobic Organic Pollutants from Soil Washing/flushing Solutions: A critical review**, Journal of Hazardous Materials, v. 306, pp. 149-174, 2016.

[2] Hansen, E.; Aquim, P. M.; Gutterres, M. **Environmental assessment of water, chemicals and effluents in leather post-tanning process: A review**, Environmental Impact Assessment Review, v. 89, [np], 2021.

[3] Hansen, E.; Aquim, P. M.; Gutterres, M. **Current technologies for post-tanning wastewater treatment: A review**, Journal of Environmental Management, v. 294, [np], 2021.

[4] SECEX - Elaborado pelo CICB. **Repositories Brazilian Leather**. Disponível em: https://cicb.org.br/storage/files/repositories/php9V9qTQ-total-exp-out21-vr.pdf. Acesso em: 10 de janeiro, 2022.

[5] Pradeep, S.; Sundaramoorthy, S.; Sathish, M.; et al. **Chromium-free and waterless vegetable-aluminium tanning system for sustainable leather manufacture**, Chemical Engineering Journal Advances, v. 7, [np], 2021.

[6] Yari, C. H.; Meza, M. B.; Galdos, M. D.; et al. **Determination of the parameters for photocatalytic degradation from Chromium hexavalent to Chromium trivalent in a solar parabolic cylindrical concentrator in a simulated sample from tanning**, Environmental Technology & Innovation, v. 21, [np], 2021.

[7] Jiang, Z.; Gao, M.; Ding, W.; et al. **Selective degradation and oxidation of hemicellulose in corncob to oligosaccharides: From biomass into masking agent for sustainable leather tanning**, Journal of Hazardous Materials, v. 413, [np], 2021.

[8] Paschoal, F. M. M.; Anderson, M. A.; Zanoni, M. V. B. **Simultaneous removal of chromium and leather dye from simulated tannery effluent by photoelectrochemistry**, Journal of Hazardous Materials, v. 166, pp. 531-537, 2009.

[9] Li, Q. H.; Dong, M.; Li, R.; et al. **Enhancement of Cr(VI) removal efficiency via adsorption/photocatalysis synergy using electrospun chitosan/g-C_3N_4/TiO_2 nanofibers**, Carbohydrate Polymers, v. 253, [np], 2021.

[10] Swati, S. S.; Faruqui, A. N. **Investigation on ecological parameters and COD minimization of textile effluent generated after dyeing with mono and bi-functional reactive dyes**, Environmental Technology & Innovation, v. 11, pp. 165-173, 2018.

[11] ERDUMLU, N.; OZIPEK, B.; YILMAZ, G.; et al. **Reuse of Effluent Water Obtained in Different Textile Finishing Processes**, Autex Research Journal, v. 12, pp. 23-28, 2012.

[12] GHAZI MOKRI, H. S.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; et al. **Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms**, International Journal of Environmental Science and Technology, v. 12, p. 1401-1408, 2015.

[13] LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. **Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium**, Brazilian Journal of Microbiology, v. 47, pp. 39-46, 2016.

[14] Souzaa, R. P.; Freitas, T. K. F. S.; Domingues, F. S.; et al. **Photocatalytic activity of TiO_2, ZnO and Nb_2O_5 applied to degradation of textile wastewater**, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 329, pp. 9-17, 2016.

[15] Onwudiwe, D.C.; Phadi, B.M.; Oyewo, O.A. **Ce_2O_3/$BiVO_4$ Embedded in rGO as Photocatalyst for the Degradation of Methyl Orange under Visible Light Irradiation**, J, v. 4, pp. 154-168, 2021.

[16] Liu, X.; Liu, Y.; Liu, T.; et al. **Alkali-mediated dissolution-recrystallization strategy for in situ construction of a $BiVO_4$/$Bi_{25}VO_{40}$ heterojunction with promoted interfacial charge transfer: Formation mechanism and photocatalytic tetracycline degradation studies**, Chemical Engineering Journal, v. 431, [np], 2022.

[17] Hu,Y.;Fan, J.; Pu, C.; et al. **Facile synthesis of double cone-shaped $Ag_4V_2O_7$/$BiVO_4$ nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity for environmental purification**, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 337, pp. 172-183, 2017.

[18] Zhu, Z.; Hong, W. G.; Chen, C. Y.; et al. **Novel Nanoarchitechtonics Olive-Like Pd/$BiVO_4$ for the Degradation of Gaseous Formaldehyde Under Visible Light Irradiation**, J. Nanosci Nanotechnol, v. 20, pp. 2689-2697, 2020.

[19] Shafiq, Falak.; Tahir, M. B.; Hussain, A.; et al. **The construction of a highly efficient p-n heterojunction Bi_2O_3/$BiVO_4$ for hydrogen evolution through solar water splitting**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 47, pp. 4594-4600, 2022.

[20] Cao, Y.; Ren, Y.; Zhang, J.; et al. **Activation of H_2O_2 by photo-generated electrons for enhanced visible light driven methylene blue degradation with $ZnFe_2O_4$/$BiVO_4$ heterojunction**, Optical Materials, v. 121, [np], 2021.

