



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

EDILAILSA JANUÁRIO DE MELO

**AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE FOTOCATALITICA DE DIFERENTES
MATERIAIS FOTOCATALISADORES BASEADOS EM FERRO, CARBONO E PRATA
PARA APLICAÇÕES AMBIENTAIS**

**EVALUATION OF THE PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE OF DIFFERENT
PHOTOCATALYST MATERIALS BASED ON IRON, CARBON AND SILVER FOR
ENVIRONMENTAL APPLICATIONS**

Campinas/SP

2024

EDILAILSA JANUÁRIO DE MELO

**AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE FOTOCATALITICA DE DIFERENTES
MATERIAIS FOTOCATALISADORES BASEADOS EM FERRO, CARBONO E PRATA
PARA APLICAÇÕES AMBIENTAIS**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
Química da Universidade Estadual de Campinas
como parte dos requisitos exigidos para obtenção
do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Nunhez

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELA ALUNA EDILAILSA JANUÁRIO DE MELO
E ORIENTADA PELO PROF. DR. JOSÉ ROBERTO NUNHEZ

Campinas

2024

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

M491a Melo, Edilaisa Januário de, 1986
Avaliação da performance fotocatalítica de diferentes materiais fotocatalisadores baseados em ferro, carbono e prata para aplicações ambientais / Edilaisa Januário de Melo. – Campinas, SP : [s.n.], 2024.
Orientador: José Roberto Nunhez.
Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Faculdade de Engenharia Química.
1. Semicondutores. 2. Fotocatálise. 3. Corantes. 4. Geração de hidrogênio. 5. Amônia. I. Nunhez, José Roberto, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Evaluation of the photocatalytic performance of different photocatalytic materials based on iron, carbon and silver for environmental applications

Palavras-chave em inglês:

Semiconductors

Photocatalysis

Dyes

Hydrogen generation

Ammonia

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

José Roberto Nunhez [Orientador]

Edson Tomaz

Antônio Carlos Luz Lisboa

Rogério Alexandre Alves de Melo

Fabiano Luiz Naves

Data de defesa: 07-06-2024

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0009-0002-8397-5307>

- Currículo Lattes do autor: <https://lattes.cnpq.br/8362242242288010>

Tese de Doutorado defendida por **EDILAILSA JANUÁRIO DE MELO** e aprovada em 07 de junho de 2024 pela comissão examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. José Roberto Nunhez
Presidente e Orientador
FEQ/UNICAMP
Videoconferência

Prof. Dr. Edson Tomaz
FEQ/Unicamp
Videoconferência

Prof. Dr. Antônio Carlos Luz Lisbôa
FEQ/Unicamp
Videoconferência

Prof. Dr. Rogério Alexandre Alves de Melo
UFVJM
Videoconferência

Prof. Dr. Fabiano Luiz Naves
UFSJ
Videoconferência

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

DEDICATÓRIA

A Jeová Deus por tudo.

A minha filha por seu amor.

A minha mãe pelo apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Jeová Deus pela vida.

À minha filha Sarah Stephanie Silva de Melo pelo amor e carinho incondicionais.

Agradeço minha família por torcerem pelo meu sucesso. Em especial a minha querida mãe pelas orações diárias, pelo exemplo de vida e por me encorajar a seguir.

À minha filha de coração, Larissa Lorrayne Santos da Silva pelo seu carinho e por permanecer ao meu lado em momentos decisivos.

Ao Professor Dr. José Roberto Nunhez e sua esposa Silmara C.P. F Nunhez pelo apoio, carinho, confiança e oportunidade reservada.

Ao Professor Dr. José Izaquiel Santos da Silva pela parceria profissional.

Aos funcionários da FEQ-Unicamp, em especial a secretária do departamento Fabiane Suassuna.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de pesquisa (Processo nº 140925/2017-1).

A todos do Laboratório de Fluidodinâmica Computacional que me acompanharam durante essa etapa, em especial a Luiza B. Fernandes e ao Alexandre Oliveira.

E a todos aqueles que, embora não mencionados, contribuíram para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) bolsa processo nº 140925/2017-1.

RESUMO

É evidente a preocupação da comunidade internacional com um cenário que aponta para um elevado risco de crise global por escassez de água e energia provocado pela combinação de fatores como o crescimento populacional, desenvolvimento socioeconômico e alterações na forma de consumo das pessoas. No último relatório anual, em 2023, a Organização das Nações pontuou os novos riscos para a saúde associados a contaminação dos corpos d'água pelo chamados "contaminantes de preocupação emergente" e reforçou a necessidade de intensificação do processo de transição energética com foco em energias limpas, destacando a importância da conscientização e estímulo ao desenvolvimento de ações concretas para atingir as metas propostas pelo compromisso da chamada Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, procurando minimizar os riscos de uma crise global. Assim como os contaminantes emergentes, o amoníaco e os corantes orgânicos, oriundos de efluentes diversos, também são poluentes que merecem atenção pela significativa carga poluidora para o meio ambiente. Diante deste contexto preocupante, novas tecnologias para remediação das contaminações dos corpos d'água por diferentes produtos químicos e a geração de energias mais limpas merecem uma atenção especial por parte dos diferentes setores da sociedade, incluindo a comunidade científica internacional. O presente trabalho de tese teve como objetivo principal avaliar a atividade de materiais semicondutores baseados em ferro, carbono e prata, ativados por luz visível, para aplicações específicas, sendo elas: produção de hidrogênio a partir da água e de uma solução modelo de amônia e descoloração de soluções modelos dos corantes orgânicos índigo de carmim, rodamina B e metil orange. Foram realizados estudos da performance fotocatalítica de nanopartículas de carbono produzidas por colágeno residual na degradação do corante rodamina B com o objetivo de utilizá-los como co-catalisadores, de hematitas nanoparticuladas puras que tiveram suas propriedades melhoradas pela dopagem com cátions estruturais de zinco (5% em massa) para degradação do corante índigo de carmim e com dopagem 2% com os cátions cobre, níquel, cobalto e zinco na produção de hidrogênio molecular a partir da água e de soluções de amônia. Também foram avaliadas a performance de descoloração de soluções de rodamina b e metil orange por semicondutores baseados em prata, sendo eles o fosfato de prata, arseniato de prata, cromato de prata e uma heterojunção fosfato de prata/hematita dopada com 5% de zinco metálico, de forma a obter-se um estudo comparativo sobre os desempenhos

deses materiais. Todos os materiais selecionados foram sintetizados por métodos pré-definidos, foram caracterizados e tiveram sua performance fotocatalítica avaliadas nos processos mencionados anteriormente. Dos testes com as nanopartículas de carbono pôde-se verificar que a elevação na performance fotocatalítica, associada a presença das mesmas em uma heterojunção modelo, foi pouco significativa. Dos ensaios fotocatalíticos com as hematitas, a dopagem com zinco 5% elevou a degradação do corante índigo de carmim em aproximadamente 14% com relação a hematita pura. Já dos testes de evolução de hidrogênio utilizando as hematitas dopadas com 2% verificou-se que os materiais se mostraram pouco sensíveis a luz, tanto nos testes com água quanto com soluções de amônia, sendo os melhores resultados para geração de foto corrente (parâmetro utilizado para acompanhamento da evolução de hidrogênio) foram obtidos com hematita dopada com cobre e utilizando a solução de amônia. Dos testes com os materiais de prata foi observado que eles apresentaram melhores performances em soluções com corantes catiônicos como a rodamina B, sendo o fosfato de prata o semiconductor com melhor performance fotocatalítica, corroborando com outros resultados disponibilizados na literatura científica. O uso do fosfato de prata, formando uma heterojunção com a hematita, melhorou o processo de descoloração dos corantes rodamina B e metil orange, sendo os resultados mais significativos, associados a inserção da hematita, obtidos nos ensaios com soluções do corante metil orange. A partir da realização de experimentos com diferentes espécies reativas foi possível definir mecanismos reacionais para os semicondutores baseados em prata na descoloração dos dois corantes modelos. Verificou-se que, para todos os materiais, os pares elétrons/buracos são os principais responsáveis pelo processo de descoloração.

Palavras-chave: semicondutores, fotocatalise, corantes orgânicos, produção de hidrogênio, amônia, hematita, fosfato de prata, cromato de prata, arseniato de prata, nanopartículas de carbono.

ABSTRACT

The concern of the international community is evident with a scenario that points to a high risk of a global crisis due to water and energy shortages caused by a combination of factors such as population growth, socioeconomic development and changes in the way people consume. In its latest annual report, in 2023, the Organization of Nations highlighted the new health risks associated with the contamination of water bodies by so-called “contaminants of emerging concern” and reinforced the need to intensify the energy transition process with a focus on clean energy, highlighting the importance of raising awareness and encouraging the development of concrete actions to achieve the goals proposed by the commitment of the so-called 2030 Agenda for Sustainable Development, seeking to minimize the risks of a global crisis. Just like emerging contaminants, organic dyes are also a class of pollutants that deserve attention due to their significant polluting load on the environment. Given this worrying context, new technologies for remediating contamination of water bodies by different chemicals and generating cleaner energy deserve special attention from different sectors of society, including the international scientific community. The main objective of this thesis work was to identify technological and knowledge gaps regarding semiconductor materials, activated by visible light, for environmental applications and, after identification, propose improvements and/or evaluate the photocatalytic performance of these materials in the degradation of organic dyes and/or production of molecular hydrogen. Within the selected materials, studies were carried out on the photocatalytic performance of carbon nanoparticles produced by residual collagen in the degradation of the rhodamine B dye with the aim of using them as co-catalysts, of pure nanoparticle hematites that had their properties improved by doping with structural cations. zinc (5% by mass) for degradation of the indigo carmine dye and with 2% doping with copper, nickel, cobalt and zinc cations in the production of molecular hydrogen from water and ammonia solutions. The discoloration performance of rhodamine b and methyl orange solutions by silver-based semiconductors was also evaluated, namely silver phosphate, silver arsenate, silver chromate and a silver phosphate/hematite heterojunction doped with 5% metallic zinc, in order to obtain a comparative study on the performance of these materials. All selected materials were synthesized using pre-defined methods, characterized and had their photocatalytic performance evaluated in the previously

mentioned processes. From tests with carbon nanoparticles it was possible to verify that the increase in photocatalytic performance, associated with their presence in a model heterojunction, was not very significant. From the photocatalytic tests with hematites, doping with 5% zinc increased the degradation of the indigo carmine dye by approximately 14% in relation to pure hematite. From hydrogen evolution tests using hematites doped with 2%, it was found that the materials were not very sensitive to light, both in tests with water and in ammonia solutions, with the best results for generating photocorrection (parameter used to monitor hydrogen evolution) were obtained with hematite doped with copper and using ammonia solution. From tests with silver materials, it was observed that they presented better performances in solutions with cationic dyes such as rhodamine B, with silver phosphate being the semiconductor with the best photocatalytic performance, corroborating other results available in the scientific literature. The use of silver phosphate forming a heterojunction with hematite improved the degradation process of rhodamine B and methyl orange dyes, with the most significant results, associated with the insertion of hematite, obtained in tests with MO solutions. By carrying out experiments with different reactive species, it was possible to define reaction mechanisms for silver-based semiconductors in the degradation of the two model dyes. It was found that for all materials, electron-hole pairs are mainly responsible for the discoloration process.

Keywords: semiconductors, photocatalysis, organic dyes, hydrogen production, ammonia, hematite, silver phosphate, silver chromate, silver arsenate, carbon nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Estrutura Molecular dos corantes (a) Rodamina B, (b) Metil Orange e (c) Índigo de carmim.	27
Figura 02- Mecanismo de degradação de compostos orgânicos.	28
Figura 03 – Sequência utilizada na condução dos experimentos	33
Figura 04 – Aparato experimental utilizado nos testes fotoquímicos.	33
Figura 05 - Esquema do Aparato Experimental utilizado nos testes de evolução de hidrogênio.....	34
Figura 06 – Etapas da síntese da hematita pura e dopada.	35
Figura 07 – Etapas dos ensaios realizados.....	40
Figura 08 - Microscopias eletrônicas de varredura das amostras de hematitas pura e com dopagem estrutural com 2% dos cátions metálicos.....	44
Figura 09 – (a) Difractogramas para as hematitas puras e dopadas com 2% dos cátions metálicos (Co, Cu, Ni e Zn e (b) Expansão da escala 2θ entre 20° e 30° para mostrar o deslocamento do pico de reflexão (012) de acordo com a dopagem catiônica proposta.....	45
Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura das amostras de hematita pura (Hm) e das hematitas dopadas com cobalto, níquel, cobre e zinco (Hm-Co, Hm-Ni, Hm-Cu e Hm-Zn, respectivamente) e os espectros EDS correspondentes dos locais selecionados.....	46
Figura 11 – (a) Difractogramas da hematita pura e dopada com zinco, (b) Expansão da escala 2θ entre 29° e 41° evidenciando deslocamento do pico de reflexão.....	47
Figura 12 - a) Espectros UV-vis das amostras (b) Gráfico de $(\text{absorvância} \times \text{energia})^2$ obtidos dos espectros UV-Vis	49
Figura 13 - Comparação das atividades fotocatalíticas da hematita pura e dopada com 5% de zinco na degradação do corante índigo de carmim. Figura	50
Figura 14- Evolução de hidrogênio a partir da água para as amostras de hematita pura e dopadas.	52
Figura 15 - Evolução de hidrogênio a partir da solução de amônia água para as amostras de hematita pura e dopadas.	53
Figura 16: Soluções de CDs sob radiação UV	54
Figura 17- Heterojunções sintetizadas para testes das propriedades fotocatalítica dos CDs	55
Figura 18 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Força Atômica dos CDs.....	56

Figura 19 – (a) e (c) MEV das heterojunções, (b) e (d) EDS das heteronjunções, (e) MET da heterojunção com dots, (f) AFM dos dots	57
Figura 20 – Difratomogramas das heterojunções sem CDs a esquerda e com CDs a direita....	58
Figura 21 – Comparação das atividades fotocatalíticas dos materiais.	58
Figura 22 – Materiais baseados em prata preparados por co-precipitação.....	59
Figura 23 – Microscopias Eletrônicas de Varredura para os materiais (a) Ag_3PO_4 , (b) Ag_2CrO_4 e (c) Ag_3AsO_4	60
Figura 24 – Difratomogramas dos materiais (a) Ag_3PO_4 , (b) Ag_2CrO_4 e (c) Ag_3AsO_4	61
Figure 25: Espectros UV–vis dos matérias baseados em prata.	62
Figura 26: Tauc Plot para (a) Ag_3PO_4 e Ag_2CrO_4 e (c) Ag_3AsO_4	63
Figura 27 - Espectros UV-VIS para acompanhamento da descoloração do corante RhB, pelos fotocatalisadores (A) Ag_3PO_4 , (B) Ag_2CrO_4 e (C) Ag_3AsO_4 e (D) Concentração de Rhb x tempo para cada fotocatalisador.	64
Figura 28 - Espectros UV-VIS para acompanhamento da descoloração do corante MO pelos fotocatalisadores (A) Ag_3PO_4 , (B) Ag_2CrO_4 e (C) Ag_3AsO_4 e (D) Concentração de MO x tempo para cada fotocatalisador.	65
Figura 29: Reuso dos fotocatalisadores para os corantes A) Rhb e B) MO.	66
Figura 30: Cinética das reações de descoloração do corante RhB (a) e MO(b).....	66
Figura 31: Ensaio de espécies reativas para o fotocatalisador a) Ag_3PO_4 , b) Ag_3AsO_4 e c) Ag_2CrO_4	68
Figura 32: Ensaio de espécies reativas para os fotocatalisadores a) Ag_3AsO_4 , b) Ag_2CrO_4 e c) Ag_3PO_4	69
Figura 33 - Esquema do mecanismo proposto para os fotocatalisadores A) Ag_3PO_4 B) Ag_2CrO_4 e C) Ag_3AsO_4	71
Figura 34 - Espectros UV-VIS para acompanhamento da descoloração do corante RhB (a) Ag_3PO_4 , (b) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ e (c) Concentração de RhB x tempo para cada fotocatalisador.	72
Figura 35 - Espectros UV-VIS para acompanhamento da descoloração do corante MO (a) Ag_3PO_4 , (b) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ e (c) Concentração de MO versus tempo para cada fotocatalisador.	73
Figura 36: Cinética das reações de descoloração do corante RhB (a) e MO (b) para os materiais Ag_3PO_4 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Composição Química das hematitas puras e dopadas com cátions metálicos. .	43
Tabela 02 - Estimativas das energias de band gap (direto) dos materiais sintetizados.	49
Tabela 03 – Concentrações das soluções precursoras.	54
Tabela 04 – Concentrações de CDs, pH e condutividade após processo de diálise.	55

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

CDs	<i>Carbon Dots</i>
RhB	Corante rodamina B
MO	Corante Metil Orange
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
Ox	Oxidação
Red	Redução
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
DRX	Difração de raios X
BET	Análise de Brunauer, Emmett e Teller
HAc	cido ctico
BQ	Benzoquinona
PL	Fotoluminescência
AO	Oxalato de amônia
EDTA	cido etilenodiamino tetra-acético
PEC	Fotoeletroquímica
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
QY	Rendimento Quântico
OD	Faculdade de Engenharia Química
ONU	Organização das Nações Unidas
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
0D	Dimensão zero
EDX ou EDS	Abreviação em inglês de Energy Dispersive Spectroscopy
AFM	Microscópio de Força Atômica
RHE	Eletrodo de Hidrogênio Reversível
FTO	Fluorine Doped Tin Oxide

Hm	Hematita
Hm-Co	Hematita dopada com cobalto
Hm-Ni	Hematita dopada com níquel
Hm-Cu	Hematita dopada com cobre
Hm-Zn	Hematita dopada com zinco
JCPDS	International Centre for Diffraction Data
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa
AA	Ácido Ascórbico
IPA	Isopropanol
TEOA	Trietanolamina
SN	Nitrato de prata
<i>Terc-BuOH</i>	<i>Terc Butanol</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
SSA	Área Superficial Específica
ACS	Sociedade Americana de Química
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
HOMO	Iniciais em inglês de <i>Highest</i>
LUMO	Iniciais em inglês de <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbitals</i>
h^+	Buracos fotoogerados
e^-	Elétrons fotoogerados
E_{redox}	Potenciais de oxi-redução em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (RHE)
J	Densidade de corrente
V	Potencial aplicado

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	18
2.	LACUNAS TECNOLÓGICAS	21
3.	OBJETIVOS	24
2.1.	Objetivo Geral	24
2.2.	Objetivos Específicos	24
4.	REVISÃO DA LITERATURA	26
4.1	Fotocatálise heterogênea para degradação de corantes orgânicos e produção de hidrogênio	26
4.2	Estratégias para aumentar a eficiência fotocatalítica de semicondutores	30
4.2.1	Dopagem Estrutural com íons metálicos	30
4.2.2	<i>Carbon dots</i> como partículas co-catalisadoras.....	30
4.2.3	Heterojunções	31
5.	METODOLOGIA.....	33
5.1	Aparato Experimental	33
5.2	Hematitas	34
5.2.1	Síntese da hematita pura e com dopante estrutural	34
5.2.2	Caracterizações	35
a)	Análises químicas	35
b)	Microscopia eletrônica de Varredura - MEV	36
c)	Difração de raios x.....	36
d)	Reflectância difusa	36
5.2.3	Testes fotocatalíticos e fotoeletroquímicos.....	36
a)	Degradação do corante índigo de carmim	37
b)	Evolução de Hidrogênio	37
5.3	Carbon Dots/Heterojunções	37
5.3.1	Síntese <i>carbon dots</i> e <i>carbon dots</i> /Heterojunções.....	37
5.3.2	Caraterizações	38
5.3.3	Testes Fotocatalíticos	39

5.4	Compostos Ag_3PO_4 , Ag_2CrO_4 , Ag_3AsO_4 e heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	39
5.4.1	Síntese	40
5.4.2	Caracterizações	40
5.4.3	Testes Fotocatalíticos, Mecanismos e Cinética Reacional	41
a)	Ag_3PO_4 , Ag_2CrO_4 , Ag_3AsO_4	41
b)	$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	42
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
	Esta seção apresenta todos os resultados e discussões acerca do que foi proposto no tópico de objetivos deste trabalho.	42
6.1	Hematita.....	42
6.1.1	Síntese	42
6.1.2	Caracterizações	42
6.1.3	Testes Fotocatalíticos e Fotoeletroquímicos.....	49
6.2	<i>Carbon dots</i> /Heterojunções	53
6.2.1	Síntese dos <i>carbon dots</i>	53
6.2.2	Síntese das Heterojunções puras e com CDs	55
6.2.3	Caracterizações CDs/Heterojunções	56
6.2.4	Testes Fotocatalíticos	58
6.3	Compostos Ag_3PO_4 , Ag_2CrO_4 , Ag_3AsO_4 e heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	59
6.3.1	Síntese	59
6.3.2	Caracterizações	59
6.3.3	Teste fotocatalíticos, cinética e mecanismo reacional.....	63
a)	Ag_3PO_4 , Ag_2CrO_4 , Ag_3AsO_4	63
b)	$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	71
7.	CONCLUSÕES.....	76
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Organização das Nações Unidas - ONU (2023), nos últimos 40 anos, o uso da água tem aumentado globalmente em cerca de 1%, estimulado fortemente pela combinação do crescimento populacional, o desenvolvimento socioeconômico e as alterações na forma de consumo das pessoas [1]. O aumento da população global e a intensificação das atividades industriais também são responsáveis pela elevação da emissão de efluentes e pelo aumento na demanda por energia, causando uma série de problemas ambientais, que reforçam a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias para redução dos impactos das diferentes emissões e substituição gradual dos combustíveis não renováveis [2] [3] [4].

Em seu último relatório, no ano de 2023, publicado dias antes da sua grande conferência dedicada à água, desde 1977, a ONU destacou os novos riscos para a saúde, associados à contaminação dos corpos d'água pelo chamados “contaminantes de preocupação emergente” (produtos farmacêuticos, produtos químicos industriais e domésticos, produtos de cuidados pessoais, pesticidas e nanomateriais produzidos industrialmente), com o objetivo de mostrar para a comunidade mundial a importância da busca por medidas mitigadoras para os efeitos destes contaminantes ao meio ambiente e, conseqüentemente, à população [1].

Os corantes orgânicos também são uma classe de poluentes presentes nos efluentes líquidos industriais que têm preocupado a comunidade científica mundial, seja por terem se mostrado cancerígenos e mutagênicos em diversos estudos, como por comprometerem, significativamente, a vida em ecossistemas aquáticos devido a sua elevada concentração de matéria orgânica que reduzem a penetração da luz solar, afetando a taxa de fotossíntese e o oxigênio total dissolvido [5] [6] [7].

Além da contaminação dos corpos d'água, mencionada como um ponto de importância no seu último relatório anual, recentemente, em 26 de janeiro de 2024, a ONU definiu essa data como o Dia Internacional da Energia Limpa, com o objetivo de reforçar a sua preocupação com a necessidade de elevação do processo de transição energética com foco em energias sustentáveis, destacando a importância da conscientização e estímulo ao desenvolvimento e execução de ações para atingir as metas propostas pelo compromisso

assinado por seus 193 países membros, em 2015, na chamada Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável [8].

Ainda no contexto de contaminantes ambientais e produção de energia, a amônia ou amoníaco é um poluente perigoso para o meio ambiente e de difícil tratamento, presente em efluentes industriais, no lixiviado de aterros sanitários e em fontes difusas agrícolas [9][10]. O amoníaco, quando não tratado corretamente, pode ser dissolvido em água da chuva e causar a eutrofização dos corpos d'água, reduzir a eficiência de desinfecção pelo cloro durante o tratamento e elevar a toxicidade, prejudicando consideravelmente a vida aquática. [11]. A decomposição da amônia, para posterior descarte ou reciclagem em um material tecnologicamente útil, é uma necessidade, sendo a utilização de semicondutores para produção de hidrogênio, a partir de soluções contendo amônia, uma opção interessante a ser estudada para redução dos impactos ambientais desse poluente. Tal aplicação se destaca tecnologicamente também pelo fato de existirem poucas publicações que abordam a aplicação de semicondutores para fragmentação molecular do referido composto.

Baseado no exposto, é evidente a preocupação da comunidade internacional com um cenário que aponta para um elevado risco de crise global por escassez de água e energia, sendo assim o estudo e desenvolvimento de novas tecnologias para remediação das contaminações dos corpos d'água por diferentes produtos químicos e a geração de energias mais limpas a partir de compostos poluentes merecem uma atenção especial por parte dos diferentes setores da sociedade, incluindo a comunidade científica internacional.

