

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENERGIA

KAIO REIS COSTA

**Síntese e Otimização de Compósitos de Ferro e Bismuto
para a Fotodegradação de Poluentes Orgânicos**

São Mateus

2025

KAIO REIS COSTA

**Síntese e Otimização de Compositos de Ferro e Bismuto para a
Fotodegradação de Poluentes Orgânicos**

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Energia, do Centro Universitário Norte do Espírito Santo, da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia, na área de concentração de Eficiência Energética.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Perini Muniz.

Coorientador: Prof. Dr. José Rafael Cápua Proveti

São Mateus

2025


KAIO REIS COSTA

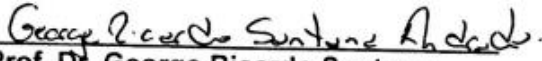
**SÍNTESE E OTIMIZAÇÃO DE COMPOSITOS DE FERRO E BISMUTO
PARA A FOTODEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS**

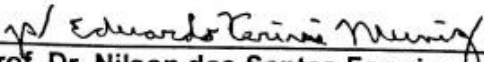
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 25 de fevereiro de 2025.

COMISSÃO EXAMINADORA


Prof. Dr. Eduardo Perini Muniz
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador


Prof. Dr. George Ricardo Santana
Andrade
Universidade Federal do Espírito Santo


Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira
Universidade Federal de Sergipe

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

R375s Reis Costa, Kaio, 1989-
Síntese e Otimização de Compósitos de Ferro e Bismuto para a Fotodegradação de Poluentes Orgânicos / Kaio Reis Costa. - 2025. (recurso não paginado). : il.

Orientador: Eduardo Perini Muniz.

Coorientador: José Rafael Cápua Proveti.

Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Fotodegradação. 2. Óxidos de ferro e bismuto. 3. Poluentes orgânicos. I. Perini Muniz, Eduardo. II. Cápua Proveti, José Rafael. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

AGRADECIMENTO

Sou imensamente grato a Deus e aos meus familiares pelo apoio incondicional, imprescindível para superar os desafios enfrentados ao longo desta trajetória. Aos meus amigos, expresso minha sincera gratidão pelo constante suporte e incentivo oferecido.

Dirijo especial agradecimento ao Laboratório de Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG-UFES), principalmente ao coordenador, Prof. Dr. Edson Passamani Caetano, pela disponibilização do espaço necessário à realização das pesquisas, bem como pelo auxílio decorrente de sua ampla experiência.

Manifesto também minha gratidão ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR-UFES) pelas caracterizações realizadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), fundamentais para a concretização deste trabalho.

Adicionalmente, agradeço a todos os docentes do Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES) pela atenção dedicada e pelo conhecimento transmitido ao longo de minha formação.

Expresso minha profunda gratidão ao Prof. Dr. Eduardo Perini Muniz pelos ensinamentos durante a orientação acadêmica e pelas valiosas contribuições que permitiram o desenvolvimento desta dissertação. Da mesma forma, agradeço ao coorientador Prof. Dr. José Rafael de Cápua Proveti pelas suas contribuições relevantes.

Finalmente, reconheço o imprescindível suporte financeiro e institucional concedido pela Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES), pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) e pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), que viabilizaram integralmente a execução desta pesquisa.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 — Estrutura romboédrica de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (R3c) unidades octaédricas de Fe^{3+} azuis ligadas a átomos de oxigênio vermelhos.	7
Figura 2 — Estrutura cúbica (Fd-3m:2), unidades octaédricas de Fe^{3+} azuis ligadas a átomos de oxigênio vermelhos.....	8
Figura 3 — Estrutura Cristalina do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, grupo espacial Pbam. A estrutura é composta por octaedros FeO_6 (azul) interconectados, formando uma rede tridimensional. Os íons Bi^{3+} (roxo) se encaixam nos espaços entre os octaedros. Os átomos de oxigênio (vermelho)	9
Figura 4 — Estrutura cristalina do composto BiFeO_3 no sistema trigonal, grupo espacial R-3m. A estrutura é baseada em uma rede perovskita distorcida, com o ferro (Fe) ocupando o centro dos octaedros de oxigênio (O), enquanto os íons de bismuto (Bi) ocupam os vértices.....	10
Figura 5 — Heterojunções (a) Tipo-I, (b) Tipo-II e (c) Tipo-III. (d) esquema Z.....	13
Figura 6 — Visão geral da morfologia flower-like do $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ observada por MEV B: Detalhe ampliado da estrutura flower-like do $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, evidenciando as nanofolhas interconectadas	15
Figura 7 — Ilustração esquemática do acoplamento entre a polarização espontânea e o plano antiferromagnético (111) no BiFeO_3 . . As geometrias de acoplamento magnetoelétrico após a comutação de polarização	16
Figura 8 — Espectro de emissão dos LEDs de televisores. (a) Espectro de emissão de LEDs brancos baseados em fósforos, mostrando a luminescência azul (linha azul tracejada), a fosforescência dos fósforos (linha cinza tracejada) e a emissão total (linha preta sólida) (b) Espectros de LEDs monocromáticos.....	17
Figura 9 — Estrutura do LAS	19
Figura 10 — Representação esquemática do processo de preparo de mistura rica em pectina.....	23
Figura 11 — Preparação do precursor para síntese de ferrita de bismuto. A) Precursor antes de seco. B) Precursor após secagem.....	25
Figura 12 — Representação esquemática do processo de preparo da ferrita de bismuto (a) preparo do precursos (b) precursor até a fotocálise	25
Figura 13 — Placas de petri com as amostras para fotodegradação.....	26
Figura 14 — Vista superior da caixa e painel de LEDs	28

Figura 15 — Caixa revestida com papel aluminio com o painel de LEDs sobre ela..	29
Figura 16 — Interface do software MAUD.....	32
Figura 17 — Percentagem de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	35
Figura 18 — Percentagem de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	38
Figura 19 — Percentagem de BiFeO_3	38
Figura 20 — MEV para as amostrar $R_m= 0,5$ mol	39
Figura 21 — MEV das amostrar com $R_m = 0,75$ mol.....	40
Figura 22 — MEV das amostrar com $R_m = 1$ mol.....	40
Figura 23 — MEV das amostras com $R_m = 1,25$ mol	41
Figura 24 — Fluorescência de detergente em água após 2h de fotodegradação	43
Figura 25 — Espectro de absorção de luz pelo detergente após 2 h de fotodegradação	44
Figura 26 — Fluorescência do detergente em água após 2 h de fotodegradação, para lex de 260 nm.....	45
Figura 27 — Espectros de absorção e fluorescência das amostras de detergente em água após fotodegradação por 2 h com os compositos indicados.....	47
Figura 28 — Espectros de absorção de luz no visível das amostras produzidas com $T_c = 500$ OC. As linhas verticais correspondem aos picos de emissão dos LEDs empregados.	51
Figura 29 — Espectros de drifratometria de Raio X	58

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
T _c	Temperatura em °C	°C
r _A	Determinação de relações dimensionais goldsmith	nm ou Å
r _B	Raio do cátion	nm ou Å
r ₀	Raio do ânion	nm ou Å
R _m	Razão molar Bi ³⁺ /Fe ³⁺	Adimensional

SIGLAS

Símbolo	Descrição
Fe	Ferro
BiFeO ₃	Ferrita de bismuto
α -Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro III (Hematita)
γ -Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro III (Maghemita)
Bi ₂ Fe ₄ O ₉	Biaqueocroíta
Bi ₂₅ FeO ₄₀	Sillenita de bismuto-ferro
DRX	Difração de Raios-X
UV-VIS	Espectroscopia Ultravioleta-Visível
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com Transformada de Fourier no Infravermelho
LAS	<i>Linear alkylbenzene sulfonic salt</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
OBJETIVO GERAL	4
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. ÓXIDOS DE FERRO (Fe) E BISMUTO (Bi).....	5
2.1.1 Hematita (α -Fe ₂ O ₃).....	6
2.1.2 Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃).....	7
2.1.3 Biaqueocroíta (Bi ₂ Fe ₄ O ₉)	8
2.1.4 Perovskita de óxido de bismuto (BiFeO ₃)	9
2.2. HETEROJUNÇÕES.....	12
2.3. MORFOLOGIA <i>FLOWER -LIKE</i>	14
2.4. TELEVISORES LED COMO FONTES DE RADIAÇÃO PARA FOTOCÁLISE	17
2.5. DETERGENTES E SUAS FOTODEGRADAÇÃO	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA A PRODUÇÃO DE FERRITAS	21
3.2 Preparo das Ferritas	23
3.2.1 materiais	23
3.2.2 Mistura de Casca de laranja	23
3.2.3 Compósitos de Ferro e Bismuto.....	24
3.5.1 Irradiação da Solução	27
3.5.2 Monitoramento da Fotocatálise	29
3.5.3 Correção dos espectros de Fluorescência e de absorção no UV-Vis.	29
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE Fe/Bi.....	31
3.6.1 Difratomia de Raios-X (DRX).....	31
3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	32
3.6.3 Espectroscopia no UV-Vis (UV-VIS) e Fluorescência	33
4. RESULTADO E DISCUSSÃO	34
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE FERRO E BISMUTO.....	34
4.1.1 Difratomia de Raios x (DRX)	34
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	39
4.2 FOTODEGRADAÇÃO	42
4.2.1 Fluorescência e Absorbância do Detergente.....	43
4.2.2 Efeito dos Compósitos nos Espectros de Fluorescência e Absorção de Luz.....	46
5. CONCLUSÃO	51

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
ANEXOS.....	58

RESUMO

A contaminação crescente de corpos d'água por detergentes, tendo como principal componente o linear alquibenzeno sulfonato de sódio (LAS), constitui um grande desafio ambiental. Esta pesquisa analisou a síntese e a otimização de óxidos de ferro e bismuto para aplicação em fotocatalise heterogênea, objetivando a degradação do detergente, tendo como parâmetro para determinar se houve a destruição das moléculas de detergente a diminuição da sua absorbância e da fluorescência. Os compósitos resultaram de síntese via rota sol-gel, utilizando nitrato de ferro, nitrato de bismuto e a pectina presente na casca da laranja. As variáveis de síntese foram a temperatura de calcinação (500; 550; 600; 700; 800 °C) e a razão molar Bi/Fe (0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25). Através da difratometria de raios X, constatou-se a formação de um sistema multifásico com as fases BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Apresentando até 88% BiFeO_3 em amostra rica em bismuto e 98% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em amostra rica em ferro. Por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), evidenciou-se a formação da morfologia “*flower-like*” para as amostras calcinadas entre 500 e 600 °C. A eficiência na degradação via fotocatalise foi quantificada em uma solução de 100 mg/l de detergente líquido, usando como fonte de radiação LEDs de uma televisão de descarte e 15 mg de compósito de ferro com bismuto. Dentre todas as amostras, a produzida com 0,5 mol de ferro para 1 mol de bismuto e calcinada a 500°C foi a que mais diminuiu a absorbância, em mais de 40%, com redução de mais de 10 % na fluorescência.

Palavras-chave: Fotocatalise Heterogênea; Óxidos de Ferro e Bismuto; Ferrita de Bismuto; Degradação de Detergentes; LAS; Síntese Sol-Gel

ABSTRACT

The increasing contamination of water bodies by detergents, with linear sodium alkylbenzene sulfonate (LAS) as the main component, constitutes a major environmental challenge. This research analyzed the synthesis and optimization of iron and bismuth oxides for application in heterogeneous photocatalysis, aiming at the degradation of the detergent, having as a parameter to determine whether the destruction of the detergent molecules occurred the decrease in their absorbance and fluorescence. The composites were synthesized via the sol-gel route using iron nitrate, bismuth nitrate and pectin present in orange peel. The synthesis variables were the calcination temperature (500; 550; 600; 700; 800 °C) and the Bi/Fe molar ratio (0; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0; 1.25). X-ray diffraction revealed the formation of a multiphase system with BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Presenting up to 88% BiFeO_3 in the bismuth-rich sample and 98% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the iron-rich sample. Scanning electron microscopy (SEM) demonstrated the formation of a “flower-like” morphology for samples calcined between 500 and 600 °C. The degradation efficiency via photocatalysis was quantified in a solution of 100 mg/l of liquid detergent, using LEDs from a discarded television and 15 mg of iron-bismuth composite as radiation source. Among all the samples, the one produced with 0.5 mol of iron for 1 mol of bismuth and calcined at 500°C was the one that decreased absorbance the most, by more than 40%, with a reduction of more than 10% in fluorescence.

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis; Bismuth Iron Oxides; Bismuth Ferrite; Detergent Degradation; LAS; Sol-Gel Synthesi

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por detergentes para fins industriais e domésticos representa um desafio ambiental significativo, pois seus componentes, como surfactantes, fosfatos e agentes quelantes, são frequentemente lançados em corpos d'água, contaminando rios, lagos e oceanos (ARORA et al., 2023; MOUSAVI; KHODADOOST, 2019). Esses compostos são difíceis de remover por métodos convencionais de tratamento de água, ameaçando a vida aquática e a saúde humana. A fotocatalise apresenta-se como uma opção viável pois é de baixo custo, não é tóxica, não gera novos poluentes e é eficiente (SARAVANAN et al., 2021).

Dentre os diversos métodos de fotocatalise, a abordagem heterogênea, utilizando semicondutores como precursores, tem se mostrado uma tecnologia promissora para a degradação de poluentes orgânicos em água. Esse processo se baseia na capacidade dos semicondutores de converter energia solar em energia química, gerando espécies altamente reativas que promovem a oxidação de compostos orgânicos (OBREGÓN; AMOR; VÁZQUEZ, 2019). O princípio fundamental da fotocatalise envolve a absorção de um fóton com energia superior ao *band gap* do semicondutor, promovendo um elétron da banda de valência para a banda de condução e criando um par elétron-lacuna (LIU et al., 2022). As lacunas na banda de valência atuam como oxidantes, capazes de gerar radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) a partir da água, enquanto os elétrons na banda de condução podem reagir com o oxigênio para formar ânions superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) (SARAVANAN et al., 2021). Essas espécies reativas de oxigênio (ROS) são responsáveis pela degradação dos poluentes orgânicos, levando à sua mineralização (no sentido adotado em química ambiental) em CO_2 e H_2O (ZHOU et al., 2023).

Entretanto, a necessidade de separar com eficiência o par elétron buraco e de absorção de luz leva à dependência para com bons materiais fotocatalíticos (SARAVANAN et al., 2021). Dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO), dois óxidos metálicos amplamente reconhecidos por suas excelentes propriedades fotocatalíticas, são limitados para absorver o espectro

do visível devido ao elevado *band gap* (MHARSALE et al., 2024). Por outro lado, BiFeO_3 tem atraído os pesquisadores devido ao baixo *band gap*, em comparação com (ZnO) e (TiO_2) . Além do *band gap* próximo a 2 eV, o que o habilita a absorver luz visível, o BiFeO_3 apresenta propriedades magnéticas que facilitam sua recuperação após o processo de fotocatalise (LAM; SIN; MOHAMED, 2017). Estudos anteriores indicam que a presença de diferentes fases, como $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, podem influenciar a atividade fotocatalítica do material, devido às diferentes características de estrutura eletrônica e *band gap* de cada fase (OLIVA et al., 2023). Entretanto, a obtenção de uma fase pura é complexa, pois depende de um grande controle de processo e apresenta uma faixa limitada de estabilidade térmica.

A síntese de compósitos de ferro e bismuto misturados com outras fases não exige um grande controle e, como demonstrado no presente trabalho, pode gerar materiais adequados à fotocatalise. Nesse contexto, a pesquisa foca no controle estequiométrico e na temperatura de calcinação. As vantagens desta rota incluem a produção de um material heteroestruturado para aplicações fotocatalíticas, com otimização do *band gap* na heterojunção entre diferentes fases (XU et al., 2023b). A presença dessas heterojunções cria campos elétricos internos nas interfaces, melhorando a separação dos portadores de carga ao separar os pares elétron-lacuna gerados pela luz. Isso reduz a recombinação e aumenta a eficiência da fotocatalise. Além disso, a presença dessas múltiplas fases pode introduzir uma variedade de locais catalíticos ativos, que podem ser otimizados para degradar diferentes contaminantes ou realizar reações simultâneas.

A caracterização detalhada dos compósitos por difratometria de raios x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e reflexão de luz no ultravioleta e visível (RUV-Vis) permitiu uma análise da estrutura cristalina, morfologia e propriedades ópticas do material, sendo esta caracterização a principal atividade realizada.

Dentre os materiais que poderiam ser empregados para testar a capacidade de fotocatalise dos compostos de ferro e bismuto produzidos, o detergente comercial foi escolhido devido a ser de fácil aquisição e possuir uma composição química interessante sob o ponto de vista de que um material capaz de degradar detergentes provavelmente conseguirá degradar outros orgânicos.

Além disso, o principal constituinte dos detergentes comerciais é o ácido sulfônico alquilbenzeno linear (Linear alkylbenzene sulfonic acid – LAS na sigla em inglês) (SAKAI; SONG; GOTO, 2021) e seu sal. LAS é biodegradável, o que resolveu o problema de espuma sobrenadante em rios e lagos que era comum, inclusive no Brasil na década de 80. No entanto, é um irritante para a pele, e dependendo do número de carbonos em sua cadeia alquila é comprovadamente perigoso para alguns organismos comumente utilizados para avaliar ecotoxicidade (SAKAI; SONG; GOTO, 2021).

Devido aos estudos quanto a seu impacto ambiental, a presença de LAS com 10 a 14 átomos de carbono no grupo alquila foi limitada pela legislação japonesa a 0.05 até 0.006 mg.L⁻¹ dependendo do tipo de corpo aquoso (SAKAI; SONG; GOTO, 2021). Mesmo quando não há risco direto aos seres vivos, no entanto, efluentes contaminados com detergentes resultam em um aumento da eutrofização (JOSEPH et al., 2022) , o crescimento desordenado de algas na superfície que reduz a entrada de oxigênio e luz no meio pode levar plantas e animais à morte. Trata-se da típica situação em que o excesso de algo que em princípio não seria nocivo torna-se danoso.

A inovação deste trabalho reside na aplicação da fotocatalise utilizando compósitos de óxidos de bismuto e ferro para a degradação de detergentes em água, um tema ainda não explorado na literatura científica. Enquanto estudos anteriores abordam a fotodegradação de surfactantes e detergentes, a maioria utiliza materiais convencionais, como TiO₂ e ZnO. O compósito sintetizado neste estudo é funcional em condições reais sob irradiação solar, o que amplia seu potencial de aplicação em sistemas de tratamento convencionais ao dispensar fontes artificiais de radiação e possibilitar sua implementação em larga escala.

A pesquisa também propõe a reutilização de LEDs reciclados de televisores como fonte de radiação, aproveitando a compatibilidade espectral entre a emissão desses dispositivos e a resposta óptica do material desenvolvido. Com isso, este estudo apresenta uma metodologia inovadora para o tratamento de efluentes, pois sua utilização garante controle experimental e reprodutibilidade, diferenciando-se das metodologias convencionais que empregam fontes artificiais de radiação UV.

Além disso, não existem relatos desses compósitos para fotocatalise de detergente em água, que ainda pode ser usada como modelo da fração

surfactante das águas cinzas de lavanderias domésticas, pois os detergentes são os principais responsáveis pela DQO, TOC e surfactantes aniônicos nesses efluentes (López Zavala; Estrada, 2016).

A metodologia adotada combina um novo material fotocatalítico com uma fonte de radiação alternativa e ambientalmente mais adequada, diferenciando-se das técnicas convencionais descritas na literatura, que geralmente utilizam fontes artificiais de radiação UV para ativação de semicondutores como ZnO e TiO₂.

OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa tem como o objetivo a caracterização estrutural e fotoquímica da ferrita de bismuto, com aplicação em fotocatalise.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar através da difratometria de raio x, qual o efeito das diferentes concentrações de Bi, desde subestegiométricas até sobreestegiométricas, na formação das fases cristalinas;
- Avaliar a atividade fotocatalítica dos compósitos de ferro e bismuto sob luz visível, determinando as condições ideais de síntese para maximizar a eficiência fotocatalítica, especialmente na degradação de detergente em água;
- Correlacionar os resultados de fotocatalise com a composição química, estrutura cristalina e propriedades ópticas dos materiais estudados;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa parte, será apresentado um aspecto do conhecimento sobre as características mais relevantes dos óxidos de Bi e Fe, em especial sua aplicação em fotocatalise. Também será descrito o processo de degradação fotocatalítica do detergente a fim de fornecer uma contextualização adequada para a análise dos resultados experimentais.

2.1. ÓXIDOS DE FERRO (Fe) E BISMUTO (Bi)

Os óxidos de ferro (Fe) e bismuto (Bi) constituem uma classe versátil de materiais amplamente estudados devido à sua diversidade estrutural e funcional. Esses compostos são conhecidos por apresentarem propriedades, como estabilidade térmica, alta atividade fotocatalítica e propriedades magnéticas, que os tornam úteis em aplicações tecnológicas e ambientais (KALIKERI; SHETTY KODIALBAIL, 2018; LIU et al., 2022). Dentro desse grupo, há materiais como hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, BiFeO_3 e Bi_2O_3 , cada um pertencendo a diferentes classes com características e aplicações específicas.

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são os principais representantes da classe de óxidos de ferro, amplamente reconhecidos por suas propriedades semicondutoras e magnéticas (KOYYADA et al., 2022; XU et al., 2023a). Já alguns materiais contendo bismuto, como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ e BiFeO_3 se enquadram na classe de óxidos relacionados a perovskitas, com estruturas complexas que permitem uma eficiente separação de cargas em processos fotoelétricos e fotocatalíticos, além de estabilidade durante estes últimos. De particular interesse para o presente trabalho, o BiFeO_3 , também conhecido como óxido de ferrita de bismuto, pertence à classe dos óxidos multiferroicos, exibindo propriedades ferromagnéticas e ferroelétricas. Sua estrutura cristalina é classificada como uma perovskita distorcida com fórmula geral ABO_3 , sendo amplamente investigado para aplicações em fotocatalise e dispositivos eletrônicos (HARUNA; ABDULKADIR; IDRIS, 2020; KHARBANDA et al., 2023).

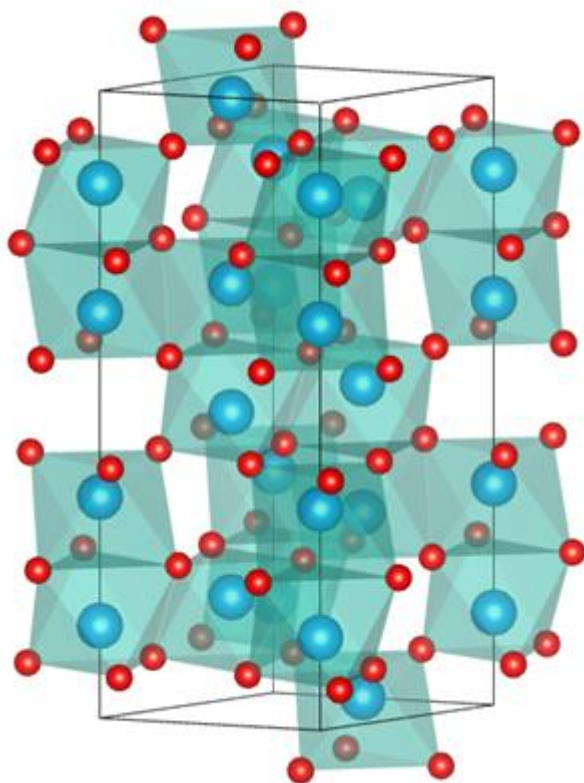
Compositos de ferro e bismuto contendo estas fases têm demonstrado ser capazes de absorver luz visível e ultravioleta, propriedades magnéticas ajustáveis e estabilidade em condições extremas (ERSHOV; BESPROZVANNYKH; SINEL'SHCHIKOVA, 2020; GUPTA et al., 2023). Além disso, a possibilidade de modulação estrutural e dopagem aumenta ainda mais sua versatilidade, permitindo a otimização de propriedades fotocatalíticas e magnéticas para aplicações específicas, como na degradação de poluentes e na produção de dispositivos de armazenamento de energia (YANG et al., 2017).

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

A hematita, ou $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, é um óxido de ferro que cristaliza no grupo espacial $R3c$, com uma estrutura cristalina romboédrica composta por unidades octaédricas de Fe^{3+} ligadas a átomos de oxigênio como na Figura 1 (GADHI et al., 2018). Essa configuração confere à hematita estabilidade estrutural e propriedades semicondutoras que a tornam amplamente utilizada em processos fotocatalíticos (XU et al., 2023a).

Com um *bandgap* de aproximadamente 2,1 eV, a hematita absorve luz visível até cerca de 600 nm, convertendo aproximadamente 40% da energia solar em processos fotoquímicos. Essa propriedade a torna uma das alternativas mais promissoras para fotocatalise, embora sua eficiência seja limitada pela alta taxa de recombinação de pares elétron-buraco (XU et al., 2023a). Além disso, dopagens ou a criação de heteroestruturas com outros semicondutores, podem reduzir a recombinação e aumentar a eficiência na conversão da luz (ERSHOV; BESPROZVANNYKH; SINEL'SHCHIKOVA, 2020). Até a presença de defeitos estruturais pode ser fundamental para a fotocatalise. Defeitos introduzem níveis intermediários na banda proibida, podendo facilitar a separação de cargas e a formação de espécies reativas de oxigênio, como radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que promovem a degradação de poluentes orgânicos (ERSHOV; BESPROZVANNYKH; SINEL'SHCHIKOVA, 2020).

Figura 1 — Estrutura romboédrica de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (R3c) unidades octaédricas de Fe^{3+} azuis ligadas a átomos de oxigênio vermelhos.



Fonte: do autor.

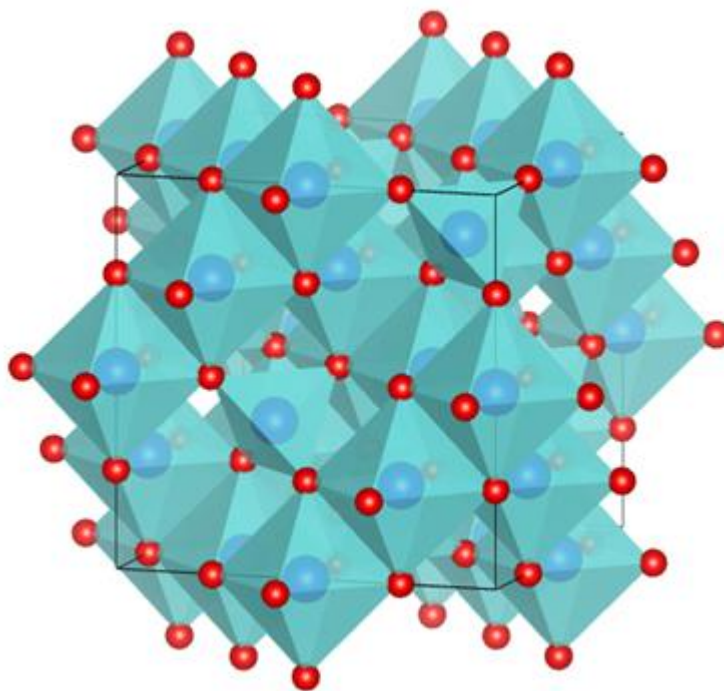
2.1.2 Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um óxido de ferro que apresenta estrutura cristalina espinélio com arranjo cúbico como representado na Figura 2, onde átomos de ferro ocupam posições tetraédricas e octaédricas em uma rede de oxigênios. Essa estrutura é caracterizada por sua estabilidade química, propriedades magnéticas e semicondutoras, o que torna a maguemita amplamente utilizada em aplicações tecnológicas e ambientais.