[21] Wang, W. Z.; Meng, S.; Tan, M.; et al. **Synthesis and the Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Activity of $BiVO_4$ Nanocrystals Coupled with Ag Nanoparticles**, Applied Physics A, v. 118, pp. 1347-1355, 2015.

[22] Yuan, L.; Han, A.; Ye, M.; et al. **Preparation, characterization and thermal performance evaluation of coating colored with NIR reflective pigments: $BiVO_4$ coated mica-titanium oxide**, Solar Energy, v. 163, pp. 453-460, 2018.

[23] Remlalfaka, W.; Murugesan, C.; Anantharamaiah, P.N.; et al. **Fabrication of magnetically recoverable $BiVO_4$/$NiFe_2O_4$ composites for the photocatalytic degradation of methylene blue**, Ceramics International, v. 47, pp. 11526-11535, 2021.

[24] Zou, Y.; Lu, M.; Jiang, Z.; et al. **Hydrothermal synthesis of Zn-doped $BiVO_4$ with mixed crystal phase for enhanced photocatalytic activity**, Optical Materials, v. 119, [np], 2021.

[25] Senasu, T.; Youngme, S.; Hemavibool, K.; et al. **Sunlight-driven photodegradation of oxytetracycline antibiotic by $BiVO_4$ photocatalyst**, Journal of Solid State Chemistry, v. 297, [np], 2021.

[26] Wang, X.; Zhou, J.; Zhao, S.; et al. **Synergistic effect of adsorption and visible-light photocatalysis for organic pollutant removal over $BiVO_4$/carbon sphere nanocomposites**, Applied Surface Science, v. 453, pp. 394-404, 2018.

[27] Zhang, X.; Huang, Y.; Mab, F.; et al. **Influences of vacancies on the structural, electronic and optical properties of monoclinic $BiVO_4$**, Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 121, pp. 85-92, 2018.

[28] Phiankoh, S.; Munprom, R. **Effect of pH on crystal structure and morphology of hydrothermally-synthesized $BiVO_4$**, Materials Today: Proceedings, v. 5, pp. 9447-9452, 2018.

[29] Pu, S.; Yang, Z.; Tang, J.; et al. **Plasmonic silver/silver oxide nanoparticles anchored bismuth vanadate as a novel visible-light ternary photocatalyst for degrading pharmaceutical micropollutants**, Journal of Environmental Sciences, v. 96, pp. 21-32, 2020.

[30] Liu, X.; Liu, Y.; Liu, T.; et al. **Alkali-mediated dissolution-recrystallization strategy for in situ construction of a $BiVO_4/Bi_{25}VO_{40}$ heterojunction with promoted interfacial charge transfer: Formation mechanism and photocatalytic tetracycline degradation studies**, Chemical Engineering Journal, v. 431, [np], 2022.

[31] Luo, J.; Fu, P.; Qu, Y.; et al. **The n-butanol gas-sensing properties of monoclinic scheelite $BiVO_4$ nanoplates**, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, v. 103, pp. 71-75, 2018.

[32] Malathi, A.; Madhavan, J.; Ashokkumar, M.; et al. **A review on $BiVO_4$ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications**, Applied Catalysis A: General, v. 555, pp. 47-74, 2018.

[33] Ma, M.; Lei, E.; Zhao, D.; et al. **The p-n heterojunction of $BiVO_4/Cu_2O$ was decorated by plasma Ag NPs for efficient photoelectrochemical degradation of Rhodamine B**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 633, [np], 2022.

[34] Li, Y.; Sun, X.; Tang, Y.; et al. **Understanding photoelectrocatalytic degradation of tetracycline over three-dimensional coral-like ZnO/$BiVO_4$ nanocomposite**, Materials Chemistry and Physics, v. 271, [np], 2021.

[35] Linjing, Y.; Li, L.; Licong, G.; et al. **Facile synthesis and photocatalytic performance of $BiVO_4$ with controllable pumpkin-like microstructure**, Materials Letters, v. 211, pp. 171-174, 2018.

[36] Lim, A. R.; Choh, S. H.; Jang, M. S. **Prominent ferroelastic domain walls in $BiVO_4$ crystal**, Journal of Physics: Condensed Matter, v. 7, [np], 1995.

[37] Liu, J.; Wang, H.; Wang, S.; et al. **Hydrothermal preparation of $BiVO_4$ powders**, Materials Science and Engineering: B, v. 104, pp. 36-39, 2003.

[38] Sayama, K.; Nomura, A.; Zou, Z.; et al. **Photoelectrochemical decomposition of water on nanocrystalline $BiVO_4$ film electrodes under visible light**, Chem. Commun., [nv], pp. 2908-2909, 2003.

[39] Li, G.; Zhang, D.; Yu, J. C. **Ordered Mesoporous $BiVO_4$ Through Nanocasting: A Superior Visible Light-Driven Photocatalyst**, Chemistry of Materials, v. 20, pp. 3983-3992, 2008.

[40] LI, R.; ZHANG, F.; WANG, D.; et al. **Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of $BiVO_4$**, Nature Communications, v. 4, [np], 2013.

