

RAFAELLA HISSAE KOGA<sup>1</sup>, FERNANDO CAMARGO SOARES<sup>2</sup>, DOUGLAS DEL-DUQUE<sup>3</sup>, VAGNER ROMITO DE MENDONÇA<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Graduando em licenciatura de física, Bolsista CNPq, IFSP, Câmpus Itapetininga, [rafa\\_hissae@hotmail.com](mailto:rafa_hissae@hotmail.com)

<sup>2</sup> Graduado em licenciatura de física e mestre em ciências dos materiais, USFCAR Sorocaba, [fernandocamargosoares@estudante.ufscar.br](mailto:fernandocamargosoares@estudante.ufscar.br)

<sup>3</sup> Graduado em licenciatura de física e técnico em química, IFSP, Câmpus Itapetininga [Del-duque@hotmail.com](mailto:Del-duque@hotmail.com)

<sup>4</sup> Doutor em Ciência, Professor EBTT, ISFP, Câmpus Itapetininga, [vagneromito@gmail.com](mailto:vagneromito@gmail.com)

### Heteroestruturas de BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> via blocos de construção: efeito do tempo de tratamento nas propriedades fotocatalíticas

**RESUMO:** Heteroestruturas são compostos formados por semicondutores que dividem uma interface comum. A heteroestrutura do Tipo II caracteriza-se pela separação espacial das cargas após excitação. Assim, por conta do aumento no tempo de vida destas cargas, estas mostram-se interessantes para aplicação em Fotocatálise Heterogênea. A heteroestrutura formada por *m*-BiVO<sub>4</sub> e TiO<sub>2</sub> anatase pode ser obtida por diversas formas, dentre elas, pela metodologia de blocos de construção. Esta metodologia é de interesse por possibilitar controle da morfologia para formação de uma junção. Neste projeto foi estudado a rota hidrotérmica dos materiais pré-formados para a obtenção desta heteroestrutura, sendo analisado o efeito do tempo de tratamento na fotoatividade. Os materiais foram caracterizados via Difractometria de Raio-X e Microscopia Eletrônica de Varredura. As heteroestruturas foram testadas frente a degradação do contaminante Azul de Metileno. Foi verificado que o tempo de tratamento aumenta a eficiência dos materiais, possivelmente por gerar mais pontos de transferência de cargas. Entretanto, há um ponto ótimo de tempo, a partir do qual os materiais apresentaram queda de eficiência, fato este relacionado à formação de homojunções que agem como centro de recombinação. Os resultados aqui apresentados mostram a aplicabilidade do método na obtenção de heteroestruturas fotoativadas na degradação de contaminantes orgânicos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatálise heterogênea; azul de metileno; pH; luz ultravioleta.

### Heterostructures BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> via Building Blocks: treatment time effect in photocatalytic properties

**ABSTRACT:** Heterostructures are composites formed by semiconductors that share a common interface. The Type II heterostructure is characterized by the spatial separation of charges after excitation. Thus, due to the increase in the lifetime of these charges, they are interesting for application in Heterogeneous Photocatalysis. The heterostructure formed by *m*-BiVO<sub>4</sub> and anatase TiO<sub>2</sub> can be obtained in several ways, including the building block methodology. This methodology is of interest because it allows control of morphology to form a junction. In this project, the hydrothermal route of preformed materials was studied to obtain this heterostructure, and the effect of treatment time on photoactivity was analyzed. The materials were characterized by X-Ray diffraction and Scanning Electron Microscopy. The heterostructures were tested against the degradation of the Methylene Blue dye. It was found that the treatment time increases the efficiency of the materials, possibly by generating more load transfer points. However, there is an optimum point of time, after which the materials showed a decrease in efficiency, a fact related to the formation of homojunctions that act as a recombination center. The results presented here show the applicability of the method in obtaining photoactivated heterostructures in the degradation of organic contaminants.