O *bandgap* da maguemita está na faixa de 2,17 eV, o que permite absorção eficiente de luz visível. Essa propriedade óptica é essencial para aplicações em fotocatalise (GISHKORI; ABBAS; ZAHID, 2024).

As aplicações industriais da maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) abrangem seu uso como fotocatalisador eficiente na remediação ambiental, adsorvente magnético em sistemas de separação e material promissor em dispositivos de armazenamento de energia. Sua capacidade fotocatalítica é atribuída à formação de heterojunções e à separação eficiente de cargas, o que favorece a degradação de poluentes orgânicos. Além disso, suas propriedades magnéticas permitem fácil recuperação em sistemas aquosos, enquanto suas características estruturais e eletrônicas a tornam uma opção viável para aplicações em armazenamento de energia. Essas vantagens, aliadas ao baixo custo e à sustentabilidade, destacam a maguemita como uma solução atrativa para diversas tecnologias emergentes (GISHKORI; ABBAS; ZAHID, 2024; GUO et al., 2011; LIU et al., 2006).

Figura 2 — Estrutura cúbica (Fd-3m:2), unidades octaédricas de Fe^{3+} azuis ligadas a átomos de oxigênio vermelhos



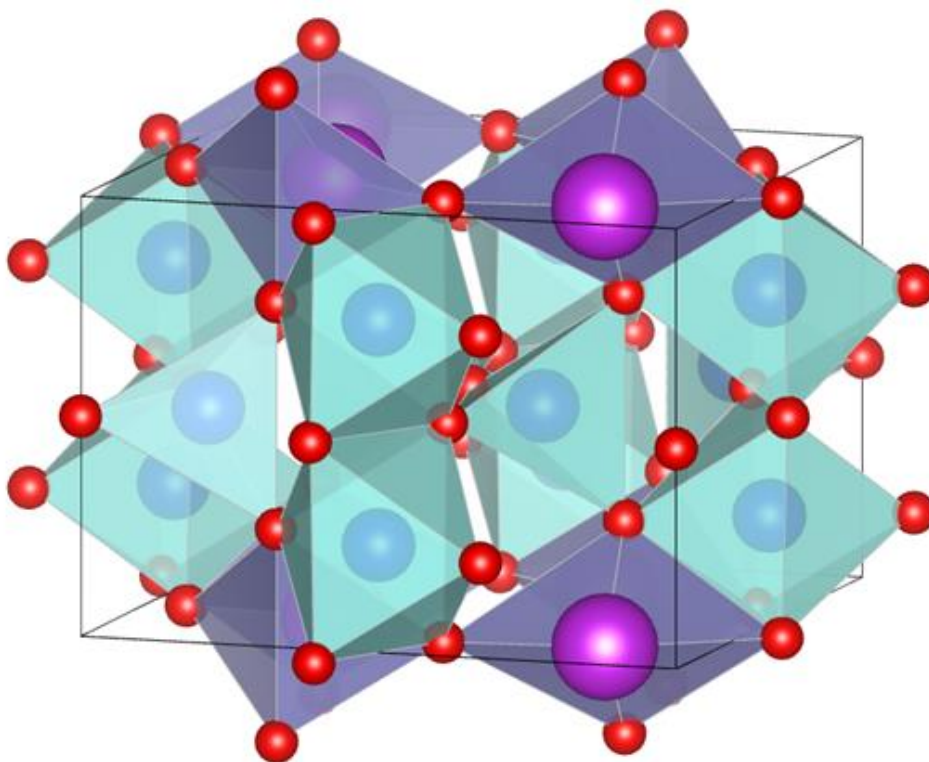
Fonte: do autor.

2.1.3 Biaqueocroíta ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$)

O $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ é um óxido de ferro bismuto com estrutura cristalina ortorrômbica que pertence ao grupo espacial $Pbam$ como representado na

Figura 3 — Estrutura Cristalina do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, grupo espacial $Pbam$. A estrutura é composta por octaedros FeO_6 (azul) interconectados, formando uma rede tridimensional. Os íons Bi^{3+} (roxo) se encaixam nos espaços entre os octaedros. Os átomos de oxigênio (vermelho). Com um bandgap de 1,88 eV, o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ absorve eficientemente a luz visível e promove reações fotocatalíticas, como a degradação de compostos orgânicos persistentes (TIAN et al., 2021; WANG et al., 2022). Novamente, defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio e desordens cristalinas podem modificar as propriedades fotocatalíticas do material.

Figura 3 — Estrutura Cristalina do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, grupo espacial $Pbam$. A estrutura é composta por octaedros FeO_6 (azul) interconectados, formando uma rede tridimensional. Os íons Bi^{3+} (roxo) se encaixam nos espaços entre os octaedros. Os átomos de oxigênio (vermelho)

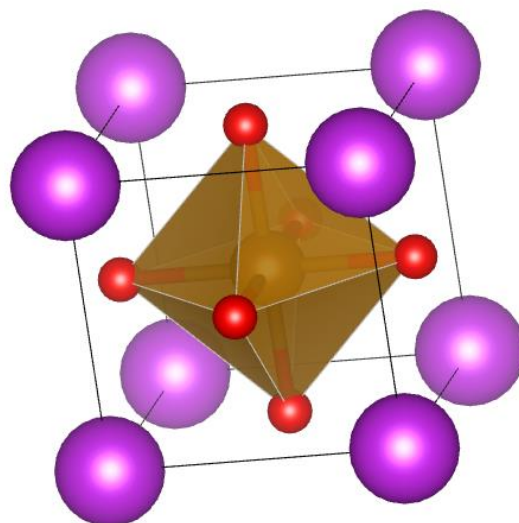


Fonte: do autor.

2.1.4 Perovskita de óxido de bismuto (BiFeO_3)

BiFeO_3 está no sistema trigonal grupo espacial R-3m como na Figura 4, apresenta temperatura de Néel de 370 °C e uma temperatura de Curie de 830 °C, ambas associadas às suas propriedades multiferróicas. A temperatura de Néel está relacionada ao comportamento antiferromagnético do material, enquanto a temperatura de Curie define a transição para a fase ferromagnética. Essas características estão intimamente ligadas à polarização ferroelétrica e ao alinhamento antiferromagnético, os quais são diretamente influenciados pela distorção estrutural intrínseca do BiFeO_3 (NASSEREDDINE et al., 2023). Além de, possuir um *band gap* menor comparado a outros materiais tradicionais na fotocatalise entre 2,0 eV e 2,7 eV que potencializa seu desempenho fotocatalítico em comparação com outros materiais (ZHOU et al., 2023).

Figura 4 — Estrutura cristalina do composto BiFeO_3 no sistema trigonal, grupo espacial R-3m. A estrutura é baseada em uma rede perovskita distorcida, com o ferro (Fe) ocupando o centro dos octaedros de oxigênio (O), enquanto os íons de bismuto (Bi) ocupam os vértices



Fonte: do autor.

A pesquisa realizada por (SUPRIYA, 2023) descobriu que o uso de nanopartículas de BiFeO_3 aumenta a eficiência fotocatalítica de seus grãos, que foram refinados em nanoescala. O objetivo é otimizar sua capacidade de degradar poluentes. Destaca-se que o método de síntese hidrotérmica foi usado para sintetizar nanopartículas. A escolha é justificada, pois permite o controle preciso do tamanho das nanopartículas, o que levou à remoção quase total dos corantes orgânicos, já que, sob condições simuladas de luz solar, quase todas

as moléculas do corante foram mineralizadas. Com isso, observou-se que a degradação do corante laranja de metila atingiu quase 100% em apenas uma hora. Adicionalmente, essas nanoestruturas mostraram um desempenho fotocatalítico significativamente superior, sobretudo com tamanho em torno de 60 nm quando comparadas com amostras de tamanho microscópico, as quais demonstraram uma eficiência de remoção consideravelmente menor.

2.2. HETEROJUNÇÕES

As heterojunções são interfaces entre dois materiais semicondutores diferentes, cada um com propriedades eletrônicas distintas, como bandgap e níveis de energia das bandas de condução e valência. Essas estruturas desempenham um papel essencial em dispositivos eletrônicos e fotocatalíticos devido à sua capacidade de manipular a separação e transporte de cargas. Podem ser classificadas em diferentes tipos, dependendo do alinhamento de suas bandas. No caso das heterojunções tipo I como na Figura 5, conhecidas como "straddling gap", as bandas de condução e valência de um material estão completamente contidas dentro das bandas do outro. Essa configuração favorece o confinamento espacial de portadores de carga, promovendo a recombinação radiativa. Essas heterojunções são amplamente utilizadas em dispositivos emissores de luz, como LEDs e lasers semicondutores (MHAMAD et al., 2022; WAN et al., 2024).

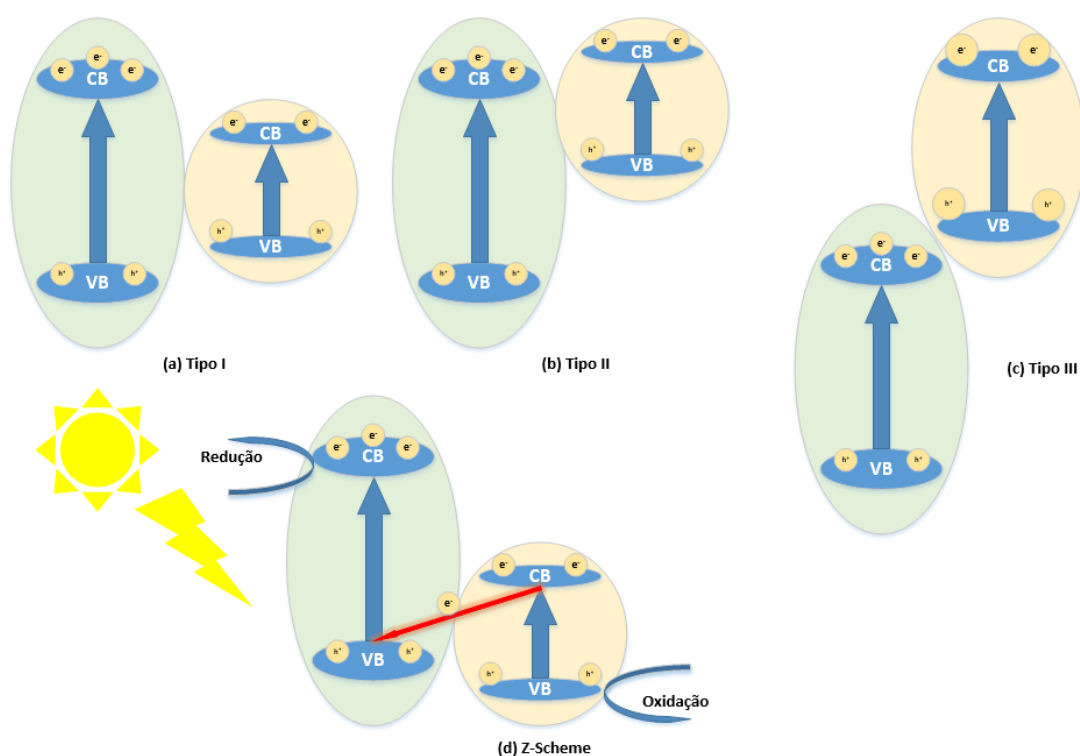
Por outro lado, as heterojunções tipo II, ou "staggered gap", apresentam um desalinhamento entre as bandas de condução e valência dos materiais, o que resulta na separação espacial de elétrons e lacunas em diferentes regiões do sistema. Isso reduz significativamente a recombinação de cargas, aumentando a eficiência de processos redox, como em aplicações fotocatalíticas. Por exemplo, sistemas como $\text{BiFeO}_3/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ se destacam por sua capacidade de promover a separação de cargas e ampliar a absorção de luz visível, tornando-os altamente eficientes em aplicações ambientais, como a degradação de poluentes orgânicos (BELOUSOV et al., 2024; WAN et al., 2024).

As heterojunções tipo III, também conhecidas como "broken gap", apresentam desalinhamento completo entre as bandas de condução e valência. Essa configuração é mais rara e utilizada em aplicações específicas, como transistores de alta velocidade e diodos tunelados, devido às suas características únicas de transporte de carga. Em contraste, as heterojunções Z-scheme representam uma abordagem inovadora em sistemas fotocatalíticos. Essas estruturas combinam dois semicondutores de maneira que a transferência de elétrons e lacunas seja maximizada, mantendo potenciais redox elevados e

melhorando a eficiência de reações químicas. Materiais como BiFeO_3 em demonstram uma separação de cargas aprimorada e maior eficiência em processos como a produção de hidrogênio e a remediação ambiental (AHUJA; BRIGHU; SAXENA, 2023; WAN et al., 2024).

Por fim, as heterojunções S-scheme surgem como uma variação das Z-scheme sendo um mecanismo de fotocatalise, onde os semi condutores trabalham em conjunto promovendo a separação de cargas, nesse sistema os elétrons promovidos a banda de condução do semiconductor com maior potencial oxidativo são transferidos para banda de valência do semi condutor oxidante, projetadas para combinar as propriedades de semicondutores do tipo p e n, oferecendo maior controle sobre a recombinação de cargas. Essas estruturas são particularmente eficazes em sistemas de fotocatalise avançada, como na degradação de compostos orgânicos complexos, devido à sua robustez e seletividade em condições adversas (BELOUSOV et al., 2024; MHAMAD et al., 2022).

Figura 5 — Heterojunções (a) Tipo-I, (b) Tipo-II e (c) Tipo-III. (d) esquema Z



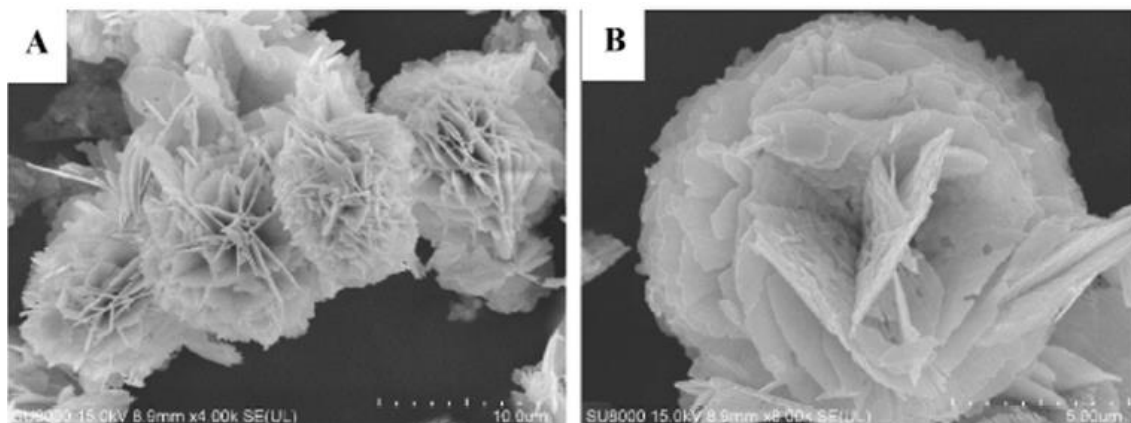
Fonte: do autor.

As heterojunções formadas entre as fases BiFeO_3 , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e Fe_2O_3 apresentam características específicas que as tornam altamente eficientes para aplicações fotocatalíticas e ambientais. A heterojunção entre BiFeO_3 e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ é do tipo II, onde o alinhamento de bandas favorece a transferência de elétrons da banda de condução de BiFeO_3 para $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, enquanto as lacunas permanecem em BiFeO_3 . Essa configuração reduz significativamente a recombinação de cargas, o que resulta em maior eficiência fotocatalítica, principalmente para degradação de poluentes orgânicos. Essa combinação também aumenta a estabilidade térmica do sistema e melhora a absorção de luz visível, o que a torna ideal para reações catalisadas pela luz (BELOUSOV et al., 2024; MHAMAD et al., 2022). Outra vantagem dos compostos contendo bismuto é a possibilidade de formação de uma morfologia folhada (*flower-like*), conforme descrito na próxima seção.

2.3. MORFOLOGIA *FLOWER-LIKE*

A morfologia *flower-like* demonstrada na , é caracterizada como uma organização tridimensional de folhas ou placas que crescem a partir de um núcleo central (ZHANG et al., 2020), formando uma estrutura que se assemelha a pétalas de uma flor, é altamente dependente das condições de síntese e tratamento térmico. No artigo analisado, esse tipo de morfologia é atribuído ao crescimento anisotrópico dos cristais, influenciado pela interação entre os íons metálicos e as superfícies dos cristais em formação. Na pesquisa de (GHEORGHIU et al., 2013), foi demonstrado que a formação da morfologia *flower-like* no $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ocorre em temperaturas controladas de calcinação, e que temperaturas acima de 600°C resultam na fusão das camadas estruturais, levando à perda da morfologia hierárquica.

Figura 6 — Visão geral da morfologia flower-like do $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ observada por MEV B: Detalhe ampliado da estrutura flower-like do $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, evidenciando as nanofolhas interconectadas



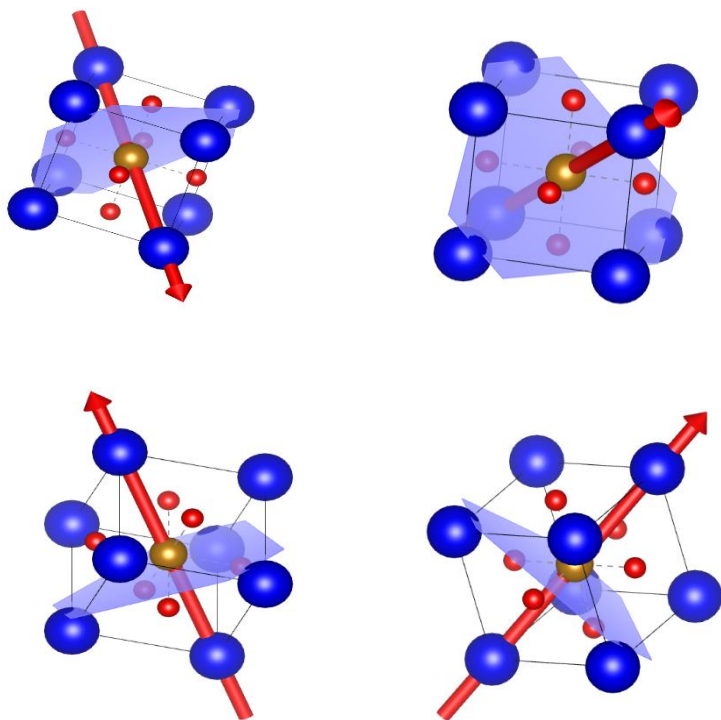
Fonte : Yao *et al.* (2018).

O autor (LAM *et al.*, 2022) destaca que a introdução de bismuto na formação de materiais como BiFeO_3 induz a criação de estruturas hierárquicas devido à sua capacidade de formar interações interfaciais estáveis, que direcionam o crescimento organizado da estrutura tridimensional. O bismuto desempenha um papel essencial nesse processo, pois seus íons conferem alta polarizabilidade, favorecendo a interação eletrostática entre as camadas cristalinas. Essas interações criam forças que direcionam o crescimento tridimensional e promovem a auto-organização (LAM *et al.*, 2022). No caso do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, (GHEORGHIU *et al.*, 2013) relataram que o bismuto atua como um fator determinante para a organização da morfologia *flower-like*, pois influencia a nucleação e a organização cristalina de maneira a favorecer a formação da estrutura hierárquica. (WANG *et al.*, 2023) reforça que o bismuto, devido à sua estrutura eletrônica, facilita a formação de heterojunções e a organização em camadas, aumentando a estabilidade da morfologia hierárquica. Assim, o bismuto atua como um elemento-chave na definição e estabilização da morfologia *flower-like*, promovendo o crescimento anisotrópico que resulta nessa configuração tridimensional.

De forma mais detalhada, esse crescimento anisotrópico pode ser explicado como consequência da polarização espontânea do BiFeO_3 como na representado Figura 7. A estrutura alinhada na direção dentro da célula unitária

romboédrica, induz campos elétricos internos que afetam diretamente o crescimento anisotrópico dos cristais.

Figura 7 — Ilustração esquemática do acoplamento entre a polarização espontânea e o plano antiferromagnético (111) no BiFeO_3 . . As geometrias de acoplamento magnetoelétrico após a comutação de polarização



Fonte: do autor.

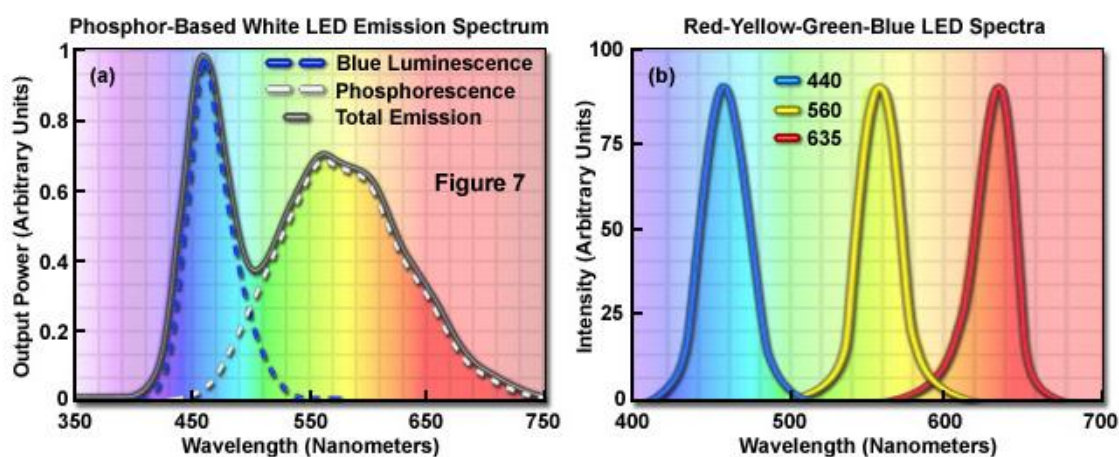
A estrutura hierárquica flower-like oferece uma área superficial maior em comparação com estruturas convencionais, o que possibilita um maior número de sítios ativos disponíveis para a absorção da luz e interações catalíticas. Essa configuração tridimensional permite maior contato com a luz incidente e reduz o sombreamento entre partículas, resultando em uma absorção de luz mais eficiente (YU et al., 2018). Além disso, a dispersão e o múltiplo espalhamento da luz dentro da estrutura flower-like aumentam o tempo de permanência dos fótons, favorecendo uma maior absorção de luz e, conseqüentemente, uma maior geração de pares elétron-buraco (LAM et al., 2022). Outro fator relevante é a redução da recombinação eletrônica, pois a estrutura flower-like favorece a separação de cargas foto geradas, permitindo que mais elétrons e buracos participem das reações catalíticas. No caso do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, foi demonstrado que a amostra com morfologia flower-like apresentou maior taxa de degradação do

corante Rose Bengal, evidenciando sua superioridade na atividade fotocatalítica (GHEORGHIU et al., 2013).

2.4. TELEVISORES LED COMO FONTES DE RADIAÇÃO PARA FOTOCÁLISE

O material utilizado neste trabalho foi um compósito que apresenta um *band gap* em torno de entre 2,0 eV, ou seja, requer comprimentos de onda menores que 620 nm. Por outro lado, os televisores LED convencionais, em sua maioria, utilizam LEDs emissores de luz azul (440–470 nm), que então passa por uma camada de fósforo ou pontos quânticos para gerar contribuições nas faixas do verde (cerca de 520–540 nm) e do vermelho (acima de 600 nm) (SCHUBERT, 2006) conforme apresentado na Figura 8 (b). Considerando que o comprimento de onda máximo seria 620 nm, fótons correspondentes à maior parte do espectro de emissão apresentado na Figura 8 (a) vão interagir com o semicondutor.

Figura 8 — Espectro de emissão dos LEDs de televisores. (a) Espectro de emissão de LEDs brancos baseados em fósforos, mostrando a luminescência azul (linha azul tracejada), a fosforescência dos fósforos (linha cinza tracejada) e a emissão total (linha preta sólida) (b) Espectros de LEDs monocromáticos



Fonte: CARL ZEISS Microscopy. LEDs for Light Microscopy.

A eficiência da fotocatalise não depende exclusivamente da presença de fótons com energia suficiente para promover o elétron a banda de valência para banda de condução, mas também a intensidade da emissão. Em televisores LED, a eficiência de conversão da luz azul para comprimentos de onda mais longos, como o verde, pode ser influenciada pela degradação térmica dos

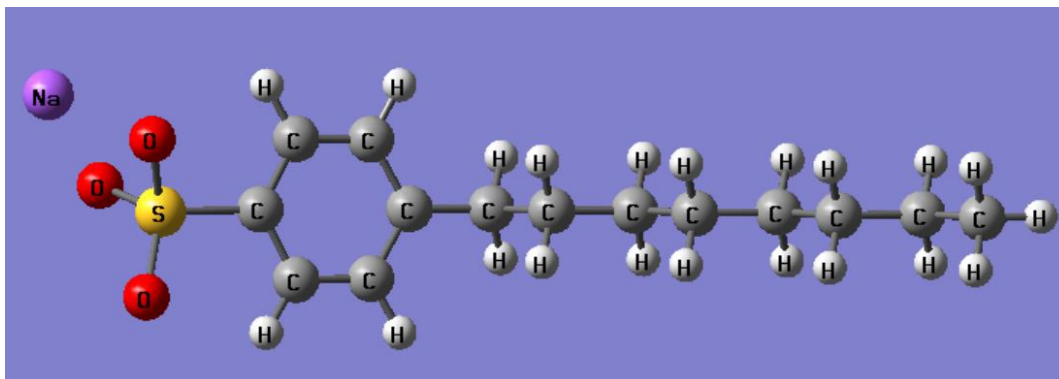
fósforos e pela estabilidade dos pontos quânticos ao longo do tempo. Estudos indicam que a emissão na região do azul e do verde é menos sensível ao aumento da temperatura de operação em comparação ao vermelho, tornando essas faixas mais estáveis e confiáveis para a excitação fotocatalítica ao longo do tempo (SCHUBERT, 2006).

Outro fator importante na aplicação em fotocatalise é a distribuição angular da radiação emitida. Nos sistemas de retroiluminação das TVs LED, a luz é projetada de maneira homogênea para garantir uniformidade na exibição das imagens, garantindo uma distribuição uniforme da radiação incidente sobre o material (PENG et al., 2024).