[41] XIE, G.; WANG, H.; ZHOU, Y.; et al. **Simultaneous remediation of methylene blue and Cr(VI) by mesoporous $BiVO_4$ photocatalyst under visible-light illumination**, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 112, pp. 357-365, 2020.

[42] MA, C.; SEO, W. C.; LEE, J.; et al. **Construction of quantum dots self-decorated $BiVO_4$/reduced graphene hydrogel composite photocatalyst with improved photocatalytic performance for antibiotics degradation**, Chemosphere, v. 275, [np], 2021.

[43] Varma, R. S. **Solvent-Free Organic Syntheses. Using Supported Reagents and Microwave Irradiation**, Green chemistry, v. 1, pp. 43-55, 1999.

[44] Nascimento, C. C.; George, R.S.; Gimenez, I. F.; et al. **Biosilica from diatomaceous earth as support to CdS-mediated photocatalysis in dry and aqueous phase**, Materials & Design, v. 127, pp. 8-14, 2017.

[45] Li, C.; Sun, Z.; Ma, R.; et al. **Fluorine doped anatase TiO_2 with exposed reactive (001) facets supported on porous diatomite for enhanced visible-light photocatalytic activity**, Microporous and Mesoporous Materials, v. 243, pp. 281-290, 2017.

[46] Strauss, M., **Efeito da Nanoestruturação de Óxidos Semicondutores Suportados em Matrizes Mesoporosas Sobre a Atividade Fotocatalítica**. Tese de D.Sc.,Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 2012.

[47] Losic, D.; Mitchell, J. G.;Voelcker, N. H. **Diatomaceous Lessons in Nanotechnology and Advanced Materials**, Advanced Materials, v. 21, pp. 2947-2958, 2009.

[48] Barbosa, I. A.; Zanatta, L. D.; Espimpolo, D. M.; et al. **Magnetic diatomite(Kieselguhr)/Fe_2O_3/TiO_2 composite as an efficient photo-Fenton system for dye degradation**, Solid State Sciences, v. 72, pp. 14-20, 2017.

[49] Chen, Y.; Liu, K. **A facile sol-gel method for the fabrication of nitrogen doped TiO_2/$NiFe_2O_4$/diatomite composite with enhanced photoactivity**, Advanced Powder Technology, v. 28, pp. 2225-2231, 2017.

[50] Wu, Z.; Zhu, Z.; Hao, X.; et al. **Enhanced oxidation of naphthalene using plasma activation of TiO_2/diatomite catalyst**, Journal of Hazardous Materials, v. 347, pp. 48-57, 2018.

[51] JIA, Z.; LI, T.; ZHENG, Z.; et al. **The BiOCl/diatomite composites for rapid photocatalytic degradation of ciprofloxacin: Efficiency, toxicity evaluation, mechanisms and pathways**, Chemical Engineering Journal, v. 380, [np], 2020.

[52] ZHU, H.; REN, Q.; DING, Y.; et al. **One-step synthesis of Ag_3VO_4/diatomite composite material for efficient degradation of organic dyes under visible light**, Inorganic Chemistry Communications, v. 131, [np], 2021.

[53] WANG, M.; XU, H.; HUANG, C.; et al. **Preparation of g-C_3N_4/diatomite composite with improved visible light photocatalytic activity**, Inorganic Chemistry Communications, v. 129, [np], 2021.

[54] Tang, X.; Feng, Q.; Liu, K.; et al. **A simple and innovative route to remarkably enhance the photocatalytic performance of TiO_2: Using micro-meso porous silica nanofibers as carrier to support highly-dispersed TiO_2 nanoparticles**, Microporous and Mesoporous Materials, v. 258, pp. 251-261, 2018.

[55] Yuan, F.; Sun, Z.; Li, C.; et al. **Multi-component design and in-situ synthesis of visible-light-driven SnO_2/g-C_3N_4/diatomite composite for high-efficient photoreduction of Cr(VI) with the aid of citric acid**, Journal of Hazardous Materials, v. 396, [np], 2020.

[56] Hanifehpour., Y.; Abdolmaleki, M.; Woo, S. **JooEuropium-Doped Y_2O_3-Coated Diatomite Nanomaterials: Hydrothermal Synthesis, Characterization, Optical Study with Enhanced Photocatalytic Performance**, Inorganics, v. 9, pp. 88, 2021.

[57] Tajmiri, S.; Hosseini, M. R.; Azimi, E. **Combined photocatalytic-adsorptive removal of water contaminants using a biologically prepared CdS-diatomite nanocomposite**, Materials Chemistry and Physics, v. 258, [np], 2021.

[58] Gautam, R. K.; Chattopadhyaya, M. C. **Nanomaterials for Wastewater Remediation - Chapter 2: Remediation Technologies for Water Cleanup: New Trends**, Butterworth-Heinemann, [nv], pp. 19-32, 2016.

[59] Khatri, J.; Nidheesh, P. V.; Singh, T. S. A.; et al. **Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating**, Chemical Engineering Journal, v. 348, pp. 67-73, 2018.

[60] Kausley, S. B.; Desai, K. S.; Shrivastava, S.; et al. **Mineralization of alkyd resin wastewater: Feasibility of different advanced oxidation processes**, Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 6, pp. 3690-3701, 2018.