Dentro do contexto de desenvolvimento de novas soluções tecnológicas para remediação das contaminações dos corpos d'água e/ou geração de energias mais limpas, a fotocatalise heterogênea, que apresenta como princípio a ativação de um semicondutor por luz, vem se mostrando uma opção interessante para degradação de diferentes contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes nos corpos d'água, principalmente pela elevada capacidade de mineralização e alta eficiência de oxidação desses poluentes, associadas a elevada capacidade de absorção de luz, potenciais de oxirredução adequados e baixas taxas de recombinação apresentadas por esses materiais [12][13]. Seu uso para transformação de energia solar em energia química, em células fotoeletroquímicas, para geração de hidrogênio, cujo trabalho pioneiro foi publicado em 1972 por Fujishima e Honda, a partir do uso de TiO_2 como fotoanodo na fragmentação molecular da água (*water splitting*), continuou recebendo

destaque em publicações científicas nas últimas décadas, dado a simplicidade, praticidade e considerável eficiência do processo [14][15][16]. Embora o TiO_2 seja o material de maior destaque para essas aplicações, o seu *bandgap* óptico, quando puro, está na região UV (Anatase: 3,2 eV e Rutilo 3,0 eV). Por esse motivo, outros semicondutores, ativados por luz visível, vêm sendo estudados em processos fotocatalíticos com o objetivo de aproveitar os fótons visíveis, gradientes infinitos de energia limpa e renovável [17][18][19] [20].

Em um sistema fotocatalítico, para ocorrência de uma reação, são necessárias três etapas principais (coleta de luz, geração/separação de cargas e reação) e a sua eficiência global depende do equilíbrio termodinâmico e cinético dessas etapas, demandando que os materiais semicondutores utilizados apresentem boa capacidade de captação de luz, alta eficiência de separação de cargas e boa reatividade catalítica [21][22][23]. Para que semicondutores possam ser utilizados como fotocatalisadores é esperado que eles apresentem um conjunto de características que favoreçam sua aplicação de maneira econômica, e que possam serem aprimoradas com o objetivo de elevar a eficiência fotocatalítica desses materiais. Para isto, são utilizadas diferentes estratégias para melhoria das suas propriedades, tais como: fabricação de heteroestruturas [24] [25], dopagem estrutural [26], funcionalização de superfície [27], entre outras.

Diferentes semicondutores, ativados por luz visível, e muitas vezes com suas características aprimoradas, têm sido utilizados para degradação de diferentes corantes orgânicos e produção de hidrogênio por fragmentação molecular da água [28] [29]. Dentre esses materiais, alguns se destacam por suas características peculiares, como os materiais baseados em bismuto, como o vanadato de bismuto [30], em carbono como os *carbon dots* [31], os baseados em prata como o fosfato de prata [32] [33], em ferro, como a hematita [34] [35], e com menor relevância, e em pesquisas voltadas para degradação de corantes orgânicos especificamente, o cromato de prata [36] e o arseniato de prata [37].

O presente trabalho de tese teve como objetivo principal avaliar a performance fotocatalítica de diferentes materiais, ativados por luz visível, para produção de hidrogênio e/ou descoloração de soluções modelos, sendo eles: hematitas nanoparticuladas puras e dopadas com íons metálicos na produção de hidrogênio a partir da água e de soluções modelos, simulando efluentes amoniacais e na descoloração do corante orgânico índigo de carmim, assim como dos materiais baseados em prata, Ag_3PO_4 , Ag_2CrO_4 , Ag_3AsO_4 e da

heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, na descoloração/degradação de grupos cromóforos de soluções modelos dos corantes rodamina B e metil orange e de nanopartículas de carbono (*carbon dots*) na descoloração de uma solução modelo de rodamina B.

2. LACUNAS TECNOLÓGICAS

Segue um breve relato sobre os materiais estudados e as lacunas tecnológicas ou de conhecimentos abordadas neste trabalho.

a) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematita)

A hematita é um semicondutor tipo n com *bandgap* variando de 2,0 a 2,2 eV, que se destaca pela sua ampla disponibilidade, estabilidade química, baixo custo, resistência a corrosão e fácil recuperação [38][39]. Apesar de ser utilizada frequentemente como fotocatalisador ativado por luz visível, a hematita apresenta algumas limitações devido a sua baixa condutividade e elevada taxa de recombinação [40]. Existem diferentes técnicas utilizadas para contornar essas limitações, como a dopagem estrutural com íons metálicos, a formação de heterojunções e a utilização de diversas substâncias orgânicas e inorgânicas [41][42].

Melo e colaboradores [43] avaliaram a performance fotocatalítica da hematita dopada com 2% em massa dos íons metálicos Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , produzida por co-precipitação, na degradação de grupos cromóforos do corante têxtil índigo de carmim, e concluíram que a melhor eficiência de descoloração foi obtida com a dopagem estrutural com o íon metálico Zn^{2+} .

Sendo assim, dentro dos diferentes testes fotocatalíticos propostos e buscando fornecer novas contribuições científicas, durante o desenvolvimento do presente trabalho de tese, a performance fotocatalítica da hematita, sintetizada por co-precipitação foi avaliada aumentando o percentual do cátion metálico Zn^{2+} para 5% em massa, na degradação dos grupos cromóforos (responsáveis pela cor) do corante índigo de carmim.

De forma a avaliar outras aplicações para as hematitas dopadas com os cátions metálicos Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , na proporção de 2% em massa, o presente trabalho também propõe testar esses materiais na tradicional fragmentação molecular da água, assim como de

uma solução de amônia, simulando um efluente amoniacal, na produção de hidrogênio molecular.

b) *Carbon dots*

Os *carbon dots* (*CDs*) são materiais de dimensão zero (0D) à base de carbono que vêm se destacando no desenvolvimento de novos materiais devido a sua excelente e ajustável fotoluminescência (PL), elevado rendimento quântico (QY), baixa toxicidade, biocompatibilidade, elevada abundância, baixo custo, simplicidade de síntese, fotoestabilidade, e condutividade elétrica [44] [45]. Os *CDs* podem atuar como aceitadores de elétrons ou lacunas, gerarem h^+ (buracos fotogerados) ou e^- (elétrons fotogerados) quando fotoativados, o que pode melhorar significativamente a absorção de luz e a estabilidade dos pares buraco-elétron nos semicondutores durante processos fotocatalíticos [46]. Essas qualidades os tornam um material com aplicabilidade em uma grande variedade de setores tecnológicos, incluída a fotocatalise, dado que a sua capacidade de absorção direta da luz promove mudanças na sua composição química pela movimentação dos elétrons do orbital HOMO (doador de elétrons) para LUMO (receptor de elétrons) evidenciados na teoria dos orbitais moleculares da mecânica quântica [47].

Buscando contribuir para elevação da performance fotocatalítica de diferentes semicondutores, durante esse trabalho de tese, foram sintetizados *carbon dots* a partir da carbonização hidrotermal de soluções de colágeno residual preparadas em água e em soluções de amônia e ácido acético, para avaliação da sua performance fotocatalíticas na degradação de corantes orgânicos com o objetivo de utilizar as nanopartículas com melhores propriedades fotocatalíticas no desenvolvimento de novos materiais. Os *CDs* produzidos tiveram sua morfologia analisada por microscopia eletrônica de força atômica para certificar a formação de nanopartículas. Sua performance fotocatalítica foi avaliada a partir do seu uso como co-catalisador em uma heterojunção baseada em bismuto no processo de descoloração de uma solução modelo do corante rodamina B.

c) Compostos: Ag_3PO_4 , Ag_2CrO_4 , Ag_3AsO_4 e $Ag_3PO_4/\alpha-Fe_2O_3$

Desde 2010, quando YI e colaboradores [48] prepararam amostras em pó de Ag_3PO_4 por meio de um método simples de troca iônica e propuseram seu emprego não

apenas para *water splitting*, mas também para degradação de contaminantes orgânicos presentes em soluções aquosas, esse material vem sendo amplamente estudado devido ao seu *bandgap* favorável (2,46 eV) para ativação com luz visível, e as pesquisas são frequentemente direcionadas para avaliar a influência da sua morfologia e das diferentes condições experimentais na atividade fotocatalítica desse material, que se mostrou 10 vezes mais ativo do que fotocatalisadores convencionais como TiO_2 n-dopado e o BiVO_4 [49][50].

O Ag_2CrO_4 é um outro semicondutor a base de prata que vem sendo amplamente utilizado na degradação de corantes orgânicos. Esse material se destaca por sua estrutura cristalina e eletrônica única, apresentando uma estreita energia de banda (1,72 eV) e conseqüentemente sensibilidade a luz visível [51].

No ano de 2013, Tang e colaboradores [37] sintetizaram um novo fotocatalisador a base de prata, o Ag_3AsO_4 , com energia de banda favorável para ativação por luz visível (1,60 eV) que se mostrou altamente ativo na degradação de corantes orgânicos. Desde então, as publicações utilizando esse semicondutor, para degradação de compostos orgânicos, têm sido bem limitadas, provavelmente devido a sua toxicidade.

Buscando contribuir com novas pesquisas sobre a degradação de compostos orgânicos, utilizando semicondutores baseados em prata, com esse trabalho de tese, também se propôs a comparar a performance fotocatalítica de dois materiais amplamente utilizados com um material pouco utilizado, para fins ambientais, na descoloração de soluções modelos dos corantes aniônicos (Metil Orange – MO) e catiônicos (Rodamina B – RhB) e propor mecanismos reacionais para esse processo. Antes da definição da estratégia a ser abordada, foi realizado um levantamento da literatura dos últimos sete anos para avaliar as possíveis contribuições que o trabalho em tese poderia trazer para a comunidade científica, de forma a disponibilizar um estudo detalhado da comparação da performance fotocatalíticas desses materiais, dos seus mecanismos reacionais e da cinética associada ao processo de descoloração das soluções modelos.

Após avaliação da performance fotocatalítica dos materiais baseados em prata, também foi proposta a realização da avaliação fotocatalítica de uma heterojunção composta pelo catalisador baseado em prata de maior performance e a hematita dopada com zinco (5% em massa) na degradação dos corantes MO e RhB, assim como a proposta de um mecanismo reacional e a determinação de alguns parâmetros da cinética da reação de descoloração.

3. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho de tese teve como objetivo principal avaliar as performances fotocatalíticas de materiais, ativados por luz visível, baseados em ferro (hematitas pura e com dopantes metálicos) na produção de hidrogênio molecular a partir da água e de uma solução modelo de amônia e na descoloração ou degradação dos grupos cromóforos de uma solução modelo de índigo de carmim, dos materiais Ag_3PO_4 , Ag_2CrO_4 , Ag_3AsO_4 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na descoloração de soluções modelos dos corantes orgânicos rodamina B e metil orange, assim como de nanopartículas de carbono na descoloração de soluções de rodamina B.

2.2. Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral os seguintes objetivos específicos, associados aos diferentes materiais, precisaram ser atingidos, foram eles:

- a) Para o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
 - Síntese e caracterização da hematita pura e dopada com 2% dos cátions Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} ;
 - Teste da fragmentação molecular da água e amônia com a hematita pura e dopada com cobalto, cobre, níquel e zinco 2% em massa;
 - Síntese e caracterização da hematita pura e dopada com 5% de zinco em massa;
 - Testes fotocatalíticos para degradação dos grupos cromóforos do corante índigo de carmim pela hematita pura e dopada com 5% de zinco;
- b) Para os *Carbon dots*
 - Síntese e caracterização estrutural de nanopartículas de carbono;
 - Preparação e caracterização estrutural e morfológica de uma heterojunção baseado em bismuto pura e com inserção de carbon dots;
 - Avaliação da performance fotocatalítica dos *carbon dots* na degradação dos grupos cromóforos do corante rodamina B.

- c) Para os compostos Ag_3PO_4 , Ag_2CrO_4 , Ag_3AsO_4 e a heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
- Síntese e caracterização dos materiais Ag_3PO_4 , Ag_2CrO_4 , Ag_3AsO_4 ;
 - Testes fotocatalíticos, como todos os compostos e a heterojunção, para descoloração do corante catiônico, RhB e aniônico, MO;
 - Proposta de mecanismos reacionais para os processos de descoloração;
 - Determinação de alguns parâmetros cinéticos reacionais;

4. REVISÃO DA LITERATURA

Este tópico apresenta uma revisão bibliográfica dos principais assuntos relacionados ao processo de degradação de compostos orgânicos e produção de hidrogênio por fotocatalise heterogênea utilizando os materiais estudados no presente trabalho de tese, assim como algumas estratégias para melhorar as propriedades fotocatalíticas desses materiais.

4.1 Fotocatálise heterogênea para degradação de corantes orgânicos e produção de hidrogênio

Nas últimas décadas, a fotocatalise heterogênea tem sido considerada um processo oxidativo promissor para descontaminação e desinfecção de águas contaminadas por corantes tóxicos, assim como para produção de energias mais limpas como o hidrogênio, a partir da fragmentação molecular da água [53]. Nesse processo, um semicondutor é ativado por determinado comprimento de onda de luz gerando pares de elétrons(e^-) /buracos (h^+) que vão atuar nas reações de oxidação e redução gerando novos produtos ou convertendo moléculas em formas menos poluentes [54][55]. A ativação do semicondutor acontece quando a energia da luz incidente é igual ou maior que a sua energia de *bandgap*, formando os pares elétron/buracos livres que migram para superfície dos materiais e serão os responsáveis pelas reações de oxidação-redução da H_2O , O_2 , entre outros compostos adsorvidos na superfície do catalisador, gerando espécies reativas de oxigênio, radicais $\bullet OH$ e $\bullet O_2^-$ que irão interagir quimicamente com as moléculas poluentes [56] [57].

Os corantes orgânicos são uma classe de poluentes que preocupam a comunidade científica dado que uma quantidade expressiva desses compostos provoca sérios danos aos corpos d'água, dado a sua toxicidade e baixa degradabilidade pela luz ou calor, afetando os ciclos biológicos dos organismos aquáticos pela redução significativa do oxigênio disponível para as trocas gasosas [58]. São compostos aromáticos e ionizantes que podem ser classificados quanto a sua estrutura química (carga superficial) em corantes iônicos ou não iônicos. Os corantes iônicos ainda podem ser classificados como catiônicos, quando apresentam grupos funcionais catiônicos que na presença de água se dissociam gerando íons carregados positivamente, como é o caso da rodamina B e aniônicos que apresentam grupos

funcionais aniônicos, como grupos sulfônicos ou carboxílicos com atuação efetiva em materiais com superfícies hidrofílicas, como o metil orange [57][58]. Um outra classificação dos corantes é baseada em seus cromógenos, como corantes acridina, antraquinona, azo, azina, difenilmetano, indigoide, sendo esse último caso o do indigo de carmim [56]. A Figura 01 mostra a estrutura molecular dos corantes: (a) rodamina B, (b) metil orange e (c) indigo de carmim.

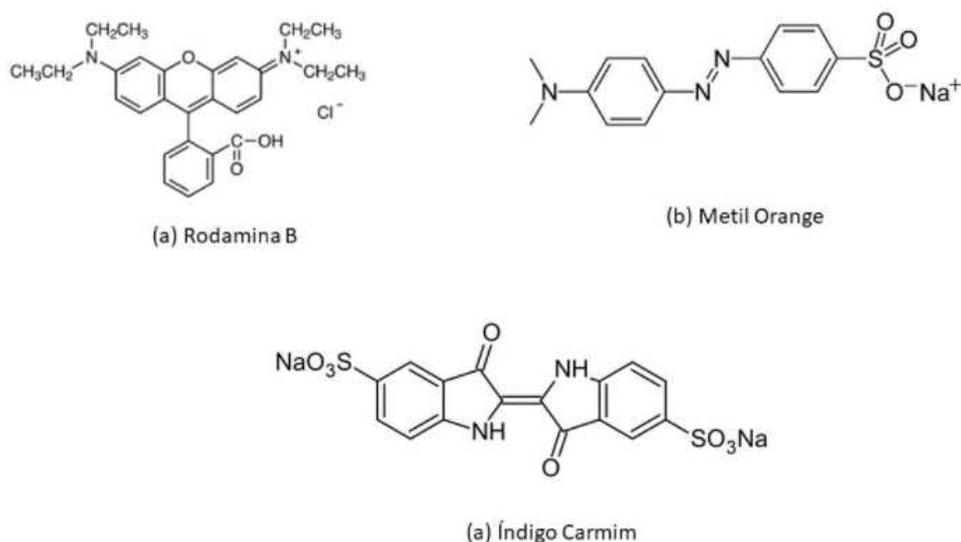


Figura 01 – Estrutura Molecular dos corantes (a) Rodamina B, (b) Metil Orange e (c) Índigo de carmim.

Na reação fotocatalítica as cargas h^+ da banda de valência (BV) podem oxidar diretamente o substrato ou quando na presença de água formar radicais OH^\cdot que também irão atuar no processo de degradação do substrato, sendo assim as cargas h^+ e os radicais OH^\cdot são os principais responsáveis pela degradação não seletiva das diferentes espécies orgânicas. Radicais hidroxil, como o OH^\cdot e outros também podem ser gerados pela reação do oxigênio dissolvido com os elétrons fotogerados da banda de condução (BC) e subsequente reação com água [59]. A degradação de corantes orgânicos é um processo complexo devido ao elevado grau de conjugação e massa molecular. A mineralização desses compostos ocorre em múltiplas etapas, estando o efeito de descoloração associado apenas a destruição do grupo

cromóforo, sendo assim para compreensão dos seus mecanismos de transformação, dos intermediários reacionais e produtos finais é importante a associação de diferentes técnicas analíticas, tais como HPLC, FTIR, GC-MS, NMR, entre outras [60].

A Figura 02 mostra o mecanismo do processo de degradação de compostos orgânicos.

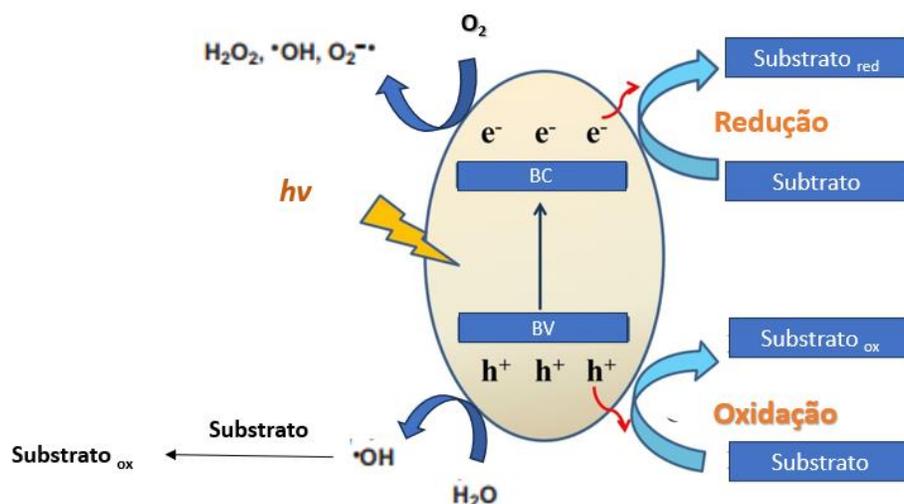


Figura 02- Mecanismo de degradação de compostos orgânicos.

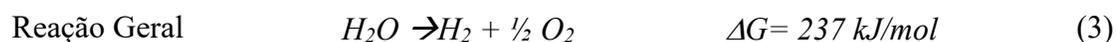
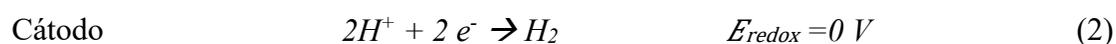
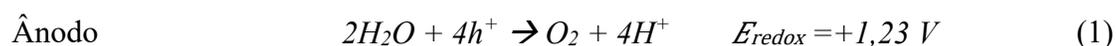
Adaptado de Samararinghte et al., 2024.

A fotocatalise heterogênea utilizando semicondutores também vem sendo utilizada com grande entusiasmo, nas últimas décadas, para produção de hidrogênio, sendo considerada uma das tecnologias sustentáveis mais promissoras [61]. A tecnologia de separação fotoeletroquímica (PEC) da água, conhecida como *water splitting* utiliza um sistema fotoeletroquímico cujos eletrodos devem apresentar um conversão de energia solar em hidrogênio superior a 10%, sendo assim, teoricamente, para que seja possível uma elevada eficiência de conversão, as posições das bandas de condução e valência de um fotocatalisador devem ser mais negativas que o potencial de evolução do hidrogênio, e mais positivas que o potencial de evolução do oxigênio, respectivamente, com um *bandgap* ótimo de 1,6–1,8 eV [62][63].

Uma célula PEC é capaz de decompor a água em H₂ e O₂ sem a necessidade de uma polarização externa, iniciando reações de meia célula e promovendo os processos de oxidação e redução nos seus ânodo e cátodo, respectivamente [64]. O processo fotoeletroquímico para produção de hidrogênio é relativamente complexo e pode ser dividido

em três etapas principais, sendo elas: (a) Absorção de energia no fotoeletrodo (semicondutor) e formação dos pares e^-/h^+ , (b) Com a aplicação de polarização externa, ocorre a separação dos elétrons/buracos e estes se movem em direção às superfícies do cátodo e do ânodo, respectivamente, (c) As reações de evolução de hidrogênio e oxigênio finalmente ocorrem nas superfícies do cátodo e do ânodo [62].

As equações abaixo mostram as semirreações que ocorrem na célula fotoeletroquímica para produção de hidrogênio.



A reação de evolução de hidrogênio é endotérmica e para cada 1 mol de água envolvido na reação, a energia livre padrão de Gibbs muda para 237 kJ, sendo a tensão mínima necessária a ser aplicada para separação de 1,23 V [63].

Em materiais semicondutores para formação de H_2/O_2 a partir da água é necessário que o potencial padrão do par da banda de valência do semicondutor seja mais positivo do que o potencial redox H_2/O_2 ($E_{redox} = +1,23 \text{ V}$), e potencial padrão do par da banda de condução mais negativo que o potencial redox H^+/H_2 ($E_{redox} = 0 \text{ V}$). Além do potencial eletroquímico, outras características dos materiais semicondutores também são importantes, pois podem afetar a eficiência das separações de cargas e migração para superfície tais como: cristalinidade, tamanho das partículas, os defeitos na estrutura dos materiais, entre outras [65].

4.2 Estratégias para aumentar a eficiência fotocatalítica de semicondutores

Para que um fotocatalisador apresente uma boa performance quando ativado por luz visível, ele deve apresentar uma resposta óptica considerável, gerar sítios reativos e apresentar uma boa separação de cargas durante utilização predominante da luz solar. Algumas estratégias são específicas para reduzir a taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ e elevarem a capacidade de absorção óptica de luz dos materiais como é o caso da dopagem estrutural com íons metálicos, da formação de heterojunções e uso de pontos de carbono [66].

4.2.1 Dopagem Estrutural com íons metálicos

A inserção de íons metálicos na estrutura cristalina de semicondutores produz estados de impureza dentro do *band gap* óptico, podendo reduzir a taxa de recombinação de cargas e ampliar a resposta óptica. A introdução dos íons dopantes pode alterar a estrutura geométrica e eletrônica e também pode modular a densidade do portador de carga na matriz pura [68]. O número de elétrons na camada de valência do dopante irá definir se ele irá doar elétrons como portadores de carga livre negativos para a banda de condução do semicondutor do tipo n ou aceitar elétrons adicionais de átomos vizinhos, completando a ligação covalente e deixando buracos carregados positivamente como portadores de carga na banda de valência de semicondutores do tipo p [68]. O processo de dopagem ocorre por diferentes formas: (1) a mais comum é combinar os precursores dos dopantes e do fotocatalisador durante o processo de síntese; (2) recozimento do fotocatalisador na presença do dopante na forma de vapor e (3) a implantação de íons na estrutura do catalisador [69].

4.2.2 *Carbon dots* como partículas co-catalisadoras

Os CDs são considerados excelentes co-catalisadores, pois podem atuar como sumidouros de elétrons e fotossensibilizadores, aumentando a cinética reacional, permitindo uma maior eficiência da dissolução das cargas do semicondutor e elevando a faixa de absorção de luz [70]. Para síntese dos CDs, diferentes métodos vêm sendo empregados e normalmente são classificados em duas vias principais: (1) *Top-Down*, quando as nanopartículas de carbono são preparadas a partir da quebra de precursores de carbono maiores como grafeno e hastes de grafite por oxidação ácida, esfoliação eletroquímica ou

síntese hidrotérmica e (2) *Bottom-up*, quando são utilizados precursores moleculares como glicose, sacarose e ácido cítrico e a síntese é feita a partir de técnicas como pirólise ou irradiação de micro-ondas, podendo, em ambas as vias, as nanoestruturas serem modificadas dependendo da aplicação [71].