2.5. DETERGENTES E SUAS FOTODEGRADAÇÃO

Detergentes domésticos possuem uma formulação relativamente complexa, incluindo desinfetantes e talvez até alvejantes. No entanto o sal sulfônico alquilbenzeno linear (*Linear alkylbenzene sulfonic salt* – LAS na sigla em inglês), um surfactante aniônico representado na Figura 9 com onze átomos de carbono na cadeia alquila é o componente principal listado nos rótulos (SAKAI; SONG; GOTO, 2021). O LAS é o princípio ativo do detergente, sendo composto por moléculas longas hidrofóbicas em uma das suas extremidades (anel benzênico e cadeia alquila) e hidrofílicas na outra (o conjunto de enxofre (S) ligado aos três oxigênios (O)). Usualmente um átomo de sódio é acrescentado, como mostrado na Figura 9. A extremidade hidrofóbica se liga nas moléculas de gordura (apolares) enquanto que a hidrofílica faz a ponte com as moléculas de água. Portanto, é o componente que permite que a gordura seja dissolvida em água e removida dos utensílios domésticos.

Figura 9 — Estrutura do LAS



Fonte: do autor.

O LAS é composto por uma mistura de homólogos e isômeros uma vez que as cadeias alquiladas lineares variam entre C10 e C16, com predominância de C10 a C13. A estrutura linear aumenta sua biodegradabilidade em comparação com surfactantes ramificados, como os alquilbenzenossulfonatos ramificados (PENTEADO; EL SEOUD; CARVALHO, 2006). LAS é biodegradável, o que resolveu o problema de espuma sobrenadante em rios e lagos que era comum, inclusive no Brasil na década de 80. No entanto, LAS, não é inócuo. Este produto é um irritante para a pele, e dependendo do número de carbonos em sua cadeia alquila é comprovadamente perigoso para alguns organismos comumente utilizados para avaliar ecotoxicidade (SAKAI; SONG; GOTO, 2021).

Devido aos estudos quanto a seu impacto ambiental, a presença de LAS com 10 a 14 átomos de carbono no grupo alquila foi limitada pela legislação japonesa a 0.05 até 0.006 mg.L⁻¹ dependendo do tipo de corpo aquoso (SAKAI; SONG; GOTO, 2021). Mesmo quando não há risco direto aos seres vivos, no entanto, efluentes contaminados com detergentes resultam em um aumento da eutrofização (JOSEPH et al., 2022), o crescimento desordenado de algas na superfície que reduz a entrada de oxigênio e luz no meio pode levar plantas e animais à morte. Trata-se da típica situação em que o excesso de algo que em princípio não seria nocivo torna-se danoso. Quando qualquer produto químico é utilizado em grandes quantidades, há um incremento no risco de danos ambientais (MEHRVAR; VENHUIS, 2005). Devido aos estudos quanto a seu

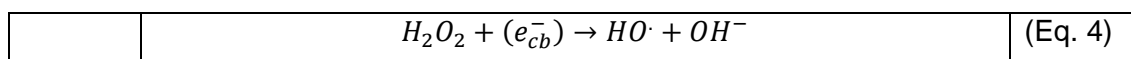
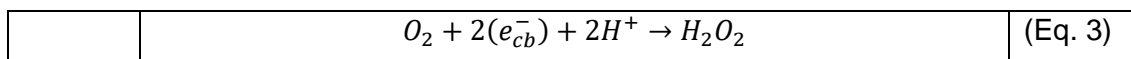
impacto ambiental, a presença de LAS com 10 a 14 átomos de carbono no grupo alquila foi limitada pela legislação japonesa a 0.05 até 0.006 mg.L⁻¹ dependendo do tipo de corpo aquoso (SAKAI; SONG; GOTO, 2021). Mesmo quando não há risco direto aos seres vivos, no entanto, efluentes contaminados com detergentes resultam em um aumento da eutrofização (JOSEPH et al., 2022), o crescimento desordenado de algas na superfície que reduz a entrada de oxigênio e luz no meio pode levar plantas e animais à morte. Trata-se da típica situação em que o excesso de algo que em princípio não seria nocivo torna-se danoso. Quando qualquer produto químico é utilizado em grandes quantidades, há um incremento no risco de danos ambientais (MEHRVAR; VENHUIS, 2005).

LAS é geralmente removido em mais de 97% de sua concentração inicial nos tanques de aeração presentes em estações de tratamento de esgoto convencionais, mas ainda assim as concentrações encontradas no ponto de despejo de afluentes tendem a ser maiores que o prescrito como ideal para a boa qualidade de água (SAKAI; SONG; GOTO, 2021). Outros componentes dos detergentes, como alcanos secundários sulfonados (SAS – secondary alkane sulfonates) também são largamente removidos pelas estações de tratamento de esgoto e ainda assim são encontrados em rios e lagos embora em concentrações menores que o LAS (BAENA-NOGUERAS; GONZÁLEZ-MAZO; LARA-MARTÍN, 2013).

Já foi demonstrado que a interação com os radicais livres produzidos com TiO₂ como semicondutor leva à quebra das moléculas de LAS, resultando em ácidos carboxílicos, cadeias alquila e anéis aromáticos (JARIYANORASADE; JUNYAPOON, 2018). TiO₂, no entanto, tem alto *band gap* (3.2 eV), o que levou alguns autores a propor o uso de um sistema *core-shell* em que materiais orgânicos com menor *band gap* absorvem fótons de luz visível, transferem elétrons para a banda de condução e recebem um elétron da banda de valência do semicondutor, permitindo que o semicondutor interaja com a água e produza os íons supracitados (HASSAN; BARAKAT; YOSEF, 2024). A proposta do presente artigo é o uso de um semicondutor com menor *band gap*.

O uso da fotodegradação, se realizada de forma simples e com baixo custo, permitiria reduzir a um nível aceitável a concentração de LAS, destruindo estas moléculas antes que cheguem a alimentar as algas responsáveis pela

eutrofização. O processo de fotodegradação ocorre se o semicondutor utilizado (compostos de ferro com bismuto neste trabalho) permitir a separação de cargas, de forma que ao receber um fóton um elétron da camada de valência passe para a banda de condução deixando uma carga positiva na vizinhança do átomo do qual o elétron saiu e criando cargas negativas difusas no material. Estas cargas devem então interagir com a água, quebrando a molécula de água e gerando ions hidroxila (OH^-), além de ions de oxigênio O_2^- . As reações químicas usualmente aceitas como válidas para explicar estes processos estão representadas nas eqs.(Eq. 1) (J. PERKOWSKI et al., [s.d.]



3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA A PRODUÇÃO DE FERRITAS

Para esta pesquisa, foi feito um planejamento do tipo fatorial misto, no qual dois fatores foram avaliados em múltiplos níveis. Os fatores de entrada são a razão molar entre bismuto (Bi) e ferro (Fe), que varia desde razões subestequiométricas até sobreestequiométricas, e a temperatura de calcinação (T_c). Foram usados cinco valores de T_c : 500; 550; 600; 700 e 800 °C e seis níveis de razão molar entre Bi e Fe (R_m): 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1,00 e 1,25 mol Bi/Fe, totalizando 30 combinações experimentais conforme apresentado na Tabela 1. Foram feitas réplicas de quase todas as amostras (ver Tabela 1), com tréplicas em amostras dos extremos da matriz.

Tabela 1 — Variáveis do experimento para produção dos óxidos de bismuto e ferro.

Experimento nº	Tc (°C)	Rm	Número de Repetições
1	500	0	2
2	550	0	2
3	600	0	2
4	700	0	2
5	800	0	3
6	500	0,25	1
7	550	0,25	3
8	600	0,25	1
9	700	0,25	3
10	800	0,25	3
11	500	0,5	2
12	550	0,5	2
13	600	0,5	2
14	700	0,5	2
15	800	0,5	2
16	500	0,75	2
17	550	0,75	2
18	600	0,75	2
19	700	0,75	2
20	800	0,75	2
21	500	1	2
22	550	1	2
23	600	1	2
24	700	1	2
25	800	1	2
26	500	1,25	3
27	550	1,25	2
28	600	1,25	2
29	700	1,25	3
30	800	1,25	3

3.2 Preparo das Ferritas

3.2.1 materiais

Nitrato de Bismuto III Pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) :

- Fornecedor: ACS Cientifica para o Nitrato de Bismuto
- Peso Molecular: 485,07 g/mol

Nitrato de Ferro (III) Nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) :

- Fornecedor: Neon para o Nitrato de Ferro.
- Peso Molecular: 404,0 g/mol

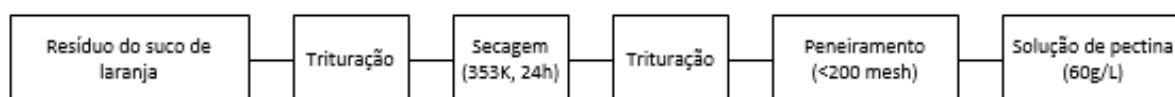
Detergente: Limpol Cristal.

- Fornecedor: BOM BRIL
- Componente ativo: Linear Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio. Tensoativo Biodegradável.

3.2.2 Mistura de Casca de laranja

Para preparar as ferritas, uma solução rica em pectina foi preparada. O processo inicia-se com a trituração das cascas de laranja bahia. Este resíduo é então seco em estufa a uma temperatura de 353 K (80°C) durante 24 horas. Após esse período, o material seco é novamente triturado até alcançar uma granulometria fina e é peneirado. Os grãos que conseguem passar por uma peneira de 74 μm (200 mesh) são solubilizados em água destilada para obter uma mistura com 60 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de concentração de casca de laranja. A representação esquemática deste processo é ilustrada na Figura 10.

Figura 10 — Representação esquemática do processo de preparo de mistura rica em pectina



Fonte: adaptado dos trabalhos do grupo MUNIZ *et al.*(2020).

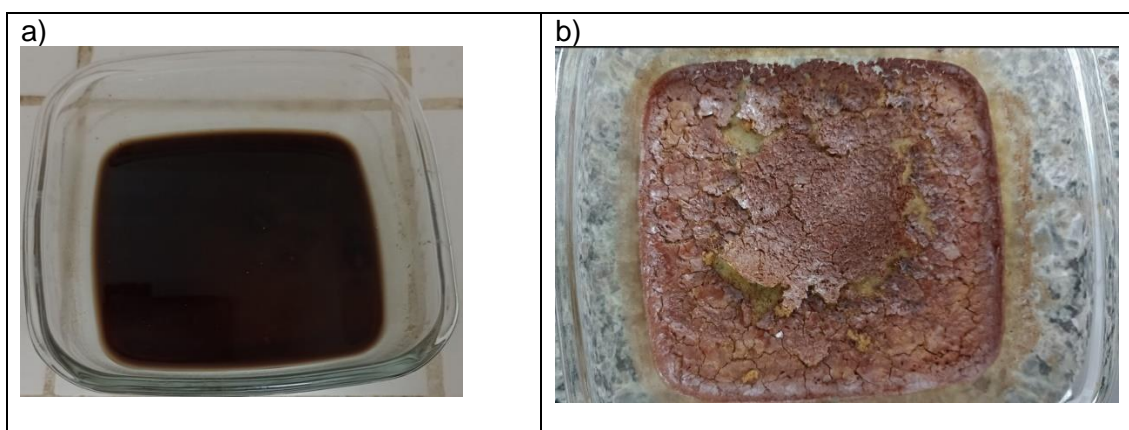
3.2.3 Compósitos de Ferro e Bismuto

A metodologia para síntese para os compósitos de ferro e bismuto foi baseada em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (MUNIZ et al., 2020; PROVETI et al., 2015; RIBEIRO et al., 2023), sendo feitas alterações devido à possível toxicidade dos gases liberados durante o processo e ao desenvolvimento de um forno com um melhor sistema de controle de temperatura.

Para gerar os valores de R_m conforme previsto no planejamento de experimentos, a quantidade de Bi foi variada mantendo a quantidade de Fe fixa. Para tanto, massas de $0,000 \pm 0,001$ até $23,510 \pm 0,001$ g em incrementos de $4,650 \pm 0,001$ g de nitrato de bismuto III pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), foram misturadas a $12,910 \pm 0,001$ g de nitrato de ferro III nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). A esta mistura, adiciona-se $57,540 \pm 0,001$ g de H_2O e $3,4240 \pm 0,001$ g de pó de casca de laranja no intuito de preparar o precursor.

De acordo com o planejamento de experimentos, é utilizada balança analítica, variando-se as quantidades $0,000 \pm 0,001$ a $23,510 \pm 0,001$ g em incrementos de $4,650 \pm 0,001$ g de nitrato de bismuto III pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), e mantendo fixa em $12,910 \pm 0,001$ g a massa de nitrato de ferro III nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), adiciona-se $57,540 \pm 0,001$ g de H_2O e $3,4240 \pm 0,001$ g de pó de casca de laranja no intuito de preparar o precursor. A mistura é então homogeneizada Figura 11 a , colocada em um recipiente de vidro de forma a que a profundidade do fluído não ultrapasse 1 cm colocada sobre uma chapa de aquecimento regulada para $350,15 \text{ K} \pm 0,5 \text{ K}$, por 24 h para a secagem, resultando na Figura 11 b. Uma vez finalizado o tempo de secagem, o precursor é retirado e fracionado em seis partes iguais para serem calcinadas a temperaturas distintas, sendo empregadas cinco temperaturas em condições isotérmicas conforme descrito acima e uma amostra guardada para uso em eventual falha no processo.

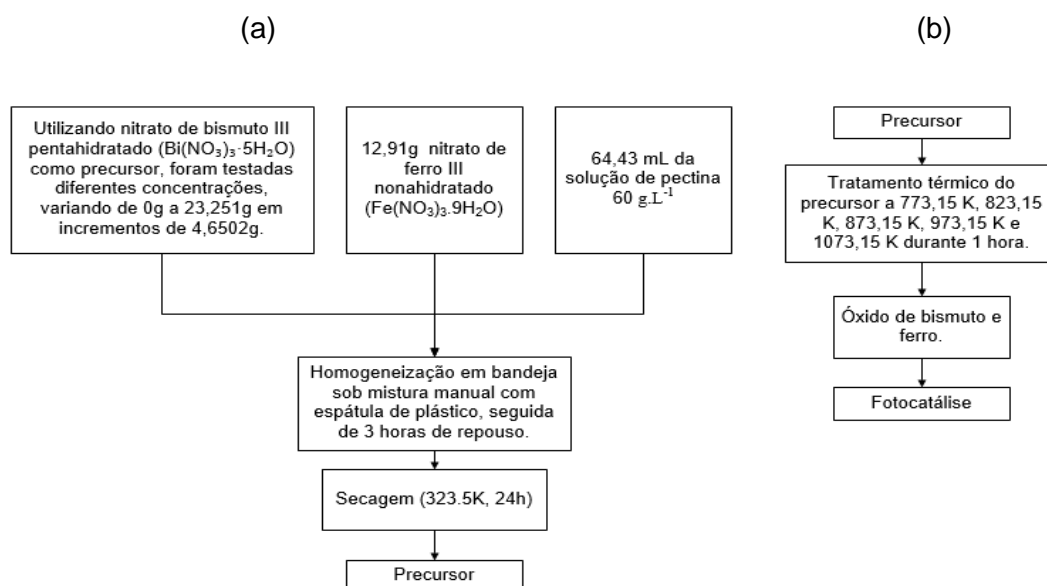
Figura 11 — Preparação do precursor para síntese de ferrita de bismuto. A) Precursor antes de seco. B) Precursor após secagem.



Fonte: do autor.

As amostras de pó são então colocadas controlado por um sistema eletrônico capaz de ajustar com precisão a temperatura. Após ajuste da temperatura no computador de controle para uma das cinco temperaturas de calcinação, a amostra é colocada em tratamento isotérmico por 1 h. Por fim, a ferrita é retirada do forno, o resfriamento ocorre na temperatura ambiente, e após a ferrita estar fria o suficiente é acondicionada em microtubos. O esquema de todo processo é resumido na Figura 12.

Figura 12 — Representação esquemática do processo de preparo da ferrita de bismuto (a) preparo do precursors (b) precursor até a fotocálise



Fonte: adaptado de RIBEIRO *et al.* (2023).

Procedimento de Fotodegradação usando o compósito de óxidos de Bi e Fe é um método adaptado de (FERREIRA et al., 2021).

Preparação da Solução de Teste:

- Pesou-se 15 mg de todas as amostra do compósito de óxidos de Bi e Fe;
- Dispersou-se 15mg do compósito em placas de Petri de 40x12mm;
- Com uma seringa preencheu-se a placa de Petri com o maior volume possível de solução de água e detergente Limpol cristal de acordo com a Figura 13, assim obtivemos em cinco repetições de pesagem da solução aquosa de água destilada com detergente Limpol neutro, as seguintes medidas 6,1583; 6,1835; 6,0322; 6,0882 e 5,9720 mL e assim foi obtido uma média de $6,0868 \pm 0,0391$ mL para o volume de solução utilizado
- Preparou-se uma solução de detergente em água com uma concentração de 100mg/L, seguindo os seguintes etapas: Utilizar uma seringa preenchida com detergente e pesá-la, anotando a massa total. Após gotejar o detergente e mensurar a massa de cada gota, estabelecendo o valor médio. Ao final ajustou-se a quantidade de detergente e o volume de diluente até alcançar a concentração final desejada de 100 mg/L.

Figura 13 — Placas de petri com as amostras para fotodegradação



Fonte: do autor.

3.5.1 Irradiação da Solução

Para realizar a irradiação, foi montado a partir do painel traseiro de uma televisão LED sem funcionamento. O painel possui dimensões de 95 x 53 cm conforme a Figura 14.

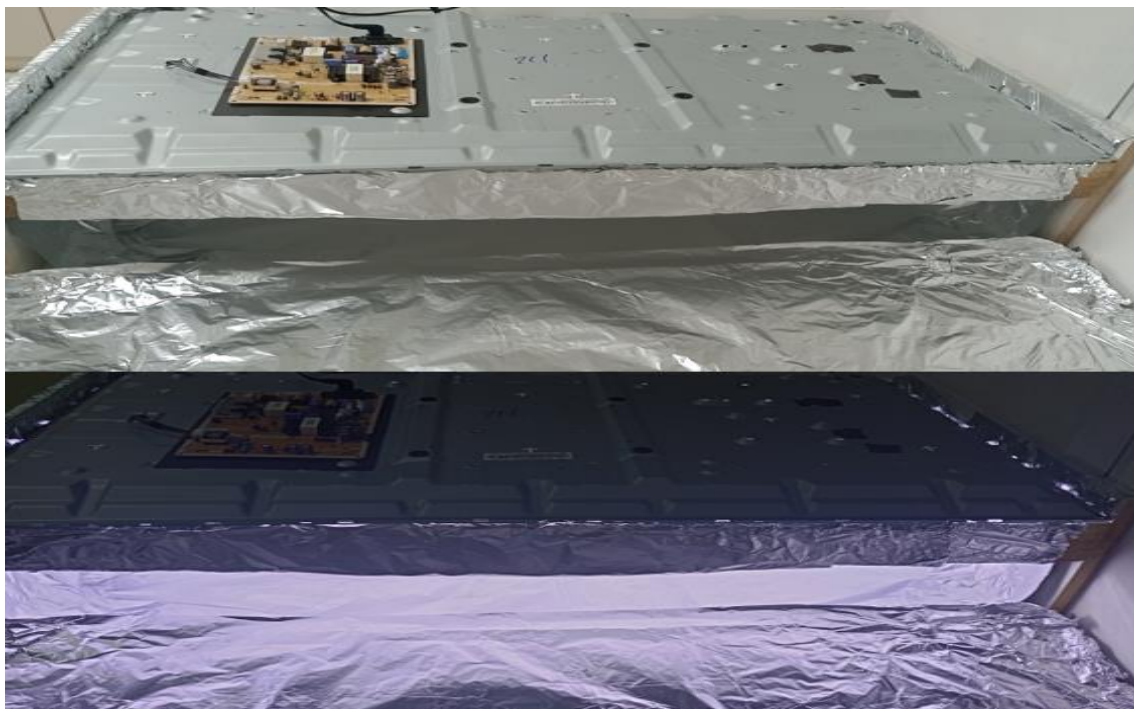
Durante o funcionamento, a temperatura média no interior da caixa foi aferida com um termômetro de geladeira, cuja resolução era de $\pm 1^\circ\text{C}$, sendo o valor obtido de $(32,89 \pm 0,52)^\circ\text{C}$. A bandeja com as soluções foi inserida na caixa a partir de uma porta feita na lateral da mesma conforme na Figura 15.

Figura 14 — Vista superior da caixa e painel de LEDs



Fonte: do autor.

Figura 15 — Caixa revestida com papel alumínio com o painel de LEDs sobre ela



Fonte: do autor.

3.5.2 Monitoramento da Fotocatálise

- Durante a exposição à luz, retiramos as placas de petri em intervalos de tempo pré-definidos;
- A cada 2 h usamos um Espectrofotômetro de Fluorescência e Absorção (Duetta fabricado pela Horiba Jonbin Yvon) para medir os espectros de fluorescência e o de absorção de luz no ultravioleta e visível.

3.5.3 Correção dos espectros de Fluorescência e de absorção no UV-Vis.

Devido à perda de volume de água estimada em 2 ml a cada 19 h, uma correção foi aplicada aos espectros. Esta correção pode ser obtida para a absorbância supondo válida a lei de Beer Lambert. Se for o caso, a absorbância inicial (A_i) é dada pela (Eq. 5)

$$A_i = bC_i d \quad (\text{Eq. 5})$$

Sendo b uma constante relacionada à seção de choque e d o caminho ótico. E a absorvância final pela (Eq. 6).

$$A_f = bC_f d \quad (\text{Eq. 6})$$

Se não houvesse perda de massa nem fotodegradação, as duas absorvâncias teriam que ser iguais, portanto, um coeficiente que corrija a perda de massa (C_{cor}) será dado pela (Eq. 7) deduzida abaixo.

$$A_i = bC_i d = A_f = C_{cor} bC_f d \Rightarrow C_{cor} = \frac{C_i}{C_f}$$

$$C_{cor} = \frac{\frac{m_{det}}{V_i}}{\frac{m_{det}}{V_f}} = \frac{V_f}{V_i} \quad (\text{Eq. 7})$$

Supondo uma relação linear como dada na (Eq. 8).

$$V_f = V_i - R.t \quad (\text{Eq. 8})$$

Para $t = 19$ h sabemos que $V_f = 4$ ml portanto o valor de R será dado pela (Eq. 9)

$$4 = 6 - R.19 \Rightarrow R = 0,105 \text{ mL/h} \quad (\text{Eq. 9})$$

E o valor de C_{cor} será dado pela (Eq. 10).

$$C_{cor} = \frac{V_i - R.t}{V_i} = 1 - 0,0175.t \quad (\text{Eq. 10})$$

Também a intensidade do pico de fluorescência pode ser aproximada pela Lei de Beer Lambert desde que a absorvância seja menor que 0,2 (MERCHANT; PERIASAMY, 2023) ou seja, que a concentração seja baixa. Assim, para os resultados mostrados neste trabalho o coeficiente de correção apresentado na equação vale para absorvância e fluorescência.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE Fe/Bi

Para caracterizar o compósito produzido pela rota de síntese química e avaliar sua atividade fotocatalítica, foram empregadas as técnicas descritas abaixo.

3.6.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

A técnica de Difratometria de Raios X (DRX) permitiu a identificação das fases cristalinas presentes em cada amostra, bem como a quantificação dessas fases. Nesse estudo, na forma de pó, foram analisadas em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD6000, operando a 40 kV e 30 mA, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). O ângulo 2θ foi variado entre 20° e 80° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 2s. Esses parâmetros experimentais possibilitaram a aquisição de difratogramas com resolução adequada para a determinação das fases cristalinas, auxiliando na compreensão das propriedades estruturais dos materiais.

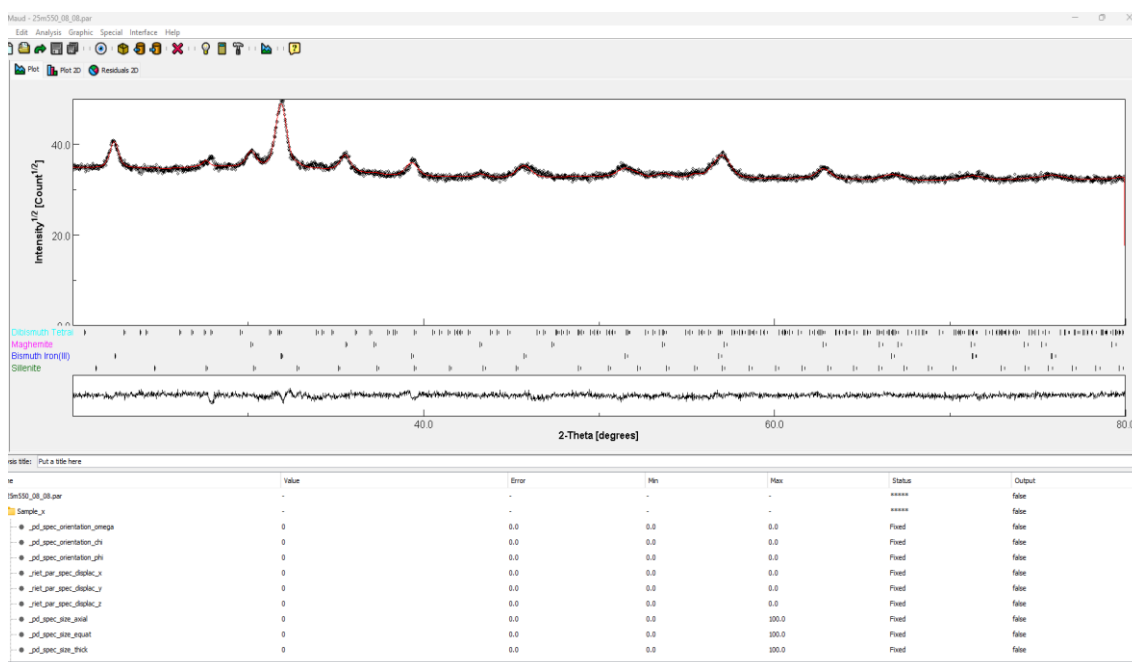
A análise dos difratogramas foi conduzida utilizando o software MAUD (Materials Analysis Using Diffraction), que aplica o método de refinamento de Rietveld para interpretar padrões de difração de raios X. Para essa análise, adotaram-se as fichas cristalográficas disponíveis no *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD), correspondentes a Bismuth Iron(III) Oxide (BiFeO_3 , ICSD #15299), Dibismuth Tetrairon(III) Oxide ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, ICSD #20067), Sillenite ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, ICSD #62719) e Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ICSD #87121), bem como a ficha da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) obtida no Crystallography Open Database (COD #1546383). Esse método permitiu uma caracterização detalhada do sistema investigado, composto pelas fases BiFeO_3 , Bi_4FeO_9 , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, além das fases adicionais de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). O refinamento possibilitou diferenciar essas fases cristalinas com base em suas assinaturas específicas nos padrões de difração de raios X, em conformidade com protocolos descritos na literatura. A análise dos difratogramas foi conduzida utilizando o

software MAUD (Materials Analysis Using Diffraction), que aplica o método de refinamento de Rietveld para interpretar padrões de difração de raios X.

O uso do MAUD, aliado ao método de refinamento de Rietveld, é uma abordagem eficiente para a discriminação, quantificação e análise detalhada das fases BiFeO_3 , Bi_4FeO_9 , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ e $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$, fornecendo informações fundamentais sobre a composição e a microestrutura do sistema analisado.

A Figura 16 mostra a interface do programa, onde realizamos os ajustes dos dados experimentais com as fichas cristalográficas obtidas do COD (Crystallography Open Database) e ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) referentes às fases existentes na amostra.