[61] Serpone, N.; Artemevb, Y. M.; Ryabchukc, V. K.; et al. **Light-driven advanced oxidation processes in the disposal of emerging pharmaceutical contaminants in aqueous media: A brief review**, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, v. 6, pp. 18-33, 2017.

[62] Kanakaraju, D.; Glass, B. D.; Oelgemoller, M. **Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review**, Journal of Environmental Management, v. 219, pp. 189-207, 2018.

[63] Teran, F. **Aplicação de fotocatálise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro**, REMOA, v. 14, pp 3316-3325, 2014.

[64] Mansilla, H. D.; Yeber, M. C.; Freer, J.; et al. **Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry**, Wat. Sci. Tech., v. 35, pp. 273-278, 1997.

[65] Bethi, B.; Sonawane, S. H.; Bhanvase, B. A.; et al. **Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review**, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 109, pp. 178-189, 2016.

[66] GILPAVAS, E.; CASAS, D.; Rojas. V. **Cuadernos de Investigación: Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de resíduos líquidos peligrosos procedentes de los laboratorios de Ingeniería de Procesos**, La Universidad EAFIT, 2011.

[67] TEXEIRA, C. P. B.; JARDIM, W. F. **Caderno Temático: Processos Oxidativos Avançados**, vol.3, 2004. Disponível em: http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf. Acesso em 18 de junho de 2021.

[68] FUJISHIMA, A.; HONDA, K. **Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode**, Nature, v. 238, pp. 37–38, 1972.

[69] Trojanowicz, M.; Bojanowska-Czajka, A.; Bartosiewicz, I.; et al. **Advanced Oxidation/Reduction Processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances**, Chemical Engineering Journal, v. 336, pp. 170-199, 2018.

[70] Miklos, D. B.; Remy, C.; Jekel, M.; et al. **Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment e A critical review**, Water Research, v. 139, pp. 118-131, 2018.

[71] Quiroz, M. A.; Bandala, E. R.; Martínez-Huitle, C. A. **Pesticides - Formulations, Effects, Fate: Advanced oxidation processes (AOPs) for removal of pesticides from aqueous media**, INTECH, cap. 34, pp. 685-730, 2011.

[72] ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; et al. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery**, Catalysis Today, v. 53, pp. 51–59, 1999.

[73] Ashcroft, N. W.; Mermin, D. N. **Física do Estado Sólido**. Tradução: Maria Lucia Godinho de Oliveira. São Paulo, Cengage Learning, 2011.

[74] Loddo, V.; Bellardita, M.; Camera-Roda, G.; et al. **Heterogeneous Photocatalysis: A Promising Advanced Oxidation Process**, Current Trends and Future Developments on (Bio) Membranes, cap. 1, pp. 1-43, 2018.

[75] Kittel, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8 ed. Tradução: Ronaldo Sérgio de Biasi. Rio de Janeiro, LTC, pp. 179-182, 2006.

[76] Halliday, D.; Resnick, R. **Fundamentos de Física - Volume 4: Óptica e Física Moderna**. 8 ed. Tradução: Ronaldo Sérgio de Biasi. Rio de Janeiro, LTC, pp.279-292, 2008.

[77] Eisberg, R; Resnick, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. 35ª reimpressão. Tradução: Paulo Costa Ribeiro, Enio Frota da Silveira e Marta Feijó Barroso. Rio de Janeiro, Elsevier, pp. 587-599, 1979.

[78] Marcì, G.; García-López, E. I.; Palmisano, L. **Polymeric carbon nitride (C_3N_4) as heterogeneous photocatalyst for selective oxidation of alcohols to aldehydes**, Catalysis Today, v. 315, pp. 126-137, 2018.

[79] Tanniratt, P.; Wasanapiarnpong, T.; Mongkolkachit C.; et al. **Utilization of industrial wastes for preparation of high performance ZnO/diatomite hybrid photocatalyst**, Ceramics International, v. 42, pp. 17605-17609, 2016.

[80] Ahmed, T.; Zhang, H. L.; Gao, Y. Y.; et al. **Surfactant-free synthesis of m-$BiVO_4$ nanoribbons and enhanced visible-light photocatalytic properties**, Materials Research Bulletin, v. 99, pp. 298-305, 2018.

[81] Strauss, M. **Efeito da Nanoestruturação de Óxidos Semicondutores Suportados em Matrizes Mesoporosas Sobre a Atividade Fotocatalítica**. Tese de D.Sc., Unicamp, Campinas, SP, Brasil, 2012.

[82] Saison, T.; Chemin, N.; Chanéac, C.; et al. **Bi_2O_3, $BiVO_4$, and Bi_2WO_6: Impact of Surface Properties on Photocatalytic Activity Under Visible Light**. The Journal of Physical Chemistry C, v. 115, pp. 5657-5666, 2011.

[83] YUAN, W.; YUAN, P.; LIU, D.; et al. **Novel hierarchically porous nanocomposites of diatomite-based ceramic monoliths coated with silicalite-1 nanoparticles for benzene adsorption**, Microporous and Mesoporous Materials, v. 206, pp. 184–193, 2015.