**KEYWORDS:** heterogeneous photocatalysis; methylene blue; pH; UV-light.

### INTRODUÇÃO

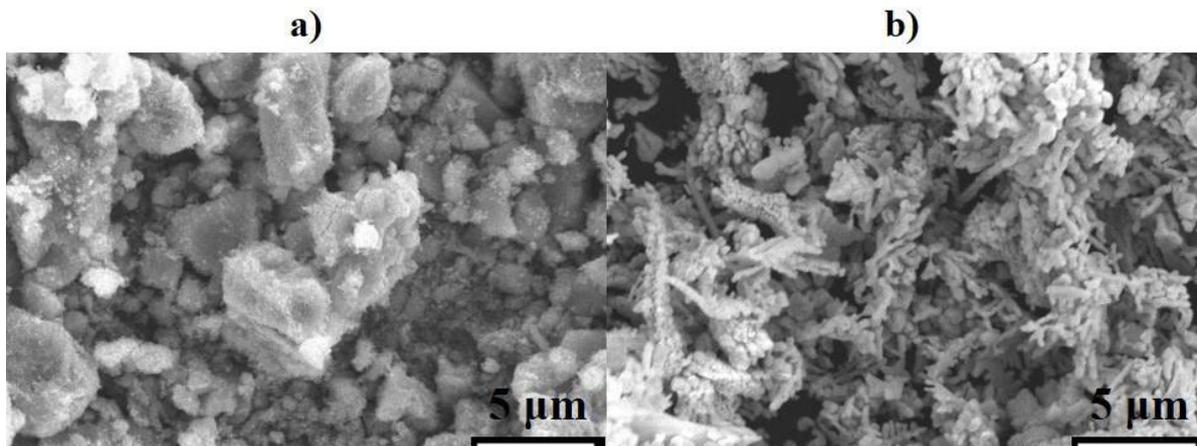
Muitos estudos de interesse ambiental são propostos na tentativa de enfrentar os problemas como o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Dessa forma, tornam-se necessários métodos para sua redução. Os Processos de Oxidativos Avançados (POA's) surgem como alternativa de remediação que consistem na formação de espécies reativas tal como o radical <sup>•</sup>OH que possibilitam as reações de oxidação/redução que ocorrem na superfície destas heteroestruturas. Dentre esses métodos destaca-se o processo de Fotocatálise Heterogênea que utiliza semicondutores na formação das cargas fotogeradas utilizadas nas reações citadas. A aplicação desses materiais podem ser consideradas

versáteis haja vista que podem ser aplicado na degradação de contaminantes como o Azul de Metileno ou conversão de  $\text{CO}_2$ . Neste projeto foi utilizado a heteroestrutura de  $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$  que pode ser obtida por duas formas distintas, que seguem, interação eletrostática e ligações químicas utilizando os precursores como blocos primários na formação da heteroestrutura chamado de blocos de construção. Esta metodologia é de interesse por possibilitar a manutenção da morfologia dos semicondutores isolados para posterior síntese para a formação de uma junção e/ou interface.

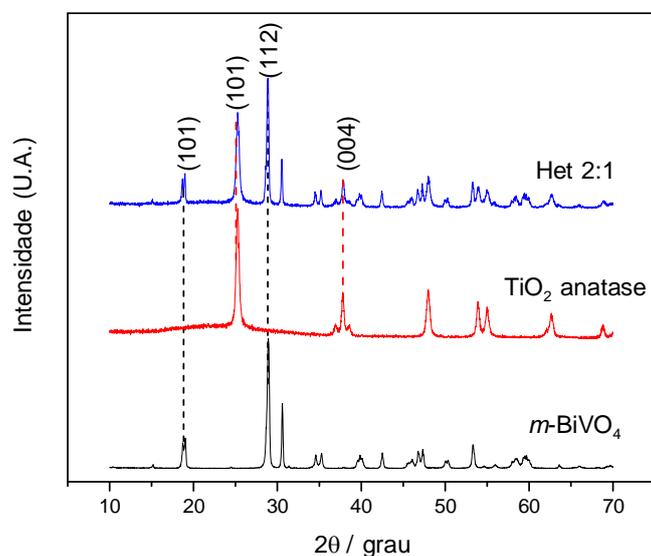
## MATERIAL E MÉTODOS

O objetivo deste projeto é o desenvolvimento de metodologias de síntese da heteroestrutura de  $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ . Para tal foram analisados os semicondutores separadamente e a eficiência fotocatalítica destes frente a degradação do composto modelo Azul de Metileno, possibilitando a correlação de síntese/propriedades, sendo essas, em relação estequiométrica 2:1  $\text{TiO}_2$ :  $\text{BiVO}_4$  em diferentes tempos, que seguem, 2, 3, 6, 12, 24 e 48 horas. Para verificar formação das heteroestruturas via carga de superfície induzida a amostra amostras na proporção 2:1 foram sintetizadas em diferentes pH que segue, 4, 7 e 10. A justificativa para os valores de PH escolhidos é em decorrência a simetria da concentração do íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