Figura 16 — Interface do software MAUD



Fonte: do autor.

3.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas por um técnico especializado, no LUCAR, um laboratório

multiusuário pertencente à UFES. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JSM6610LV, fabricado pela JEOL, foi utilizado para a análise detalhada das propriedades morfológicas e estruturais das amostras. Este equipamento possui uma voltagem de aceleração ajustável na faixa de 300 V a 30 kV, permitindo sua adaptação a diferentes tipos de materiais e condições de análise. Sua resolução atinge 3,0 nm a 30 kV, 8 nm a 3 kV e 15 nm a 1 kV, garante a obtenção de imagens de alta qualidade em diferentes configurações. O sistema oferece uma ampliação que varia de x5 a 300.000, proporcionando uma ampla gama de possibilidades para investigações em diversas escalas. Além disso, está equipado com detectores para elétrons secundários (SEI), retroespalhados (BSD) e para análise de energia dispersiva (EDS), ampliando as capacidades do equipamento ao incluir mapeamento químico e identificação elementar, tornando-o uma ferramenta versátil e robusta para estudos avançados de materiais (LUCCAR, 2025)

3.6.3 Espectroscopia no UV-Vis (UV-VIS) e Fluorescência

Para a medida dos espectros de reflectância difusa das amostras sólidas, foi utilizado o espectrofotômetro Cary 60 UV-Vis da Agilent Technologies, equipado com esfera de integração. Este equipamento é dotado de uma fonte de lâmpada de xenônio exclusiva, garantindo resultados confiáveis em todas as medições. A análise foi realizada em uma faixa de comprimento de onda de 190 a 800 nm com precisão de 1 nm. Os resultados de reflectância (R) foram transformados em dados de absorvância usando a (Eq. 11).

$$\text{Absorvância} = -\log(R) \quad (\text{Eq. 11})$$

As medidas de fluorescência e no UV-Vis para análise de fotodegradação foram realizadas em um fluorímetro Duetta da marca Horiba Jobin Yvon. A precisão adotada foi de 1 nm e tanto o comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) quanto de emissão (λ_{em}) foram variados de 190 a 500 nm com precisão de 1 nm.

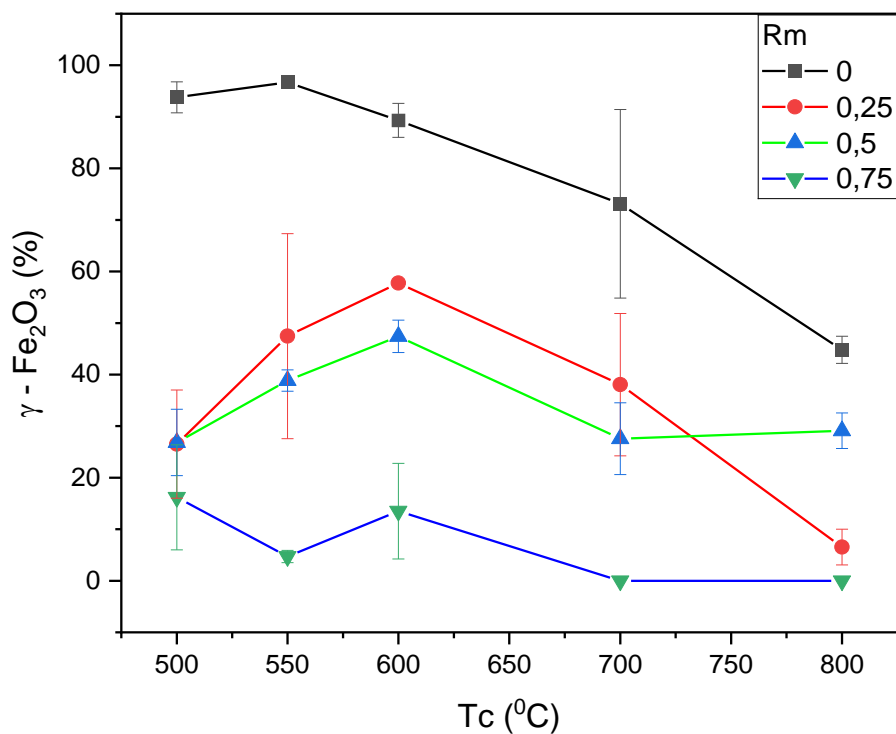
4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS DE FERRO E BISMUTO

4.1.1 Difractometria de Raios x (DRX)

A análise por difração de raios X permitiu identificar e quantificar as fases cristalinas presentes nas amostras, hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) cristaliza no sistema trigonal (R3c), enquanto a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresenta estrutura cúbica do tipo espinélio (Fd-3m), biqueocroíta ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) pertence ao sistema ortorrômbico (Pbam), e a ferrita de bismuto (BiFeO_3) possui estrutura romboédrica (R3c).

O gráfico da porcentagem de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Figura 17 mostra que a amostra $R_m = 0$ mol em temperaturas mais baixas possui maior concentração da mesma, a outra fase presente quando não há bismuto é a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é uma fase de maior energia de Gibbs em comparação com $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que é mais estável em temperaturas elevadas. Com o aumento da temperatura, as “sementes” de maguemita tendem a se transformar em hematita durante o processo de formação, em um processo irreversível para atingir um estado energeticamente mais favorável (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; MAJZLAN; NAVROTSKY; SCHWERTMANN, 2004). Em outras palavras, em temperaturas mais altas, os átomos possuem energia cinética o suficiente para se arranjar na fase de menor energia.

Figura 17 — Percentagem de γ -Fe₂O₃

Fonte: do autor

Ao introduzir Bi³⁺, nas fases ricas em ferro, altera-se a rede cristalina devido ao seu maior raio iônico (1,17 Å) e à sua menor densidade de carga em comparação ao Fe³⁺ (raio iônico de 0,64 Å). O estudo indica (LOMANOVA et al., 2016) que essa substituição parcial ou interação do Bi³⁺ com o ferro causa distorções na rede cristalina de γ -Fe₂O₃, causando uma redistribuição local de cargas e uma expansão parcial na rede cristalina. Portanto, estabilizando temporariamente a γ -Fe₂O₃, ao reduzir a energia livre de Gibbs e assim retardar sua transformação em α -Fe₂O₃. Essas distorções aumentam a energia de ativação necessária para que as transições de fase ocorram, resultando em um comportamento mais prolongado da transformação (PARWIN; PARUI, 2021; WESLEY et al., 2024; ZHENG et al., 2012). Isto resulta em um aumento na percentagem de γ -Fe₂O₃ com a temperatura até 600 °C para Rm = 0,25 e Rm = 0,5, curiosamente na mesma faixa de temperatura em que se observa as estruturas *flower like* mostradas na próxima seção.

Para R_m acima de 0,75 mol $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ não é mais formada de forma significativa e para R_m acima de 0,5 o mesmo ocorre com $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sendo que em $R_m = 0,5$ a percentagem de hematita chega no máximo a 15 %. Em outras palavras, enquanto existe ainda quantidade significativa de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para $R_m = 0,25$; 0,5 e 0,75 o mesmo não ocorre com $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Além disto, a ausência de óxidos de ferro para $R_m = 1,0$ e 1,25 sugere que, nessas condições, o ferro disponível no sistema é completamente consumido na formação de fases específicas, como BiFeO_3 e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ cujos percentuais são apresentados na Figura 18.

Essa absorção completa do Fe nas fases contendo Bi ocorre devido a mobilidade limitada do ferro Fe^{3+} , um fator determinante na cinética das reações em sistemas ricos em ferro. O Bi^{3+} possui uma maior mobilidade em comparação ao Fe^{3+} , essa diferença está diretamente relacionada aos raios iônicos dos dois cátions. O íon Bi^{3+} tem um raio iônico maior, cerca de 1,17 Å, enquanto o íon Fe^{3+} cerca de 0,64 Å (LOMANOVA et al., 2016). Como o Bi^{3+} é maior, sua densidade de carga é menor em comparação ao Fe^{3+} , essa menor densidade de carga faz com que o Bi^{3+} exerça uma interação eletrostática menos intensa com a rede cristalina ao redor, ou seja, a interação da carga iônica com o campo eletrostático local.

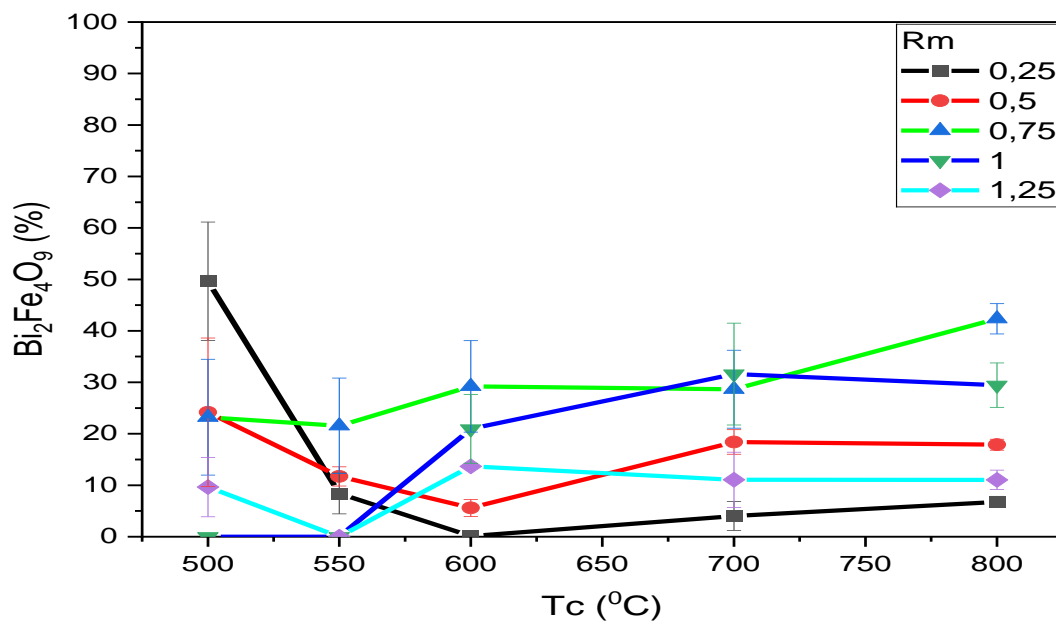
A baixa mobilidade do Fe^{3+} limita sua participação direta nas reações, tornando o processo de conversão mais dependente do aumento da temperatura. Em temperaturas mais altas, a energia térmica adicional é suficiente para superar as barreiras de difusão, permitindo que a reação ocorra de forma mais eficiente (BERNARDO et al., 2011; ZHENG et al., 2012). Assim, a conversão de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ para BiFeO_3 é favorecida, em sistemas com excesso de Fe_2O_3 , quando o bismuto é capaz de difundir na matriz sólida.

A baixa mobilidade do Fe^{3+} limita sua participação direta nas reações, tornando o processo de conversão mais dependente do aumento da temperatura. Em temperaturas mais altas, a energia térmica adicional é suficiente para superar as barreiras de difusão, permitindo que a reação ocorra de forma mais eficiente (BERNARDO et al., 2011; ZHENG et al., 2012). Assim,

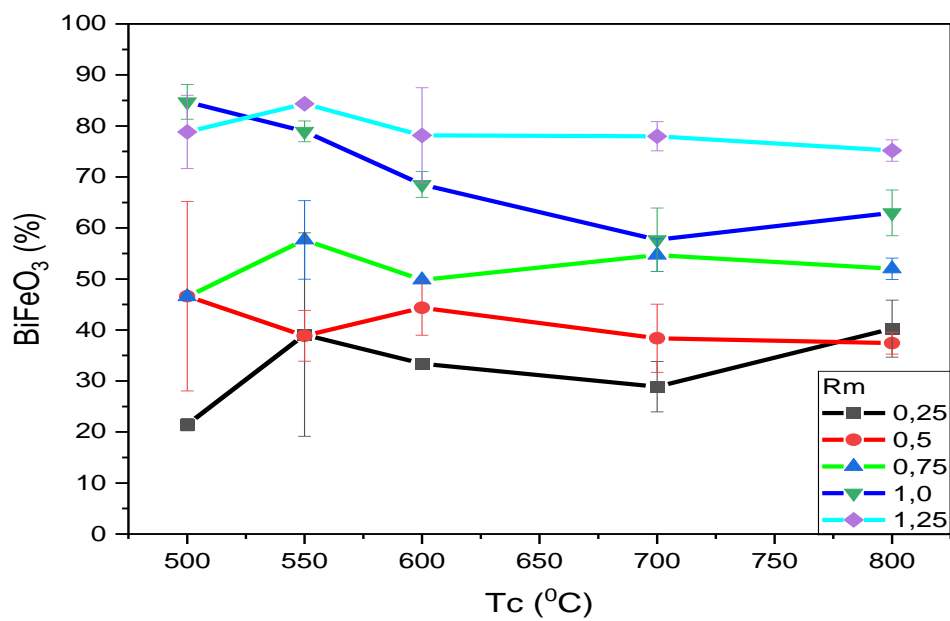
a conversão de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ para BiFeO_3 é favorecida, em sistemas com excesso de Fe_2O_3 , quando o bismuto é capaz de difundir na matriz sólida.

Devido a esta mobilidade do Bi, percebe-se que para $R_m > 1$ mol a amostra apresenta um comportamento distinto em relação às demais, tanto para a formação de BiFeO_3 quanto para a estabilidade de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. O BiFeO_3 se mostrou a fase predominante, mesmo a $800\text{ }^\circ\text{C}$, conforme Figura 19, mas há uma tendência de redução na percentagem desta fase com a temperatura para $R_m = 1$ mol com correspondente aumento na percentagem de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, conforme Figura 18. Tal constatação corrobora com o estudo de (PARWIN; PARUI, 2021), que aponta que, acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$, a fase BiFeO_3 tende a se tornar termodinamicamente menos estável, favorecendo outras fases ricas em ferro ou bismuto, como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, esta última fase também está presente mas em percentagens de até 16 %. Com $R_m = 1,25$ mol a percentagem de BiFeO_3 se mantém constante dentro do erro indicando um aumento de estabilidade com a presença de excesso de Bi.

Para as amostras com $R_m = 0,25$; $0,75$ e $1,25$ mol, ocorre uma tendência a aumento na formação de BiFeO_3 em $550\text{ }^\circ\text{C}$. E todas essas amostras apresentaram uma diminuição de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, mostrando que a fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ pode ser menos viável que BiFeO_3 sob condições específicas de temperatura e composição conforme também apresentado pela literatura (BERNARDO et al., 2011; ZHENG et al., 2012). No entanto, é importante notar que para $R_m < 1$ mol existem fases de óxidos de ferro (sem bismuto) e o já referido aumento na estabilidade de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o que torna qualquer discussão sobre as fases predominantes mais complexa que o necessário para este trabalho.

Figura 18 — Percentagem de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 

Fonte: do autor.

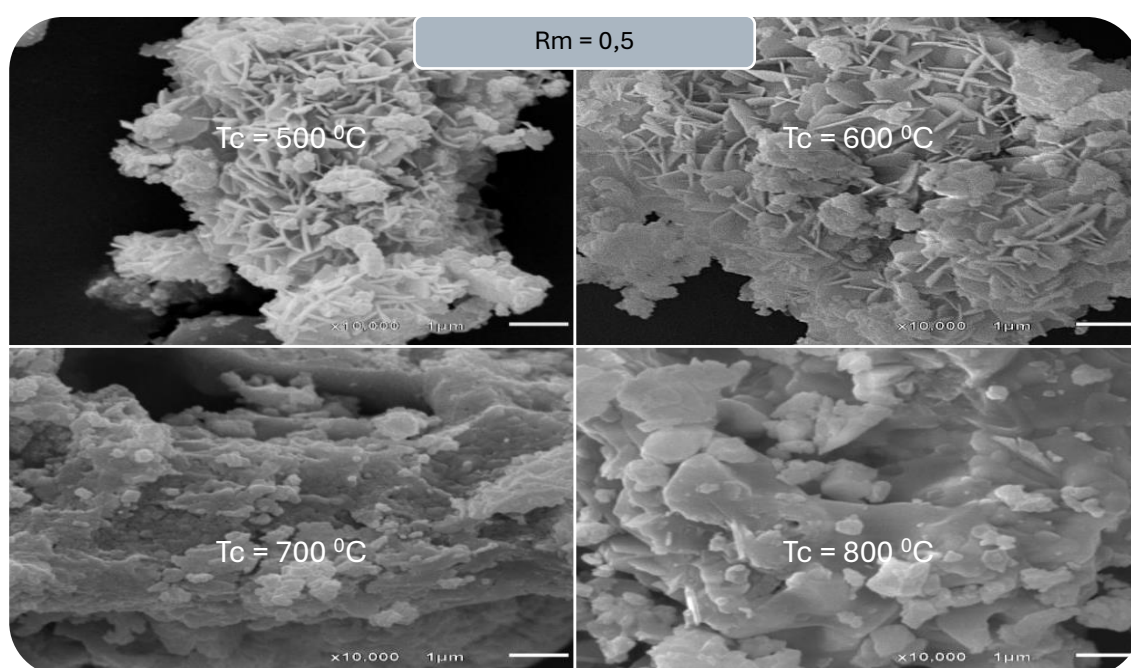
Figura 19 — Percentagem de BiFeO_3 

Fonte: do autor.

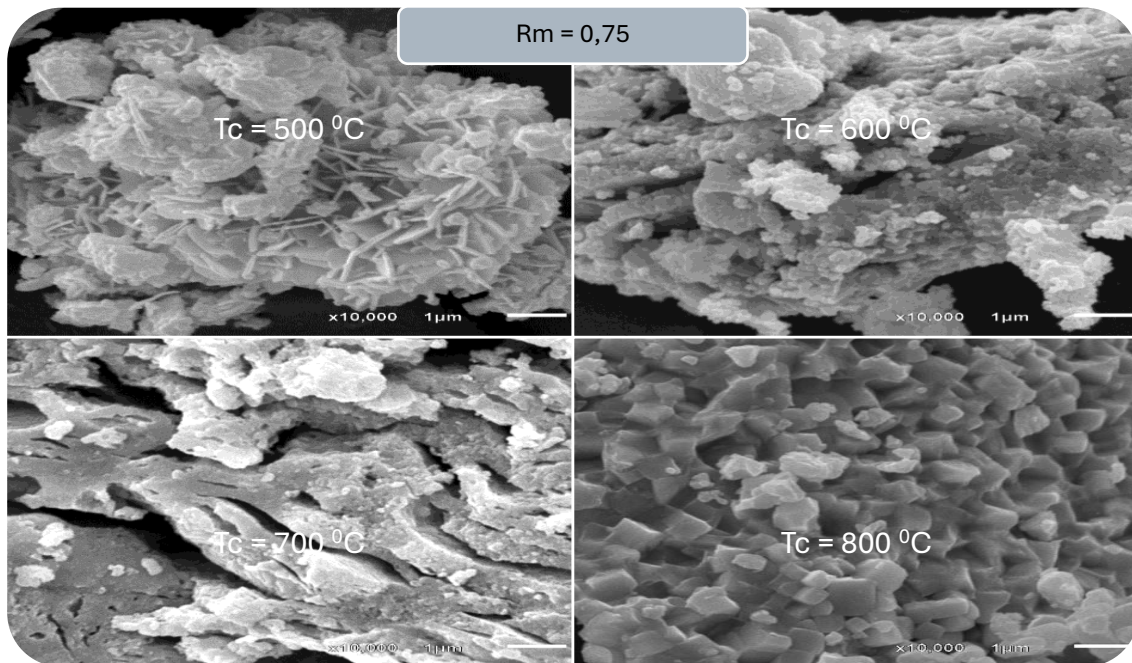
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os resultados das medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras com $R_m = 0,5$ Figura 20, $R_m = 0,75$ Figura 21, $R_m = 1$ Figura 22 e $R_m = 1,25$ Figura 23. Foram feitas medidas para as amostras sem bismuto, no entanto não foi observada nenhuma mudança com a temperatura e apenas a presença de particulados com diferentes tamanhos sem nenhuma estrutura que possa ser atribuída em princípio a alguma das outras propriedades do material.

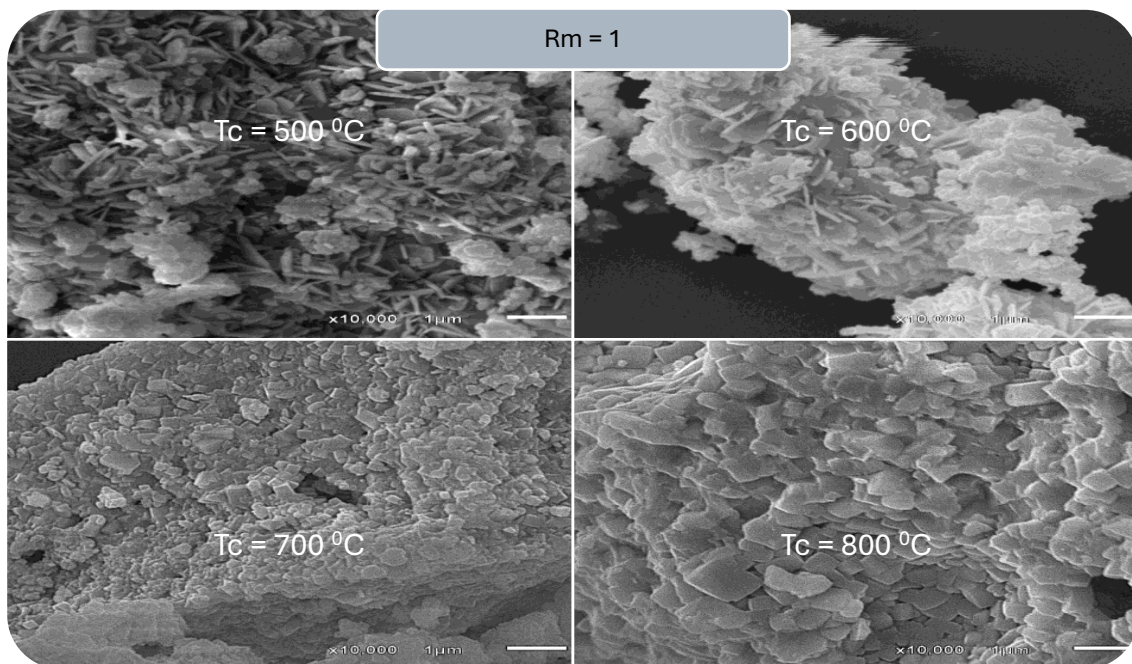
Figura 20 — MEV para as amostras $R_m = 0,5$ mol



Fonte: do autor.

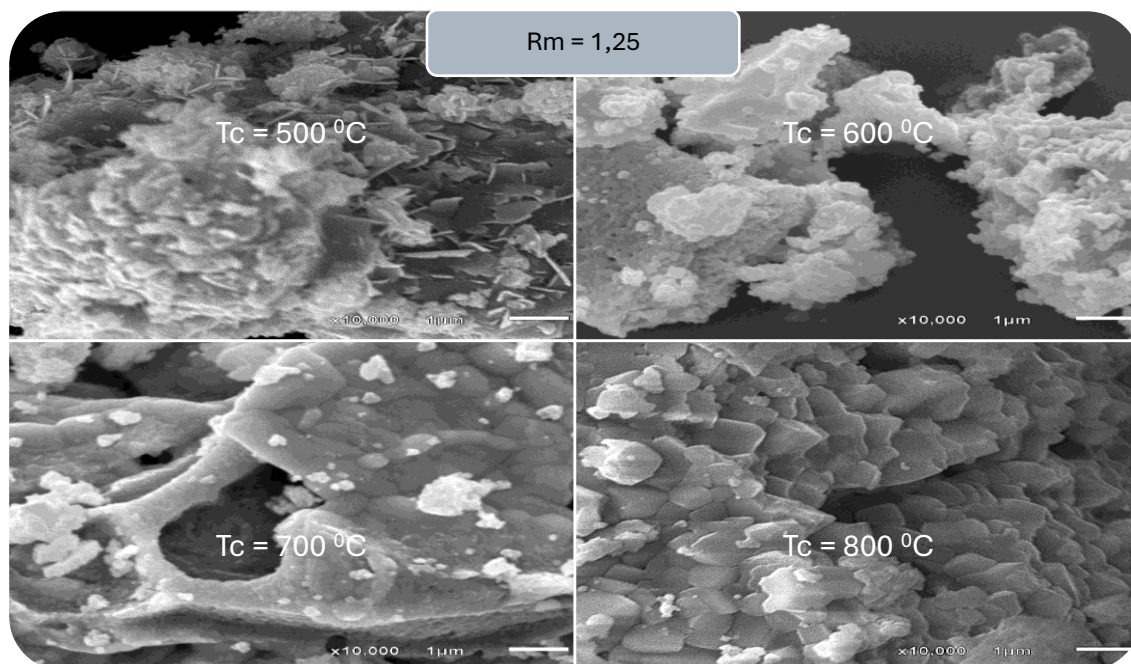
Figura 21 — MEV das amostras com $R_m = 0,75$ mol

Fonte: do autor.

Figura 22 — MEV das amostras com $R_m = 1$ mol

Fonte: do autor.

Figura 23 — MEV das amostras com RM = 1,25 mol



Fonte: do autor

Nas amostras com Bi^{3+} calcinadas entre 500 e 600 °C, observa-se a morfologia *flower-like*. Tal resultado corrobora os achados de (HE et al., 2024; SAMRAN; CHAIWICHIAN, 2019), os quais afirmam que a formação e estabilização da morfologia *flower-like* ocorrem nessa faixa de temperatura, permitindo a estruturação hierárquica do material sem comprometer sua cristalinidade. Abaixo de 500 °C, a cristalização pode ser incompleta, enquanto, acima de 600 °C, observa-se um aumento da sinterização, com consequente perda da morfologia *flower-like*.

Particularmente, a faixa de temperatura entre 500°C e 600°C, em diversas razões molares, representou uma etapa de grande competição entre as fases, evidenciando a complexidade do sistema. Em contrapartida, essa mesma faixa de temperatura revelou-se uma janela de grande interesse, como demonstrado pelas análises de MEV, com a formação da morfologia "flower-like" que mostram grande relevância nesse trabalho. Autores produziram óxidos de bismuto em condições similares, mas com um forno á vácuo e não obtiveram a morfologia "flower-like" como (VERMA et al., 2021), isso sugere que a temperatura pode não ser a variável principal, mas também uma atmosfera rica em oxigênio, pois

(BALASUBRAMANIAN et al., 2024; YAO; SHI; WANG, 2018) calcinaram em uma atmosfera com oxigênio e obtiveram “flower-like”.

Em 700 °C assim como notado por (LOMANOVA et al., 2016) podemos observar que nas amostras com 0,75mol Figura 21 e 1,25mol Figura 23, existem indícios da eliminação de gases devido a morfologia porosa. Não podemos atribuir estas estruturas à eliminação de matéria orgânica, pois isso ocorre predominantemente abaixo de 500°C, durante as etapas iniciais de aquecimento. De acordo com (SELBACH et al., 2007), a decomposição térmica de precursores orgânicos, como nitratos e ácidos carboxílicos, é concluída entre 200°C e 400°C. Da mesma forma, (ZHENG et al., 2012) relataram que a liberação de gases associados à matéria orgânica ocorre antes de 500°C.