[84] WANG, J.; LIU, D.-H.; WANG, Y.-Y.; et al. **Dual-carbon enhanced silicon-based composite as superior anode material for lithium ion batteries**, Journal of Power Sources, v. 307, pp. 738–745, 2016.

[85] Losic, D.; Mitchell, J. G.; Voelcker, N. H. **Diatomaceous lessons in nanotechnology and advanced materials**, Advanced Materials, v. 21, pp. 2947-2958, 2009.

[86] Lopez, P. J.; Desclés, J.; Allen, A. E.; et al. **Prospects in diatom research**, Current Opinion in Biotechnology, v. 16, pp. 180-186, 2005.

[87] Andreazza, R.; Quadro, M. S.; Camargo, F. A. O.; et al. **Growth and chrome content of castor bean plants cultivated in soil with application of tannery residues and coal mining waste**, Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 24, [np], 2019.

[88] Xinglan, F.; Shixiang, M.; Guanglin, L.; et al. **Rapid detection of chromium in different valence states in soil using resin selective enrichment coupled with laser-induced breakdown spectroscopy: From laboratory test to portable instruments**, Spectrochimica Acta Part B, v. 167, pp. 105817, 2020.

[89] Hayasho, N,; Matsumura, D.; Hoshina, H.; et al. **Chromium(VI) adsorption–reduction using a fibrous amidoxime-grafted adsorbent**, Separation and Purification Technology, v. 277, pp. 119536, 2021.

[90] Selegard, L.; Poot, T.; Eriksson, P.; et al. **In-situ growth of cerium nanoparticles for chrome-free, corrosion resistant anodic coatings**, Surface & Coatings Technology, v. 410, pp. 126958, 2021.

[91] Yu, Y.; Wang, H.; Wang, Y.; et al. **Chrome-free synergistic tanning system based on biomass-derived hydroxycarboxylic acid–zirconium complexes**, Journal of Cleaner Production, v. 336, pp. 130428, 2022.

[92] Sowmya, Ch.; Purnima, D. **Chrome removal from bulk drug industry effluent using fly ash waste generated in industrial process**, Materials Today: Proceedings, v. 57, pp. 1666-1670, 2022.

[93] Ting, G.; Zhikang, J.; Li, S.; et al. **Synthesis and application of Fe_3O_4/$FeWO_4$ composite as an efficient and magnetically recoverable visible light-driven photocatalyst for the reduction of Cr(VI)**, Separation and Purification Technology, v. 263, pp. 118401, 2021.

[94] Wei Ding. **Bridging-induced densification strategy based on biomass-derived aldehyde tanning integrated with terminal Al(III) crosslinking towards high-performance**

chrome-free leather production, Journal of Environmental Management, v. 307, pp. 114554, 2022.

[95] Ding, W.; Liu, H.; Remón, J.; et al. **A step-change toward a sustainable and chrome-free leather production: Using a biomass-based, aldehyde tanning agent combined with a pioneering terminal aluminum tanning treatment (BAT-TAT)**, Journal of Cleaner Production, v. 333, pp. 130201, 2022.

[96] Zhu, R.; yang, C.; Li, K.; et al. **A smart high chrome exhaustion and chrome-less tanning system based on chromium (III)-loaded nanoparticles for cleaner leather processing**, Journal of Cleaner Production, v. 277, pp. 123178, 2020.

[97] Gürses, A.; Açıkyıldız, M.; Güneş, K.; et al. **Dyes and Pigments: Their Structure and Properties**, SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability, cap. 2, pp. 13-29, 2016.

[98] Paz, A.; Carballo, J.; Pérez, M. J.; et al. **Biological treatment of model dyes and textile wastewaters**, Chemosphere, v. 181, pp. 168-177, 2017.

[99] Foguel, M. V.; Pedro, N. T. B.; Wong, A.; et al. **Synthesis and evaluation of a molecularly imprinted polymer for selective adsorption and quantification of Acid Green 16 textile dye in water samples**, Talanta, v. 170, pp. 244-251, 2017.

[100] Dellamatrice, M. P.; Silva-Stenico, M. E.; Moraes, L. A. B.; et al. **Degradation of textile dyes by cyanobacteria**, Brazilian Journal of Microbiology, v. 48, pp. 25-31, 2017.

[101] Shah, J.; Jan, M. R.; Khitab, F. **Sonophotocatalytic degradation of textile dyes over Cu impregnated ZnO catalyst in aqueous solution**, Process Safety and Environmental Protection, v. 116, pp. 149-158, 2018.

[102] Aljeboree, A. M.; Alshirifi, A. N.; Alkaim, A. F. **Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon**, Arabian Journal of Chemistry, v. 10, pp. s3381-s3393, 2017.

[103] Dutta, A. K.; Ghorai, U. K.; Chattopadhyay, K. K.; et al. **Removal of textile dyes by carbon nanotubes: A comparison between adsorption and UV assisted photocatalysis**, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, v. 99, pp. 6-15, 2018.

[104] Adeel, S.; Gulzar, T.; Azeem, M.; et al. **Appraisal of marigold flower based lutein as natural colourant for textil edyeing under the influence of gamma radiations**, Radiation Physics and Chemistry, v. 130, pp. 35-39, 2017.