Dentro das estratégias de síntese de nanopartículas de carbono, os métodos hidrotérmicos se destacam por apresentarem baixo custo, serem ecológicos e não tóxicos, porém o controle sobre o tamanho das partículas é uma desvantagem. Nesse tipo de processo, o precursor é dissolvido em solução aquosa, na sequência, passa pelo processo de nucleação e cristalização sob altas pressões e temperaturas, formando o material compósito com alta cristalinidade, alta pureza de fase e distribuição uniforme [71] [72].

4.2.3 Heterojunções

Quando dois semicondutores com *bandgaps* e estruturas elétricas diferentes apresentam uma interface de contato geram uma hibridização classificada como heterojunção [73] [74]. Trata-se de uma das técnicas mais empregadas para melhorar a taxa de recombinação dos pares elétrons/buracos durante processos fotocatalíticos; também atuam na melhoria da absorção de luz para um comprimento de onda mais alto, melhorando o uso da luz visível [75].

Baseada nas posições das bandas e no mecanismo de transferência de cargas, as heterojunções são classificadas em três tipos principais: tipo I, tipo II ou tipo III [76]. Na heterojunção do tipo I, a banda de valência do semicondutor I é menor que a do semicondutor II, e a banda de condução do semicondutor I é maior que a do semicondutor II, permitindo que, após a fotogeração, os buracos migrem da banda de valência do semicondutor I para a banda de valência do semicondutor II, e os elétrons são transferidos da banda de condução do semicondutor I para a banda de condução do semicondutor 2. Os elétrons e lacunas se acumulam nos níveis CB e VB do semicondutor II, respectivamente [77][78].

Na heterojunção do tipo II, os semicondutores I e II possuem potenciais de banda semelhantes, firmemente mantidos para produzir uma heteroestrutura altamente estável, sendo evidente que os buracos fotogerados na banda de valência do semicondutor II podem ser transferidos para o do semicondutor I somente se a banda de valência do semicondutor I for inferior à do semicondutor I após a iluminação de luz adequada [79][80]. Finalmente, a

heterojunção do tipo III se assemelha à heterojunção tipo II em vários aspectos, exceto que os níveis CB e VB são posicionados de forma que os intervalos de bandas dos componentes semicondutores não se cruzem, sendo assim, uma força motriz mais forte é necessária para a transferência de carga [80].

5. METODOLOGIA

Na presente seção as diferentes metodologias utilizadas no desenvolvimento do presente trabalho serão descritas.

O esquema mostrado na Figura 03 destaca a sequência utilizada na condução dos ensaios fotocatalíticos e fotoeletroquímicos para os diferentes materiais avaliados.

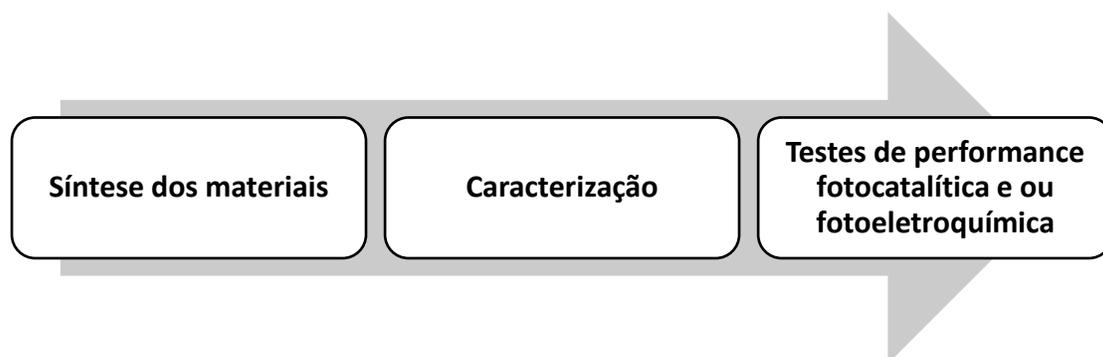


Figura 03 – Sequência utilizada na condução dos experimentos

5.1 Aparato Experimental

A Figura 04 mostra o fotoreator utilizado durante a condução de todos os testes fotocatalíticos para degradação dos corantes orgânicos, determinação da cinética e mecanismos para as reações de descoloração dos corantes modelos.

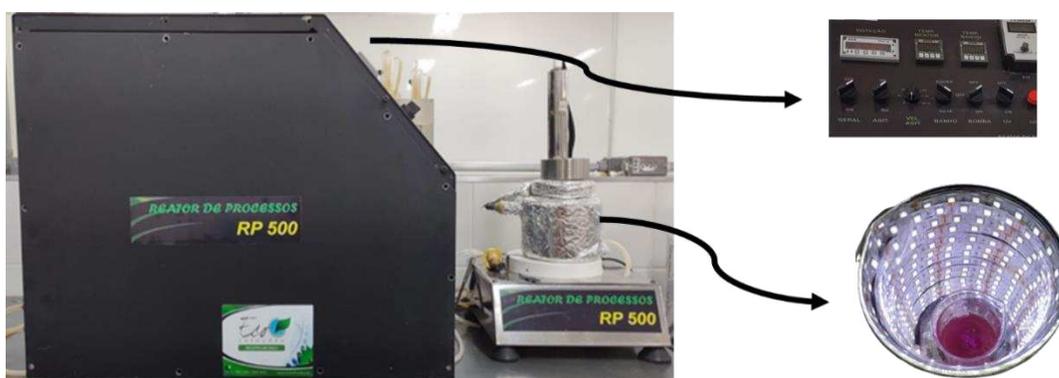


Figura 04 – Aparato experimental utilizado nos testes fotoquímicos.

O equipamento é um reator semi-batelada acoplado com luz visível (gerado por fita de LED 5050 branca, com 300 LEDs de 14,4 W/m), com controle de temperatura (encamisado) e acompanhamento constante de pH.

A Figura 05 mostra um esquema do aparato experimental utilizado nos testes fotoeletroquímicos para produção de hidrogênio a partir da água e de uma solução de amônia.

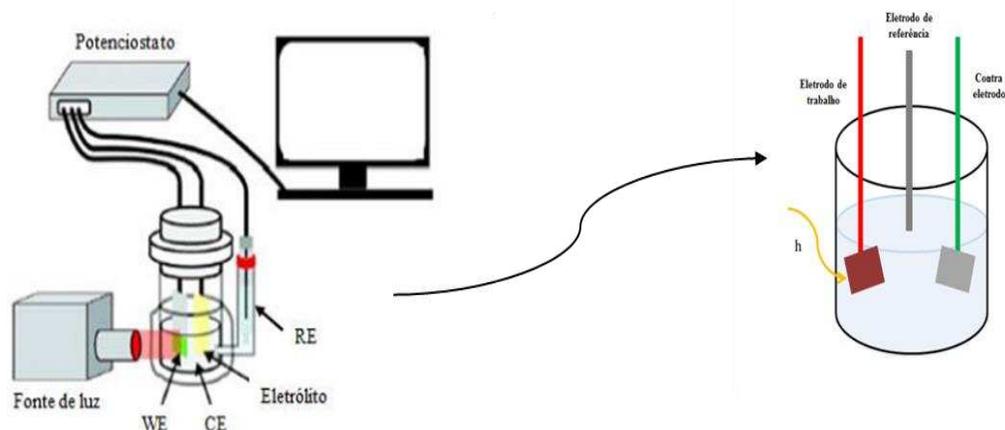


Figura 05 - Esquema do Aparato Experimental utilizado nos testes de evolução de hidrogênio.

Adaptado de Li, et al., 2022.

O aparato experimental para as medidas fotoeletroquímicas consistiu de um potenciostato/galvanostato (AUTOLAB PGSTAT128N), uma célula padrão de três eletrodos, constituída por um eletrodo de referência Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$), um contra-eletrodo de fio de platina e um eletrodo de trabalho com área de irradiação de $1,1 \text{ cm}^2$, disponibilizada por uma lâmpada LED de 5 mW cm^{-2} , $\lambda > 450 \text{ nm}$ e e uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Como eletrólito, utilizou-se uma solução aquosa de NaOH 1 mol L^{-1} (pH 14).

5.2 Hematitas

5.2.1 Síntese da hematita pura e com dopante estrutural

A hematita pura foi preparada conforme método descrito por Cornell e Schwertmann [82], detalhado no esquema a seguir. Para obtenção das hematitas com dopantes estruturais, o método foi similar, porém, para as dopagens com cátions metálicos, na etapa de mistura, foram adicionados os percentuais em massa definido dos dopantes, no caso 2% para os íons cobalto, níquel e cobre e 2 e 5% para o íon zinco utilizando os respectivos sais: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e ZnCl_2 . A Figura 06 mostra as etapas para síntese dos materiais propostos.

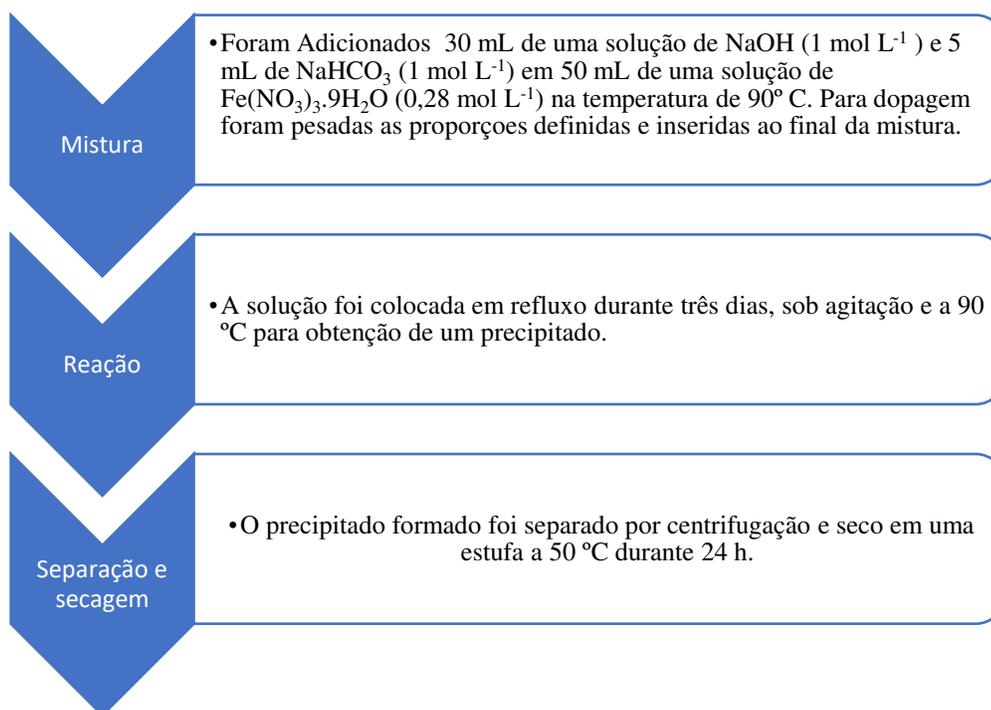


Figura 06 – Etapas da síntese da hematita pura e dopada.

5.2.2 Caracterizações

Os materiais sintetizados foram caracterizados por diferentes técnicas para avaliação das suas morfologias, propriedades texturais e óticas, sendo elas:

a) Análises químicas

Para verificação da composição química e avaliação de possíveis impurezas decorrentes dos métodos de preparação dos materiais, foram realizadas análises de

fluorescência de raios x por dispersão de energia utilizando um espectrômetro de Raios-X- EDX 720 da marca Shimadzu.

b) Microscopia eletrônica de Varredura - MEV

Para análise da morfologia dos materiais, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo Sigma VP, com sistema EDS acoplado. As amostras foram fixadas por fibras de carbono e cobertas com um filme de ouro.

c) Difração de raios x

As fases cristalinas das hematitas puras e dopadas com 2% de cátions metálicos foram identificadas por difratometria de raios X, método do pó, utilizando-se um difratômetro RIGAKU, modelo D/Max Ultima Plus ajustado com uma corrente de 30 mA, tensão de 40 kV e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$). A varredura foi feita no intervalo de $20\text{-}80^\circ$ (2θ), a 1° (2θ) min^{-1} .

Para as amostras da hematita pura e dopadas com 5% de zinco metálico, as fases cristalinas foram identificadas por difratometria de raios X, método do pó, utilizando-se um difratômetro Philips Analytical X Ray, modelo : X'Pert-MPD, com a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$).

d) Reflectância difusa

Para análise de reflectância difusa UV-vis, utilizou-se um espectrofotômetro Shimadzu UV 3550 com acessório para detecção da reflectância, sendo a referência padrão pó de BaSO_4 (transmissão a 100%). O método matemático de Tauc-plot foi utilizado para estimar as energias de banda.

5.2.3 Testes fotocatalíticos e fotoeletroquímicos

a) Degradação do corante índigo de carmim

Para os ensaios, 0,01 g dos fotocatalisadores sólidos foram suspensos em 30 mL da solução do corante índigo carmim (25 mg L⁻¹). A decomposição foi acompanhada por medidas de absorvância, em um espectrofotômetro UV-vis Varian modelo Cary 50. No primeiro ensaio, o material foi suspenso na solução durante 10 minutos na ausência de luz e, posteriormente, foi adicionado em 25 µL de H₂O₂ (35% em massa). Na sequência, a luz foi ligada, e a fotodegradação acompanhada a cada 10 minutos por 50 minutos.

b) Evolução de Hidrogênio

Lâminas de vidro transparente revestidas com o condutor FTO (*fluorine doped tin oxide*) foram utilizadas como anodo. Essas lâminas foram limpas em banho ultrassônico com acetona e etanol, durante 15 minutos, e secas em a 120 °C, durante 60 minutos. Em seguida, 4 mg das hematitas preparadas foram dispersas em 500 µL de isopropanol (reagente ACS, ≥99,5%) por 60 minutos e, na sequência, gotejadas sobre as lâminas de FTO. Em seguida, foram secas à temperatura ambiente durante 24 h e cobertas com uma resina epóxi não condutora para preservação do substrato ao eletrólito.

Para medição da fotoatividade, gerada pela irradiação de luz branca fornecida por uma lâmpada de LED, utilizou-se um potenciostato, conectado a uma fita de cobre e ligada aos filmes dos materiais. A equação $E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059pH + E_{o_{Ag/AgCl}}$, em que $E_{o_{Ag/AgCl}} (M_{KCl} = 3 \text{ mol L}^{-1}) = 0,197$, a 25 °C, foi utilizada para conversão do potencial medido contra Ag/ ACS AgCl para RHE. A solução modelo para avaliação da fotocorrente gerada (evolução de hidrogênio) a partir da amônia foi preparada com a proporção de 1:1 de hidróxido de amônio (28% v/v):NaOH (1 mol L⁻¹).

5.3 Carbon Dots/Heterojunções

5.3.1 Síntese *carbon dots* e *carbon dots*/Heterojunções

A preparação das nanopartículas de carbono ocorreu em duas etapas, como segue:

- a) Preparo das soluções precursoras: 5,017 g de colágeno, extraído de resíduos de couro *wet blue* fornecido pela empresa Vancouros Company, foram adicionados em 250 mL de água e de soluções a 3% v/v de hidróxido de amônio e ácido acético (HAc). As soluções foram misturadas a 60 °C por 6 horas, e posteriormente resfriadas a temperatura ambiente, centrifugadas e os sobrenadantes reservados.
- b) Preparação dos CDs: As soluções precursoras, preparadas a partir do colágeno residual, foram colocadas em um retor hidrotermal a 180 °C por 5 horas e posteriormente resfriadas a temperatura ambiente e purificadas por meio de diálise.
- c) Purificação: Após o processo de carbonização, as diferentes suspensões de colágeno hidrolisado passaram por um processo de diálise com água deionizada (condutividade 0,06 μs) em membranas semi-permeáveis de celulose (Sigma-Aldrich) até que a condutividade ficasse constante. A condutividade da água foi monitorada usando um condutivímetro da Marca Schott (modelo HandyLab 200); também foram medidos os pHs com um pH-metro digital da marca Bell e posteriormente as concentrações determinadas por gravimetria.
- d) Síntese de heterojunções com CDs: Para preparação de uma heterojunção modelo para teste da eficiência fotocatalítica, foram dissolvidos 1 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 2 mmol de dodecil sulfato de sódio (SDS) em 10 mL de solução de HNO_3 a 4 mol L^{-1} . Na sequência, 0,97 mmol de NH_4VO_3 e 0,03 mmol de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados a 10 mL de solução de NaOH a 2 mol L^{-1} . As duas soluções preparadas foram agitadas com a adição de 1 g de V_2O_5 . A solução resultante foi aquecida a 80 °C, sob agitação, por 1 hora, e o precipitado obtido foi lavado com água destilada, separado por centrifugação, e, posteriormente, seco a 100 °C por 24 horas, e, na sequência, calcinado a 1200 °C. A heterojunção com *carbon dots* foi produzida pela dispersão do composto calcinado na solução de CDs.

5.3.2 Caracterizações

- a) Caracterização morfológica dos CDs por AFM

Os pontos de carbono foram analisados utilizando um microscópio eletrônico de força atômica da marca Park Systems modelo NX10 para obtenção de microscopias que

permitiram a obtenção do tamanho das partículas através do uso do *software* livre *Gwyddion* (<http://gwyddion.net/download.php>).

b) Caracterizações da heterojunção baseada em bismuto/CDs

A morfologia dos materiais foi analisada com um microscópio eletrônico de varredura (Zeiss, modelo Sigma VP), com sistema EDS acoplado. Para a análise, as amostras foram fixadas em fibras de carbono e, posteriormente, cobertas com um filme de ouro.

Também foram realizadas análises com microscópio eletrônico de transmissão da marca FEI *Company*, operado à tensão de 20 a 120 kv com câmera CCD Eagle acoplada.

Para identificação das fases cristalinas dos materiais presentes na heterojunção, foram realizadas análises de DRX, utilizando-se um difratômetro Philips Analytical X Ray Modelo X'Pert-MPD. Essa análise foi importante para comparar se os mesmos compostos foram formados quando os CDs foram inseridos na síntese, ou seja, se não ocorreu a formação de fases cristalinas diferentes, e garantir a avaliação da performance fotocatalítica exclusiva dos CDs.

5.3.3 Testes Fotocatalíticos

a) Degradação do corante Rodamina B

Nos ensaios, foram utilizados 40 mg das heterojunções (pura e com CDs) em 40 mL de solução da rodamina na concentração de 5 mg L⁻¹, sob incidência de luz visível. Os ensaios com os dois materiais também foram repetidos na presença de H₂O₂ 35% em massa. A degradação dos grupos cromóforos da molécula-modelo foi acompanhada na ausência de luz por 100 minutos e, posteriormente, a fotoatividade dos materiais foi avaliada a cada 60 minutos por medidas de absorbância, utilizando um espectrofotômetro UV-vis Varian modelo Cary 50.

5.4 Compostos Ag₃PO₄, Ag₂CrO₄, Ag₃AsO₄ e heterojunção Ag₃PO₄/α-Fe₂O₃

Inicialmente, foi realizado uma pesquisa na literatura para definição dos materiais baseados em prata a serem utilizados. Dessa análise verificou-se que, até a data da pesquisa, existia apenas um artigo que abordava a aplicação de Ag₃AsO₄ na fotocatalise de corantes

orgânicos publicado em 2013 [37]. Partindo dessa lacuna e buscando contribuir para ganho de conhecimento científico, resolveu-se realizar um trabalho comparativo detalhado desse semicondutor com outros materiais a base de prata mais comumente utilizados na degradação de moléculas orgânicas (Ag_3PO_4 , Ag_2CrO_4). A Figura 07 mostra as etapas para condução dos experimentos realizados para os materiais baseados em prata e a heterojunção proposta.

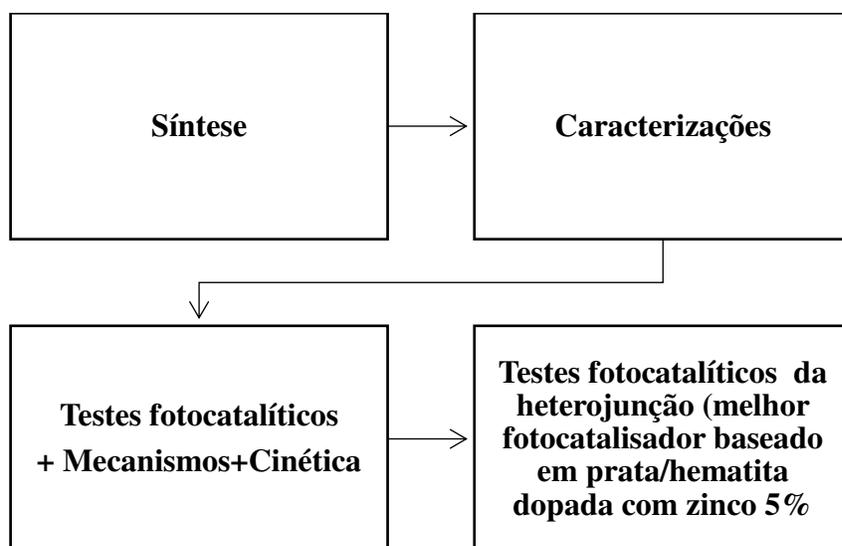


Figura 07 – Etapas dos ensaios realizados.

5.4.1 Síntese

Os materiais baseados em prata foram preparados por meio de uma precipitação simples, conforme segue: para o Ag_3PO_4 e Ag_2CrO_4 , foram gotejados 50 mL de AgNO_3 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) em 50 mL de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($0,08 \text{ mol L}^{-1}$) e 50 mL de K_2CrO_4 ($0,12 \text{ mol L}^{-1}$), respectivamente, e para o Ag_3AsO_4 , 100 mL de AgNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) foi adicionado, também por gotejamento, em 100 mL de Na_2HAsO_3 ($0,37 \text{ mol L}^{-1}$). As soluções precursoras, na sequência, foram colocadas sob agitação por uma hora a 80°C e os precipitados obtidos lavados e secos a 60°C por 24 horas.

5.4.2 Caracterizações

- a) Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos materiais foi analisada em microscópio eletrônico de varredura (LEO Electron, modelo 440i), com sistema acoplado EDS (Espectroscopia de Raios-X Dispersivos de Energia). As amostras foram fixadas em fibras de carbono e posteriormente cobertas com uma película de ouro.

b) Difração da raios X

Os padrões de difração de raios X foram obtidos com difratômetro RIGAKU, modelo D/Max Ultima Plus, ajustado para corrente de 30 mA, potencial de 40 kV, com radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$ e faixa angular 2θ de 10–80 foram usados.

c) Reflectância difusa

O DRS foi realizado utilizando espectrofotômetro Shimadzu UV 3550 com acessório para detecção de refletância. Pó de BaSO_4 foi utilizado como referência padrão (transmissão para 100%). O método matemático Tauc-plot foi utilizado para estimar as energias das bandas.

5.4.3 Testes Fotocatalíticos, Mecanismos e Cinética Reacional

a) Ag_3PO_4 , Ag_2CrO_4 , Ag_3AsO_4

A atividade fotocatalítica das amostras foi avaliada na degradação dos corantes modelos RhB (catiônico) e metil orange (aniônico) sob irradiação de luz visível. Antes da iluminação, a suspensão contendo 50 mL de solução de corante (10 mg L^{-1}) e 0,05 g de catalisador foi agitada no escuro por 30 min para assegurar o estabelecimento do equilíbrio de adsorção. A solução com fotocatalisadores foi agitada sob irradiação durante uma hora e a cada 10 min pequenas alíquotas foram coletadas para medidas de absorbância.

Para avaliar a cinética reacional, a partir dos resultados obtidos, plotou-se o gráfico de $\ln(C_0/C)$ versus tempo.

E para definição de um mecanismo para a reação, foram utilizadas diferentes espécies reativas para identificar quais os principais agentes responsáveis pelas diferentes reações.

b) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Para a heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, o procedimento para acompanhamento da reação de descoloração foi semelhante aos utilizados para os materiais a base de prata, porém foram adicionados 0,05g de cada catalisador (Ag_3PO_4 e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção apresenta todos os resultados e discussões acerca do que foi proposto no tópico de objetivos deste trabalho.

6.1 Hematita

6.1.1 Síntese

As hematitas puras e com dopantes estruturais, nas proporções definidas, foram produzidas por co-precipitação simples de acordo com os métodos propostos e apresentados no tópico 5.2.2 deste trabalho.

6.1.2 Caracterizações

a) Análise Elementar

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises de fluorescência de raios-X que foram realizadas para avaliar a presença dos dopantes estruturais nas amostras sintetizadas.

Dos resultados apresentados pode-se verificar que os teores dos dopantes utilizados foram próximos aos teores planejados, exceto para as hematitas dopadas com cobalto que o valor foi inferior (metade do esperado) e do cobre (2%) que o valor da dopagem foi superior (mais do que o dobro do esperado).