Enquanto processos como a volatilização do bismuto se intensificam em temperaturas superiores a essa faixa, nas amostras porosas em torno de 700 °C, essa morfologia está diretamente relacionada à volatilização do bismuto. Além disso, (LOMANOVA et al., 2016) confirmam que a perda de bismuto por volatilização nessa faixa de temperatura é um dos principais desafios na síntese de BiFeO_3 puro em temperaturas mais elevadas.

Em 800°C, ocorre um colapso progressivo dessas estruturas devido à sinterização excessiva, resultando em partículas densas e menos organizadas. A morfologia observada a 800°C é característica de um estágio avançado de sinterização, onde segundo (LIAO et al., 2020) apresenta crescimento significativo dos grãos, aumento da densificação, redução da área superficial, diminuição da porosidade, prejudicando a eficiência na degradação de poluentes e na conversão de energia luminosa.

4.2 FOTODEGRADAÇÃO

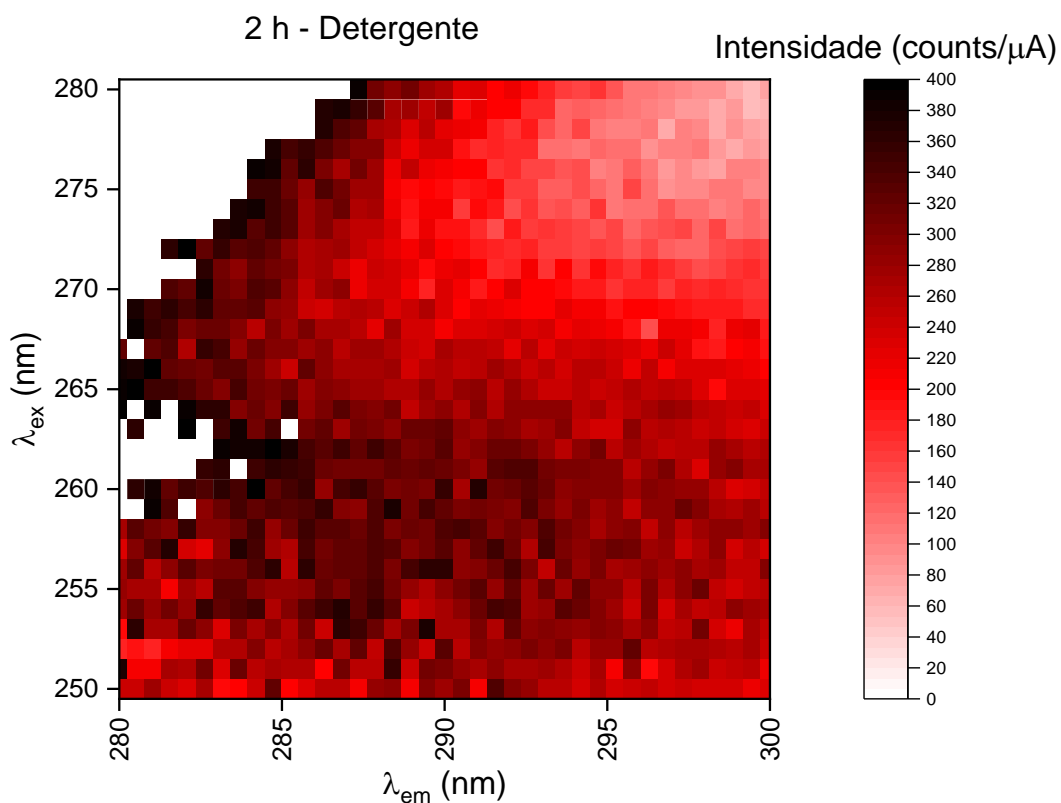
Conforme descrito na metodologia, a fotodegradação foi estudada a partir de medidas de fluorescência e absorção de luz no UV-Vis. Para $R_m = 0 \text{ M}$, 0,75 M e 1 M as variações da fluorescência e da absorbância com o tempo foram medidas sem apresentar resultados conclusivos de alterações após o período

de 1 h após a aplicação do fator de correção apresentado na (Eq. 10). Assim, a fotodegradação foi estudada para um período de 2 h, supondo como provável que após 1 h o sistema já está em equilíbrio.

4.2.1 Fluorescência e Absorbância do Detergente

A mistura de detergente em água apresentou capacidade de emitir luz com comprimento de onda (λ_{em}) na faixa de 280 a 300 nm quando submetida a luz com comprimento de onda (λ_{ex}) na faixa de 250 a 270 nm conforme representado na Figura 24.

Figura 24 — Fluorescência de detergente em água após 2h de fotodegradação

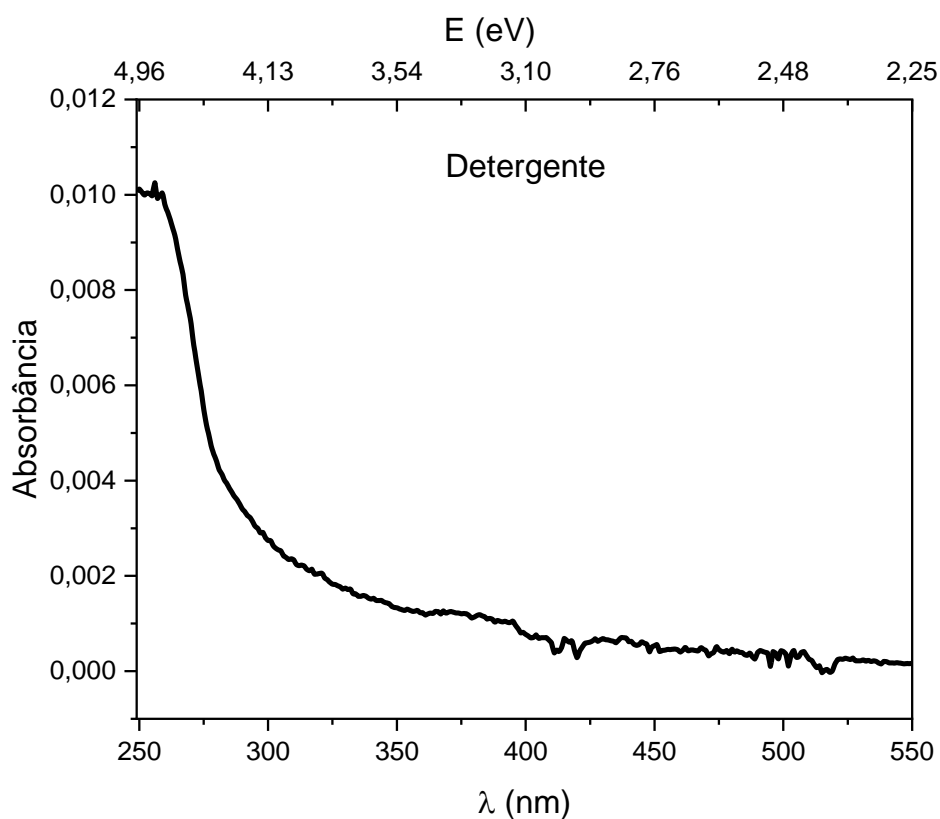


Fonte: do autor.

O espectro de absorção de luz na Figura 25 mostra uma banda de absorção com comprimento de onda (λ) na faixa de 250 a 300 nm, consistente

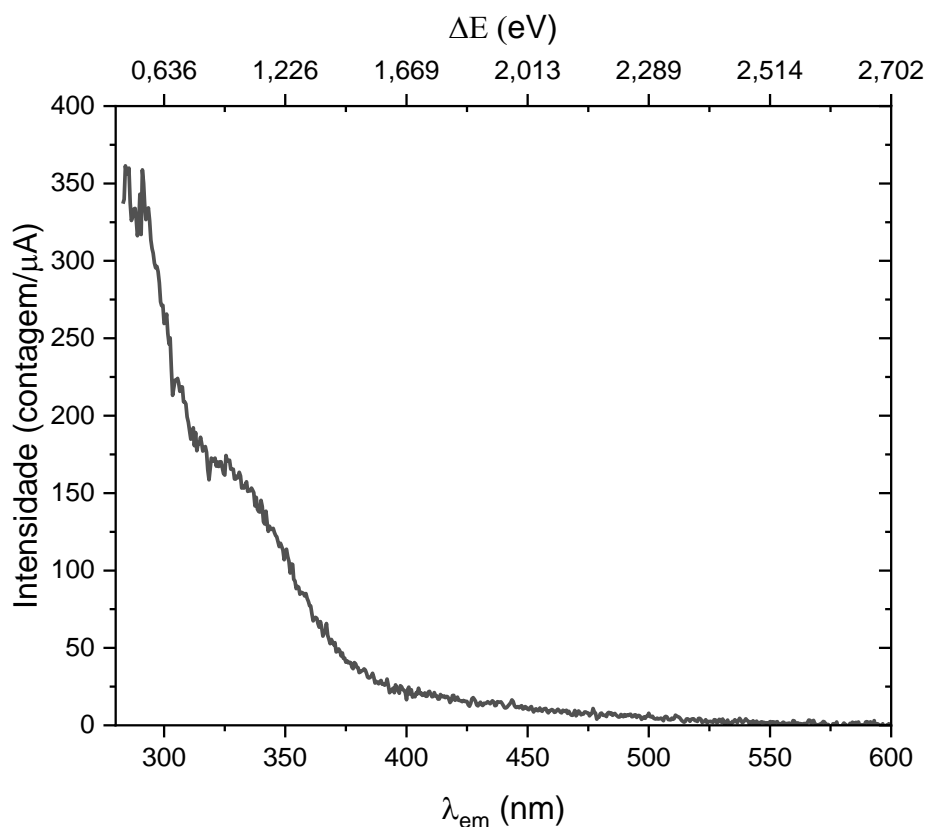
com os resultados de fluorescência. Em outras palavras, a amostra de detergente em água é capaz de absorver e emitir luz com λ entre 250 a 300 nm, mas só vai emitir luz em um comprimento de onda diferente do absorvido se λ_{ex} estiver entre 250 e 270 nm sendo o máximo de emissão observado para λ_{ex} em 260 nm o que permite resumir o espectro de fluorescência à este valor de λ_{ex} e apresentar os próximos resultados seguindo o padrão mostrado na Figura 26.

Figura 25 — Espectro de absorção de luz pelo detergente após 2 h de fotodegradação



Fonte: do autor.

Figura 26 — Fluorescência do detergente em água após 2 h de fotodegradação, para λ_{ex} de 260 nm



Fonte: do autor.

Deve ser observado que na Figura 26 mostra uma média dos espectros de emissão para três amostras de detergente enquanto Figura 24 mostra um exemplo de mapeamento para uma destas amostras, após a média e olhando em uma outra escala observa-se ainda alguma emissão de luz entre 350 e 400 nm que não era facilmente observada pelo mapeamento.

Os espectros aqui apresentados são para o detergente após 2 h de fotodegradação, no entanto estes resultados não diferem significativamente dos espectros obtidos sem fotodegradação. Até onde foi possível perceber, o detergente não sofre uma degradação significativa quando exposto a esta faixa de comprimentos de onda.

4.2.2 Efeito dos Compósitos nos Espectros de Fluorescência e Absorção de Luz.

Os gráficos contidos na Figura 27 representam os espectros de absorção e fluorescência quando 15 mg de compósito é acrescentado ao detergente em água e o sistema sofre fotodegradação por 2 h. A linha tracejada indica o máximo de absorbância ou fluorescência para o detergente sem o compósito, por simplicidade as amostras foram nomeadas de acordo com sua Tc e Rm sendo os nomes dados por Rm M Tc C, de forma que a amostra feita com Rm = 0,5 mol e Tc = 600 °C foi nomeada 0,5M 600C.

Chama atenção o surgimento de uma banda de absorção de luz centrada em 360 nm, que vem acompanhada na maioria dos casos por absorção de luz maior que a do detergente em 260 nm. Ainda deve-se notar que, excessão feita às amostras sem bismuto, em que todas apresentam tal comportamento, são as amostras produzidas em maiores temperaturas que geralmente resultam neste fenômeno de aumento de absorção e surgimento de novas bandas. Duas hipóteses podem ser aventadas para o ocorrido:

1 – A absorção em 360 nm pode ser causada por Fe³⁺ lixiviado, complexos ou nanopartículas de óxido de ferro. A absorção diminui com menos ferro, fornecendo indícios para a hipótese e testes com NaOH (precipitação) e tiocianato (complexo), podem esclarecer a origem. Radicais oxigenados também poderiam ser responsáveis por essa absorção.

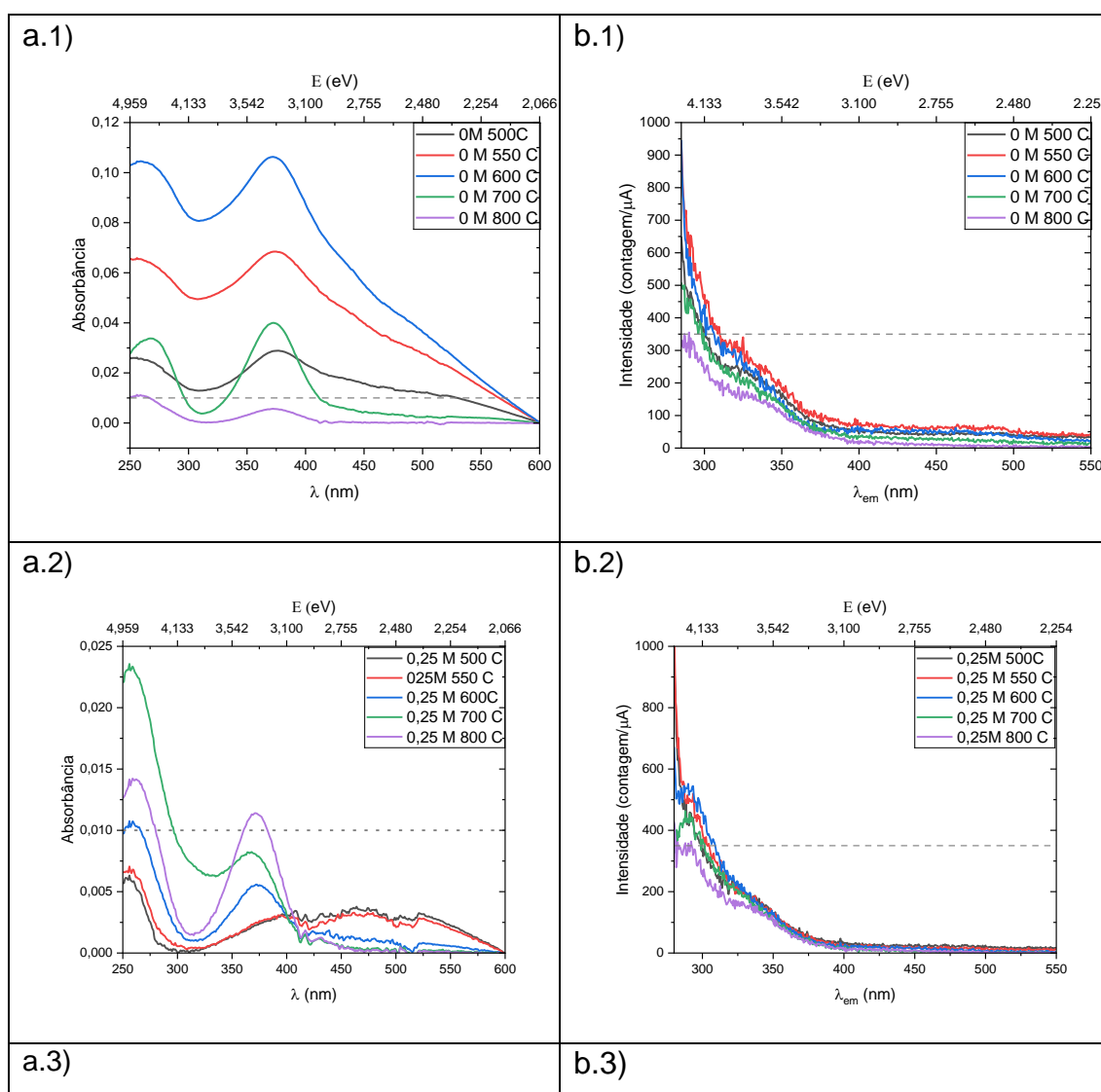
2 – O surgimento de novos compósitos, em especial materiais cromóforos haja visto o aumento observado na fluorescência.

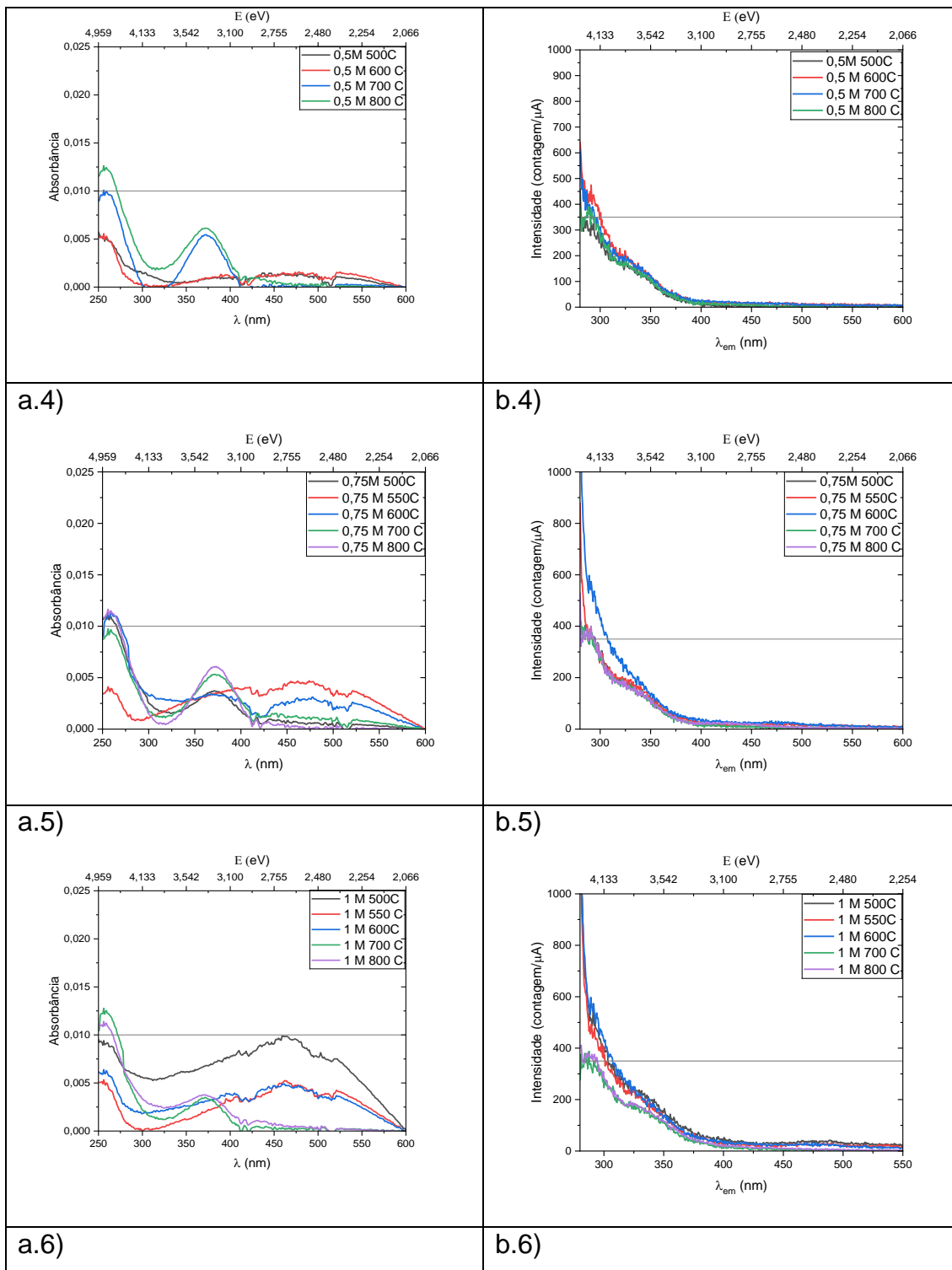
Se confirmada a segunda hipótese, pode levar a novos estudos haja visto que compostos orgânicos fluorescentes produzidos de forma tão simples e a partir de materiais de baixo custo podem possuir várias aplicações ainda não aventadas.

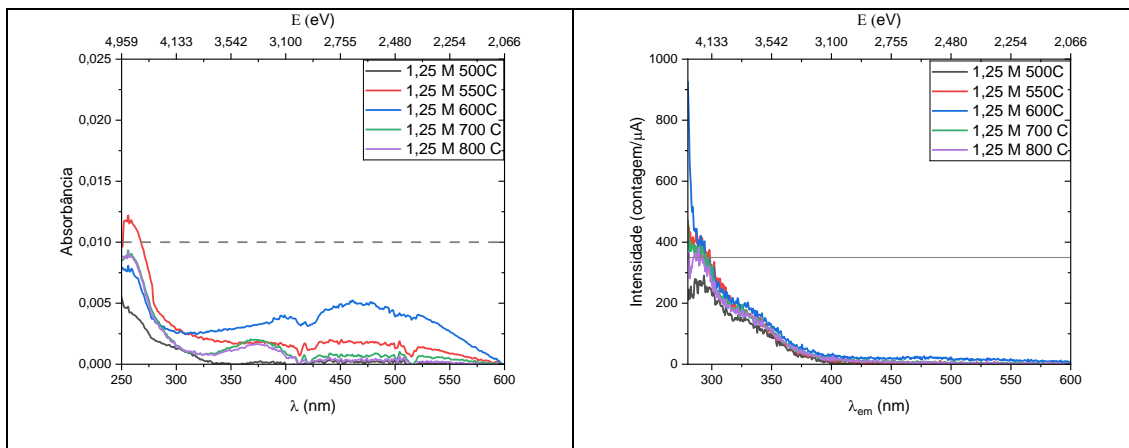
Apesar do possível interesse acadêmico, para os fins do presente trabalho, os compostos que interessam são aqueles que comprovadamente reduziram a quantidade de detergente sem apresentar uma possível contaminação presente no fluído o que implica naqueles que levaram a

absorbância em 260 nm, ou seja, correspondente ao pico principal de absorção de luz pelo detergente, a diminuir. Assim, dentre os 30 materiais produzidos é necessário buscar aqueles que mais reduzem a absorção em 260 nm. Foi ainda adotado o parâmetro de buscar materiais que não levaram a um aumento significativo de fluorescência uma vez que, como pode ser visto na revisão bibliográfica, os produtos ideais do processo de decomposição são moléculas simples que não possuem fluorescência significativa.

Figura 27 — Espectros de absorção e fluorescência das amostras de detergente em água após fotodegradação por 2 h com os compostos indicados.







Fonte: autor

Para cada uma dos espectros de absorção de luz foram calculados, então, os parâmetros A1% e F1% dados pelas equações (Eq. 12) e (Eq. 13).

$$A1\% = \frac{A_d - A_{250}}{A_d} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 12})$$

$$F1\% = \frac{F_d - F_{281}}{F_d} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 13})$$

Sendo A_d e F_d os valores de absorvância e fluorescência do detergente nos comprimentos de onda de 250 nm e 281 nm respectivamente enquanto A_{250} e F_{281} representam os valores correspondentes de absorvância e fluorescência para cada amostra. Calculados desta forma, A1% representa a variação percentual da absorvância e F1% da fluorescência nos comprimentos de onda que correspondem à maior absorvância e maior fluorescência do detergente. Adotando como critério buscar amostras que resultaram em $A1\% < -40\%$ e $F1\% < 10\%$ é resulta nas amostras 0,5M 500C e 1,25M 500C. Ambas amostras apresentam estruturas do tipo *flower-like*, e mais de 40 % de BiFeO_3 , a amostra 1,25M 500C apresenta melhores resultados e composição dominada por uma fase de BiFeO_3 cujo percentual foi bem próximo entre as réplicas, como mostrado na Tabela 2 pelo baixo erro relativo.

Tabela 2 – Características das amostras que resultaram nos melhores valores de F1% e A1%

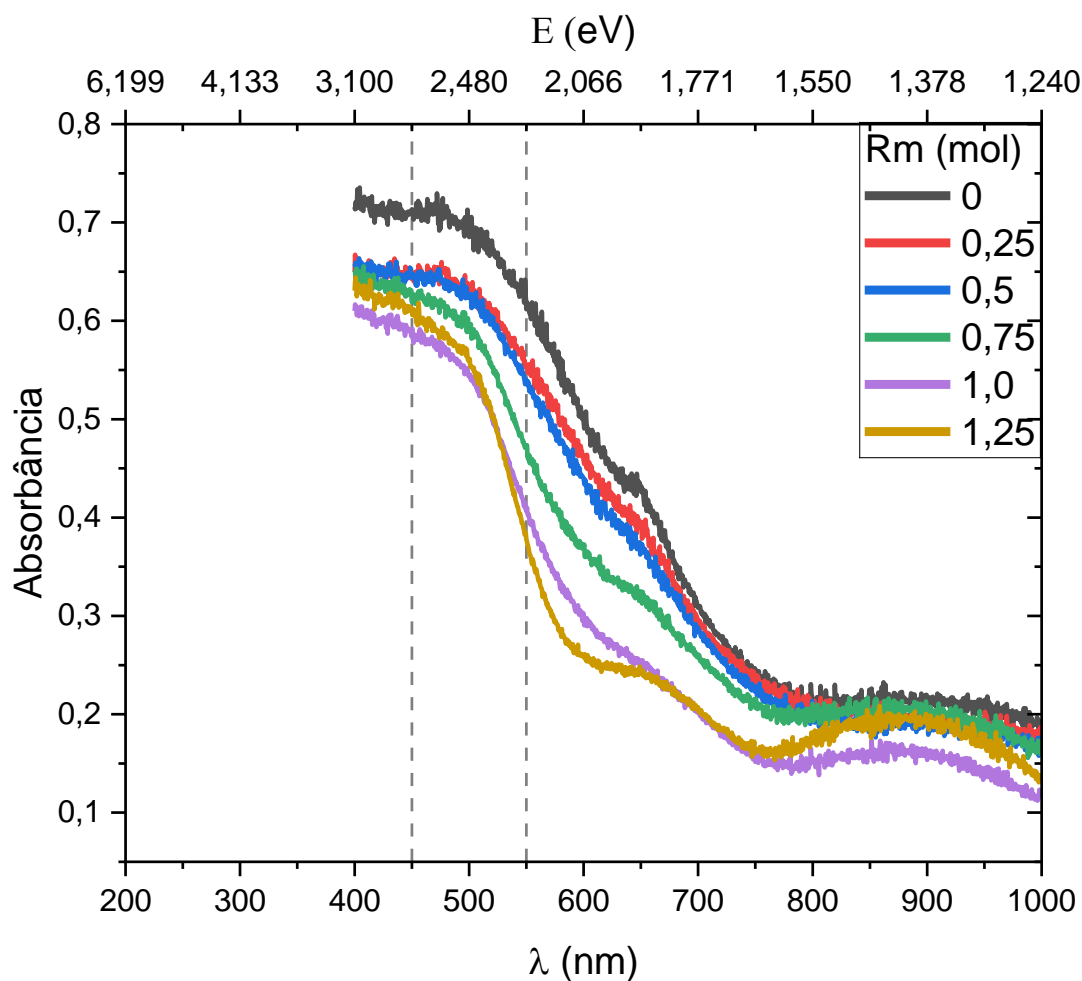
Rm (mol)	Tc (°C)	F1%	A1%	BiFeO ₃ (%)	γ - Fe ₂ O ₃	Bi ₂₅ FeO ₃₉ (%)	BiFe ₄ O ₉ (%)
0,5	500	-7,4	-43,82	(5±2).10	(27 ± 6)	(2 ± 2)	(2±1).10
1,25	500	-37	- 46	(79 ± 7)	-	(9 ± 1)	(10 ± 6)

Fonte: autor

A Figura 28 apresenta o espectro de absorção de luz das amostras produzidas a 500 °C e percebe-se que a amostra 1,25M 500C absorve menos luz que as demais embora a diferença não seja significativa na região correspondente ao pico de emissão de maior intensidade dos LEDs utilizados (450 nm). Por outro lado, as amostras 0,25M 500C e 0,5M 500C são as que mais absorvem luz dentre as amostras que contém bismuto.