[105] Ibupoto, A. S.; Qureshi, U. A.; Ahmed, F.; et al. **Reusable carbon nanofibers for efficient removal of methylene blue from aqueous solution**, Chemical Engineering Research and Design, v. 136, pp. 744-752, 2018.

[106] El-Moselhy, M. M.; Kamal, S. M. **Selective Removal and preconcentration of methylene blue from polluted water using cation exchange polymeric material**, Groundwater for Sustainable Development, v. 6, pp. 6-13, 2018.

[107] Kang, S.; Zhao, Y.; Wang, W.; et al. **Removal of Methylene Blue from Water with Montmorillonite Nanosheets/Chitosan Hydrogels as Adsorbent**, Applied Surface Science, v. 448, pp. 203-211, 2018.

[108] Jamwal, H. S.; Kumari, S.; Chauchan, G. S.; et al. **Silica-polymer hybrid materials as methylene blue adsorbents**, Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 5, pp. 103-113, 2017.

[109] Delport, A.; Harvey, B. H.; Petzer, A.; et al. **The monoamine oxidase inhibition properties of selected structural analogues of methylene blue**, Toxicology and Applied Pharmacology, v. 325, pp. 1-8, 2017.

[110] Manna, S.; Roy, D.; Saha, P.; et al. **Rapid methylene blue adsorption using modified lignocellulosic materials**, Process Safety and Environment Protection, v. 107, pp. 346-356, 2017.

[111] Lakshminarasimhan, N.; Sangeetha, D.N.; Nivetha, G. **Metachromasy of methylene blue due to aggregation over phosphate–modified polymeric carbon nitride**, Chemical Physics Letters, v. 675, pp. 98-103, 2017.

[112] Ji, X.; Kan, G.; Jiang, X.; et al. **A Monodisperse Anionic Silver Nanoparticles Colloid: Its Selective Adsorption and Excellent Plasmon-Induced Photodegradation of Methylene Blue**, Journal of Colloid and Interface Science, v. 523, pp. 98-109, 2018.

[113] Karim, Md. E.; Dhar, K.; Hossain, Md. T. **Decolorization of Textile Reactive Dyes by Bacterial Monoculture and Consortium Screened from Textile Dyeing Effluent**, Journal of Genetic Engineering and Biotechnology, 2018.

[114] ORIMOLADE, B. O.; AROTIBA, O. A. **Bismuth vanadate in photoelectrocatalytic water treatment systems for the degradation of organics: A review on recent trends**, Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 878, [np], 2020.

[115] ZHANG, L.; LI, Y.; LI, Q.; et al. **Recent advances on Bismuth-based Photocatalysts: Strategies and mechanisms**, Chemical Engineering Journal, v. 419, [np], 2021.

[116] ROY, J. S.; MORENCY, S.; MESSADDEQ, Y. **Ultrafast cleaning of methylene blue contaminated water accelarating photocatalytic reaction rate of the $BiVO_4$ nanoflakes under highly intense sunlight irradiation**, Journal of Photochemistry and Photobiology, v. 7, [np], 2021.

[117] SRINIVASAN, N.; ANBUCHEZHIYAN, M.; HARISH, S.; et al. **Efficient catalytic activity of $BiVO_4$ nanostructures by crystal facet regulation for environmental remediation**, Chemosphere, v. 289, [np], 2022.

[118] MENG, S.; OGAWA, T.; OKUMURA, H.; et al. **The effect of potassium chloride on $BiVO_4$ morphology and photocatalysis**, Journal of Solid State Chemistry, v. 302, [np], 2021.

[119] LIU, X.; CHEN, W.; WANG, W.; et al. **F- regulate the preparation of polyhedral $BiVO_4$ enclosed by High-Index facet and enhance its photocatalytic activity**, Journal of Colloid and Interface Science, v. 606, pp. 393-405, 2022.

[120] PHAM, M. Q.; NGO, T. M.; NGUYEN, V. H.; et al. **Facile solvothermal synthesis of highly active monoclinic scheelite $BiVO_4$ for photocatalytic degradation of methylene blue under white LED light irradiation**, Arabian Journal of Chemistry, v. 13, pp. 8388-8394, 2020.

[121] ABDELLAOUI, I.; ISLAM, M. M.; REMEIKA, M.; et al. **Mechanism of Incorporation of Zirconium into $BiVO_4$ Visible-Light Photocatalyst**, The Journal of Physical Chemistry C, v. 125, pp. 3320-3326, 2021.

[122] BATOOL, M.; NAZAR, M. F.; AWAN, A.; et al. **Bismuth-based heterojunction nanocomposites for photocatalysis and heavy metal detection applications**, Nano-Structures & Nano-Objects, v. 27, [np], 2021.

[123] HE, H.; LUO, Z.; YU, C. **Diatomite-anchored g-C_3N_4 nanosheets for selective removal of organic dyes**, Journal of Alloys and Compounds, v. 816, [np], 2020.

[124] LIU, M. Y.; ZHENG, L.; LIN, G. L.; et al. **Synthesis and photocatalytic activity of BiOCl/diatomite composite photocatalysts: Natural porous diatomite as photocatalyst support and dominant facets regulator**, Advanced Powder Technology, v. 31, pp. 339-350, 2020.