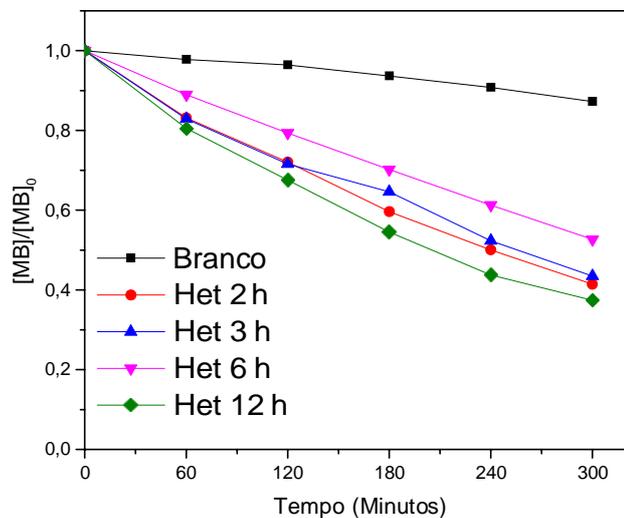


**Figura 1:** MEV das amostras isoladas. Em a)  $\text{TiO}_2$  anatase e em b)  $m\text{-BiVO}_4$ .

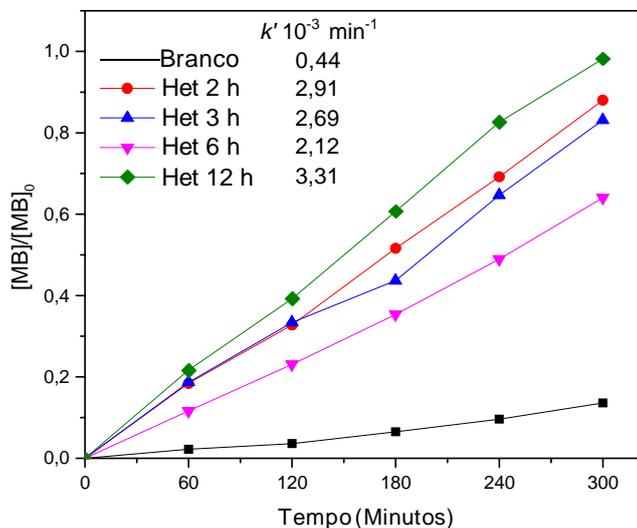


**Gráfico 1:** DRX das amostras isoladas e da heteroestrutura 2:1.

Reator hidrotérmico com tempos diferentes de 2, 3, 6 e 12 horas e caracterizada pela fotocatalise heterogênea, com a luz ultravioleta:

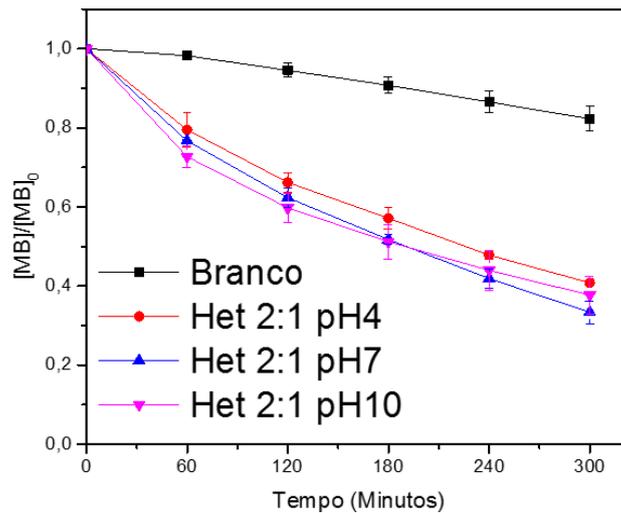


**Gráfico 2:** Absorbância das amostras testadas imerso em água com corante de Azul de Metileno de concentração de 5mg/L.



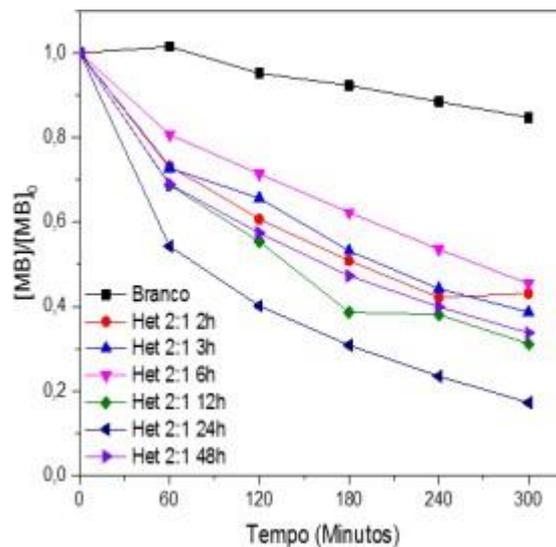
**Gráfico 3:** Absorbância da reação de 1ª ordem das amostras testadas imersas em água com o corante Azul de Metileno com concentração de 5mg/L.