A amostra 1,25M 500C possui uma banda de absorção de luz devido à fases minoritárias como Bi₂Fe₄O₉ e Bi₂₅FeO₄₀ mais bem definida que as demais amostras, talvez correspondendo a uma fase ordenada que necessita de mais estudos. Como esta banda de absorção está fora da região em que os LEDs apresentam maior emissão de luz é pouco provável que ela seja a responsável de forma significativa pela transição dos elétrons para a camada de condução, no entanto, a impureza correspondente pode ser responsável pela separação de cargas. No momento qualquer outra afirmação seria pura especulação.

Figura 28 — Espectros de absorção de luz no visível das amostras produzidas com $T_c = 500\text{ }^\circ\text{C}$. As linhas verticais correspondem aos picos de emissão dos LEDs empregados.



5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi demonstrada a eficácia da síntese sol-gel, empregando precursores acessíveis e resíduos de laranja, na produção de compósitos de óxidos de ferro e bismuto caracterizados pela presença de múltiplas fases cristalinas, pelas variáveis de temperatura e razão molar Bi/Fe. O resultado é a obtenção de materiais com propriedades ajustáveis, o que é fundamental para otimizar seu desempenho em aplicações específicas, como a fotocatalise investigada neste estudo.

Para investigar a influência dos parâmetros de síntese nas propriedades dos compósitos de óxidos de ferro e bismuto, foram empregadas técnicas de caracterização, incluindo difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de

varredura (MEV) e espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta e visível (UV-Vis).

Os resultados obtidos por DRX confirmaram a natureza multifásica dos materiais, revelando a presença de BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e/ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, dependendo da razão molar Bi/Fe (R_m) e da temperatura de calcinação (T_c). De forma geral, observou-se que o aumento da concentração de bismuto favoreceu a formação da fase perovskita BiFeO_3 , que é difícil de se obter e sobretudo em altas temperaturas.

A fotodegradação do detergente Limpol Cristal foi investigada por espectroscopia UV-Vis e fluorescência, utilizando os compósitos como catalisadores. O detergente puro não degradou sob a radiação dos LEDs, ocorreu um aumento da absorvância ou da fluorescência, possivelmente devido à limitação de oxigênio dissolvido. A aeração poderia melhorar a degradação em futuros estudos. As amostras $R_m = 0,5$ 500 °C e $R_m = 1,25$ 500 °C reduziram a absorvância do LAS em mais de 40%, com redução de mais de 7% na fluorescência.

Uma inovação foi o emprego de LEDs de televisores descartados como fonte de radiação para a fotocatalise. Além disso, o estudo desenvolveu materiais com morfologias diversas, destaca-se a "flower-like". O modelo usado para teste também foi um diferencial, pois o detergente líquido representa um sistema mais real especialmente em águas cinzas.

Embora a pesquisa demonstre a viabilidade da síntese de compósitos de óxidos de ferro e bismuto para aplicação em fotocatalise, a possível contaminação das amostras pelo catalisador, apesar de pouco provável, pode ter influenciado os resultados espectroscópicos. A ausência de estudos sobre a reutilização do material e de uma comparação quantitativa com outros catalisadores, como o TiO_2 , limita a avaliação do seu real potencial fotocatalítico. Trabalhos futuros ainda devem incluir a cinética e isoterma de degradação, aja visto que agora é possível reduzir o estudo a apenas dois compósitos interessantes ao invés dos trinta originalmente testados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHUJA, T.; BRIGHU, U.; SAXENA, K. Recent advances in photocatalytic materials and their applications for treatment of wastewater: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 53, p. 103759, jul. 2023.

ARORA, U. et al. Surfactants: combating the fate, impact, and aftermath of their release in the environment. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 10, p. 11551–11574, out. 2023.

BAENA-NOGUERAS, R. M.; GONZÁLEZ-MAZO, E.; LARA-MARTÍN, P. A. Determination and occurrence of secondary alkane sulfonates (SAS) in aquatic environments. **Environmental Pollution**, v. 176, p. 151–157, 1 maio 2013.

BALASUBRAMANIAN, V. et al. Photocatalytic activity of Ba, Ca-doped flowerlike ferrates prepared via sol-gel method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 182, p. 108732, nov. 2024.

BELOUSOV, A. S. et al. Environmental application of versatile Bi-based perovskite photocatalysts and their Z-scheme and S-scheme heterojunctions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 5, p. 113309, out. 2024.

BERNARDO, M. S. et al. Reaction pathways in the solid state synthesis of multiferroic BiFeO₃. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 16, p. 3047–3053, dez. 2011.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2003.

ERSHOV, D. S.; BESPROZVANNYKH, N. V.; SINEL'SHCHIKOVA, O. YU. Photocatalytic Properties of Composites Based on SrO–Bi₂O₃–Fe₂O₃ Obtained by Different Methods. **Glass Physics and Chemistry**, v. 46, n. 4, p. 329–334, jul. 2020.

FERREIRA, N. S. et al. Visible-Light-Responsive Photocatalytic Activity Significantly Enhanced by Active [V_{Zn} + V_O⁺] Defects in Self-Assembled ZnO Nanoparticles. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 7, p. 4475–4496, 5 abr. 2021.

GADHI, T. A. et al. Single BiFeO₃ and mixed BiFeO₃/Fe₂O₃/Bi₂Fe₄O₉ ferromagnetic photocatalysts for solar light driven water oxidation and dye pollutants degradation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 63, p. 437–448, jul. 2018.

GHEORGHIU, F. et al. Preparation of Bi₂Fe₄O₉ particles by hydrothermal synthesis and functional properties. **Phase Transitions**, v. 86, n. 7, p. 726–736, jul. 2013.

GISHKORI, S. N.; ABBAS, G.; ZAHID, A. H. Controlled synthesis of 3D pseudocubic Fe₂O₃/BiFeO₃ heterojunction photocatalyst for effective

ciprofloxacin-HCl and methyl orange degradation. **Materials Letters**, v. 377, p. 137573, dez. 2024.

GUO, R. et al. Magnetically separable BiFeO₃ nanoparticles with a γ -Fe₂O₃ parasitic phase: controlled fabrication and enhanced visible-light photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 46, p. 18645, 2011.

GUPTA, G. et al. Visible-light driven excellent photocatalytic degradation of ofloxacin antibiotic using BiFeO₃ nanoparticles. **Chemosphere**, v. 314, p. 137611, fev. 2023.

HARUNA, A.; ABDULKADIR, I.; IDRIS, S. O. Photocatalytic activity and doping effects of BiFeO₃ nanoparticles in model organic dyes. **Heliyon**, v. 6, n. 1, p. e03237, jan. 2020.

HASSAN, M. E.-D. R.; BARAKAT, M. E. S.; YOSEF, E. H. E. Synthesis and evaluation of core-shell nanocomposites for the photodegradation of liner alkylbenzene sulfonate water contaminations. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 21, n. 3, p. 3185–3200, fev. 2024.

HE, L.-L. et al. Synthesis of three-dimensional flower-like BiFeO₃ with enhanced sonocatalytic performance for the removal of methylene blue. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 166, p. 112649, ago. 2024.

J. PERKOWSKI et al. Decomposition of Detergents Present in Car-Wash Sewage by Titania Photo-Assisted Oxidation. **2006**, v. 15, n. 3, [s.d.].

JARIYANORASADE, A.; JUNYAPOON, S. Factors Affecting the Degradation of Linear Alkylbenzene Sulfonate by TiO₂ Assisted Photocatalysis and Its Kinetics. 2018.

JOSEPH, C. G. et al. Photocatalytic treatment of detergent-contaminated wastewater: A short review on current progress. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 39, n. 3, p. 484–498, mar. 2022.

KALIKERI, S.; SHETTY KODIALBAIL, V. Solar light-driven photocatalysis using mixed-phase bismuth ferrite (BiFeO₃/Bi₂₅FeO₄₀) nanoparticles for remediation of dye-contaminated water: kinetics and comparison with artificial UV and visible light-mediated photocatalysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 14, p. 13881–13893, maio 2018.

KHARBANDA, S. et al. Multiferroic perovskite bismuth ferrite nanostructures: A review on synthesis and applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 572, p. 170569, abr. 2023.

KOYYADA, G. et al. BiFeO₃/Fe₂O₃ electrode for photoelectrochemical water oxidation and photocatalytic dye degradation: A single step synthetic approach. **Chemosphere**, v. 303, p. 135071, set. 2022.

LAM, S.-M. et al. Ameliorating Cu²⁺ reduction in microbial fuel cell with Z-scheme BiFeO₃ decorated on flower-like ZnO composite photocathode. **Chemosphere**, v. 287, p. 132384, jan. 2022.

LAM, S.-M.; SIN, J.-C.; MOHAMED, A. R. A newly emerging visible light-responsive BiFeO₃ perovskite for photocatalytic applications: A mini review. **Materials Research Bulletin**, v. 90, p. 15–30, jun. 2017.

LIAO, L. et al. Hydrothermal Synthesis of Hierarchical Flower-Like Sn₃O₄ Nanomaterial for High-Photocatalytic Properties. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 9, n. 9, p. 093007, 10 jan. 2020.

LIU, C. et al. The effect of iron oxides and oxalate on the photodegradation of 2-mercaptobenzothiazole. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 252, n. 1–2, p. 40–48, jun. 2006.

LIU, Y. et al. Bismuth-based complex oxides for photocatalytic applications in environmental remediation and water splitting: A review. **Science of The Total Environment**, v. 804, p. 150215, jan. 2022.

LOMANOVA, N. A. et al. Special features of formation of nanocrystalline BiFeO₃ via the glycine-nitrate combustion method. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 86, n. 10, p. 2256–2262, out. 2016.

MAJZLAN, J.; NAVROTSKY, A.; SCHWERTMANN, U. Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite (~Fe(OH)₃), schwertmannite (~FeO(OH)_{3/4}(SO₄)_{1/8}), and ε-Fe₂O₃. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 5, p. 1049–1059, mar. 2004.

MEHRVAR, M.; VENHUIS, S. H. Photocatalytic Treatment of Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) in Water. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 40, n. 5, p. 1003–1012, maio 2005.

MERCHANT, F. A.; PERIASAMY, A. Chapter Ten - Multispectral Fluorescence Imaging. Em: MERCHANT, F. A.; CASTLEMAN, K. R. (Eds.). **Microscope Image Processing (Second Edition)**. [s.l.] Academic Press, 2023. p. 201–245.

MHAMAD, S. A. et al. Synthesis of bismuth ferrite by sol-gel auto combustion method: Impact of citric acid concentration on its physicochemical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 282, p. 125983, abr. 2022.

MHARSALE, N. N. et al. Visible light-induced photocatalytic degradation of methylene blue dye using pure phase bismuth ferrite nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 192, p. 112049, set. 2024.

MOUSAVI, S. A.; KHODADOOST, F. Effects of detergents on natural ecosystems and wastewater treatment processes: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 26, p. 26439–26448, set. 2019.

MUNIZ, E. P. et al. On cobalt ferrite production by sol-gel from orange fruit residue by three related procedures and its application in oil removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 265, p. 121712–121723, 20 ago. 2020.

NASSEREDDINE, Y. et al. Recent Advances toward Enhanced Photocatalytic Properties of BiFeO₃-Based Materials. **Nanomaterials**, v. 14, n. 1, p. 51, 23 dez. 2023.

OBREGÓN, S.; AMOR, G.; VÁZQUEZ, A. Electrophoretic deposition of photocatalytic materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 269, p. 236–255, jul. 2019.

OLIVA, J. et al. Using NIR irradiation and magnetic bismuth ferrite microparticles to accelerate the removal of polystyrene microparticles from the drinking water. **Journal of Environmental Management**, v. 345, p. 118784, nov. 2023.

PARWIN, S.; PARUI, J. Time-temperature-transformation of BiFeO₃ phase synthesized by citrate–nitrate route and a synergetic effect for its stabilization. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 156, p. 106347, maio 2021.

PENG, X. et al. Investigation of Quantum Dot Color Filter Micro-LED Display. **Photonic Sensors**, v. 14, n. 1, p. 240123, mar. 2024.

PENTEADO, J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1038–1046, out. 2006.

PROVETI, J. R. C. et al. Sol–gel proteic method using orange albedo pectin for obtaining cobalt ferrite particles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 75, n. 1, p. 31–37, jul. 2015.

RIBEIRO, J. J. K. et al. Influence of orange residue content on Sol-gel synthesis of cobalt ferrite Nanoparticles: Morphological and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 586, p. 171220, nov. 2023.

SAKAI, H.; SONG, H.; GOTO, R. Degradation of Linear Alkylbenzene Sulfonate by UV/H₂O₂ Process. **Ozone: Science & Engineering**, v. 43, n. 4, p. 317–323, 4 jul. 2021.

SAMRAN, B.; CHAIWICHIAN, S. Highly enhanced photoactivity of BiFeO₃/Bi₂WO₆ composite films under visible light irradiation. **Physica B: Condensed Matter**, v. 575, p. 411683, dez. 2019.

SARAVANAN, A. et al. Photocatalysis for removal of environmental pollutants and fuel production: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 1, p. 441–463, fev. 2021.

SCHUBERT, E. F. **Light-Emitting Diodes**. 2. ed. [s.l.] Cambridge University Press, 2006.

SELBACH, S. M. et al. Synthesis of BiFeO₃ by Wet Chemical Methods. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 11, p. 3430–3434, nov. 2007.

SUPRIYA, S. Tailoring layered structure of bismuth-based aurivillius perovskites: Recent advances and future aspects. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 479, p. 215010, mar. 2023.

TIAN, L. et al. Study on Preparation of BiFeO₃/Bi₂Fe₄O₉ Composite Photocatalyst and Photocatalytic Degradation of Various Organic Dyes in Waste Water. v. 95, n. 7, 2021.

VERMA, R. et al. Effect of calcination temperature on structural and morphological properties of bismuth ferrite nanoparticles. **Ceramics International**, v. 47, n. 3, p. 3680–3691, fev. 2021.

WAN, Y. et al. BiFeO₃/Bi₂Fe₄O₉ Composite Nanofibers for the Enhanced Gas-Sensing Performance Toward n-Butanol. **IEEE Sensors Journal**, v. 24, n. 21, p. 33995–34002, 1 nov. 2024.

WANG, T. et al. Constructing flower-like TiO₂/Bi₂O₃ p-n heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 950, p. 169889, jul. 2023.

WANG, Y. et al. BiFeO₃/Bi₂Fe₄O₉ S-scheme heterojunction hollow nanospheres for high-efficiency photocatalytic o-chlorophenol degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 319, p. 121893, dez. 2022.

WESLEY, C. et al. Solid state synthesis of BiFeO₃ occurs through the intermediate Bi₂₅FeO₃₉ compound. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 107, n. 6, p. 3716–3723, jun. 2024.

XU, C. et al. One step grinding method to prepare BiFeO₃/α-Fe₂O₃ type-II heterojunction for enhancing phenolic wastewater degradation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 155, p. 107242, mar. 2023a.

XU, C. et al. Phase transformation and heterojunction nanostructures of bismuth iron oxide. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 34, n. 35, p. 2236, dez. 2023b.

YANG, H. et al. A novel approach to prepare Bi₂Fe₄O₉ flower-like spheres with enhanced photocatalytic performance. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 768, 10 abr. 2017.

YAO, L.; SHI, L.; WANG, F. Synthesis and visible-light photocatalytic performance of flower-like porous Bi₅O₇ I. **Materials Research Express**, v. 5, n. 4, p. 045042, 27 abr. 2018.

YU, H. et al. Template-free hydrothermal synthesis of Flower-like hierarchical zinc oxide nanostructures. **Optik**, v. 168, p. 778–783, set. 2018.

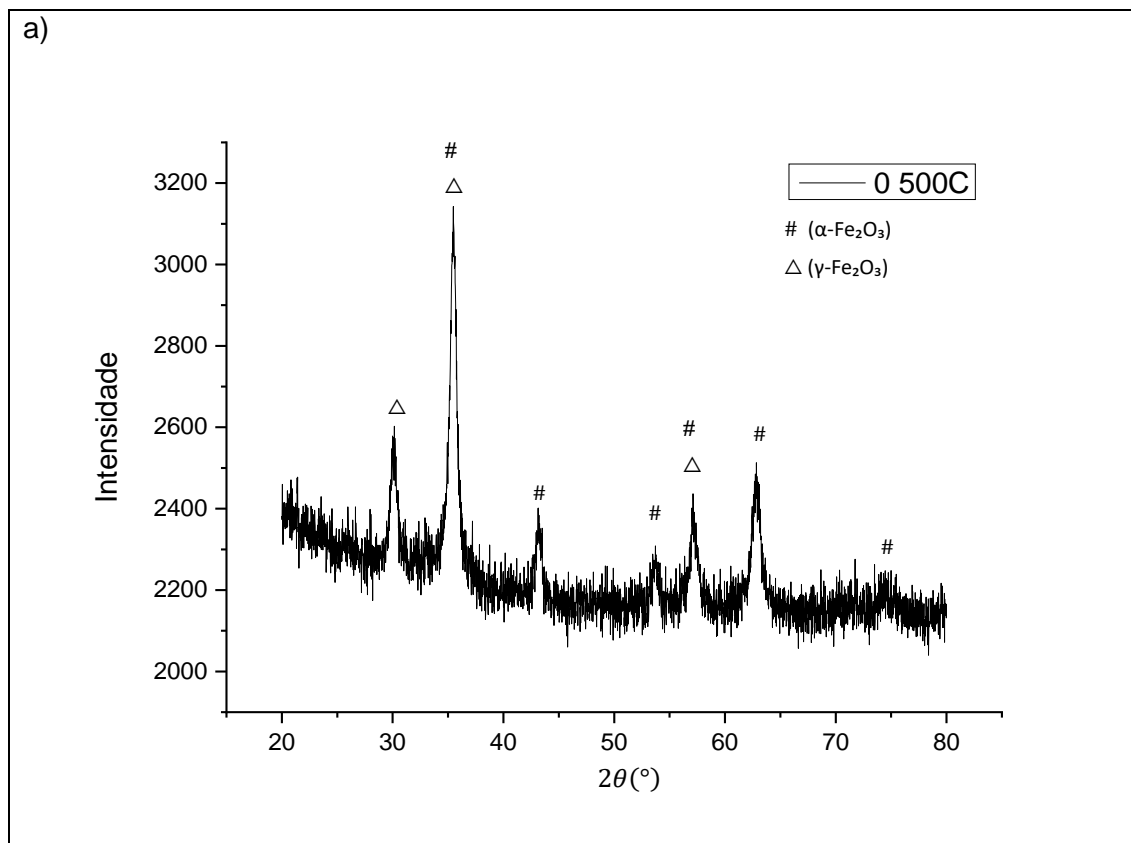
ZHANG, B. et al. PVP surfactant-modified flower-like BiOBr with tunable bandgap structure for efficient photocatalytic decontamination of pollutants. **Applied Surface Science**, v. 530, p. 147233, nov. 2020.

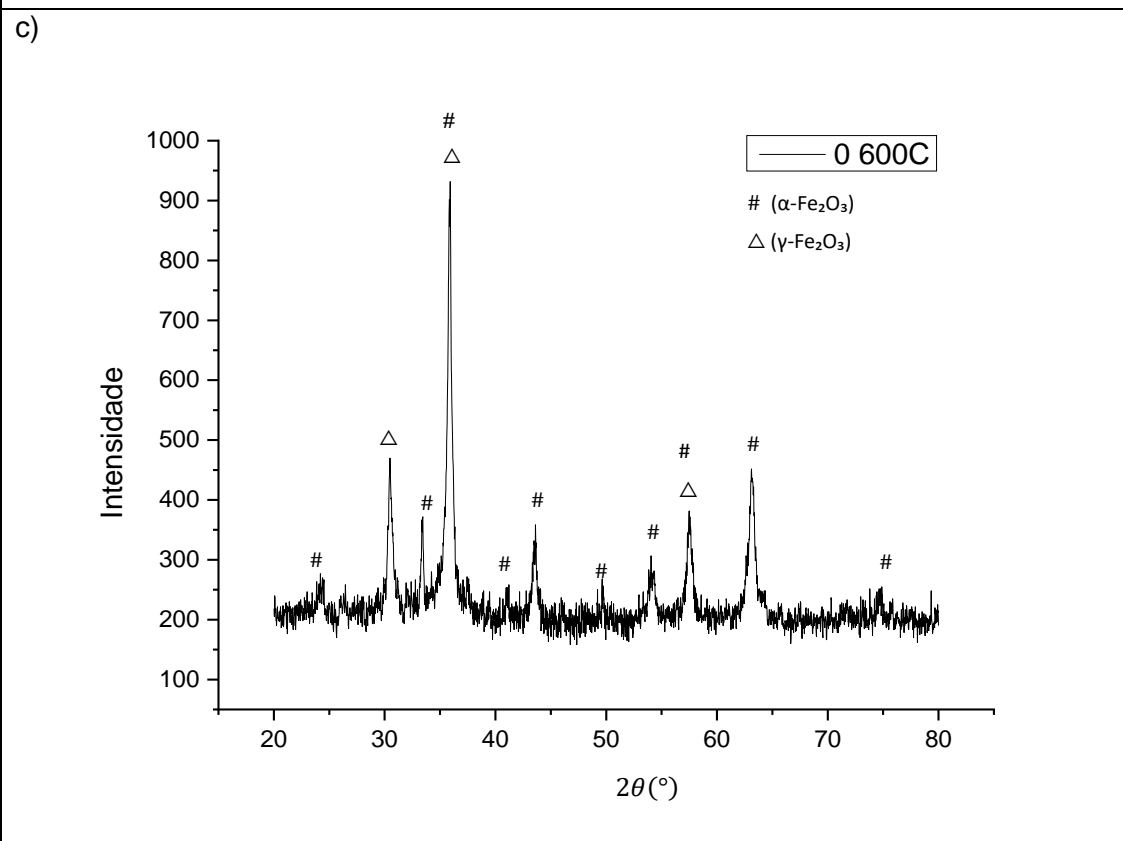
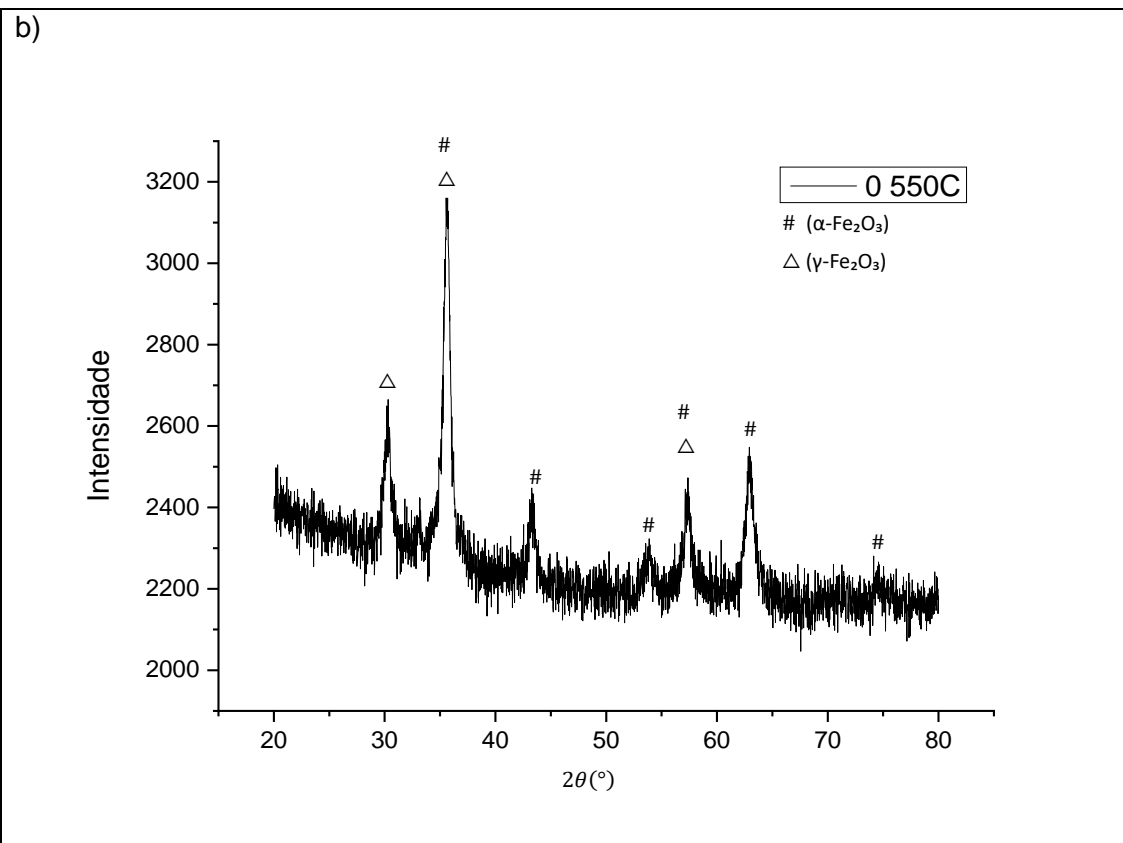
ZHENG, X. H. et al. Synthesis and dielectric properties of BiFeO₃ derived from molten salt method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 23, n. 5, p. 990–994, maio 2012.