[125] REN, G.; REN, X.; JU, W.; et al. **Controlled vertical growing of Bi_2O_3 nano sheets on diatomite disks and its high visible-light photocatalytic performance**, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 392, [np], 2020.

[126] ZHANG, J.; ZHANG, X.; ZHOU, T.; et al. **Photocatalytic removal of hexavalent chromium by Fe doped g-C_3N_4 loaded with dispersed diatomite modified by electron beam bombardment**, Journal of Cleaner Production, v. 315, [np], 2021.

[127] ZHANG, X.; LI, C.; CHEN, T.; et al**. Enhanced visible-light-assisted peroxymonosulfate activation over $MnFe_2O_4$ modified g-C_3N_4/diatomite composite for bisphenol A degradation**, International Journal of Mining Science and Technology, v. 31, pp. 1169-1179, 2021.

[128] HUA, C.; LIU, X.; REN, S.; et al. **Preparation of visible light-responsive photocatalytic paper containing $BiVO_4$@diatomite/MCC/PVBCFs for degradation of organic pollutants**, Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 202, [np], 2020.

[129] CUI, T. Q.; MA, J. F.; WANG, Q. S.; et al. **Hydrothermal Fabrication of $BiVO_4$/ Diatomite Composite Photocatalysts and their Photocatalytic Performance**, Key Engineering Materials, v. 904, pp. 350-357, 2021.

[130] Young, R. A.; **Introduction to the Rietveld Method**, Oxford University Press: London, 1993.

[131] Preethi, V.; Kanmani, S. **Performance of gas-phase photocatalytic reactors on hydrogen production**, International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, pp. 8997-9002, 2017.

[132] Nair, R. G.; Bharadwaj, P. J.; Samdarshi, S. K. **Design improvement and performance evaluation of solar photocatalytic reactor for industrial effluent treatment**, Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 134, pp. 301-307, 2016.

[133] Manassero, A.; Satuf, M. L.; Alfano, O. M. **Photocatalytic reactors with suspended and immobilized TiO_2: Comparative efficiency evaluation**, Chemical Engineering Journal, v. 326, pp. 29-36, 2017.

[134] Maslowsky, E. Jr**. Comparison of the Electromagnetic Spectra of Common Light Sources: A General Chemistry Laboratory Exercise**, Journal of Chemical Education, v. 90, pp. 1488–1492, 2013.

[135] HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A. e CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6rd. ed. Porto Alegre: bookman, 2009.

[136] Zhou, L.; Wang, W.Z.; Zhang, L.S.; et al**. Single-crystalline $BiVO_4$ microtubes with square cross-sections: microstructure, growth mechanism, and photocatalytic property**, J. Phys. Chem. C, v. 111, pp. 13659–13664, 2007.

[137] Chaturvedi, S.; Dave, P. N**. Review on Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate**, J. Energ. Mater., v. 31, pp. 1-26, 2013.

[138] Sleight, A. W.; Chen, H. -Y.; Ferretti, A.; et al. **Crystal growth and structure of $BiVO_4$**, Materials Research Bulletin, v. 14, pp. 1571-1581, 1979.

[139] Chen, Y.; Liu, K**. Fabrication of Ce/N co-doped TiO_2/diatomite granule catalyst and itsimproved visible-light-driven photoactivity**, Journal of Hazardous Materials, v. 324, pp. 139-150, 2017.

[140] GIOLITO, M. I. **Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial**. Araraquara: GIZ Editorial, 2004.

[141] Peacor, D. R. **High-Temperature Single-Crystal Study of the Cristobalite Inversion**, Zeitschrift fuer Kristallographie, v. 138, 274-298, 1973.

[142] WILL, G. **Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method**. Springer, 2006.

[143] LUTTEROTTI, L.; SCARDI, P. **Simultaneous Structure and Size-Strain Refinement by the Rietveld Method**, J. Appl. Cryst., v. 23, pp. 246-252, 1990.

[144] Cullity, B. D. **Elements of X-Ray diffraction**, Addison Wesley Publishing Company Inc, pp. 86-87, 1972.

[145] THOMPSON, P.; Cox, D. E.; HASTINGS, J. B. **Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from Al_2O_3**, J. Appl. Cryst.; v. 20, pp. 79-83, 1987.

[146] Udayabhaskar, R.; Sahlevani, S. F.; Prabhakaran, T.; et al. **Modulation of optical and photocatalytic properties by morphology and microstrain in hierarchical ceria nanostructures**, Solar Energy Materials and Solar Cells, v. 195, pp. 106-113, 2019.

[147] Maniammal, K.; Madhu, G.; Biju, V. **X-ray diffraction line profile analysis of nanostructured nickel oxide: Shape factor and convolution of crystallite size and microstrain contributions**, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, v. 85, pp. 214-222, 2017.

[148] Ahamed, M.; Khan, MA.; Akhtar, MJ.; et al. **Role of Zn doping in oxidative stress mediated cytotoxicity of TiO_2 nanoparticles in human breast cancer MCF-7 cells**, Scientific Reports, v. 6, pp. 1-11, 2016.