A presença de sílica e outros elementos nas análises pode estar associada a uma possível contaminação durante realização da síntese.

Tabela 01 - Composição Química das hematitas puras e dopadas com cátions metálicos.

	Teor dos Elementos/ % em massa					
	Hm	Hm-Co (2%)	Hm-Ni (2%)	Hm-Cu (2%)	Hm-Zn (2%)	Hm-Zn (5%)
Fe	92.41	91.85	86.90	87.11	93.02	88.42
Si	7.59	7.17	10.13	7.40	5.01	5.87
Ni			2.97			
Cu				5.26		
Co		0.93				
Zn					1.97	5.13
Outros		0.05		0.23		0.58

b) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Difração de raios X (DRX)

A Figura 08 mostra as microscopias eletrônicas de varredura das amostras de hematitas pura e com dopagem estrutural com 2% dos cátions metálicos.

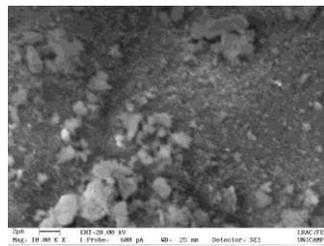
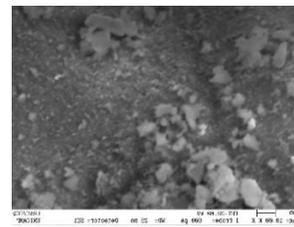
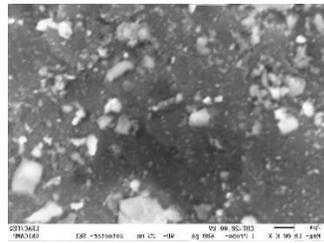
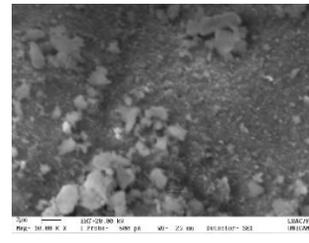
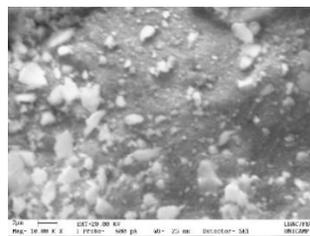
**Hm****Hm-Co****Hm-Cu****Hm-Zn****Hm-Ni**

Figura 08 - Microscopias eletrônicas de varredura das amostras de hematitas pura e com dopagem estrutural com 2% dos cátions metálicos.

As microscopias eletrônicas de varreduras apresentam que a dopagem estrutural não alterou significativa a morfologia da hematita pura.

A Figura 09(a) mostra os difratogramas para as amostras preparadas com 2% do cátion metálico e (b) a expansão da escala 2θ entre 20° e 30° para mostrar o deslocamento do pico de reflexão (012) de acordo com a dopagem catiônica proposta.

Da análise da Figura 09(a), pode-se verificar que todos os materiais exibem picos de reflexão característicos que confirmam que as amostras estão cristalizadas na estrutura hexagonal trigonal da hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS card # 33-664) sem qualquer outra fase derivada diretamente dos dopantes. Da avaliação de um pico característico (012), mostrado na Figura 09 (b), pode-se verificar que ocorreu um deslocamento para esquerda com a

inserção do dopante, ou seja, para um ângulo inferior ao da hematita pura, podendo ser uma evidência de que os cátions foram incorporados, em coordenação, a estrutura trigonal hexagonal da hematita.

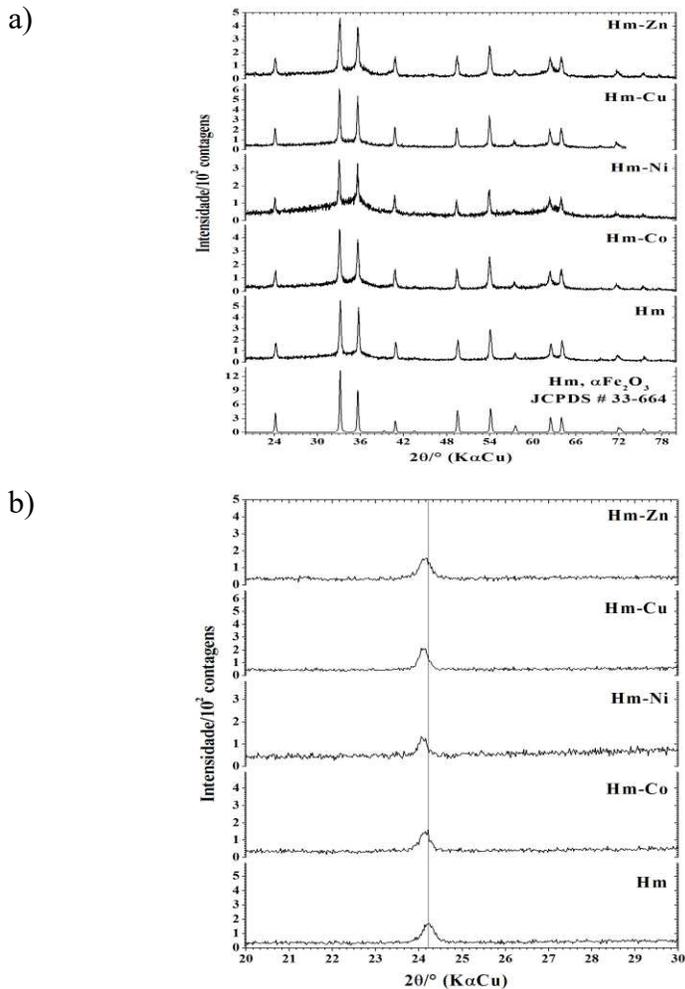


Figura 09 – (a) Difratomogramas para as hematitas puras e dopadas com 2% dos cátions metálicos (Co, Cu, Ni e Zn e (b) Expansão da escala 2θ entre 20° e 30° para mostrar o deslocamento do pico de reflexão (012) de acordo com a dopagem catiônica proposta.

A Figura 10 mostra os resultados das análises de microscopias eletrônica de varredura com instrumento para detecção de energia dispersiva de raios x (MEV-EDS) para as hematitas puras e dopadas com 5% de zinco.

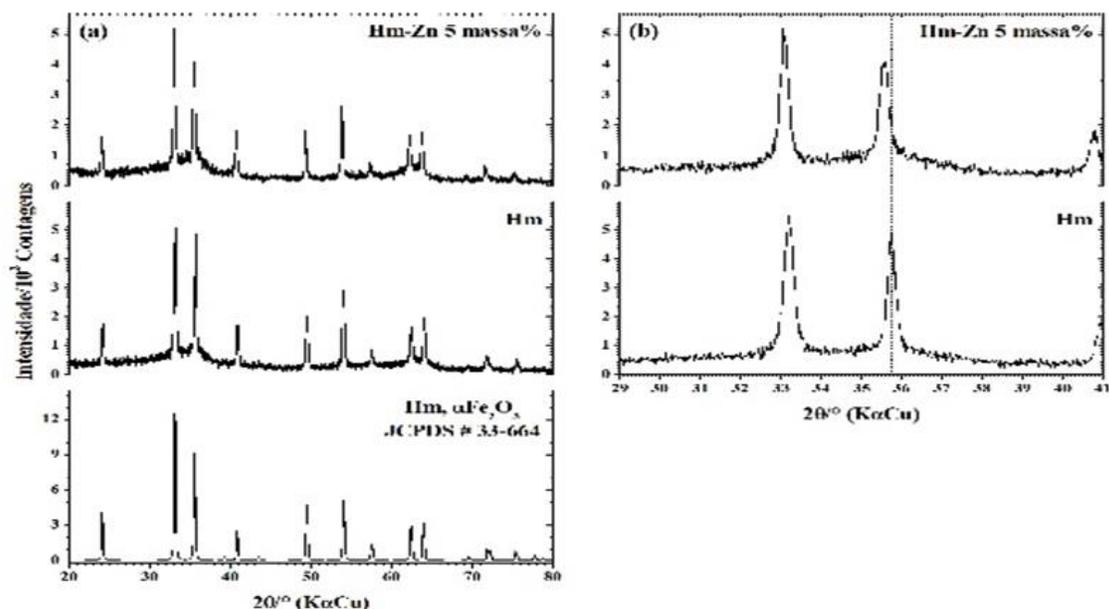


Figura 11 – (a) Difratomogramas da hematita pura e dopada com zinco, (b) Expansão da escala 2 θ entre 29° e 41° evidenciando deslocamento do pico de reflexão.

Os difratogramas da hematita pura e da hematita dopada com zinco exibem pico de reflexão que confirmam que as amostras estão cristalizadas na estrutura hexagonal trigonal da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS card # 33-664) sem qualquer outra fase derivada diretamente do dopante. Conforme verificado na Figura 09 (b), a posição de reflexão para a amostra dopada, foi deslocada para esquerda, ou seja, para um ângulo inferior ao da hematita pura. O deslocamento, assim como observado nos difratogramas com 2% de zinco, pode ser uma evidência de que o cátion Zn^{2+} foi incorporado em coordenação com o oxigênio, na estrutura cristalográfica da hematite.

A literatura afirma que para ocorrência de substituição catiônica na estrutura da hematita o raio iônico do dopante deve ser aproximadamente 18% maior ou menor que o raio do íon Fe^{3+} quando os substituintes apresentarem o mesmo estado de oxidação do ferro; quando os estados de oxidação são diferentes, essa substituição é menor e está dependente principalmente de fatores termodinâmicos [82]. Especificamente para o íon Zn^{2+} , a substituição catiônica deu-se por fatores termodinâmicos. Comparado os difratogramas da dopagem com o íon zinco a 2% com o difratograma da dopagem a 5%, verifica-se que o

deslocamento do pico característico analisado para esse último caso foi maior, ou seja, há uma redução nos valores dos picos de difração 2θ à medida que se eleva a concentração de dopante, o que pode ter gerado uma expansão da rede cristalina. Essa expansão está associada ao aumento no volume das células unitárias provocado possivelmente pela substituição catiônica entre os íons Fe^{3+} e os dopantes. Essa mudança aumenta a célula unitária devido ao maior raio iônico do cátion utilizado nas sínteses (raio iônico do zinco é aproximadamente 0,72 Å) comparado com o raio iônico do ferro (raio iônico aproximadamente 0,55 Å) [83].

À substituição iônica e inserção dos cátions, assim como a concentração dos dopantes provoca alterações na estrutura da matriz do material, gerando defeitos e distorções que podem influenciar suas propriedades fotocatalíticas. devido a diferenças de eletronegatividades entre o dopante e os constituintes da matriz [84].

c) Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-vis - DRS

Dos espectros de reflectância da hematita mostrado na Figura 12(a), pode-se verificar que a hematita absorve radiação em uma ampla faixa do espectro visível (300 a 800 nm), permitindo que a mesma seja utilizada em processos fotocatalíticos.

A energia de *bandgap* dos materiais foi estimada utilizando a equação de Tauc [85]:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_{gap}) \quad (4)$$

Em que α é o coeficiente de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência da luz, A uma constante de proporcionalidade e n se refere ao tipo de transição ($n=1/2$ para direta e $n=2$ para indireta). O valor de α é diretamente proporcional à equação de Kubelka-Munk ($F(R_{\infty})$) em que ($F(R_{\infty})$ é a reflectância difusa do material, o que permite plotar o gráfico $(F(R_{\infty}))h\nu$ versus $h\nu$ [86]:

$$((F(R_{\infty}))h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_{gap}) \quad (5)$$

A E_{gap} é encontrada do gráfico $(F(R_{\infty}))h\nu^{1/n}$ vs $h\nu$, na interseção do ajuste em linha reta da região associada à borda de absorção óptica (ou seja, o segmento de Tauc). No presente trabalho considerou-se que a transição eletrônica para hematita era direta, ou seja, $n=1/2$.

Baseado no exposto, as energias de *bandgap* óptico das amostras preparadas foram determinadas a partir do gráfico de Tauc (Figura 12 (b)) e mostradas na Tabela 02.

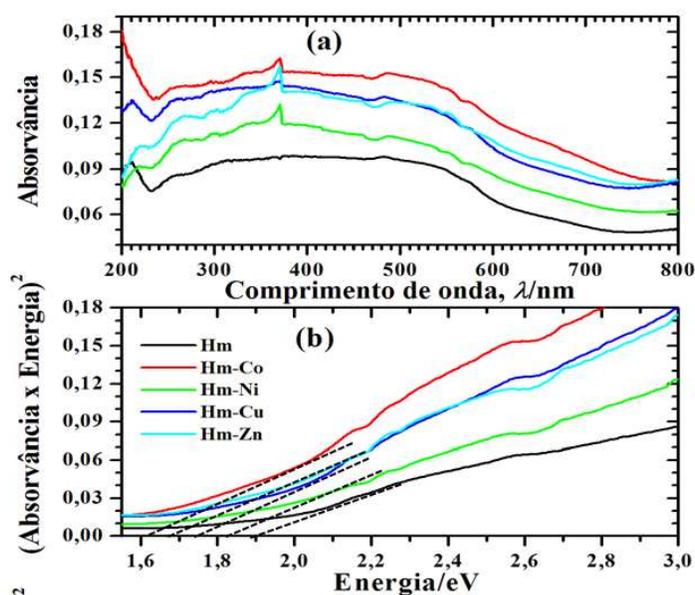


Figura 12 - a) Espectros UV-vis das amostras (b) Gráfico de (absorvância x energia)² obtidos dos espectros UV-Vis

Tabela 02 - Estimativas das energias de band gap (direto) dos materiais sintetizados.

Amostra	Band gap
Hm	1,90
Hm-Co	1,65
Hm-Ni	1,85
Hm-Cu	1,75
Hm-Zn (2%)	1,70

Dos resultados observados, pode-se verificar que a dopagem estrutural da hematita com Co, Ni, Cu ou Zn reduziu significativamente o bandgap dos materiais.

6.1.3 Testes Fotocatalíticos e Fotoeletroquímicos

- a) Testes fotocatalíticos para degradação do corante indigo de carmim pela hematita pura e dopada com 5% de zinco.

A Figura 13 mostra os resultados dos ensaios fotocatalíticos para a reação fotocatalítica da hematita pura e dopada com 5% de zinco na degradação do corante índigo de carmim.

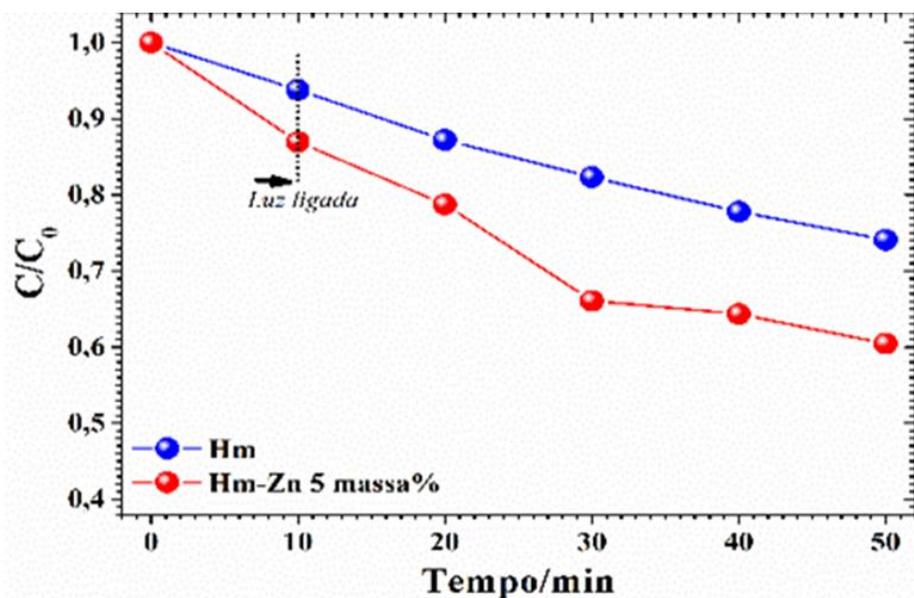


Figura 13 - Comparação das atividades fotocatalíticas da hematita pura e dopada com 5% de zinco na degradação do corante índigo de carmim. Figura

A hematita dopada com zinco (5% em massa) elevou a degradação do corante índigo carmim em aproximadamente 14%, após 40 minutos de irradiação. Esse aumento na atividade fotocatalítica pode estar associado a elevação na condutividade e redução da taxa de recombinação do material dopado dado as modificações estruturais e óticas provocadas pela inserção do dopante na estrutura da hematita.

A inserção do cátion divalente Zn^{2+} possivelmente alterou a estrutura do semicondutor e suas propriedades elétricas e ótica, dado que a substituição de Zn^{2+} no sítio Fe^{3+} causa o desequilíbrio de carga na rede cristalina e para que a neutralidade seja mantida pelo menos um dos mecanismos que seguem podem ter ocorrido: (1) Transformação do estado Fe^{3+} para Fe^{2+} , (2) criação de lacunas de cátions e (3) preenchimento de lacunas de oxigênio [87].

Velev e colaboradores (2005) verificaram, assim como no presente trabalho, que a inserção do Zn^{2+} afeta as propriedades eletrônicas da hematita, e atribuíram essas alterações

a criação de buraco na banda de valência do oxigênio, induzindo um nível aceitador logo abaixo da energia de Fermi, que pode elevar a condutividade do semicondutor e, conseqüentemente, a sua performance fotocatalítica [88].

As propriedades físicas da hematita podem ser influenciadas pelo grau de cristalização, tamanho de partícula e dopagem [89] [90] [91]. Melo e colaboradores (2016) e Lassoued (2021) sintetizaram hematitas nanoparticuladas dopadas com diferentes proporções de zinco por co-precipitação e verificaram que a inserção do Zn^{2+} reduziu o tamanho do cristalito e que a quantidade de dopante estava diretamente relacionada as modificações na estrutura do material e em suas propriedades óticas, associando a redução nos tamanhos dos cristalitos possivelmente à melhoria da densidade dos centros de nucleação nas amostras dopadas [43][83].

b) Testes Fragmentação molecular da água utilizando a hematita pura e dopada com zinco 2%

A evolução de hidrogênio foi acompanhada pela corrente que fluiu através da célula fotoeletroquímica, tendo em vista que a corrente fotogerada é proporcional a taxa de produção de hidrogênio.

A Figura 14 fornece as informações da densidade de corrente versus o potencial aplicado (J vs V) para as amostras de hematita pura e dopadas utilizadas na produção de hidrogênio a partir da água.

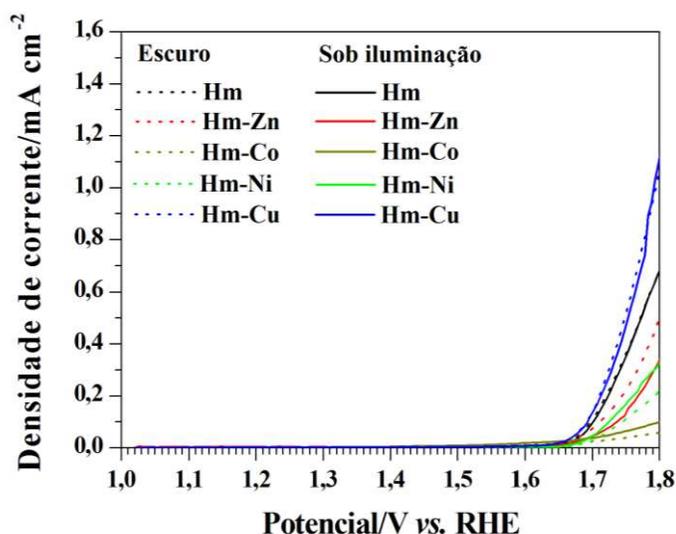


Figura 14- Evolução de hidrogênio a partir da água para as amostras de hematita pura e dopadas.

Da análise da Figura 14, pode-se verificar que os materiais sintetizados apresentaram geração de corrente próximos do mesmo potencial (aproximadamente 1,65 V vs RHE). A dopagem estrutural elevou a atividade fotoeletroquímica nos materiais com cobalto e níquel, conforme verificado pelo aumento da densidade de corrente. A amostra dopada com zinco reduziu a sua densidade de corrente quando na presença de luz, enquanto que, na amostra com cobre, não foi possível verificar alteração na sua fotoatividade, embora essa amostra tenha apresentado a maior densidade de corrente quando comparada com as demais.

Iervolino e colaboradores [92] produziram hematita por meio do método de eletrodeposição e observaram que a hematita dopada com zinco aumentava a produção de hidrogênio; já as hematitas modificadas com cobre e cobalto apresentaram menor densidade de corrente na presença de luz, discordando dos resultados mostrados neste trabalho. Já Tsege e colaboradores [93] prepararam hematitas pelo método hidrotermal realizando a dopagem com cobre nas seguintes proporções 0,5, 3 e 5%; eles verificaram que a possível inserção do metal na estrutura cristalográfica da hematita aumentou a atividade fotoeletroquímica nos três ensaios realizados, sugerindo que o método utilizado no preparo e na deposição exercem um papel significativo na avaliação do efeito da dopagem.

c) Fragmentação molecular da Amônia

A Figura 15 mostra os resultados da evolução de hidrogênio a partir da amônia, verificada pelas curvas de densidade de corrente versus o potencial.

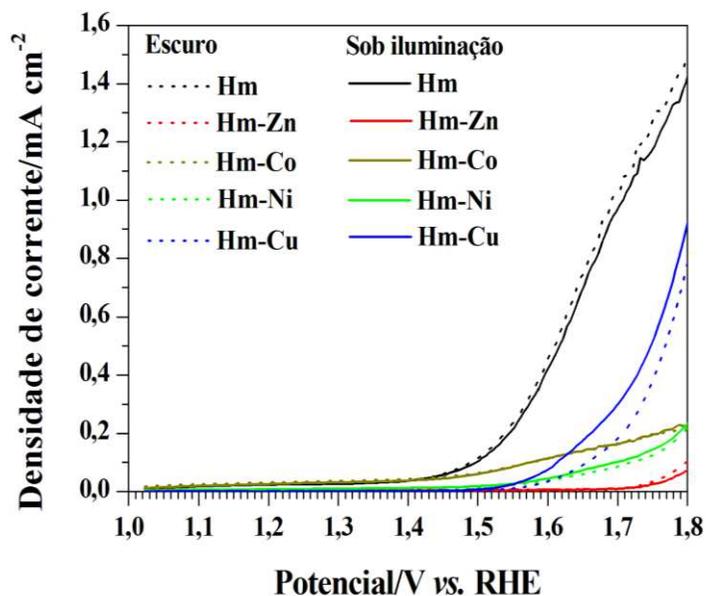


Figura 15 - Evolução de hidrogênio a partir da solução de amônia água para as amostras de hematita pura e dopadas.

Dos testes utilizando a amônia e mostrados na Figura 15, a hematita pura foi o material com maior densidade de corrente evidenciando que a dopagem estrutural não elevou a atividade eletroquímica dos materiais. Quanto a fotoatividade, não foi possível verificar elevação na geração de corrente na presença de luz para a maioria dos materiais, com exceção da amostra dopada com cobre, que embora a fotocorrente gerada tenha sido menor do que a hematita pura, é possível que a mudança estrutural tenha modificado a taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ .

Estudos associados a produção de hidrogênio a partir da amônia, simulando um efluente poluente, são relativamente recentes, existindo poucos trabalhos na literatura com esse objetivo.

6.2 Carbon dots/Heterojunções

6.2.1 Síntese dos carbon dots

Os materiais foram sintetizados e purificados pelas metodologias propostas e descritas no item 5.3.1.

A Figura 16 mostra o comportamento das soluções de CDS submetidas a radiação UV, sendo (A) a solução preparada com água, (B) com HAc e (C) com amônia.

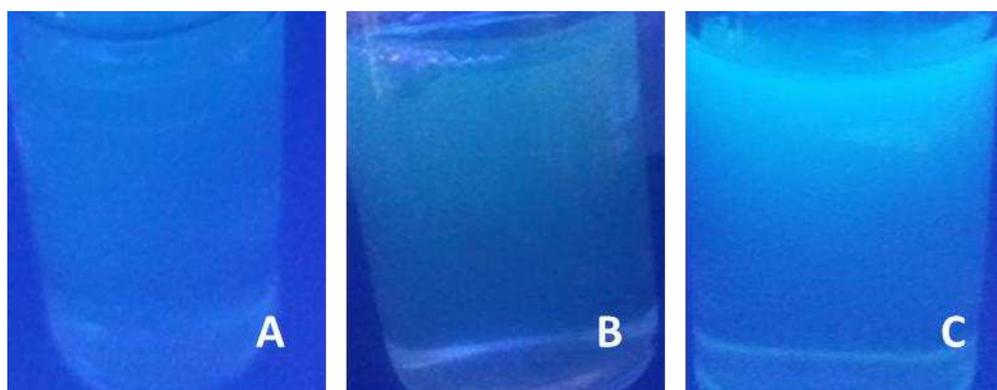


Figura 16: Soluções de CDs sob radiação UV

Da análise visual das soluções de CDS, pode-se verificar que a solução preparada com amônia apresenta uma maior fotoluminescência quando comparada com as demais soluções.