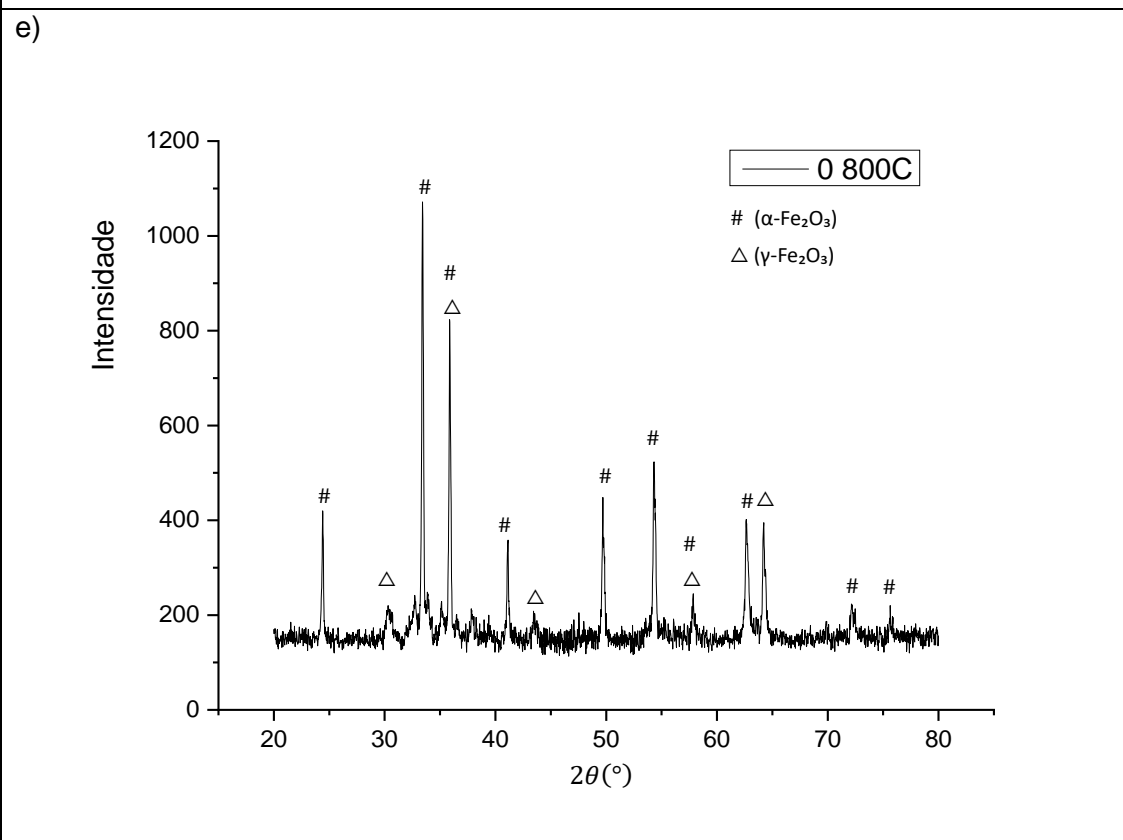
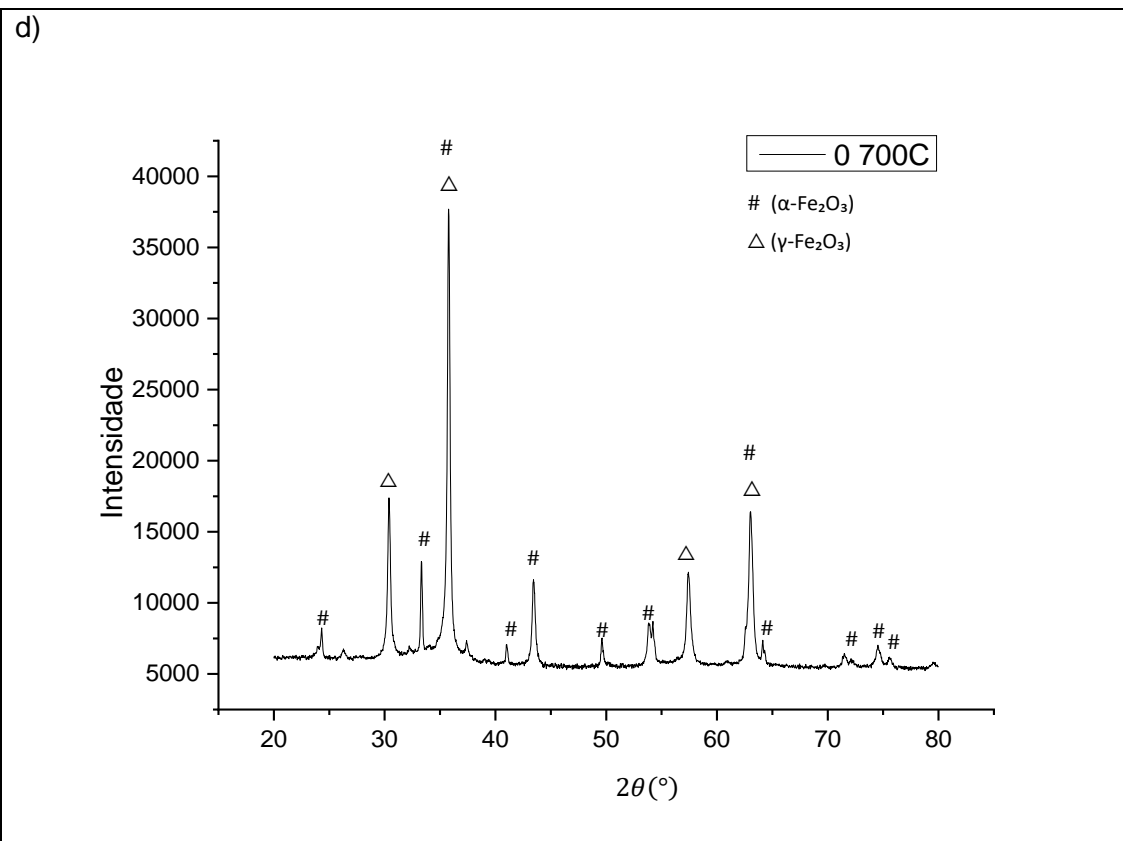
ZHOU, T. et al. Strategies for enhancing performance of perovskite bismuth ferrite photocatalysts (BiFeO₃): A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 339, p. 139678, out. 2023.

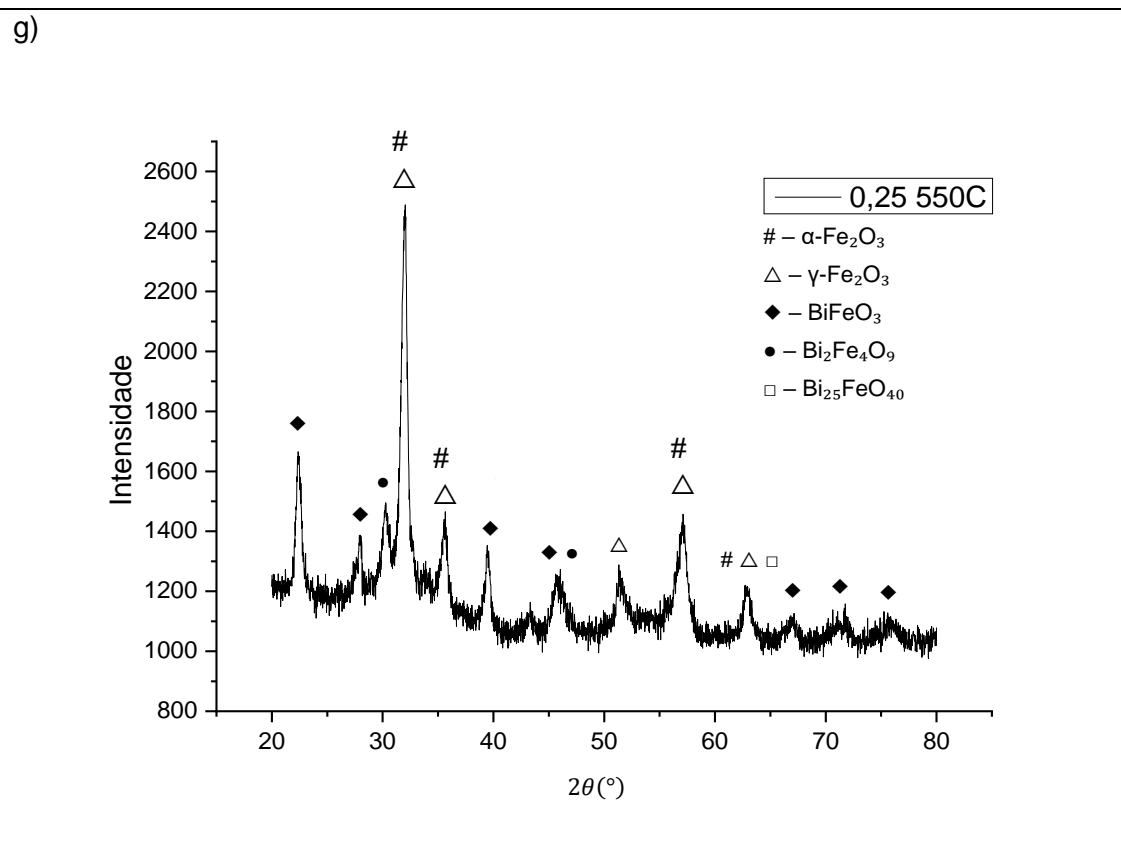
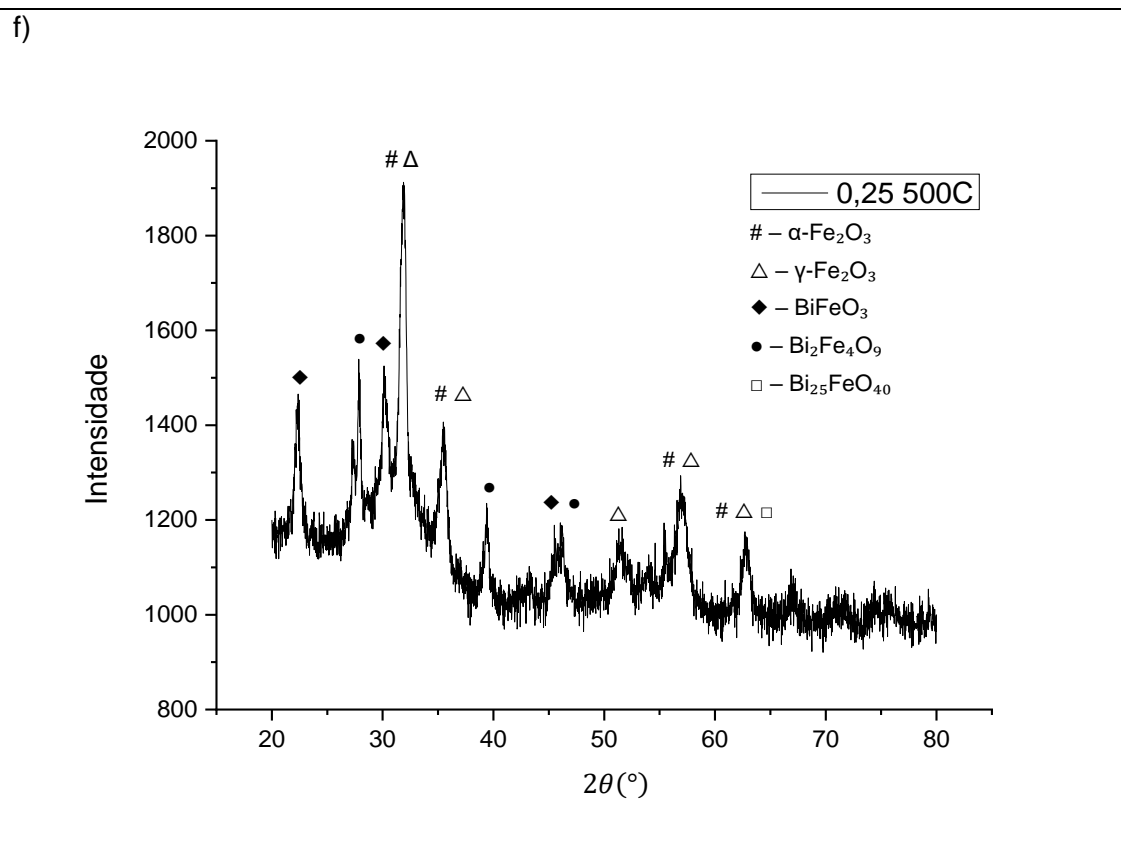
ANEXOS

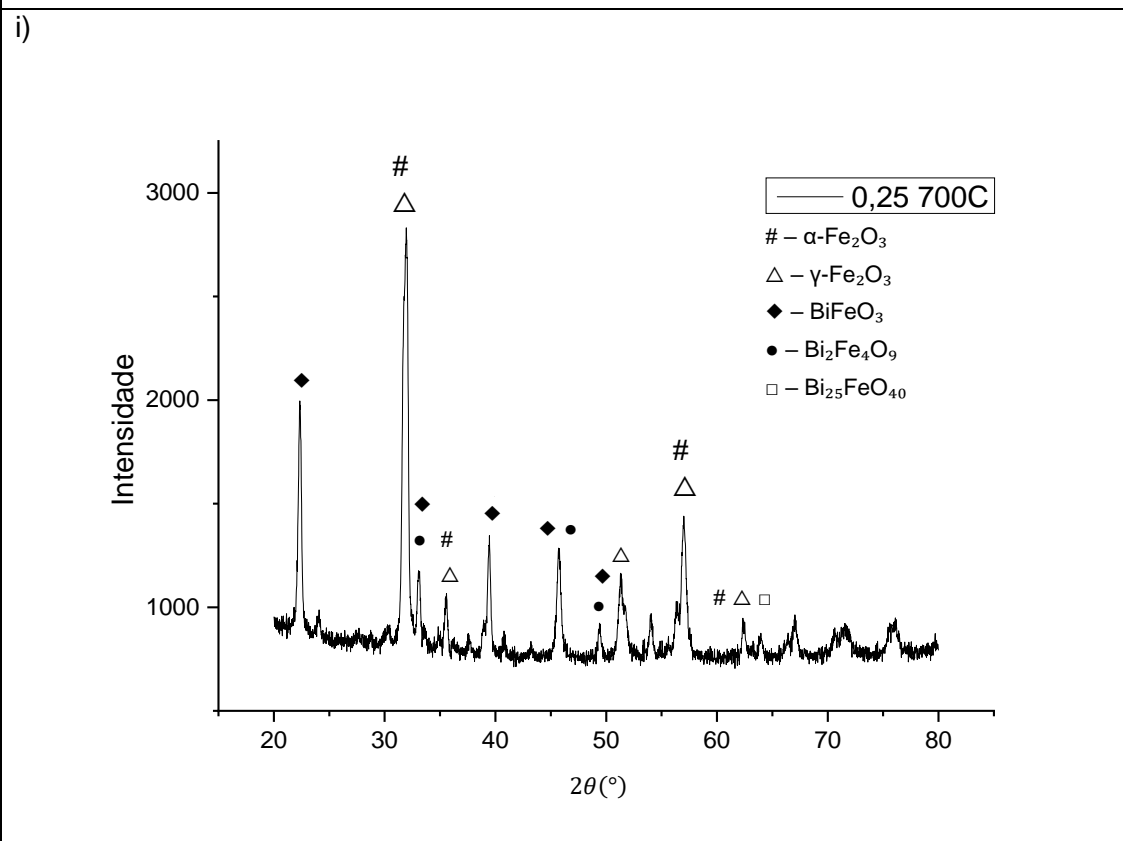
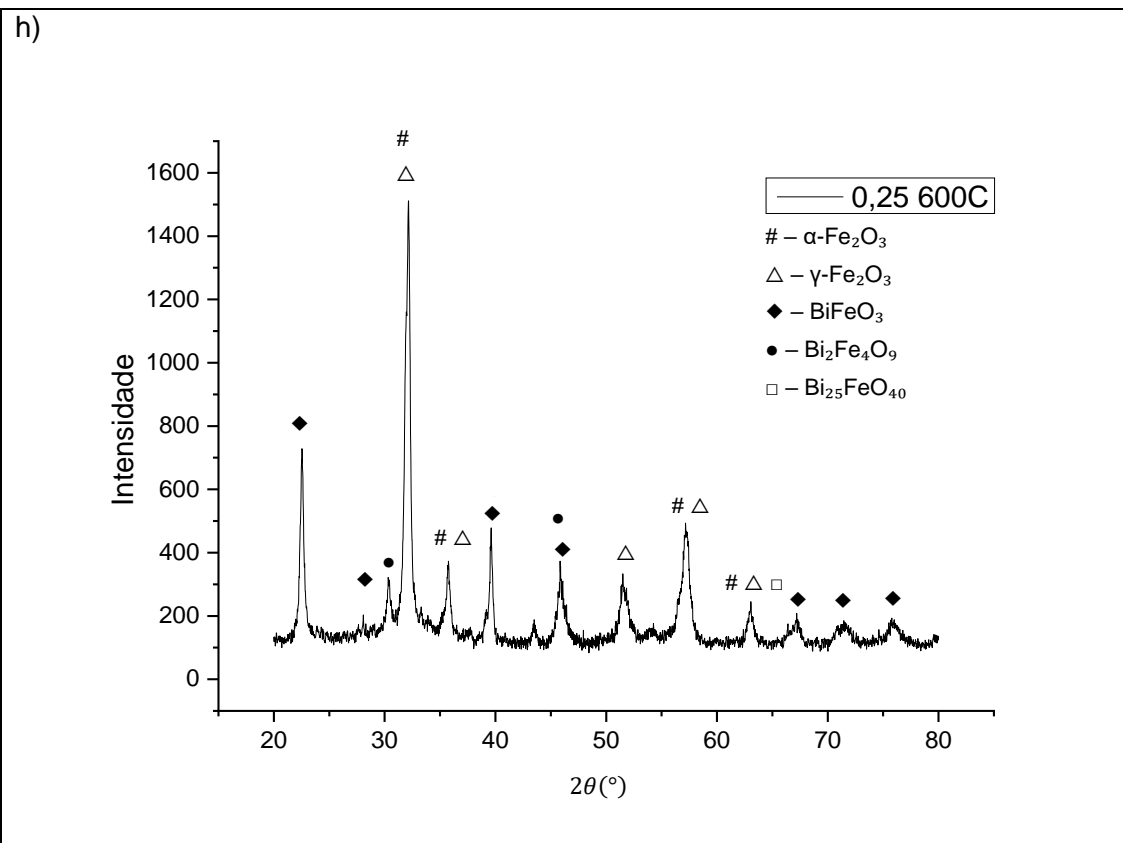
Figura 29 — Espectros de difratometria de Raio X

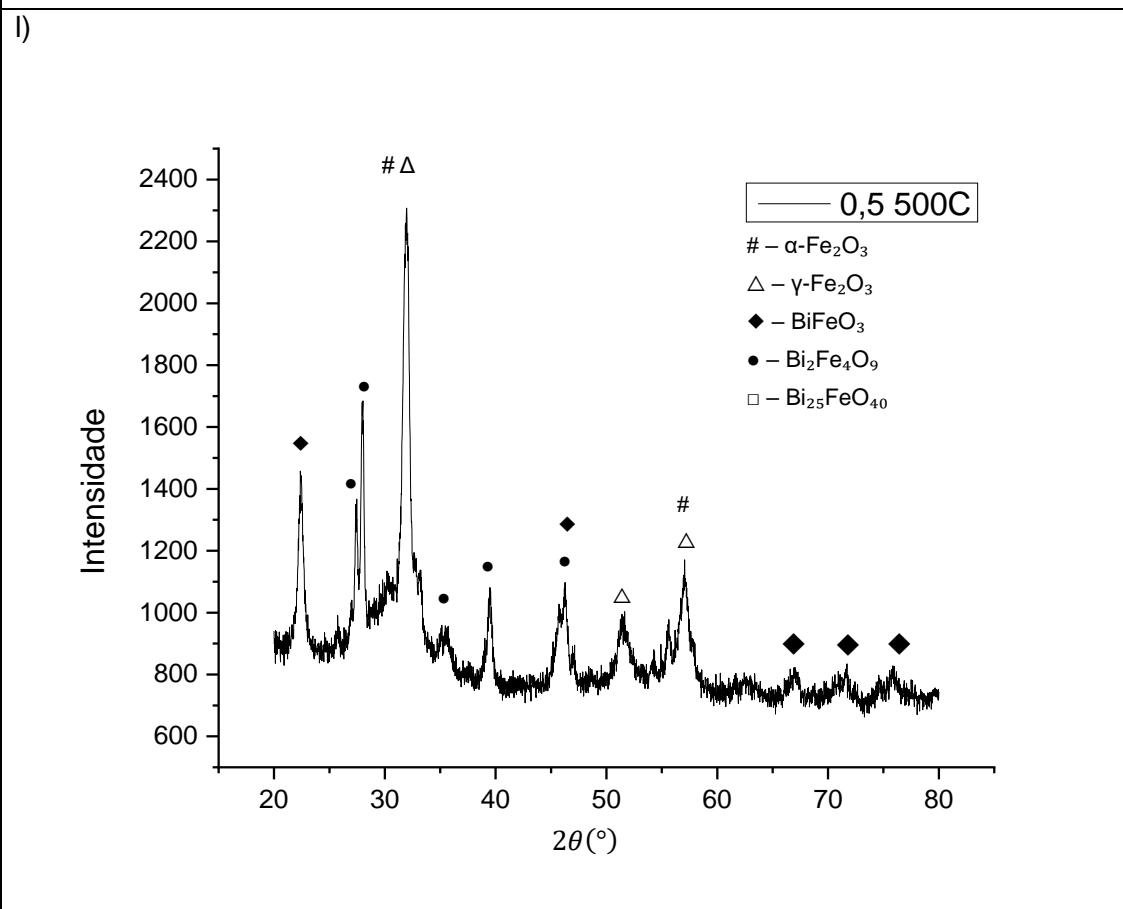
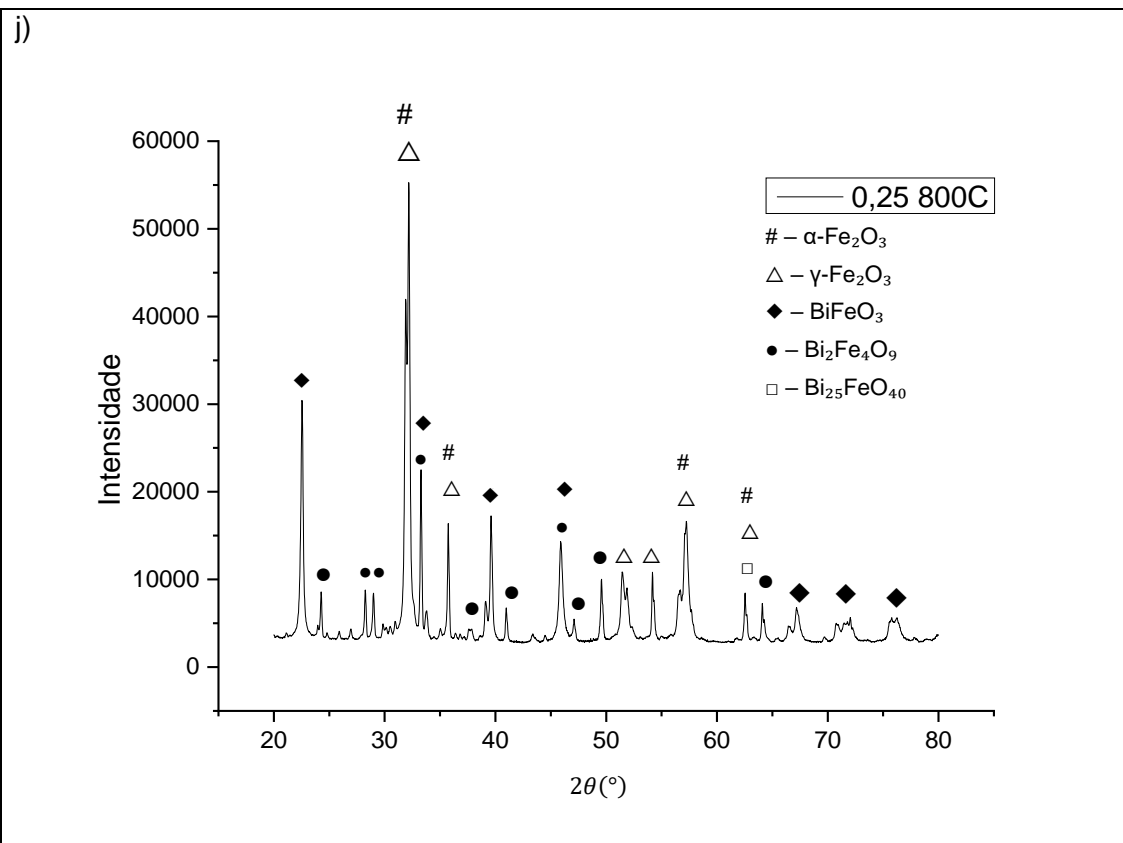