[149] Salido, E. M.; Servalli, L. N.; Gomez, J. C.; et al. **Phototransduction early steps model based on Beer-Lambert optical law**, Vision Research, v. 131, pp. 75-81, 2017.

[150] Zhao, Z.; Li, Z.; Zou, Z. **Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite $BiVO_4$**, Phys. Chem. Chem. Phys, v. 13, pp. 4746-4753, 2011.

[151] Suarez, C. M.; Hernández, S.; Russo, N. **$BiVO_4$ as photocatalyst for solar fuels production through watersplitting: A short review**, Applied Catalysis A: General, v. 504, pp. 158-170, 2015.

[152] Cooper, J. K.; Gul, S.; Toma, F. M.; et al. **Electronic Structure of Monoclinic $BiVO_4$**, Chemistry of Materials. v. 26, pp. 5365-5373, 2014.

[153] Christy, A. A.; Kvalheim, O. M.; Velapoldi, R. A. **Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation**, Vibrational Spectroscopy, v. 9, pp. 19-27, 1995.

[154] Huang H.; Liu, L.; Zhang, Y.; et al. **Na TianaNovel $BiIO_4/BiVO_4$ composite photocatalyst with highly improved visible-light-induced photocatalytic performance for rhodamine B degradation and photocurrent generation**, RSC Advances, v. 5, pp. 1161-1167, 2015.

[155] Ran, R.; McEvoy, J. G.; Zhang, Z. **Synthesis and Optimization of Visible Light Active $BiVO_4$ Photocatalysts for the Degradation of RhB**, International Journal of Photoenergy, v. 2015, pp. 1-14, 2015.

[156] Zhiming, S.; Chunquan, L.; Guangyuan, Y.; et al. **In Situ Generated g-C_3N_4/TiO_2 Hybrid Over Diatomite Supports Forenhanced Photodegradation of dye Pollutants**, Materials & Design, v. 94, pp. 403-409, 2016.

[157] Wenjian, T.; Kehui, Q.; Peicong, Z.; et al. **Synthesis and photocatalytic activity of ytterbium-dopedtitania/diatomite composite photocatalyst**, Applied Surface Science, v. 362, pp. 545-550, 2016.

[158] Zhang, T.; Oyama, T.; Aoshima, A.; et al. **Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO_2 dispersions under UV irradiation**, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, v. 140, pp. 163–172, 2001.

[159] Wu, X.; Zhou, H.; Gu, S.; et al**. In situ preparation of novel heterojunction $BiOBr/BiVO_4$ photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic activity**, RSC Advances, v. 5, pp. 92769-92777, 2015.

[160] JAYANTHI KALAIVANI, G.; SUJA, S.K. **TiO_2 (rutile) embedded inulin-A versatile bio-nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue**, Carbohydrate Polymers, v. 143, (Supplement C), pp. 51–60, 2016.

[161] Dasque, A.; Gressier, M.; Taberna, P-L.; et al. **Characterization of chromium (III)-glycine complexes in an acidic medium by UV-visible spectrophotometry and capillary electrophoresis**, Results in Chemistry, v. 3, [np], 2021.

[162] Khan, I.A.; Shahid, M.; Din, K**. Kinetics of the complex formation of chromium(III) with L-hydroxyproline. Mechanistic difference between hexaaquachromium(III) ion and pentaaquahydroxochromium(III) ions in their complexation**, Transition Metal Chemistry, v. 12, pp. 393-397, 1987.

[163] M. V. Olson; C. E. Behnke. **Kinetics of the Spontaneous Ring-Closing and Aquation Reactions of Malonatopentaaquochromium (III)**, Inorganic Chemistry, v. 13, pp. 1329-1334, 1974.

[164] Chen, K.; Bocknek, L.; Manning, B. **Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) and Production of Mn(II) by Synthetic Manganese(IV) Oxide**, Cristais, v. 11, pp. 443, 2021.

[165] Cerar, J. **Reaction between Chromium(III) and EDTA Ions: an Overlooked Mechanism of Case Study Reaction of Chemical Kinetics**, Acta Chimica Slovenica, v. 62, pp. 538-545, 2015.

[166] Abdel-Messih, M.F.; Abou-Gamra, Z.M. **Kinetics and mechanism of the reaction between chromium(III) and picolinic acid in weak acidic aqueous solution**, Monatshefte Chemical, v. 143, pp. 211-216, 2012.

[167] Zhuang, Q.; Chen, H.; Zhang, C.; et al. **Rapid chromium reduction by metal-free organic polymer photocatalysis via molecular engineering**, Journal of Hazardous Materials, v. 434, [np], 2022.

[168] Guindy, N. M.; Abou-Gamra, Z. M.; Abdel-Messih, M. F. **Kinetic Studies on the Complexation of Chromium(III) with some Amino Acids in Aqueous Acidic Medium**, Monatshefte für Chemie, v. 131, pp. 857–866, 2000.

[169] Shahid, M.; Khan, A. I.; Din, K. **Kinetic and mechanistic studies on the complexation of aquachromium(III) with DL-tryptophan in aqueous acidic media**, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, v. 10, pp. 3007-3012, 1990.