A Tabela 03 mostra as concentrações das soluções precursoras dos CDS e a Tabela 04 as concentrações das nanopartículas de carbono após a etapa de carbonização, o pH e a condutividade elétrica após a diálise.

Tabela 03 – Concentrações das soluções precursoras.

Solução/Concentração	Colágeno / g L ⁻¹
Colágeno/Água	5,0
Colágeno/Amônia	17,7
Colágeno/HAc	12,2

Tabela 04 – Concentrações de CDs, pH e condutividade após processo de diálise.

Solução/Concentração	CDs / g L ⁻¹	pH	$\mu/\mu\text{s.cm}^{-1}$
Colágeno/Água	1,11	7,6	341
Colágeno/Amônia	2,40	8,10	1012
Colágeno/HAc	1,32	4,80	885

Dos resultados obtidos após a carbonização das soluções precursora (Tabela 04), a menor concentração de CDs foi obtida na dissolução do colágeno e a maior concentração na solução de amônia, como esperado e visualizado na Figura 16. Esse resultado era esperado, tendo em vista que em condições ácidas e básicas a hidrólise das cadeias peptídicas é acelerada, principalmente em condições alcalina, já que o colágeno possui grupos aminos em sua estrutura que são liberados em meio básico [93]. Também pode-se verificar que a maior concentração foi obtida a partir da solução precursora básica de amônia, assim como os maiores valores de condutividade que podem estar relacionados a maior quantidade de grupos funcionais desprotonados na superfície das nanoestruturas ou devido a resíduos do processo reacional, que ficam adsorvidos e não são eliminados durante a diálise.

6.2.2 Síntese das Heterojunções puras e com CDs

As heterojunções baseadas em bismuto e CDs foram sintetizadas; embora não tenha sido possível a obtenção da heterojunção pretendida ($w\text{-BiVO}_4/\text{V}_2\text{O}_3$) foi possível realizar os testes para avaliação da performance fotocatalítica dos CDs. A Figura 17 mostra as heterojunções sintetizadas com e sem as partículas de CDs.

**Amostra sem CDs****Amostra com CDs**

Figura 17- Heterojunções sintetizadas para testes das propriedades fotocatalítica dos CDs

6.2.3 Caracterizações CDs/Heterojunções

a) Caracterizações CDs

Os CDS foram observados por Microscopia de Força Atômica – AFM e as imagens dos CDs sintetizados a partir da água, HAc e Amônia podem ser visualizadas na Figura 18 (A), (B) e (C), respectivamente.

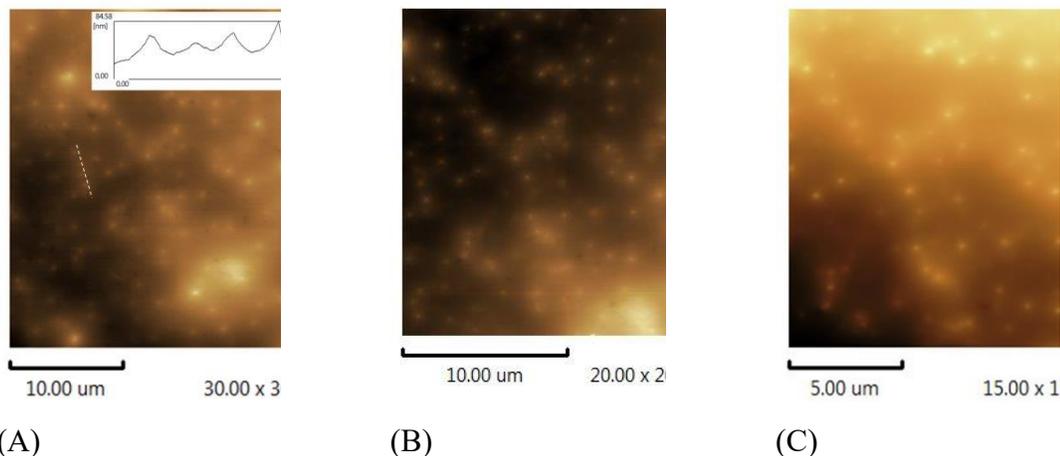


Figura 18 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Força Atômica dos CDs.

Das imagens obtidas verificou-se que as nanopartículas de carbono sofreram aglomeração, porém foi possível visualizar nanomateriais com diâmetros da ordem de 10 nm.

b) Caracterizações das Heterojunções baseadas em bismuto

As amostras das heterojunções puras e com CDs preparadas foram analisadas por MEV e EDS, Figura 19 (a, b) e Figura 19 (c, d), respectivamente. A Figura 19(e) mostra a Microscopia Eletrônica de Transmissão da heterojunção com pontos de carbono e a Figura 19 (f) mostra os pontos de carbonos analisados por AFM.

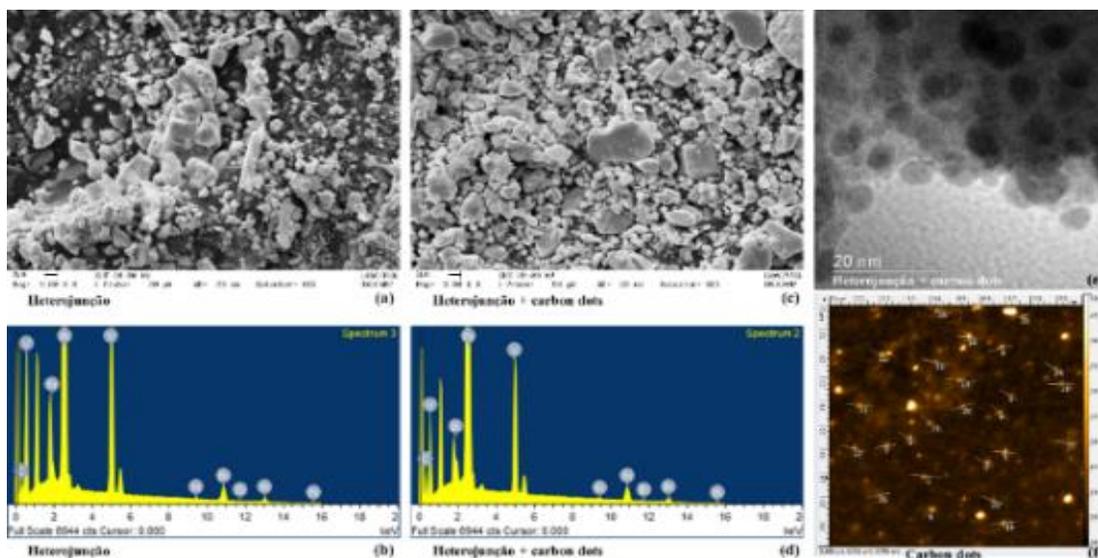


Figura 19 – (a) e (c) MEV das heterojunções, (b) e (d) EDS das heteronjunções, (e) MET da heterojunção com dots, (f) AFM dos dots

As morfologias das partículas das amostras com e sem pontos de carbono, observadas por MEV são similares. Os dados de EDS evidenciam a ocorrência dos principais elementos presentes nas amostras (Bismuto e Vanádio). A MET mostra que as partículas presentes na heterojunção possuem escala nanométrica e o AFM evidência agregados das partículas de carbono, com formatos esféricos, de tamanho médio de aproximadamente 2nm estimados a partir do software *Gwyddion* versão 2.65.

Os difratogramas para as amostras preparadas são mostrados na Figura 20 e exibem picos de reflexão característicos de diferentes fases. Três fases importantes foram identificadas para justificar a atividade fotocatalítica dos materiais, são elas: BiVO_4 (JCPDS card # 14-688), $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$ (JCPDS card # 14-688) e Bi_2O_3 (JCPDS card # 45-1344). Comparando os dois difratogramas pode-se observar que não ocorreu a formação de nenhuma fase cristalina que pudesse estar associada a inserção dos CDs, de forma que os materiais poderiam ser utilizados para análise das performances desses nanomateriais.

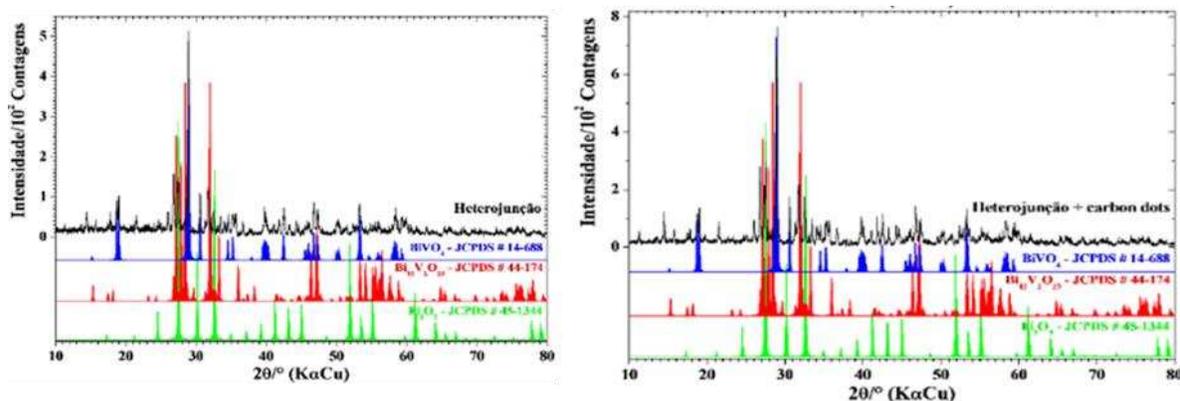


Figura 20 – Difratoogramas das heterojunções sem CDs a esquerda e com CDs a direita.

6.2.4 Testes Fotocatalíticos

A Figura 21 mostra os resultados da degradação da solução de rodamina B para os ensaios propostos. Dos ensaios realizados pode-se verificar que a presença de luz e adição de peróxido de hidrogênio provocou apenas um leve aumento na descoloração da solução modelo (aproximadamente 7%). Os maiores valores de descoloração foram obtidos no ensaio com a amostra com pontos de carbono e na presença de H_2O_2 , que foi responsável por uma redução de 53% na concentração do corante.

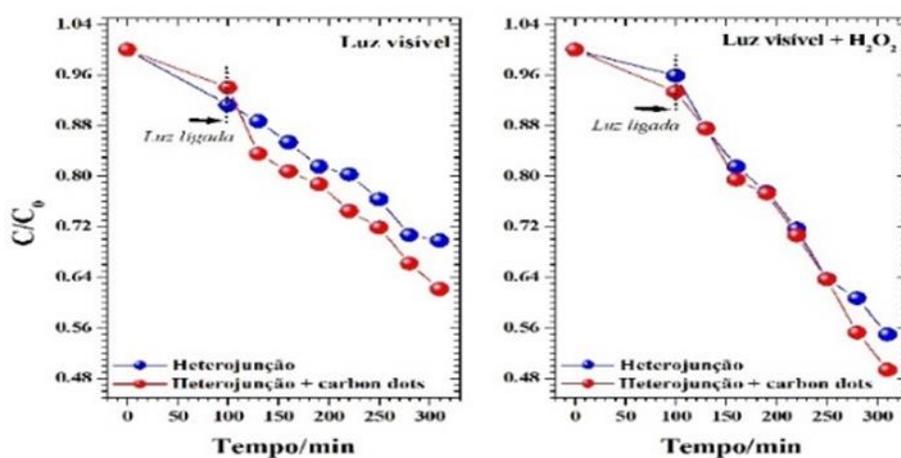


Figura 21 – Comparação das atividades fotocatalíticas dos materiais.

6.3 Compostos Ag_3PO_4 , Ag_2CrO_4 , Ag_3AsO_4 e heterojunção $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

6.3.1 Síntese

Os semicondutores Ag_3PO_4 , Ag_2CrO_4 , Ag_3AsO_4 foram produzidos por co-precipitação simples. A Figura 22 mostra o aspecto e coloração desses materiais após pulverização.

Todos os materiais exibiram colorações semelhantes às encontradas em suas formas puras, sendo elas: fosfato de prata (amarelo translúcido), cromato de prata (castanho avermelhado) e arseniato de prata (marrom escuro).



Figura 22 – Materiais baseados em prata preparados por co-precipitação

6.3.2 Caracterizações

a) Microscopia Eletrônica de Varredura

Os materiais foram analisados por microscopia eletrônica de varredura para análise das suas morfologias e os resultados são mostrados na Figura 23 (a) Ag_3PO_4 , (b) Ag_2CrO_4 e (c) Ag_3AsO_4 .

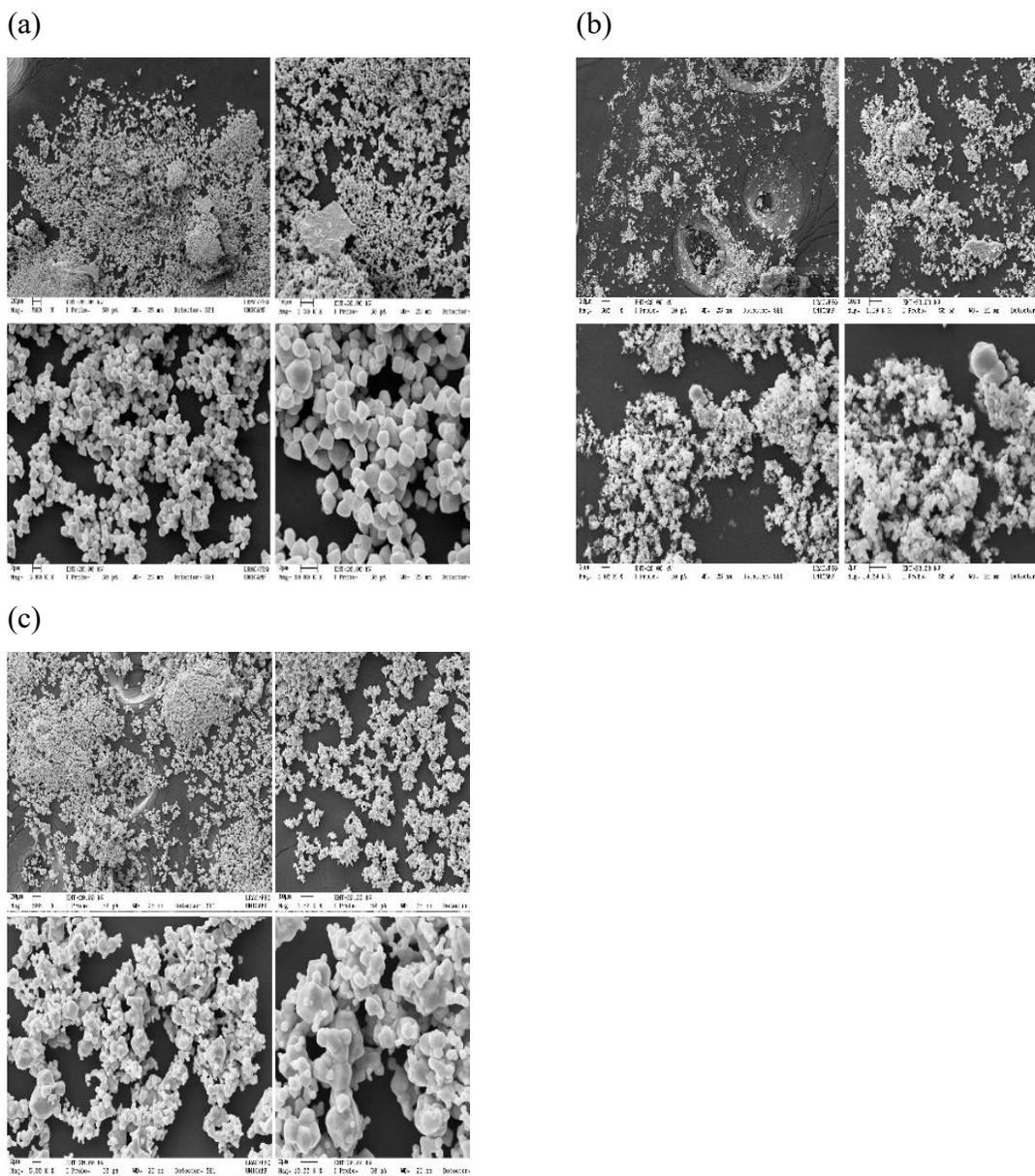


Figura 23 – Microscopias Eletrônicas de Varredura para os materiais (a) Ag_3PO_4 , (b) Ag_2CrO_4 e (c) Ag_3AsO_4 .

Verifica-se que as morfologias dos três materiais são similares. O fosfato de prata apresenta partículas mais esféricas do que as dos demais compostos; esta característica pode estar associada a uma maior área superficial, podendo influenciar positivamente a sua performance fotocatalítica.

b) DRX/EDS

Os difratogramas dos materiais baseados em prata são apresentados na Figura 24 (a) Ag_3PO_4 , (b) Ag_2CrO_4 e (c) Ag_3AsO_4 .

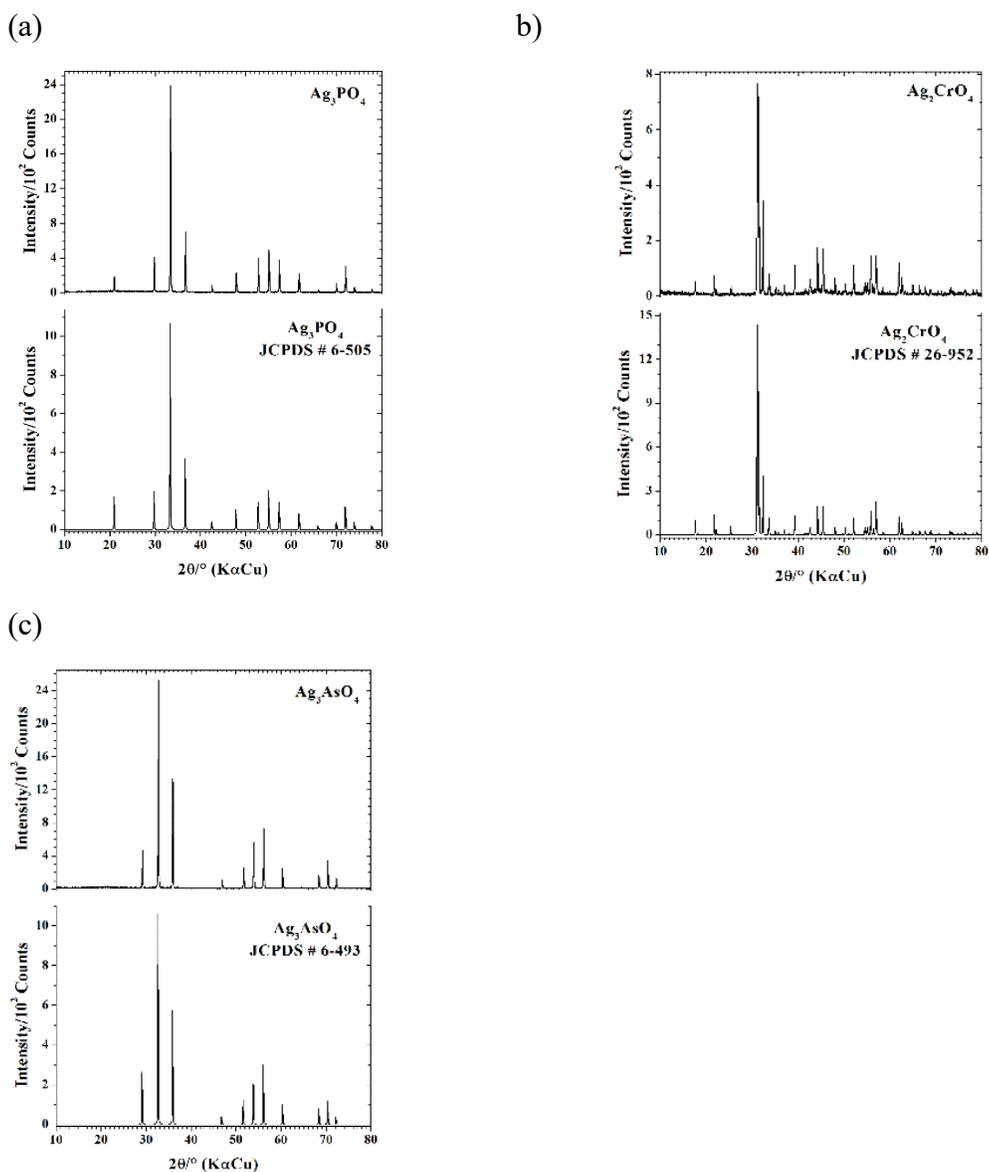


Figura 24 – Difratogramas dos materiais (a) Ag_3PO_4 , (b) Ag_2CrO_4 e (c) Ag_3AsO_4 .

Os difratogramas para o Ag_3PO_4 (Figura 24 (a)), Ag_2CrO_4 (Figura 24 (b)) e Ag_3AsO_4 (Figura 24(c)) evidenciam a formação de cristais bem definidos, com picos de difração nítidos e intensos que pode ser indexado à estrutura cristalina cúbica de corpo centrada do Ag_3PO_4 (JCPDS # 6-505), a estrutura ortorrômbica do Ag_2CrO_4 (JCPDS # 26-952) e fase cúbica do Ag_3AsO_4 .

d) Reflectância difusa

As propriedades de absorção óptica dos materiais Ag_3PO_4 , Ag_2CrO_4 e Ag_3AsO_4 foram analisadas por espectroscopia de reflectância difusa. Todos os materiais exibem boa capacidade de absorção óptica na região do visível (comprimento de onda entre 200 a 800 nm), conforme verificado na Figura 25. Para construção do Tauc plot considerou-se que a transição é indireta para os fotocatalisadores Ag_3PO_4 [103] e Ag_2CrO_4 [104] e direta para o Ag_3AsO_4 [37].

A partir do gráfico de Tauc, foram estimados os valores de *bandgaps* para o Ag_3PO_4 e Ag_2CrO_4 (Figura 26 (a)) e Ag_3AsO_4 (Figura 26 (b)), sendo os valores encontrados iguais a 2,35 eV, 1,74 eV e 1,75 eV, respectivamente.

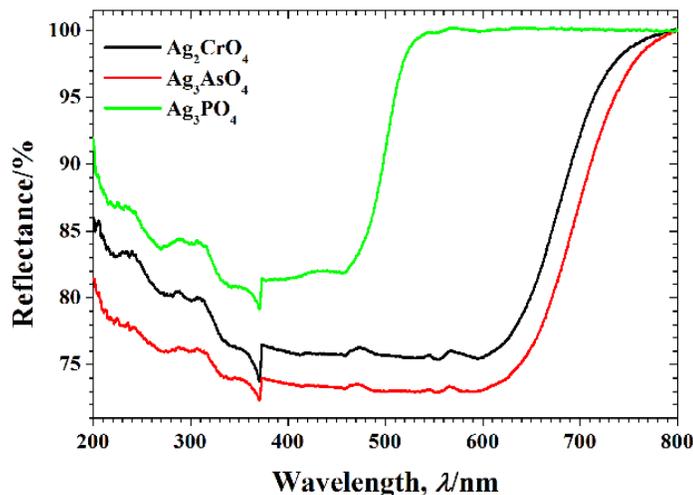


Figura 25: Espectros UV-vis dos materiais baseados em prata.

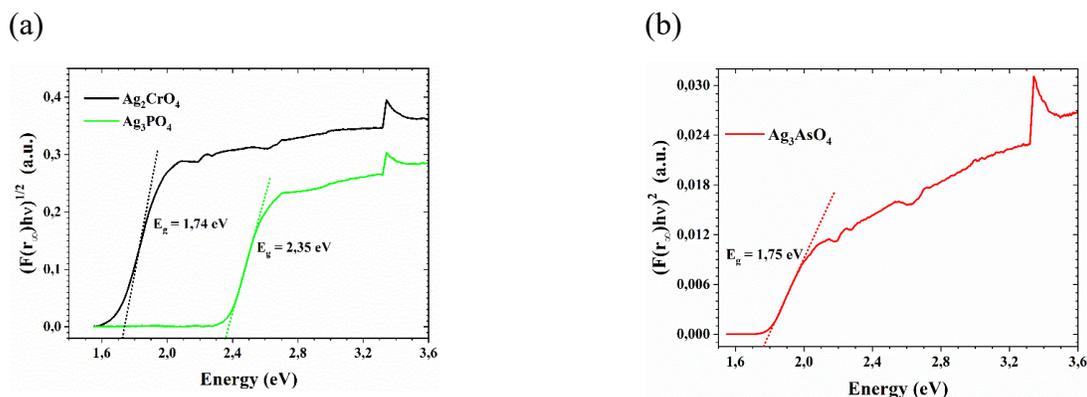


Figura 26: Tauc Plot para (a) Ag_3PO_4 e Ag_2CrO_4 e (c) Ag_3AsO_4 .