E essa são os resultados obtidos das heteroestruturas de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{TiO}_2$  tratadas no reator hidrotérmico durante 12 horas a  $200^\circ\text{C}$  alterando assim os pHs das amostras em 4,7 e 10. E analisadas pela fotocatalise heterogênea.



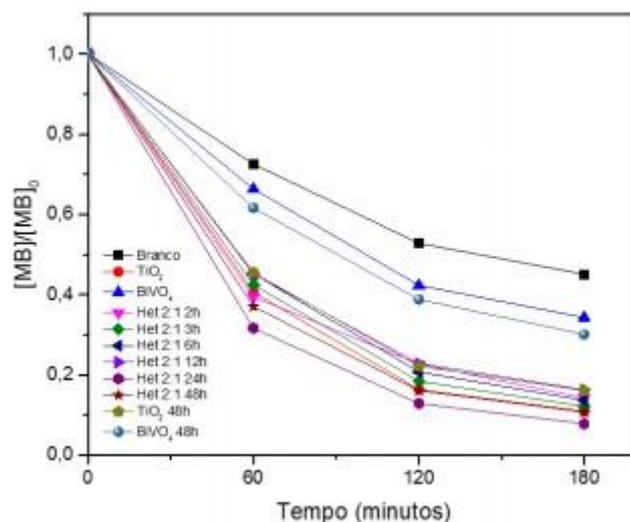
**Gráfico4:** Absorvância das amostras testadas imersas em água com corante de Azul de Metileno, de concentração de 5mg/l.

Os resultados obtidos de todas as amostras testadas em uma síntese em conjunta estequiométrica de 2:1 ( $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ ) em diferentes tempo de 2, 3, 6, 12, 24 e 48 horas e analisados pela fotocatalise heterogênea, com a luz ultravioleta:



**Gráfico3:** Análise de  $[\text{MB}]/[\text{MB}]_0$  de todas as amostras testadas imersas em água com o corante Azul de Metileno com concentração de 5mg/L.

As análises feitas em diferentes tempo, com as heteroestruturas estequiométricas 2:1 ( $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ ) desta vez analisada com a luz visível e caracterizada pela fotocatalise heterogênea:



**Gráfico5:** absorvância das amostras testadas imersas em água com corante de Azul de Metileno, de concentração de 5mg/l.

## CONCLUSÕES

Pode se tirar algumas conclusões ao analisar o DRX que mostra que são fases presentes nas amostras e a morfologia mostrada no MEV, não muda quando a heteroestrutura é formada, e o tempo de tratamento como a alteração do pH podem ser usado como um parâmetro de síntese, já que o possibilitam a verificação de formar uma heteroestrutura por carga superficial. Os ensaios fotocatalíticos nos mostrar que a caracterização de fotocatalise mostra a formação de uma interfase, isso é bem mostrado quando comparado a uma amostra pura e a heteroestrutura formada, a heteroestrutura torna mais eficiente devida á formação de uma interfase que permite separar as cargas e diminuição d taxa de recombinação.

## AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos ao Cnpq por ter financiado o projeto, ao IFSP de Itapetininga por ter dado toda as estrutura para os estudos do projeto, ao meus colegas que me auxiliaram na realização dos trabalhos e ao meu orientador por ter me escolhido para fazer parte deste projeto.

## REFERÊNCIAS

Da Silva, G. T. S. T. et. al. g-C3N4/Nb2O5 heterostructures tailored by sonochemical synthesis: enhanced photocatalytic performance in oxidation of emerging pollutants driven by visible radiation. Applied. Catalysis B: Environmental. v. 216, p. 70-79, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.038>.

Chappel,S; Chen; S.G.; Zabam, A Langmuir 2002,18 ,3336.

De Mendonça, V. R.; Avansi, W.; Arenal, R. Ribeiro, C. A building blocks strategy for preparing photocatalytically active anatase TiO<sub>2</sub>/rutile SnO<sub>2</sub> heterostructures by hydrothermal annealing. Journal of Colloid and Interface Science. v. 505, p. 454-459, 2017.