6.3.3 Teste fotocatalíticos, cinética e mecanismo reacional

a) Ag_3PO_4 , Ag_2CrO_4 , Ag_3AsO_4

Os espectros de UV-Vis para acompanhamento da degradação do corante RhB, pelos fotocatalisadores (A) Ag_3PO_4 , (B) Ag_2CrO_4 e (C) Ag_3AsO_4 são mostrados na Figura 27.

Sabe-se que a adsorção do corante na superfície do catalisador é um fator que pode influenciar a sua atividade fotocatalítica. Para avaliar o processo de adsorção na superfície dos materiais, a suspensão foi agitada durante 30 min na ausência de luz. Verificou-se que o processo de adsorção dos corantes RhB e MO nas superfícies dos materiais avaliados não é tão significativo, logo as interações moleculares entre o poluente e a superfície dos materiais na ausência de luz são relativamente pequenas (Figura 27 D).

Dos resultados dos ensaios fotocatalíticos dos materiais pode-se verificar que todos os materiais apresentaram atividade fotocatalítica na degradação do corante RhB na presença de luz visível, sendo o Ag_3PO_4 o semiconductor com maior atividade fotocatalítica, atingindo cerca de 100% de degradação sob irradiação de luz visível em aproximadamente 20min, seguido do Ag_2CrO_4 e Ag_3AsO_4 , que apresentaram uma degradação significativa após 60min de reação.

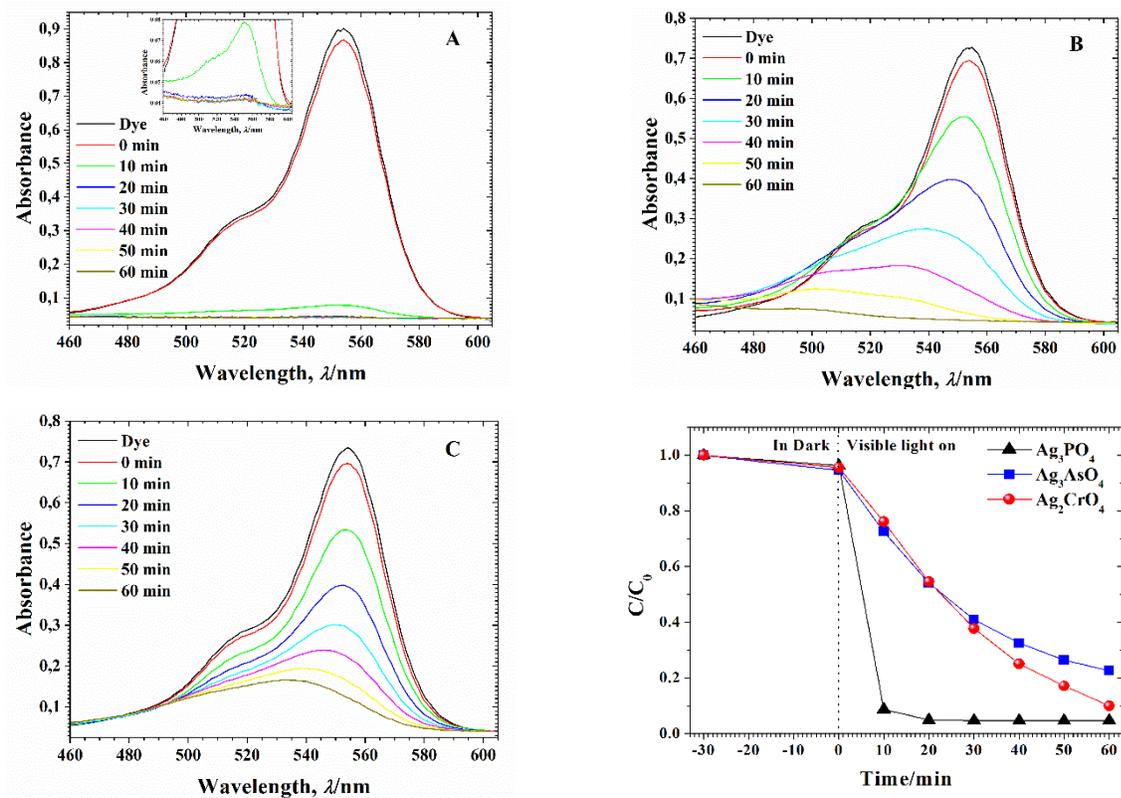


Figura 27 - Espectros UV-VIS para acompanhamento da descoloração do corante RhB, pelos fotocatalisadores (A) Ag₃PO₄, (B) Ag₂CrO₄ e (C) Ag₃AsO₄ e (D) Concentração de Rhb x tempo para cada fotocatalisador.

A Figura 28 mostra os espectros de UV-Vis para acompanhamento da degradação do corante MO para os semicondutores fotocatalisadores (A) Ag₃PO₄, (B) Ag₂CrO₄ e (C) Ag₃AsO₄.

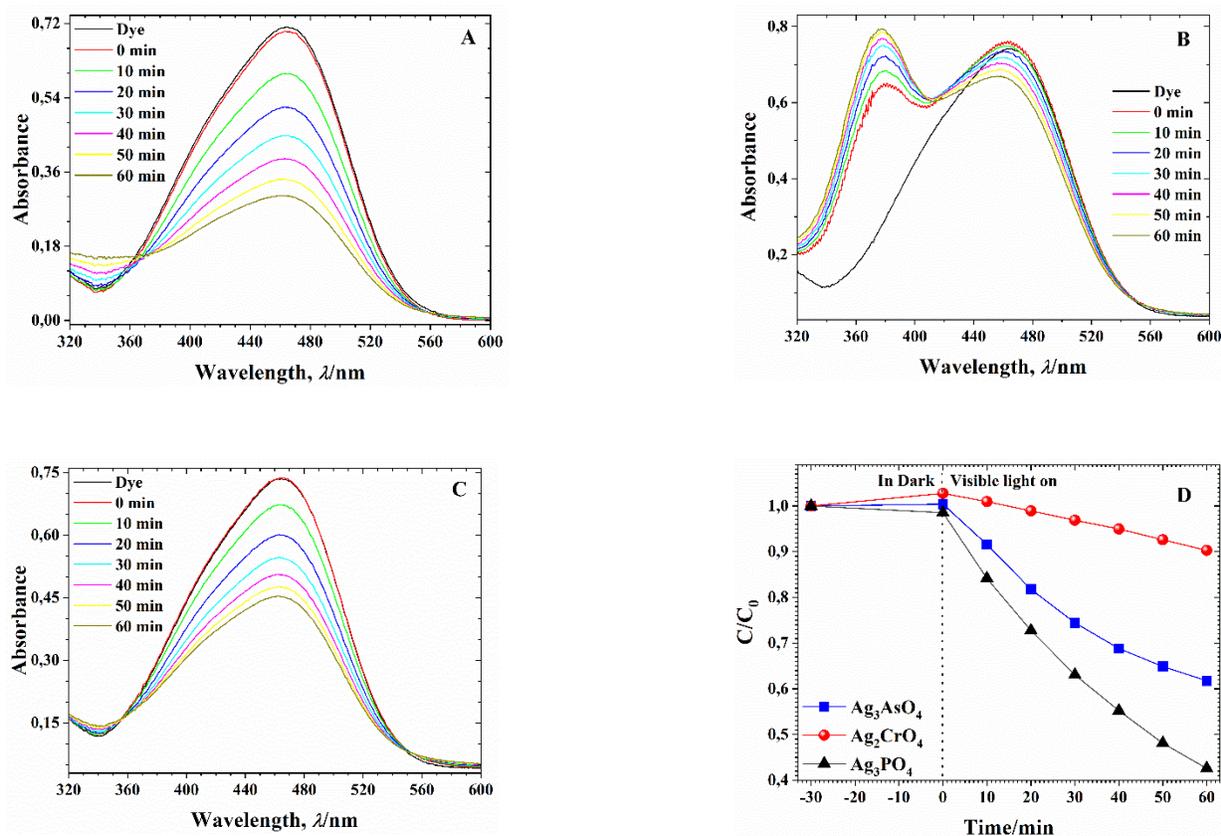


Figura 28 - Espectros UV-VIS para acompanhamento da descoloração do corante MO pelos fotocatalisadores (A) Ag_3PO_4 , (B) Ag_2CrO_4 e (C) Ag_3AsO_4 e (D) Concentração de MO x tempo para cada fotocatalisador.

Para o corante MO, Ag_3PO_4 foi o material que apresentou maior eficiência para degradação do corante aniônico seguido pelos materiais Ag_3AsO_4 e Ag_2CrO_4 , respectivamente. A ação fotocatalítica desse último material foi relativamente baixa, quando comparada as dos demais semicondutores.

Comparando os ensaios com os dois corantes, pode-se verificar que para todos os semicondutores a eficiência de degradação foi maior nas soluções aquosas de RhB.

Os materiais também tiveram suas atividades fotocatalíticas avaliadas durante dois reúsos (dois ciclos) e os resultados são mostrados na Figura 29 (A) para o corante RhB e Figura 29 (B) para o MO. Verificou-se que a redução da atividade dos materiais não foi tão significativa nos ensaios com o corante RhB; já para o MO a atividade foi consideravelmente reduzida durante o segundo ciclo utilizando os semicondutores Ag_3PO_4 e Ag_2CrO_4 .

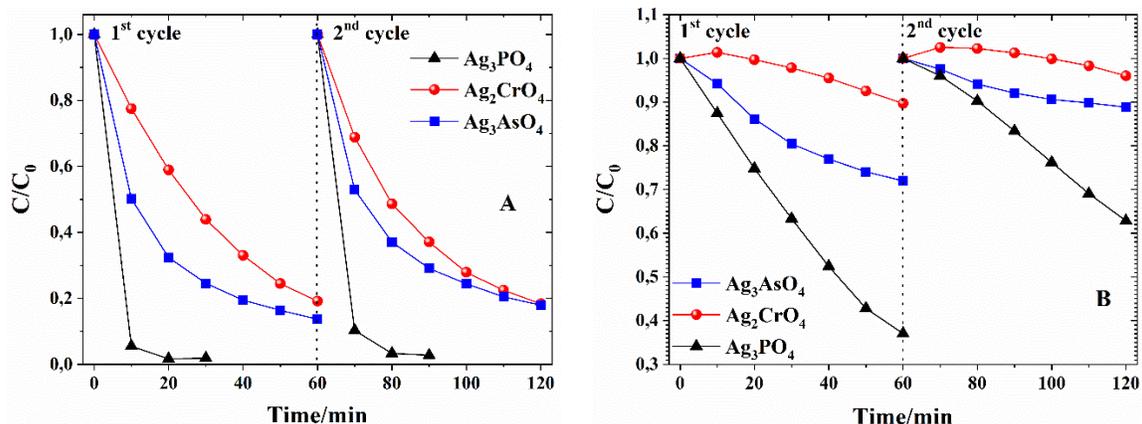


Figura 29: Reuso dos fotocatalisadores para os corantes A) Rhb e B) MO.

Para avaliar a cinética reacional a partir das informações dos ensaios de degradação foi plotado o gráfico de $\ln(C_0/C)$ versus tempo e observado que os dados formavam uma reta para ambas as reações de degradação dos poluentes Rhb e MO sugerindo uma cinética de primeira ordem.

As constantes de taxa (k) foram determinadas a partir da inclinação dos gráficos em relação à fotoatividade de Ag_3PO_4 , Ag_2CrO_4 e Ag_3AsO_4 nos ensaios de degradação dos corantes Rhb e MO, sob irradiação de luz visível, Figura 30 (a) e Figura 30 (b), respectivamente. Os dados obtidos mostram uma taxa cerca de 10,61, 2,94 e 17,9 vezes maior para o Ag_3PO_4 , Ag_3AsO_4 e Ag_2CrO_4 , respectivamente quando comparadas a degradação do corante Rhb em relação ao corante MO, tal resultado reforça que os fotocatalisadores possuem maior atividade na degradação de corantes catiônicos, como a Rhb.

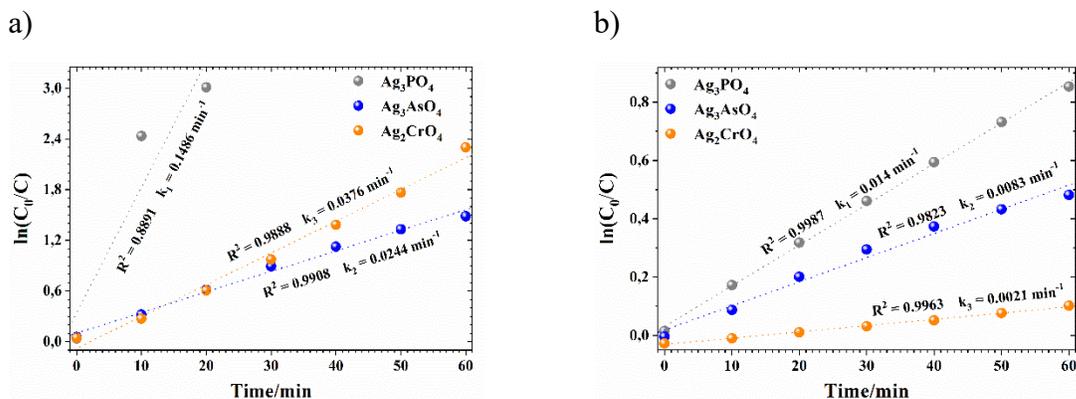


Figura 30: Cinética das reações de descoloração do corante Rhb (a) e MO(b).

Um experimento de captura de espécies reativas foi realizado para investigar as espécies envolvidas nos mecanismos de fotodescoloração de cada fotocatalisador para os dois corantes utilizados.

Na descoloração da solução do corante RhB, na presença dos fotocatalisadores Ag_3PO_4 e Ag_3AsO_4 foram utilizadas soluções dos reagentes EDTA-2Na (EDTA, 1mM), P-Benzoquinona (BQ, 1mM) e terc-butanol (terc-BuOH, 1mM), como inibidores de buracos foto gerados (h^+), do radical ânion superóxido ($\cdot O_2^-$) e radicais hidroxila ($\cdot OH$), respectivamente. Para o Ag_2CrO_4 foram utilizados terc-BuOH (1mM), nitrato de prata (SN, 1mM), BQ (1mM) e oxalato de amônio (AO, 1mM), como inibidores de radicais hidroxila ($\cdot OH$), elétron (e^-), radical ânion superóxido ($\cdot O_2^-$) e de buracos foto gerados (h^+), respectivamente.

Os dados experimentais, apresentados na Figura 31 mostram que, com a adição de EDTA, houve uma rápida desativação do fotocatalisador Ag_3PO_4 indicando que os buracos foto gerados são a contribuição dominante para a alta atividade deste fotocatalisador. Já para o Ag_3AsO_4 , a atividade foi significativamente interrompida com a adição tanto de EDTA como de BQ, indicando que os responsáveis pela sua atividade fotocatalítica são, principalmente, os buracos foto gerados e em menor proporção o ânion superóxido. A adição de BQ e OA proporciona uma significativa desativação do Ag_2CrO_4 indicando que os buracos foto gerados e os radicais $\cdot O_2^-$ são os principais responsáveis pela sua atividade fotocatalítica.

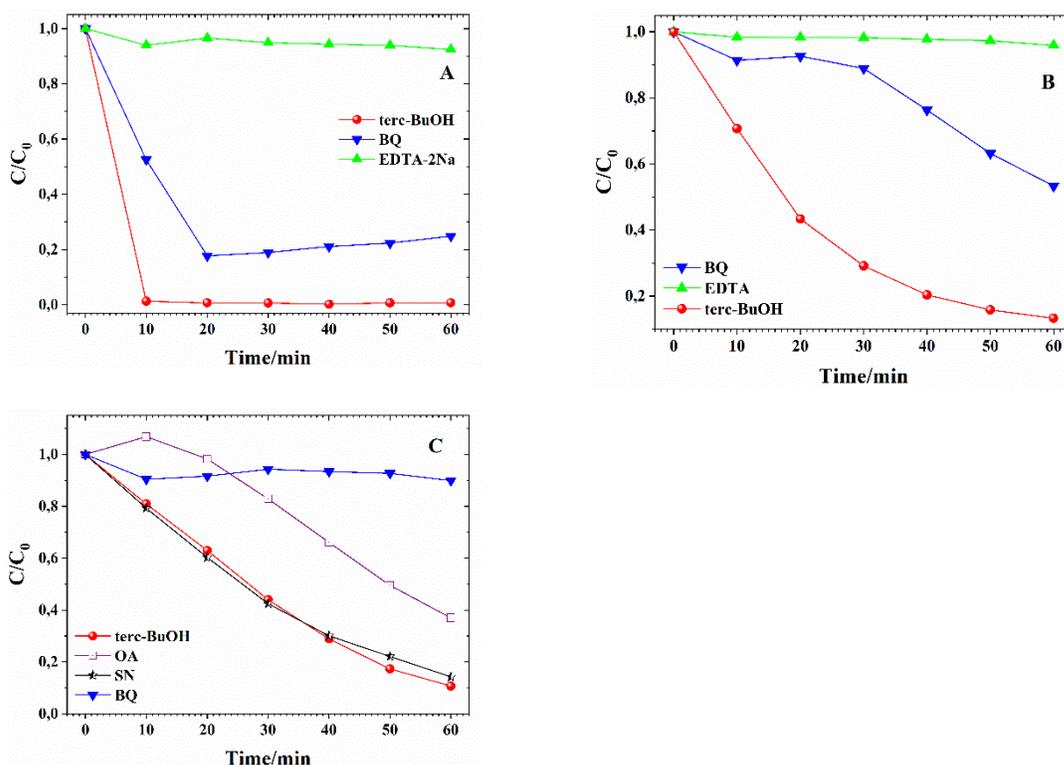


Figura 31: Ensaio de espécies reativas para o fotocatalisador a) Ag_3PO_4 , b) Ag_3AsO_4 e c) Ag_2CrO_4 .

Para determinação dos mecanismos envolvidos no processo de decoloração do MO também foram realizados estudos das espécies reativas e os resultados são mostrados na Figura 32.

Para o Ag_3AsO_4 foram utilizados os mesmos reagentes para os ensaios com o corante RhB, já para o Ag_2CrO_4 foram utilizados o terc-butanol (terc-BuOH, 1mM), trietanolamina (TEOA, 1mM) e P-Benzoquinona (BQ, 0.1mM), como inibidores de $\cdot\text{OH}$, h^+ e $\cdot\text{O}_2^-$, respectivamente. Para o Ag_3PO_4 foram utilizadas soluções dos reagentes AO (1mM), ácido ascórbico (AA, 1mM) e isopropanol (IPA, 1mM), como inibidores de h^+ , $\cdot\text{O}_2^-$ e $\cdot\text{OH}$, respectivamente.

A atividade do Ag_3AsO_4 foi interrompida, principalmente, pela adição de EDTA, indicando a dominância dos buracos foto gerados no mecanismo para decoloração (Figura 32.A). Para o Ag_2CrO_4 verifica-se que os principais responsáveis pela sua atividade fotocatalítica são os buracos foto gerados e ânions superóxido, já que com a adição de TEOA e BQ houve uma grande inibição do fotocatalisador (Figura 32.B). A adição de AA e AO

teve uma significativa redução na atividade do Ag_3PO_4 (Figura 32.C) indicando a dominância dos buracos foto gerados e radicais ânion superóxido na descoloração das soluções de MO.

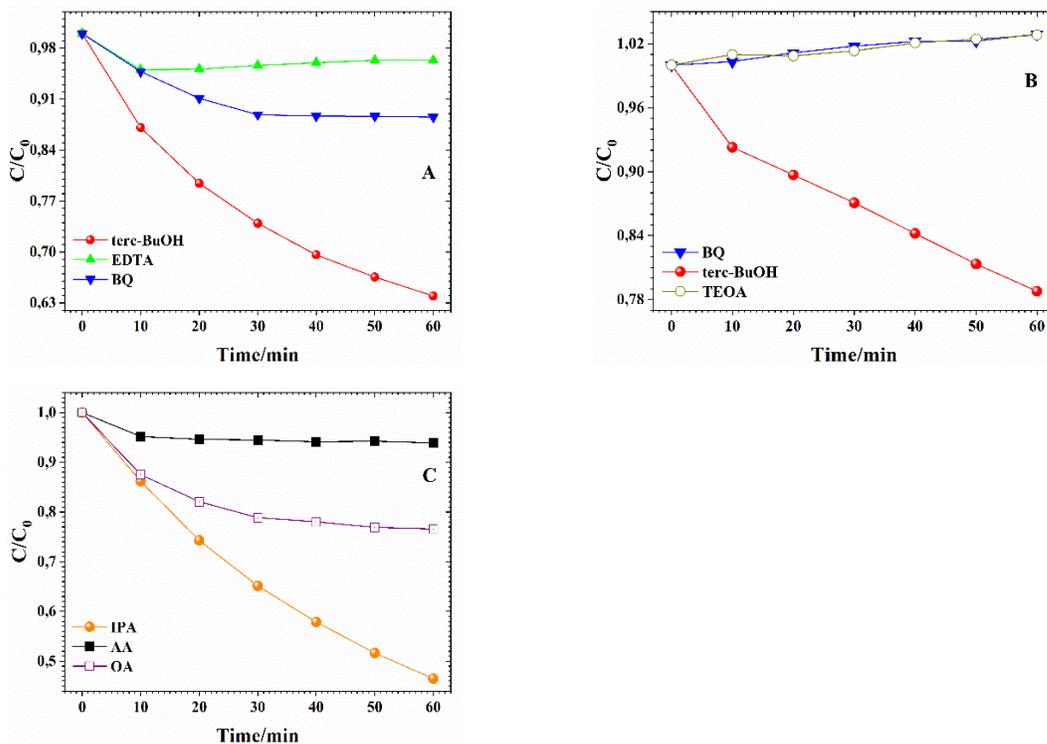


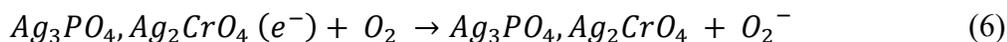
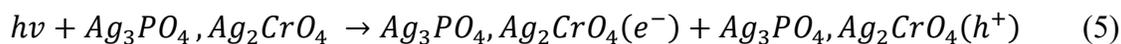
Figura 32: Ensaios de espécies reativas para os fotocatalisadores a) Ag_3AsO_4 , b) Ag_2CrO_4 e c) Ag_3PO_4 .

Conforme verificado nos ensaios com espécies reativas, os fotocatalisadores Ag_3PO_4 e Ag_2CrO_4 , preparados por co-precipitação durante desenvolvimento deste trabalho, apresentam mecanismos reacionais semelhantes para os processos de descoloração das soluções modelos de RhB e MO, fato também verificado em outras publicações científicas [95] [96] [97].

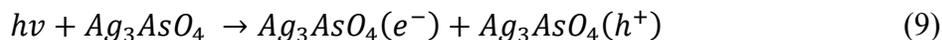
A Figuras 33 (A) e (B) mostra os mecanismos reacionais dos semicondutores Ag_3PO_4 e Ag_2CrO_4 , respectivamente. Esses materiais quando expostos a luz visível, absorvem fótons com energias maiores que o seu valor de bandgap E_g e, assim, os elétrons (e^-) da banda de valência VB saltam para a banda de condução CB deixando buracos (h^+) (Equação 5). Em condições normais, os pares e^-/h^+ se recombinam deixando apenas alguns e^- que vão até a

superfície do material para participar da descoloração das soluções do corante. Na superfície, ocorre a redução de O_2 a O_2^- pelos e^- fotogerados (Equação 6). Estes O_2^- produzidos e os h^+ da banda de valência, podem se combinar com os corantes para produzir, entre outros produtos orgânicos, CO_2 e H_2O (Equação 7). A oxidação da água pelos h^+ também pode levar a formação de OH^- , intensificando a degradação do corante devido a sua alta reatividade.

No processo de fotodegradação utilizando o Ag_3PO_4 , também podem ser geradas nanopartículas de Ag^0 (Equação 8), que aumentam a absorção de luz devido aos efeitos de ressonância plasmódica de superfície (SPR) [96]. Além disso, as nanopartículas de Ag^0 ajudam a prolongar a recombinação e^-/h^+ , por atuar como aprisionadoras de e^- [96].



Em 2013, TANG et. al., ao sintetizar o Ag_3AsO_4 , propôs um mecanismo baseado na dominância dos buracos fotogerados na atividade fotocatalítica (Figura 34 (C)). Ao realizarem um estudo das energias de banda de valência (VB) e banda de condução (CB), percebeu-se que o potencial VB do Ag_3AsO_4 é alto, 2,22 eV, o que explica a forte capacidade oxidante dos buracos fotogerados, sendo a principal razão pela atividade fotocatalítica na descoloração dos corantes e mostrada nas equações 9 e 10. Os autores estimaram o CB para esse semicondutor em 0,62 eV, um potencial menor que o potencial de eletrodo $Ag/AgNO_3$ (0,80 eV); sendo assim, os íons Ag^+ podem ser reduzidos a prata metálica (Ag^0) pelos buracos fotogerados de Ag_3AsO_4 , (Equação 11), aumentando a atividade fotocatalítica pelo prolongamento da recombinação e^-/h^+ , como descrito anteriormente.



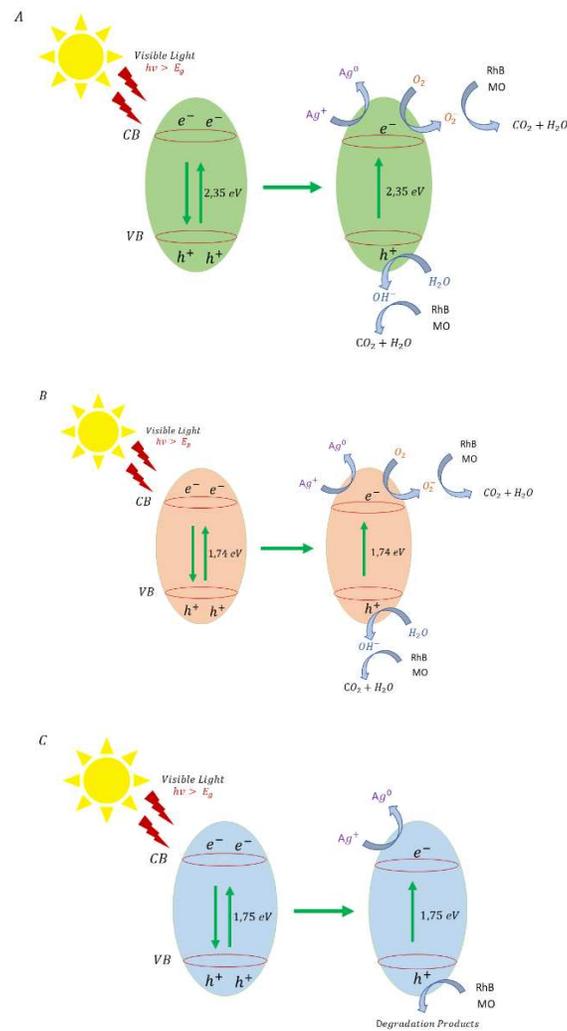


Figura 33 - Esquema do mecanismo proposto para os fotocatalisadores A) Ag_3PO_4 B) Ag_2CrO_4 e C) Ag_3AsO_4 .

b) $Ag_3PO_4/\alpha-Fe_2O_3$

A atividade fotocatalítica do Ag_3PO_4 já é estudada há alguns anos, e esse material vem demonstrado alta eficiência para a remoção e degradação de corantes orgânicos [98] [99]. Nos estudos apresentados por Frindy e Sillanaa (2020) o Fe_2O_3 puro apresentou uma descoloração de 64% em 180min [100]. Este resultado apresentado é bem inferior aos obtidos por Santos et. Al (2020) em que a remoção de RhB pelo Ag_3PO_4 puro foi praticamente concluída após 20min de irradiação de luz visível [101].

A Figura 34 (a) e (b) apresentam os espectros de UV-vis do acompanhamento da reação de fotodegradação do RhB para os semicondutores Ag_3PO_4 e $Ag_3PO_4/\alpha Fe_2O_3$, respectivamente. A Figura 35 (c) mostra o decaimento da concentração de corante RhB em função do tempo de irradiação.

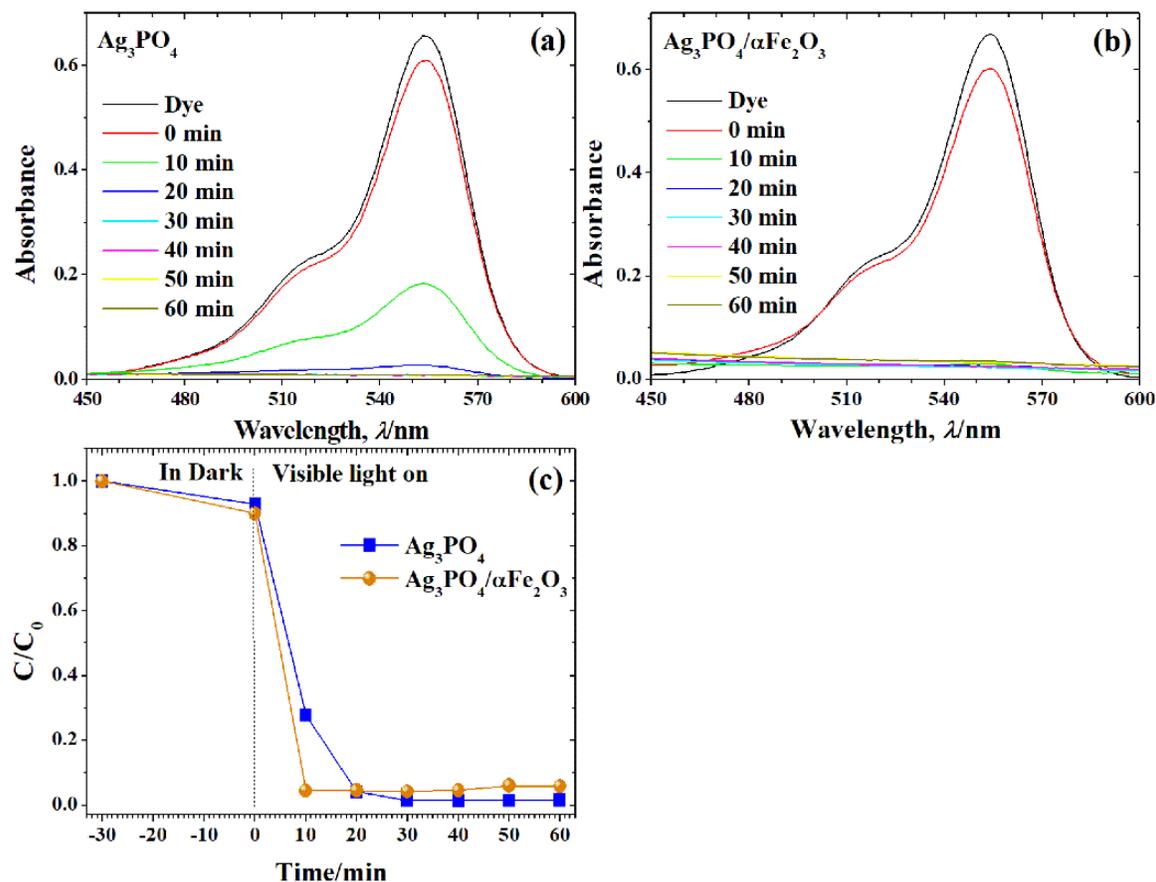


Figura 34 - Espectros UV-VIS para acompanhamento da descoloração do corante RhB (a) Ag_3PO_4 , (b) $Ag_3PO_4/\alpha Fe_2O_3$ e (c) Concentração de RhB x tempo para cada fotocatalisador.

Ao final do ensaio fotocatalítico de descoloração da solução modelo de RhB, totalizando 60min de de irradiação de luz visível, o Ag_3PO_4 apresentou uma atividade levemente maior do que o $Ag_3PO_4/\alpha Fe_2O_3$, obtendo uma eficiência de 98,58% e 95,57%, respectivamente.

Entretanto, inicialmente o $Ag_3PO_4/\alpha Fe_2O_3$ possui uma maior velocidade na descoloração, atingindo uma eficiência de 94,14% em apenas 10min, enquanto o Ag_3PO_4 atingiu uma eficiência de 72,19% no mesmo tempo.

Os espectros UV-VIS para o acompanhamento da descoloração do corante MO para o Ag_3PO_4 e $Ag_3PO_4/\alpha Fe_2O_3$ são mostrados nas Figuras 35 (a) e 35 (b), respectivamente. Já o decaimento das concentrações de MO versus o tempo para cada fotocatalisador são apresentados na Figura 36.c.

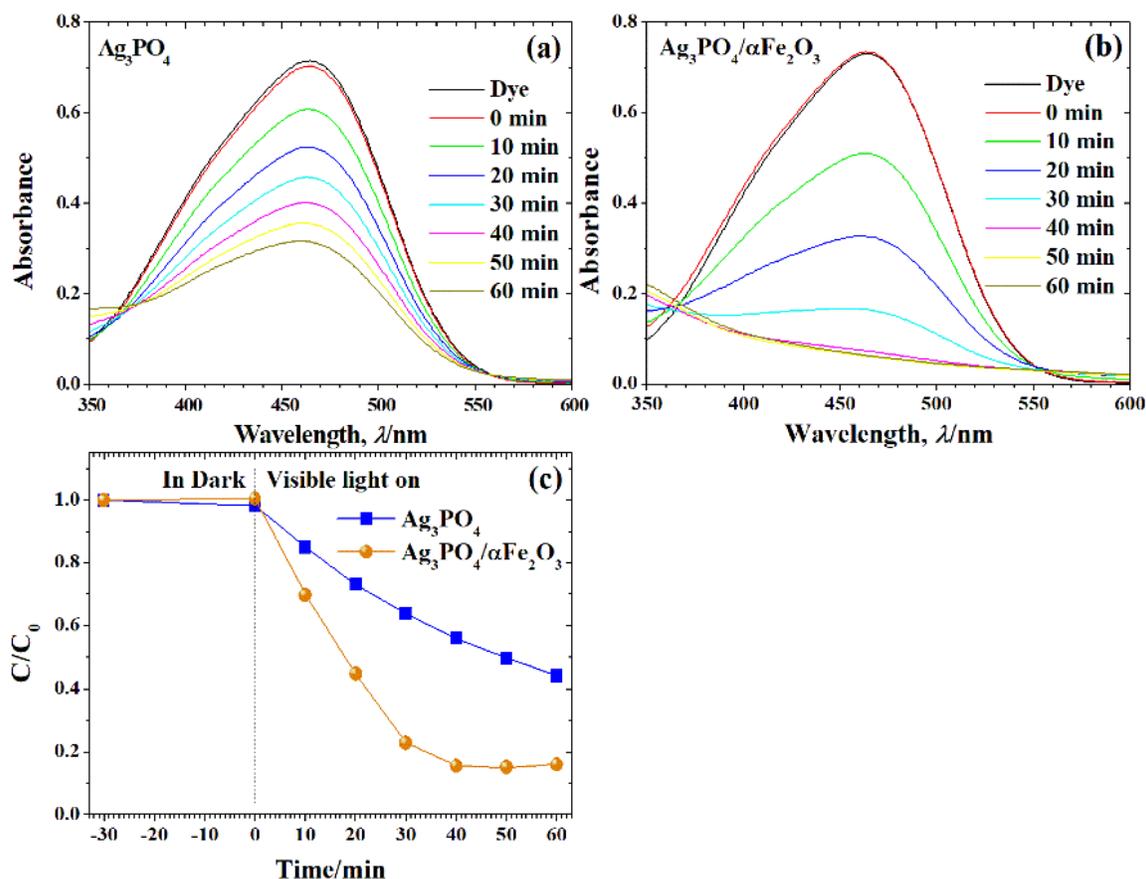


Figura 35 - Espectros UV-VIS para acompanhamento da descoloração do corante MO (a) Ag_3PO_4 , (b) $Ag_3PO_4/\alpha Fe_2O_3$ e (c) Concentração de MO versus tempo para cada fotocatalisador.

Na descoloração do corante MO, o Ag_3PO_4 apresentou menor atividade fotocatalítica quando comparado com o ensaio com o corante RhB, atingindo eficiência de 55,75%, após 60 min de irradiação de luz visível e de acordo com o trabalho publicado por Hu et. Al (2020) onde após 120min de irradiação houve 75% de remoção do corante MO

pelo semicondutor Ag_3PO_4 puro, indicando uma maior afinidade do Ag_3PO_4 por corantes catiônicos como RhB [101]. A heterojunção Ag_3PO_4/Fe_2O_3 , apresentou uma maior atividade fotocatalítica quando comparada ao fosfato de prata puro na remoção do corante MO atingindo 83,93% de eficiência após 60 minutos de reação.

Apesar da eficiência atingida pelo Ag_3PO_4/Fe_2O_3 no processo de descoloração do corante MO ter sido menor que a atingida no corante RhB, os resultados mostram uma remoção significativa e satisfatória após 60min de irradiação de luz visível, evidenciando que a heterojunção Ag_3PO_4/Fe_2O_3 , melhora a eficiência da remoção de corantes aniônicos, como o MO. A velocidade de descoloração inicial se mantém maior para o Ag_3PO_4/Fe_2O_3 , atingindo 30,17% de degradação após 10min de irradiação de luz visível, enquanto o Ag_3PO_4 atingiu 15,02% no mesmo tempo.

QIANA et al. (2022) também avaliaram a atividade fotocatalítica da heterojunção o Ag_3PO_4/Fe_2O_3 e concluíram que o aumento da remoção do corante MO material se dá pelo fato de que tanto o Ag_3PO_4 quanto o Fe_2O_3 podem absorver prótons quando submetidos a irradiação de luz visível e então criar os pares elétron/lacuna e devido a influência do campo eletrostático no interior da heterojunção, as lacunas movem-se para a região do Ag_3PO_4 e os elétrons para o Fe_2O_3 , o que dificulta a recombinação elétron/lacuna e aumenta a atividade fotocatalítica de oxidação do corante orgânico MO [102].

As constantes cinéticas (k) das taxas de descoloração dos corantes RhB e MO foram obtidas a partir do ajuste das curvas de progresso, de acordo com o modelo de pseudo-primeira ordem, onde $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$ e são mostradas nas Figuras 36 (a) e 36 (b), respectivamente. Dos ajustes realizados, para o corante RhB foi possível determinar a taxa de descoloração dos compostos obtendo $0,1141 \text{ min}^{-1}$ para a heterojunção Ag_3PO_4/Fe_2O_3 e de $0,1499 \text{ min}^{-1}$ para o Ag_3PO_4 . Para o corante MO taxas reacionais para o Ag_3PO_4/Fe_2O_3 foi de $0,0418 \text{ min}^{-1}$ cerca de 3 vezes maior do que o Ag_3PO_4 , cujo valor obtido foi de $0,0133 \text{ min}^{-1}$.

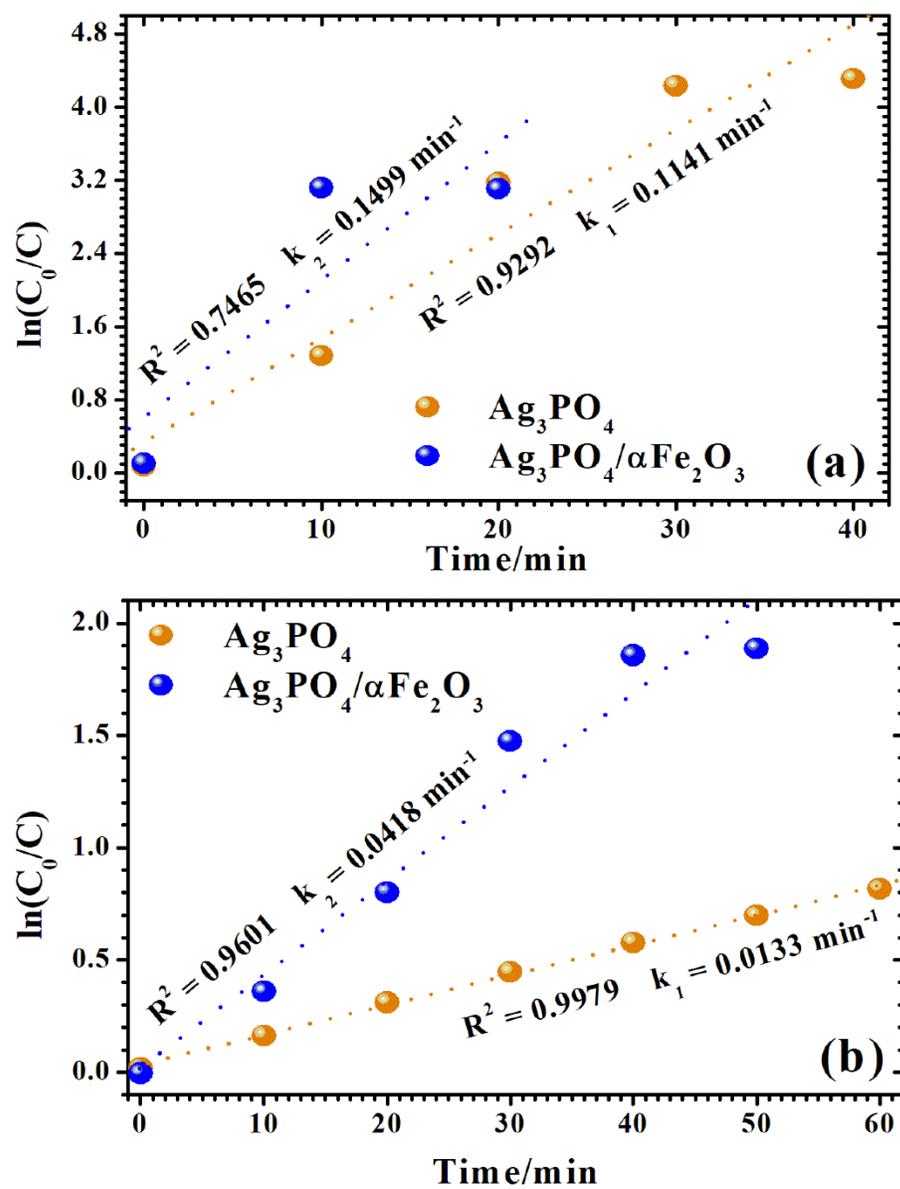


Figura 36: Cinética das reações de descoloração do corante RhB (a) e MO (b) para os materiais Ag_3PO_4 e $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

7. CONCLUSÕES

Este trabalho foi realizado com o propósito de identificar lacunas tecnológicas e de conhecimento acerca de materiais semicondutores que pudessem ser utilizados em aplicações ambientais. Dentro desse propósito foram selecionados para estudo as nanopartículas de carbono (CDs), hematitas nanoestruturadas com íons metálicos, semicondutores baseados em prata (fosfato, cromato e arseniato, assim como a proposta de uma heterojunção fosfato/hematita, que tiveram suas performances avaliadas na degradação de compostos orgânicos modelos; e para a hematita, especificamente, foi avaliada adicionalmente a produção de hidrogênio molecular a partir da água e amônia.

As hematitas nanoestruturadas com cátions metálicos foram sintetizadas por co-precipitação e caracterizadas por diferentes técnicas que comprovaram que os dopantes foram inseridos na sua rede cristalina modificando a sua estrutura. Dos ensaios fotocatalíticos para produção de hidrogênio molecular a partir da água e amônia verificou-se que o material puro e dopado com os cátions selecionados não foi muito sensível a luz visível, sendo os melhores resultados os obtidos com a hematita dopada com cobre e utilizado a amônia como substrato. Da avaliação da hematita dopada com 5% de zinco verificou-se ocorreu um aumento de 14% na eficiência de degradação do corante indigo de carmim quando comparada com a hematita pura.

Quanto aos materiais baseados em prata todos foram produzidos por co-precipitação, caracterizados por diferentes técnicas que permitiram definir propriedades estruturais e morfológicas importantes, como as fases cristalográficas formadas. Dos testes fotocatalíticos realizados foi possível verificar que os melhores resultados ocorreram para o corante rodamina B e o material que apresentou melhor performance na degradação dos dois corantes foi o fosfato de prata o que corrobora com a literatura científica disponível. Para todos os materiais as bases de prata suas taxas de reações e seus mecanismos para descoloração dos corantes RhB e MO foram definidos. Os resultados de mecanismos reacionais mostraram que, para os três semicondutores, a ocorrência das reações estava associada aos pares elétron-buraco fotogerados. A heterojunção fosfato de prata/hematita melhorou a degradação dos corantes RhB e MO e em termos comparativos a melhoria foi mais acentuada na descoloração do corante MO.

Dos ensaios fotocatalíticos com os CDs verificou-se que a síntese a partir do colágeno residual utilizado a amônia foi a solução precursora que apresentou maior rendimento quantitativos em termos de CDs formados. A caracterização morfológica, com microscopia de força atômica foi possível verificar que os CDs se tratavam de nanopartículas, porém nos testes fotocatalíticos com a inserção dos CDs em uma heterojunção não foram verificadas melhoras significativas na degradação do corante modelo RhB, possivelmente os CDs não foram adequadamente ancorados na matriz da heterojunção ou se apresentaram poucos sensível a luz visível, já que sua fotoluminescência foi avaliada qualitativa sob radiação UV.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ajuste da síntese para produção da Heterojunção W-BiVO₄/V₂O₅ com a inserção dos *CDs*;
- Testes da heterojunção *CDs*/W-BiVO₄/V₂O₅ na produção de hidrogênio e degradação de compostos orgânicos e inorgânicos;
- Propostas de outras heterojunções com os materiais baseados em prata;
- Estudos de propostas para montagens de células fotoeletroquímicas para evolução de hidrogênio com heterojunções baseadas em prata e nanopartículas de carbono;
- Atualizar o estado da arte do uso da hematita como fotocatalisador para degradação de composto orgânicos e produção de hidrogênio;
- Estudar as limitações associadas das hematitas produzidas para evolução de hidrogênio, propor melhorias (uso de co-catalisadores e outros dopantes);

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UNESCO. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos (2023). Disponível em: https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000384657_por. Acesso: 02/02/2024.
- [2] ZHANG, M.; DU, H.; JI, J.; LI, F.; LIN, Y. C.; QIN, C.; ZHANG, Z.; SHEN, Y. Highly efficient $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Z-scheme photocatalyst for its enhanced photocatalytic performance in degradation of rhodamine B and phenol. *Molecules*, v. 26, 2021.
- [3] KHAKPOUR, Z., POURFARAHANI, H., MAGHSOUDIPOUR, A., & EBADZADEH, T. Synthesis and deposition of hematite nanoparticles on Fluorine-doped Tin Oxide (FTO) glass substrates. *Materials Today: Proceedings*, v. 5(7), p.15828–15835, 2018.
- [4] ZHU, Q., YU, C., & ZHANG, X. TI. Zn co-doped hematite photoanode for solar driven photoelectrochemical water oxidation. *Journal of Energy Chemistry*, v. 35, p. 30–36, 2019.
- [5] TAN, J.; PENG, J.; LI, Z.; LIU, D.; LI, WENBO. $\text{Ag}@\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ Nanocomposites as Photocatalyst for Degradation of Rhodamine B. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 6, p. 1–14, 2021.
- [6] SILVA, L. J.; COSTA, TADEU, M.S.; LIMA, M. S.; CRUZ-FILHO, J. F.; COSTA, M. J. S.; FERREIRA, M. V. R.; MARTINS, F. R.; SANTOS, R. S.; LUZ, G. E. Synthesis of Magnetic Recoverable $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ Composites For Enhanced Visible Light Photocatalysis. *Journal of Cluster Science*, v. 32, p. 1095–1105, 2021.
- [7] HARIT, A. K.; GUPTA, S.; WOO, H. Y.; CHANDRA, V. Enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B over Ag_3PO_4 / Polyaniline / NiFe_2O_4 nanocomposite under solar light irradiation. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 134, 2021.
- [8] ONU – Organização das Nações Unidas. Perspectiva Global Reportagens Humanas. (2024). Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2024/01/1826812>. Acesso 03/02/2024.
- [9] KANGAS, J.; NEVALAINEN, A.; MANNINEN, A.; SAVOLAINEN, H. Ammonia, hydrogen sulphide and methyl mercaptides in finnish municipal sewage plants and pumping stations. *The Science of the Total Environment*, v. 57, p. 49-55, 1986

- [10] WANG, H.; SU, Y.; ZHAO, H.; YU, H.; CHEN, S.; ZHANG, Y.; QUAN, X. Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia using atomic single layer graphitic-C₃N₄. *Environmental Science and Technology*, v. 48, p. 11984-11990, 2014.
- [11] LEE, J.; PARK, H.; CHOI, W. Selective photocatalytic oxidation of NH₃ to N₂ on platinized TiO₂ in Water. *Environment Science and Technology*, v. 36, p. 5462-5468, 2002.
- [12] FRIEDMANN, D. Transient absorption spectroscopy insights into heterogeneous photocatalysis for water pollution remediation. *Applied Catalysis A, General*. v. 649, p. 118943-118956, 2023.
- [13] MAJI, T.K.; HASAN, N.M.; GHOSH, S.; WULFERDING, D.; BHATTACHARYA, C.; LEMMENS, P.; KARMAKAR, D.; PAL, S.K. Development of a magnetic nanohybrid for multifunctional application: From immobile photocatalysis to efficient photoelectrochemical water splitting: A combined experimental and computational study. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*. v. 397, p. 112575-112591, 2020.
- [14] FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, v. 238, p. 37-38, 1972.
- [15] NYAMAI, N.; PHAAHLAMOHLAKA, T. Significantly advanced hydrogen production via water splitting over Zn/ TiO₂/CNFs and Cu/TiO₂/CNFs nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v.xx, p. 1-15, 2023.
- [16] FENG, T.; YAM, F.K. The influence of hydrothermal treatment on TiO₂ nanostructure films transformed from titanates and their photoelectrochemical water splitting Properties. *Surfaces and Interfaces*, V.38, p-102767-102776, 2023.
- [17] NALLAPUREDDY, R.R.; PALLAVOLU, M.R.; NALLAPUREDDY, J.; YEDLURI, A.K.; JOOZ, S.W. Z-scheme photocatalysis and photoelectrochemical platform with a Co₃O₄-CuO heterogeneous catalyst for the removal of water pollutants and generation of energy. *Journal of Cleaner Production*. v 382, p. 135302-135314, 2023.
- [18] HASSAN, N.S.; JALIL, A.A.; KHUSNUN, N.F.; AHMAD, A.; ABDULLAH, T.A.T.; KASMANI, R.M.; NORAZAHAR, N.; KAMARODDIN, M.F.A.; VO, D.V.N. Photoelectrochemical water splitting using post-transition metal oxides for hydrogen production: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v.20, p. 311-333, 2022.

- [19] SHAFIQ, F.; TAHIR, M.B.; HUSSAIN, A.; SAGIR, M.; REHMAN, J.; KEBAILI, I.; ALROBEI, H.; ALZAID, M. The construction of a highly efficient p-n heterojunction $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$ for hydrogen evolution through solar water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 47, p-4594-4600, 2020.
- [20] AHMAD, I.; ZOUB, Y.; YAN, J.; LIU, Y.; SHUKRULLAH, S.; NAZ, M.Y.; HUSSAIN, H.; KHAN, W.Q.; KHALID, N.R. Semiconductor photocatalysts: A critical review highlighting the various strategies to boost the photocatalytic performances for diverse applications. *Advances in Colloid and Interface Science*. v. 311, p-102830-102853, 2023.
- [21] KHAN, M.M. Semiconductors as photocatalysts: visible-light active materials. Theoretical Concepts of Photocatalysis, Cap. 4. 2023, Elsevier
- [22] GAO,C.; LOW, J.; LONG, R.; KONG,T.; ZHU, J.; XIONG, Y. Heterogeneous Single-Atom Photocatalysts: Fundamentals and Applications. *Chemical Reviews*, v. 120, p.12175-12216, 2020.
- [23] OLEA, M.A.U.; BUENO, J.J.P.; PEREZ, A.X.M.; Nanometric and surface properties of semiconductors correlated to photocatalysis and photoelectrocatalysis applied to organic pollutants – A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, p. 106480-106498, 2021.
- [24] LIU, C.; ZHANG, Q.; ZOUC, Z. Recent advances in designing ZnIn_2S_4 -based heterostructured photocatalysts for hydrogen Evolution. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 139, p. 167-188, 2023.
- [25] LI, S.; GUO, Y.; ZHANG, Q.; ZHANG, L.; ZHOU, P.; ALEKSANDRZAK, M.; CHEN, X. Enhanced photocatalytic performance of heterostructure $\text{CNNS}@ \text{Bi}_2\text{WO}_6$ photocatalysts towards degradation of organic pollution. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 48, p. 26173-26186, 2023.
- [26] SHAHZAD, A.; KASHIF, M.; HUSSAIN, A.; NOREEN, M.; He, M-G.; HUSSAIN, T.; RAZZOKOV, J.; MAWLOUD, B.; BASHIR, S. Enhanced photocatalysis activity of doped magnetic semiconductor (Rh/Ir): CdS by improving charge-carrier transfer mechanism. *Physica B: Condensed Matter*, v. 652, p. 414343-414355, 2023.
- [27] LI, Z.; ZHANG, L.; LIU, Y.; SHAO, C.; GAO, Y.; FAN, F.; WANG, J.; LI, J.; YAN, J.; LI, R. Surface-Polarity-Induced Spatial Charge Separation Boosts Photocatalytic Overall Water Splitting on GaN Nanorod Arrays. *Angewandte Chemie*, v. 59, p. 935-942, 2020.

- [28] GUPTA, T.; CHAUHAN, R.P. Photocatalytic degradation of water pollutants using II-VI semiconducting catalysts: A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, p.106734-106755,2021.
- [29] EL OUARDI, M.;EL IDRISSE, A.; AIT AHSAINI, H.; BAQAIS, A.; SAADI, M.; ARAB, M. Current advances on nanostructured oxide photoelectrocatalysts for water splitting: A comprehensive review. *Surfaces and Interfaces*, v. 45, p. 103850-103579, 2024.
- [30] KUO, T.R.; CHIOU, Y.T.; HUANG, H-W.; KONGVARHODOM, C.; SAUKANI, M.; YOUNGBAR, S.; CHEN, H-M.; LIN, L-Y. Heterojunction and co-catalyst engineering of bismuth vanadate by nickel molybdenum oxide and carbon quantum dot decorations for photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen*, v.51, p. 1099-1108, 2024.
- [31] CUI L, REN X, SUN M, LIU H, XIA L. Carbon Dots: Synthesis, Properties and Applications. *Nanomaterials (Basel)*, v.11, p.1-38, 2021.
- [32] ABBASI-ASL, H.; MORADI, Z.; GHAEDI, M.; MEHDI SABZEHEMEIDANI, M. $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ composites as efficient photocatalyst for solar light driven degradation of dyes pollutants. *Solid State Sciences*, v. 109, p. 106390- 106402, 2020.
- [33] HASIJA, V.;RAIZADA, P.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; THAKUR, V.K.; LE, K.V.; NGUYEN, V-H.; SINGH, P. A Strategy to Develop Efficient Ag_3PO_4 -based Photocatalytic Materials Toward Water Splitting: Perspectives and Challenges. *ChemCatChem*, v.13, p.2959-3197, 2021.
- [34] CAO, Z.; QINA, M.; GUA, Y.; JIAA, B.; CHENA, P.; QU, X. Synthesis and characterization of Sn-doped hematite as visible light photocatalyst. *Mater. Research Bull*, v. 77, p. 41-47, 2016.
- [35] CARMINATI, S.; SOUZA, F.; NOGUEIRA A.F. Enhancing Hematite Photoanode Activity for Water Oxidation by Incorporation of Reduced Graphene Oxide. *ChemPhysChem*, v. 17, p. 170-177, 2016.
- [36] LIU, Z.; JIANG, Y.; LIU, X.; ZENG, G.; SHAO, B.; LIU, Y., LIU, Y.; ZHANG, W.; ZHANG, W.;YAN, M.; HE, X. Silver chromate modified sulfur doped graphitic carbon nitride microrod composites with enhanced visible-light photoactivity towards organic pollutants degradation. *Composites Part B: Engineering*, v.15, p.106918-106927, 2019.

- [37] TANG, J.; LIU, Y.; LI, H.; TAN, Z.; LI, D. A novel Ag_3AsO_4 visible-light-responsive photocatalyst: facile synthesis and exceptional photocatalytic performance. *Chem. Commun.*, v. 49, p. 5498-5501, 2013.
- [38] ALGARNI, S.A.; AMAN, S.; AHMAD, N.; KHAN, S.A.; FARID, H.M.T.; TAHA, T.A.M. Processing of Nb doped hematite for visible light photocatalytic reduction of noxious methylene blue. *Optik*, v.287, p-171097-171008, 2023.
- [39] DAO, D.V.; BICH, T.T.N.; HÁ, N.T.T.; WANG, W.; KIM, T.; KIM, H.; DUY, P.H.K.; HÁ, N.N.; VAN, D.T.T.; LEE, I-H. Hematite Fe_2O_3 @nitrogen-doped graphene core-shell photocatalyst for efficient cephalixin degradation under visible light irradiation. *Ceramics International*, v. 48, p. 34533-34542, 2022.
- [40] AKHAVAN, O. Thickness dependent activity of nanostructured $\text{TiO}_2/\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photocatalyst thin films. *Applied Surface Science*, v.257, p.1724–1728, 2010.
- [41] MISHRA, S.; ACHARYA, R. Recent updates in modification strategies for escalated performance of Graphene/ MFe_2O_4 heterostructured photocatalysts towards energy and environmental applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 960, 170576-170593, 2023.
- [42] SUBRAMANIAN, A.; GRACIA-ESPINO, E.; ANNAMALAI, A.; LEE, H.H.; LEE, S.Y.; CHOI, S.H.; JANG, J.S. Effect of tetravalent dopants on hematite nanostructure for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Applied Surface Science*, v.427, p-1203-1212, 2018.
- [43] MELO, E.J.; MESQUITA, J.P.; PEREIRA, M.C.; CAVALCANTE, L.C.D.; FILHO, E.S.; FABRIS, J.D.; ARDISSON, J.D.; OLIVEIRA, L.C.A. Synthesis, and characterization of $\alpha\text{Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M = Co, Ni, Cu or Zn) photocatalysts for the degradation of the indigo carmine dye in water. *Hyperfine Interact*, v.238, p-59-70, 2017.
- [44] YUA, Z.; LI, F.; XIANG, Q. Carbon dots-based nanocomposites for heterogeneous photocatalysis. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 175, p-244-257, 2024.
- [45] LIU, J.; LI, R.; YANG, B Carbon dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. *ACS Central Science*, v. 6, p- 2179-2195, 2020.
- [46] SI, H.; LI, Z.; ZHANG, T.; FAN, Z.; HUANG, H.; LIU, Y.; KANG, Z. Carbon dots enhanced interfacial electron storage and transfer of iron phosphide for productively photocatalytic water splitting. *Applied Surface Science*, v. 649, p.159157-159166, 2024.

- [47] GENGAN, S.; MURTHY, H.C.A.; SILLANPA, M.; NHAT, T. Carbon dots and their application as photocatalyst in dye degradation studies- Mini review. *Results in Chemistry*, v.4, p.100674-100680, 2022.
- [48] YI, Z.; YE, J.; KIKUGAWA, N.; KAKO, T.; OUYANG, S.; STUART-WILLIAMS, H.; YANG, H.; CAO, J.; LUO, W.; LI, Z.; LIU, Y.; WITHERS, R.L. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. *Nature Materials*, v. 9, p.559-564, 2010.
- [49] LUO, LI.; LI, Y.; HOU, J.; YANG, Y. Visible photocatalysis and photostability of Ag₃PO₄ photocatalyst. *Applied Surface Science*, v. 319, p. 332-338, 2014.
- [50] TSENG, C. S.; WU, T.; LIN, Y. W. Facile synthesis and characterization of Ag₃PO₄ microparticles for degradation of organic dyestuffs under white-light light-emitting-diode irradiation. *Materials*, v. 11, 2018.
- [51] SABZEHMEIDANI, M. M.; KARIMI, H.; GHAEDI, M. Sonophotocatalytic treatment of rhodamine B using visible-light-driven CeO₂ /Ag₂CrO₄ composite in a batch mode based on ribbon-like CeO₂ nanofibers via electrospinning. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 8050–8068, 2019.
- [52] SANOJA-LOPEZ, K.A.; LOOR-MOLINA, N.S.; LUQUE, R. An overview of photocatalyst eco-design and development for green hydrogen production. *Catalysis Communications*, v.xx, 2024.
- [53] BHUYAN, A.; AHMARUZZAMAN, MD. Recent advances in MOF-5-based photocatalysts for efficient degradation of toxic organic dyes in aqueous médium. *Catalysis Communications*, v.3, p.100016-100028, 2024.
- [54] NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. *Química Nova*, v. 21, 1998
- [55] WU, Z.; CHENG, X.; ZHANG, H. Two-dimensional diamane-like Si₂C(Ge)₂H₂ and Si₂C(Ge)₂H: Wide bandgap and bipolar magnetic semiconductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 566, p. 170310-170318, 2023.
- [56] QAHTAN, T.F.; OWOLABI, T.O.; OLUBI, O. E.; HEZAM, A. State-of-the-art, challenges and prospects of heterogeneous tandem photocatalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 492, p. 215276-219299, 2023.

- [57] SAMARASINGHE, L.V.; MUTHUKUMARAN, S.; BASKARAN, K. Recent advances in visible light-activated photocatalysts for degradation of dyes: A comprehensive review. *Chemosphere*, v. 349, p. 140818-14055, 2024.
- [58] LANJWANI, M.F.; TUZEN, M.; KHUHAWAR, M.Y.; SALEH, T.A. Trends in photocatalytic degradation of organic dye pollutants using nanoparticles: A review. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 159, p. 111613-111630, 2024.
- [59] MARCI, G.; PALMISANO, L. Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives, 1. Ed. Itália: *Elsevier*, 2019.
- [60] LIU, X.; WANG, J. Decolorization and degradation of various dyes and dye-containing wastewater treatment by electron beam radiation technology: An overview. *Chemosphere*, V. 351, P. 141255-141273, 2024.
- [61] KUMAR, M.; MEENA, B.; SUBRAMANYAM, P.; SURYAKALA, D.; SUBRAHMANYAM, C. Recent trends in photoelectrochemical water splitting: the role of cocatalysts. *NPG Asia Materials*, v. x, 2022.
- [62] YU, J.M.; LEE, J.; KIM, J.; JAEJUNG, C.; AH, JIYEON.; LEE, C.M.; JEONG, M.; KIM, Y.; KWAK, J.H.; CHO, S.; YANG, C.; JANG, J.W. High-performance and stable photoelectrochemical water splitting cell with organic-photoactive-layer based photoanode. *Nature Communications*, v. 11, 2020.
- [63] MUSHTAQ, M.; UMA SATHYAKAM, P.; VIJAYARAGHAVAN, R. Performance, comprehension and applications of hematite-based photoanodes in PEC water splitting. *Next Materials*, v. 3, p. 100159-100175, 2024.
- [64] LIU, H.; FAN, X.; LI, Y.; GUO, H.; JIANG, W.; LIU, G. Hematite-based photoanodes for photoelectrochemical water splitting: Performance, understanding, and possibilities. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.11, p. 109224-109247, 2023.
- [65] OU, H.; ANPO, M.; WANG, X. Current development of graphitic carbon nitride photocatalysts as one of the organic semiconducting photocatalytic materials. Cap. 26, China: Elsevier, 2020.
- [66] HANA, M.; ZHU, S.; LUC, S.; SONG, Y.; FENG, T.; TAO, S.; LIU, J.; YANG, B. Recent progress on the photocatalysis of carbon dots: Classification, mechanism and applications. *Nano Today*, v. 19, p. 201-218, 2018.

- [67] KUMAR, S.G.; RAOA, K.K. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO₂, WO₃ and ZnO). *Applied Surface Science*, v. 391, p. 124-148, 2017.
- [68] Semiconductor Technology from A to Z. Disponível em: <https://www.halbleiter.org/pdf/>. Acesso: 28/02/2024.
- [69] AHMAD, I.; ZOU, Y.; YAN, J.; LIU, Y.Y.; SHUKRULLAH, S.; NAZ, M.Y.; HUSSAIN, H.; KHAN, W.Q.; KHALID, N. Semiconductor photocatalysts: A critical review highlighting the various strategies to boost the photocatalytic performances for diverse applications. *Adv Colloid Interface Sci*, v. 311, 2023.
- [70] LI, S.; YAN, R.; CAI, M.; JIANG, W.; ZHANG, M.; LI, X. Enhanced antibiotic degradation performance of Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/Bi₂MoO₆ S-scheme photocatalyst by carbon dot modification. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 164, p.59-67, 2023.
- [71] CUI, L.; REN, X. SUN, M.; LIU, H.; XIA, L. Carbon Dots: Synthesis, Properties and Applications. *Nanomaterials*, v.11, 2021.
- [72] ZHAO, F.; LI, X.; ZUO, M.; LIANG, Y.; QIN, P. WANG, H.; WU, Z.; LUO, L.; LIU, C, LENG, L. Preparation of photocatalysts decorated by carbon quantum dots (CQDs) and their applications: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.11, p. 109487-109512, 2023.
- [73] FU, J.; YU, J.; JIANG, C.; CHENG, C.J.B. g-C₃N₄-Based Heterostructured Photocatalysts. *Advanced Energy Materials*, v. 8, p. 1501703-1501734, 2018.
- [74] LOW, J.; YU, J.; JARONIEC, M.; WAGEH, S.; AL-GHAMDI, A.A. Heterojunction Photocatalysts. *Advanced Materials*, v. 29, p. 1601694-1601714, 2017.
- [75] LI, X.; SHEN, R.; MA, S.; CHEN, X.; XIE, J. Graphene-based heterojunction photocatalysts. *Applied Surface Science*, v. 430, p. 53-107, 2018.
- [76] BALAPURE, A.; DUTTA, J.R.; GANESAN, R. Recent advances in semiconductor heterojunctions: a detailed review of the fundamentals of photocatalysis, charge transfer mechanism and materials. *RSC Appl. Interfaces*, v.1, p. 43-69, 2024.
- [77] ONG, W.J.; TAN, L.L.; NG, Y.H.; YONG, S.T.; CHAI, S.P. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental

- Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chem Rev.*, v.116, 2016.
- [78] LOW, J.; YU, L.; JARONIEC, M.; WAGEH, S.; .AL-GHAMDI, A.A. Heterojunction Photocatalysts. *Adv. Matéria*, v. 29, p. 1601694-1601714, 2017.
- [79] BALAKRISHNAN, A.; GAWARE, G.J.; CHINTHALA, M. Heterojunction photocatalysts for the removal of nitrophenol: A systematic review. *Chemosphere*, v. 310, p. 136853-136865, 2023.
- [80] LI, S.; XU, W.; MENG, L.; TIAN, W, LI, L. Recent Progress on Semiconductor Heterojunction-Based Photoanodes for Photoelectrochemical Water Splitting. *Small Science*, v. 2, p. 2100112- 2100135, 2022.
- [81] KATO, M.; ZHANG, J.Z.; PAUL, N.; REISNER, E. Protein film photoelectrochemistry of the water oxidation enzyme photosystem II. *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 6485-6497, 2014.
- [82] CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [83] LASSOUED, A. Synthesis and characterization of Zn-doped α -Fe₂O₃ nanoparticles with enhanced photocatalytic activities. *Journal of Molecular Structure*, v. 1239, p. 130489-130497, 2021.
- [84] SAHOO, V.; BHOWMIK, R.N.; KHAN, S.A. Enhancement of electrical conductivity, optical band gap and ferromagnetic properties by co-doping of Co and Ti ions in canted antiferromagnetic hematite (α -Fe₂O₃) system. *Materials Chemistry and Physics*, v. 296, p. 127298-127315, 2023.
- [85] TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.*, v. 3, p. 37-45, 1968.
- [86] KUBELKA, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering material (Part I). *Journal of the Optical Society of America*, v. 38, p. 448-457, 1948.
- [87] SUMAN, CHAHAL, S.; KUMAR, A. KUMAR, P. Zn Doped α -Fe₂O₃: An Efficient Material for UV Driven Photocatalysis and Electrical Conductivity. *Crystals*, v. 10, p. 273-291, 2020.

- [88] VELEV, J.; BANDYOPADHYAY, A.; BUTLER, W.A. Electronic and magnetic structure of transition-metal-doped α -hematite. *Física. Rev. B*, v. 71, 2005.
- [89] DANG, M.Z.; RANCOURT, D.G.; DUTRIZAC, J.E.; LAMARCHE, G.; PROVENCHER, R. Interplay of surface conditions, particle size, stoichiometry, cell parameters, and magnetism in synthetic hematite-like materials. *Hyperfine Interact.*, v. 117, p. 271–319, 1998.
- [90] ZENG, S.; TANG, K.; LI, T. Controlled synthesis of α -Fe₂O₃ nanorods and its size-dependent optical absorption, electrochemical, and magnetic properties. *J. Colloid Interface Sci.* v. 312, p. 513–521, 2007.
- [91] VARSHNEY, D.; YOGI, A. Structural and Electrical conductivity of Mn doped Hematite (α -Fe₂O₃) phase. *J. Mol. Struct.*, v. 995, p. 157–162, 2011.
- [92] IERVOLINO, G.; TANTIS, I.; SYGELLOUC, L.; VAIANOA, V.; SANNINOA, D.; LIANOS, P. Photocurrent increase by metal modification of Fe₂O₃ photoanodes and its effect on photoelectrocatalytic hydrogen production by degradation of organic substances. *Applied Surface Science*, v. 400, p.176-183, 2017.
- [93] TSEGE, E.L.; ATABAEV, S.T.; HOSSAIN, M.A.; LEE, D.; KIM, H-K.; HWANG, Y-W. Cu-doped flower-like hematite nanostructures for efficient water splitting applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 98, p. 283-289, 2016.
- [94] PRESTES, R.C.; GOLUNKI, S.M.; TONIAZZI, G.; KEMPKA, A.P.; DI LÚCIO, M. Caracterização da Fibra de Colageno, gelatona e Colageno hidrolisado. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 15, p.375-382, 2013.
- [95] LEBOGANG, L.; BOSIGO, R.; LEFATSHE, K.; MUIVA, C. Ag₃PO₄ / nanocellulose composite for effective sunlight driven photodegradation of organic dyes in wastewater. *Materials Chemistry and Physics*, v. 236, p. 121756, 2019.
- [96] YASSIN, J. M.; TADDESSE, A. M.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M. Sustainable synthesis of a new semiamorphous Ti-BDC MOF material and the photocatalytic performance of its ternary composites with Ag₃PO₄ and g-C₃N₄. *Applied Surface Science*, v. 578, p. 151-996, 2022.
- [97] SHEN, J.; LU, Y.; LIU, J. K.; YANG, X. H. Photocatalytic activity of silver chromate materials by various synthesis methods. *Journal of Experimental Nanoscience*, v. 11, p. 650–659, 2016.

- [98] TSENG, C-S.; WU, T.; LIN, Y-W. Facile Synthesis and Characterization of Ag_3PO_4 Microparticles for Degradation of Organic Dyestuffs under White-Light Light-Emitting-Diode Irradiation. *Materials*, v. 11, p. 708-722, 2018.
- [99] SANTOS, R. K.; MARTINS, T. A.; SILVA, G. N.; CONCEIÇÃO, M. V. S.; NOGUEIRA, I. C.; LONGO, E.; BOTELHO, G. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{NiO}$ Composites with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light; *ACS Omega*, v. 5, p. 21651-21662, 2020.
- [100] FRINDY, S.; SILLANPÄÄ, M. Synthesis and application of novel $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{graphene}$ for visible-light enhanced photocatalytic degradation of RhB. *Materials & Design*, v. 188, p. 108461-108473, 2020.
- [101] HU, Z.; LYU, J.; GE, M. Role of reactive oxygen species in the photocatalytic degradation of methyl orange and tetracycline by Ag_3PO_4 polyhedron modified with g- C_3N_4 . *Mater. Sci. Semicond. Process*, v. 105, p. 104731-104711, 2020.
- [102] QIANA, Y.; SHI, J.; YANG, X.; YUAN, Y.F.; LIU, L.; ZHOU, G. YI, J.; WANG, X.; WANG, S. Integration of biochar into $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ heterojunction for enhanced reactive oxygen species generation towards organic pollutants removal. *Environmental Pollution*, v. 303, p. 119131-119141, 2022.
- [103] HU, Z.; LYU, J.; GE, M. Role of reactive oxygen species in the photocatalytic degradation of methyl orange and tetracycline by Ag_3PO_4 polyhedron modified with g- C_3N_4 . *Materials Science in Semiconductor Processing*, v.105, p. 104731, 2020.
- [104] WU, X. F.; SUN, Y.; LI, H.; WANG, Y. J.; ZHANG, C. X.; ZHANG, J. R.; SU, J. Z.; WANG, Y. W.; ZHANG, Y.; WANG, C.; ZHANG, M. In-situ synthesis of novel p-n heterojunction of $\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{-Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ hybrids for visible-light-driven photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 740, p. 1197–1203, 2018.