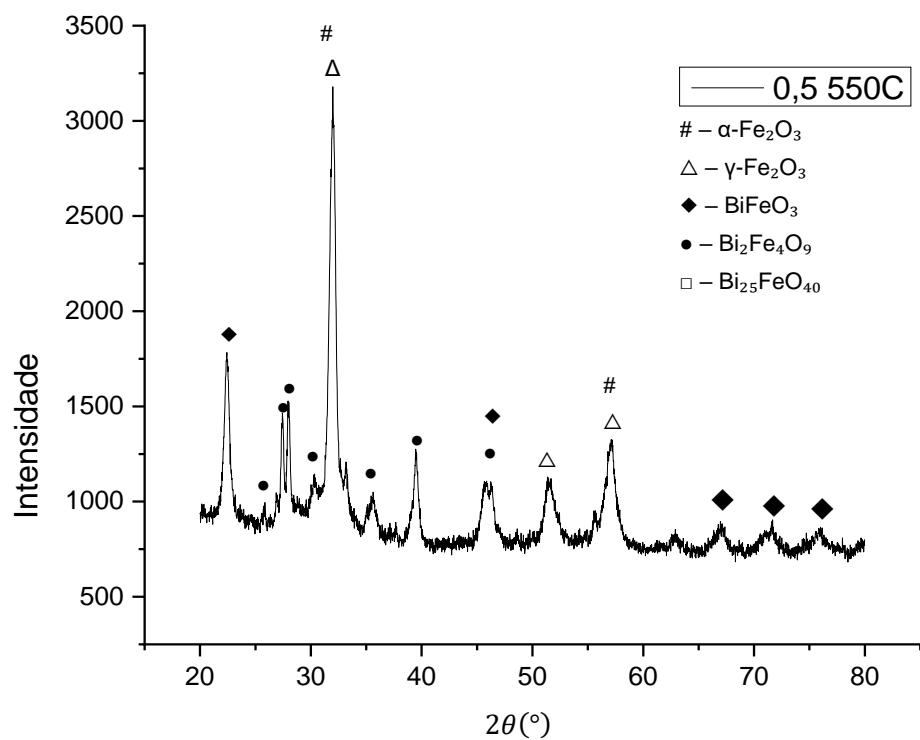




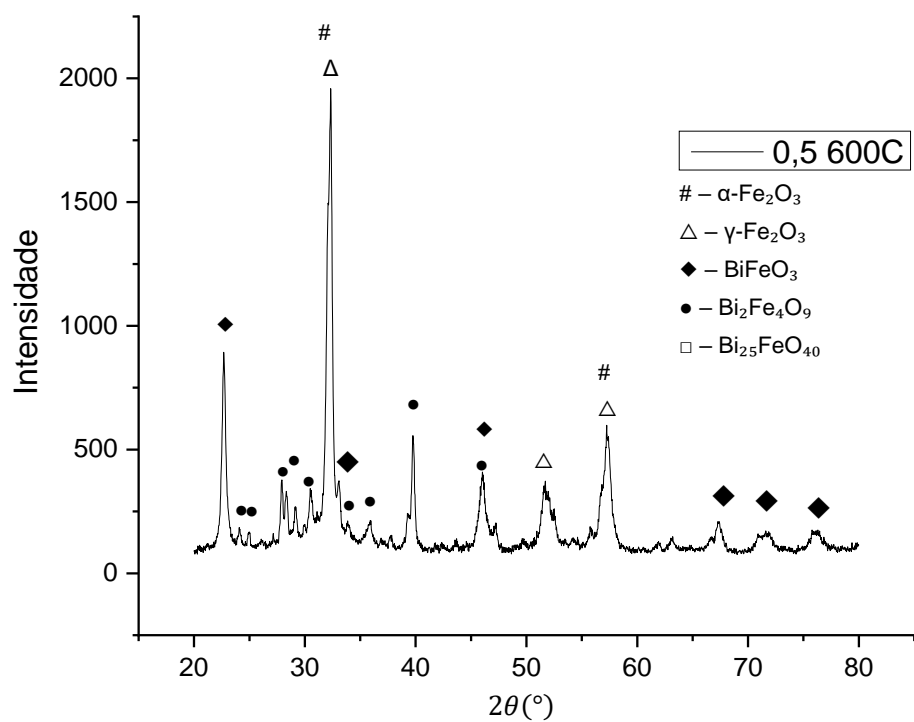


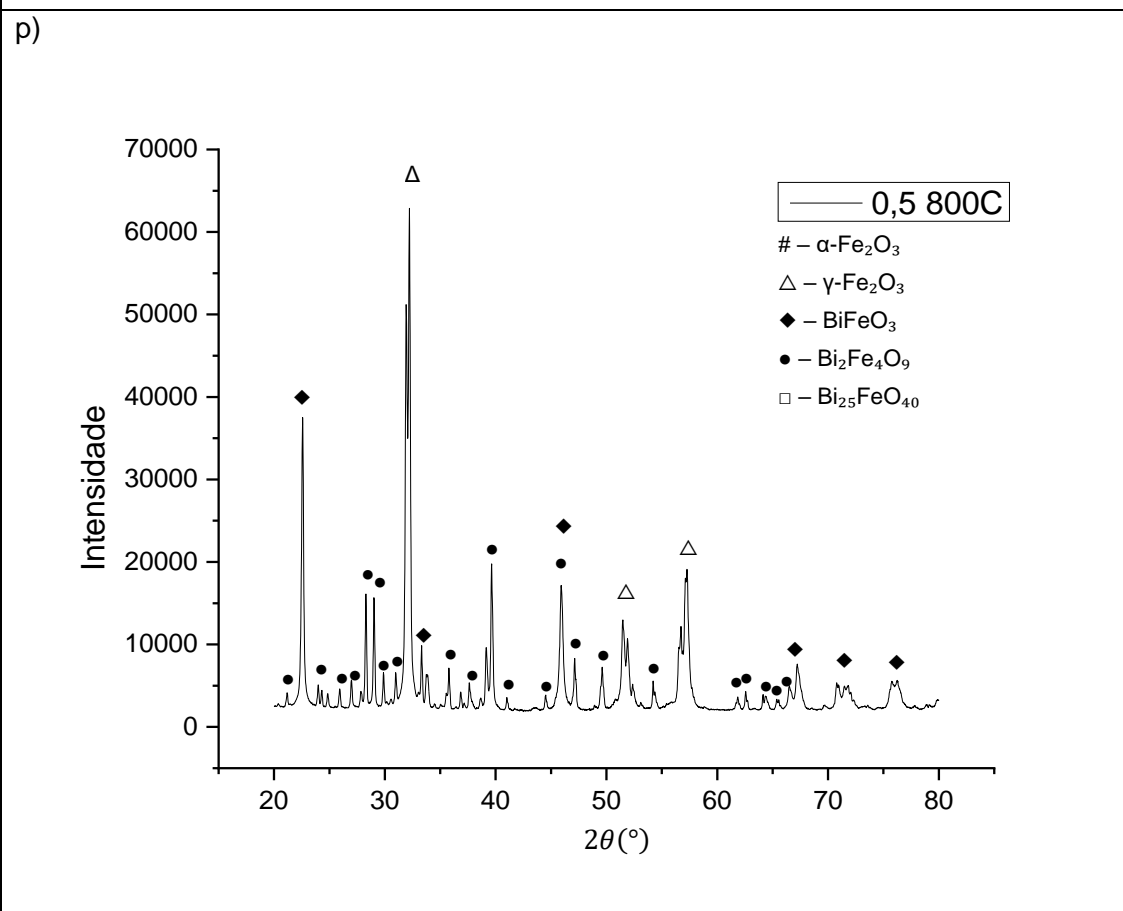
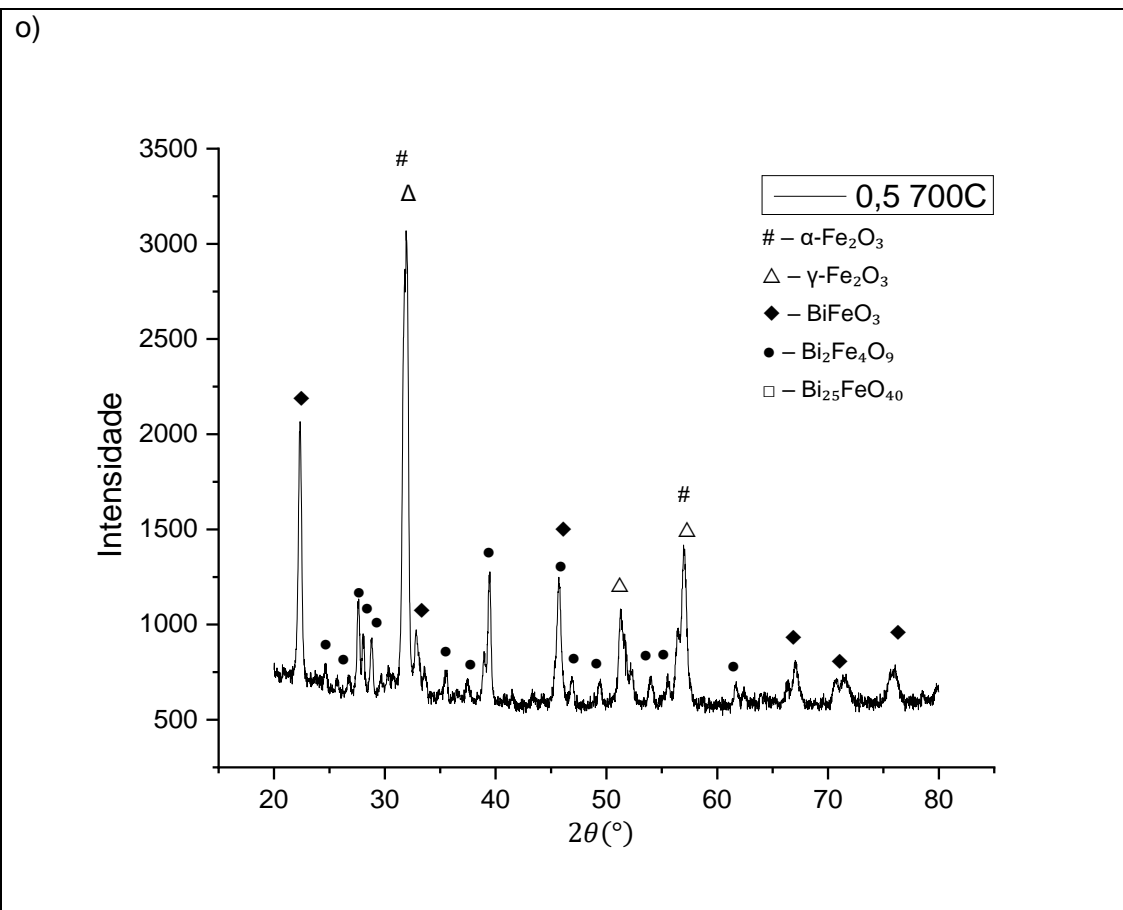
m)

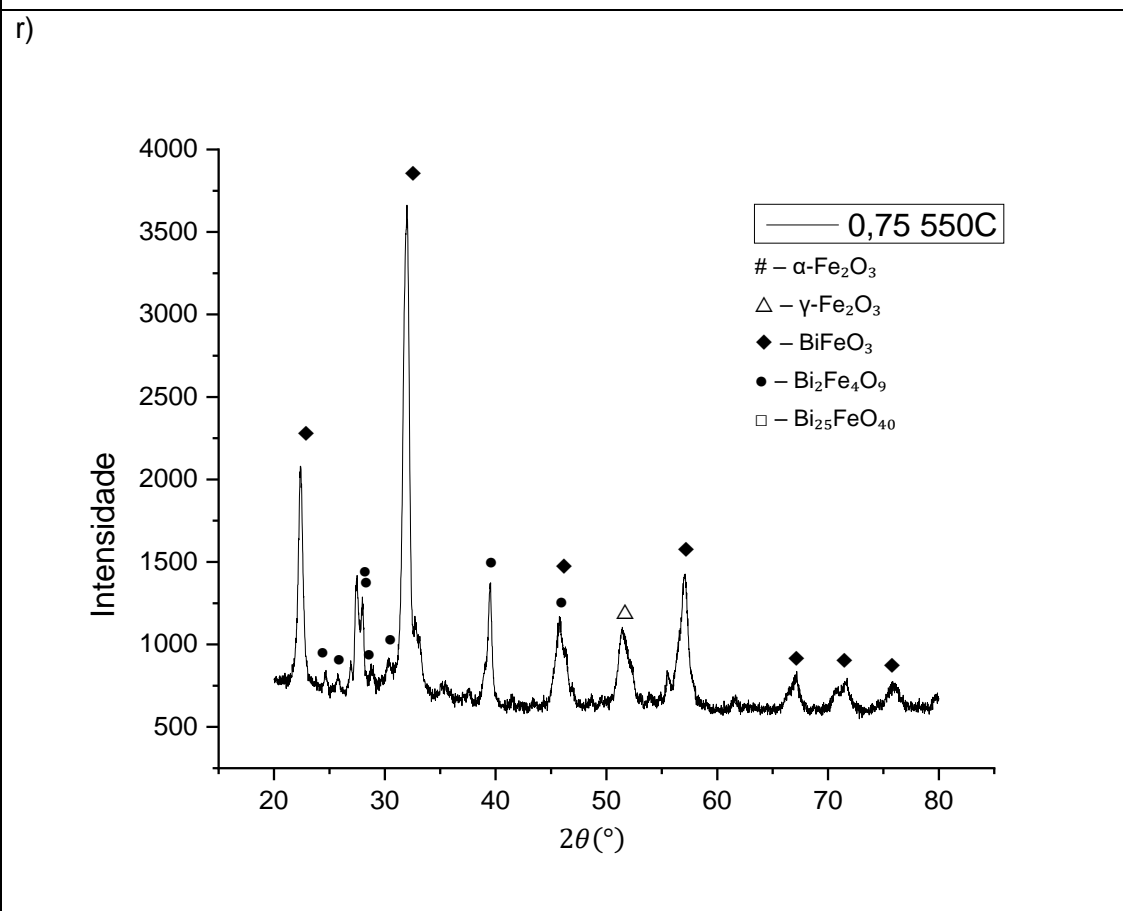
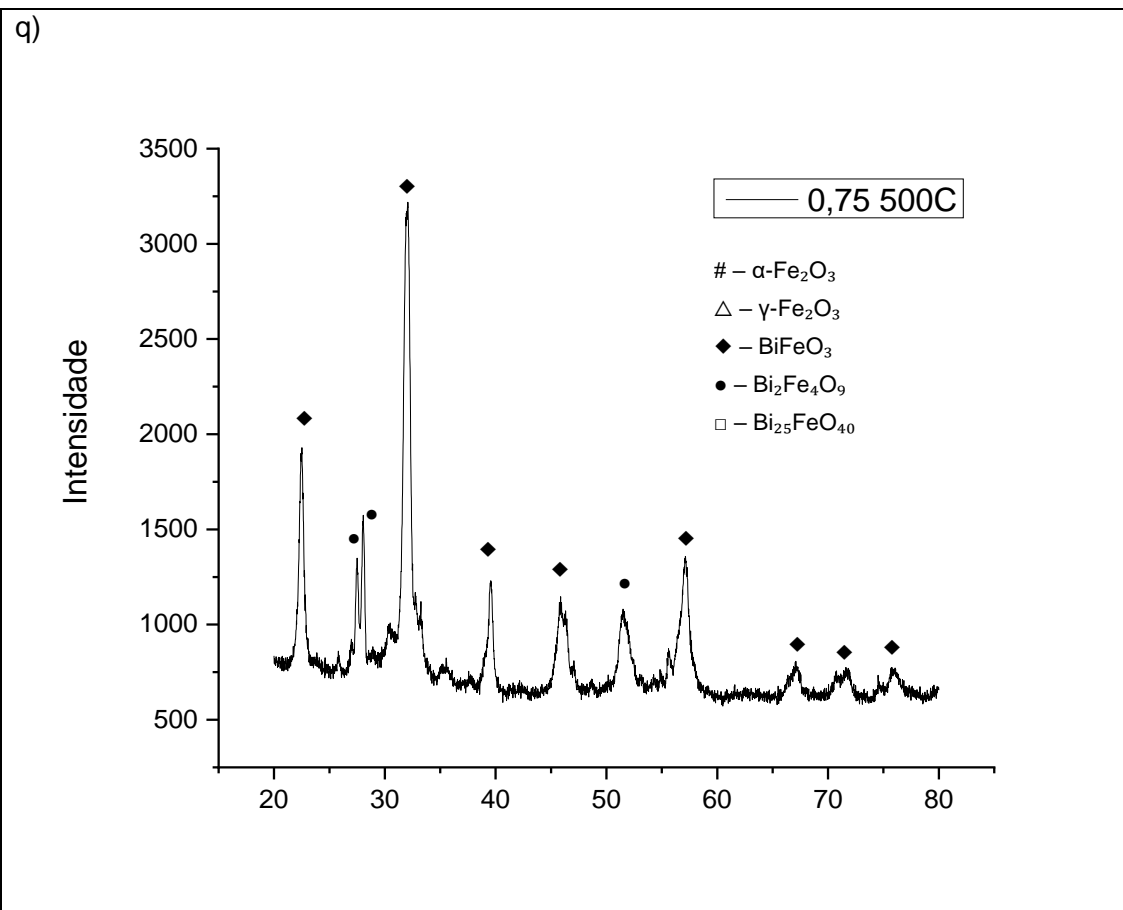
•

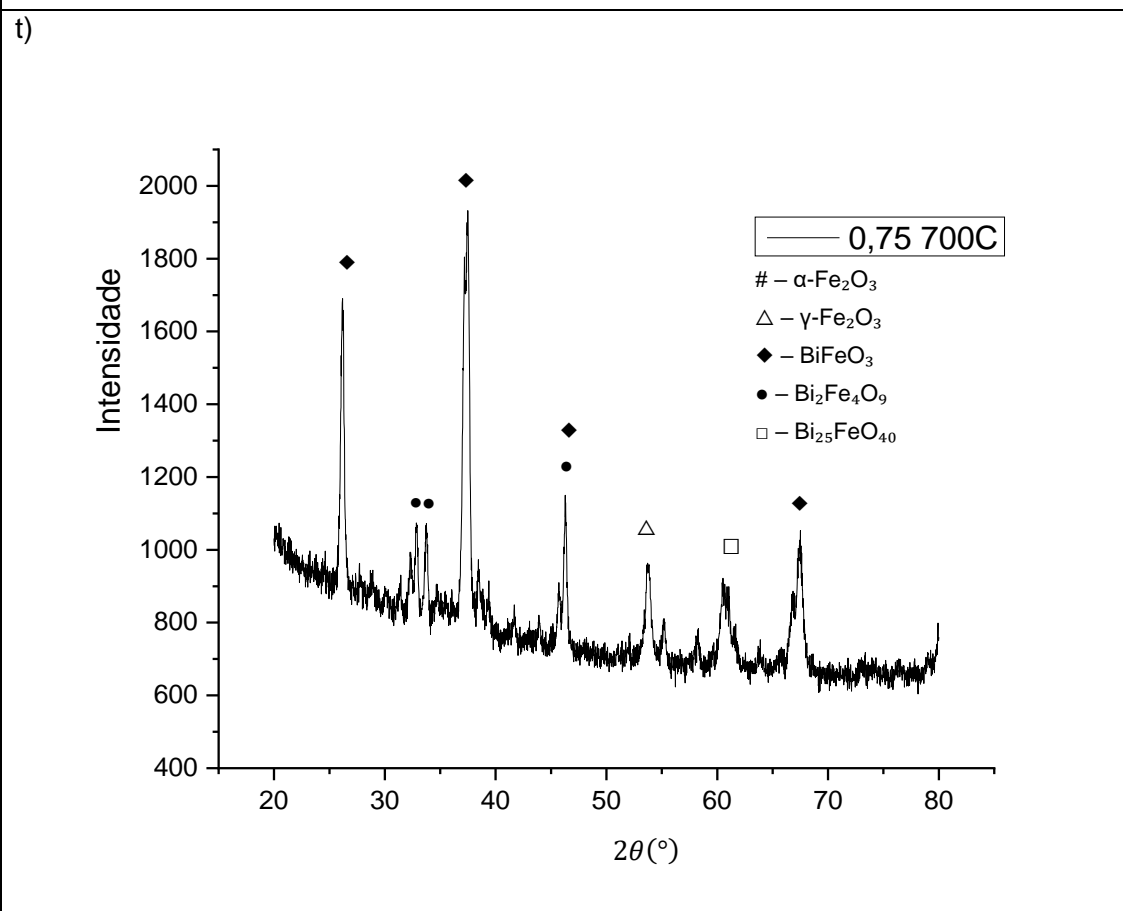
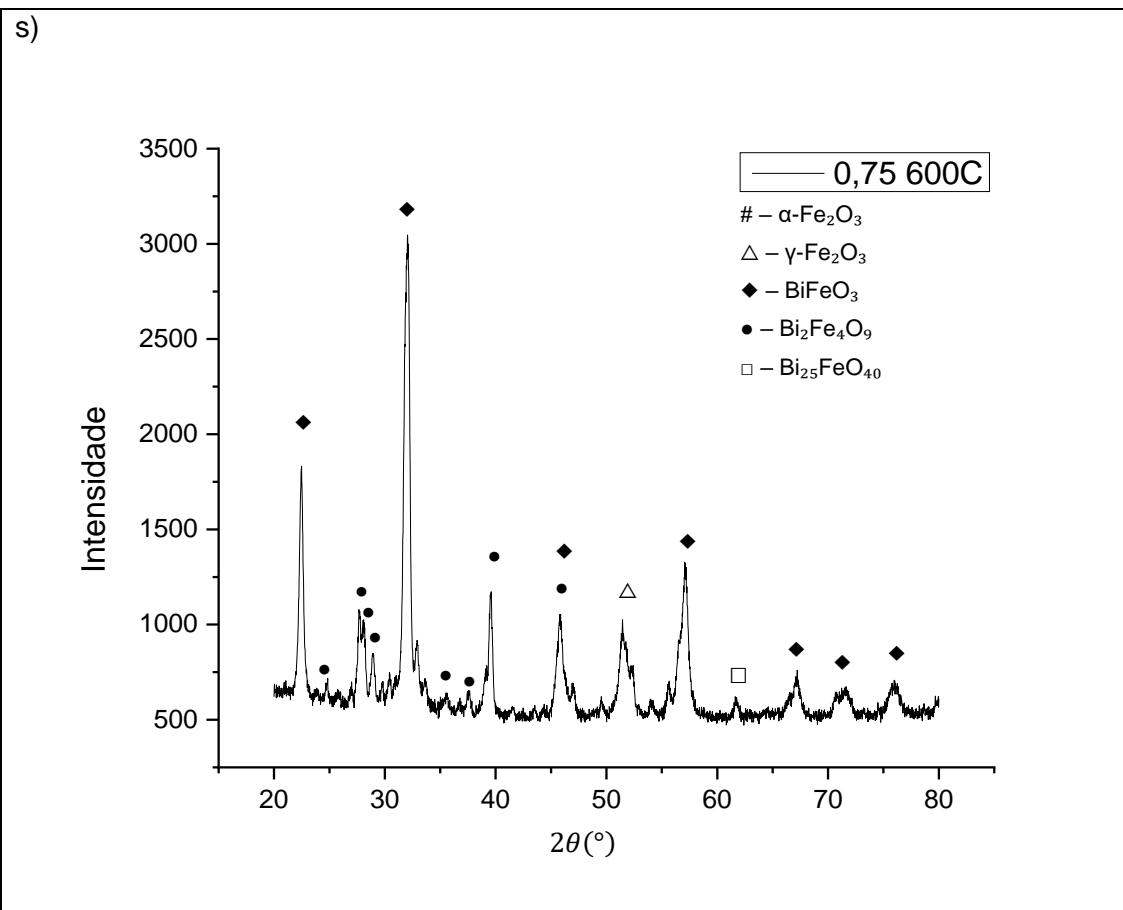


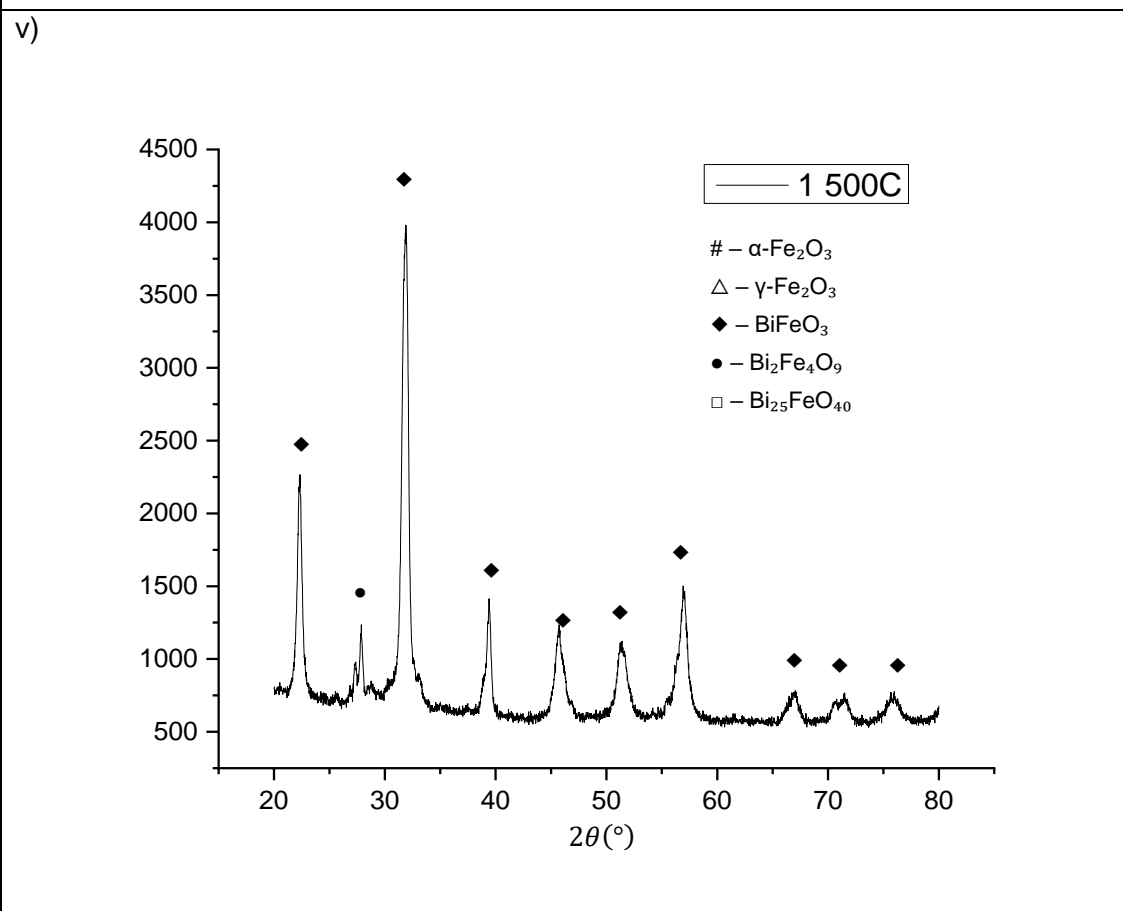
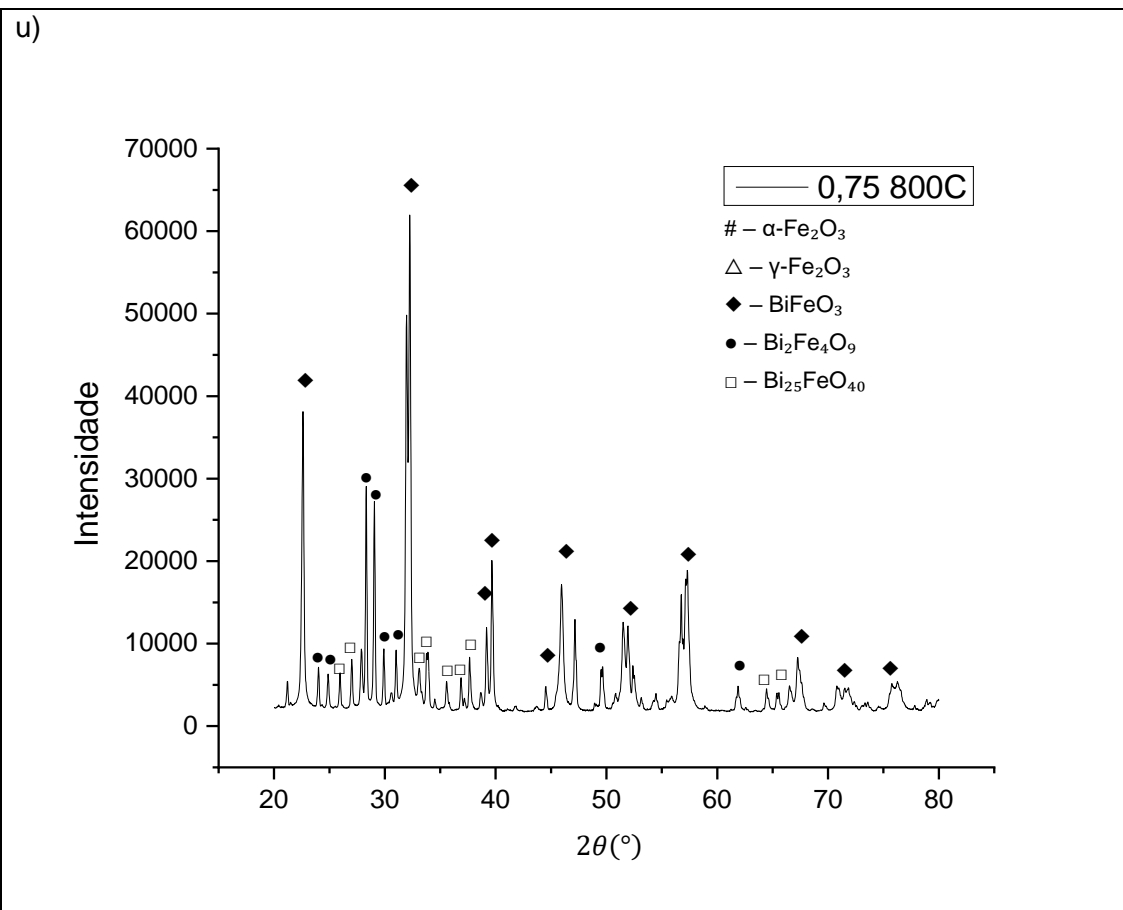
n)

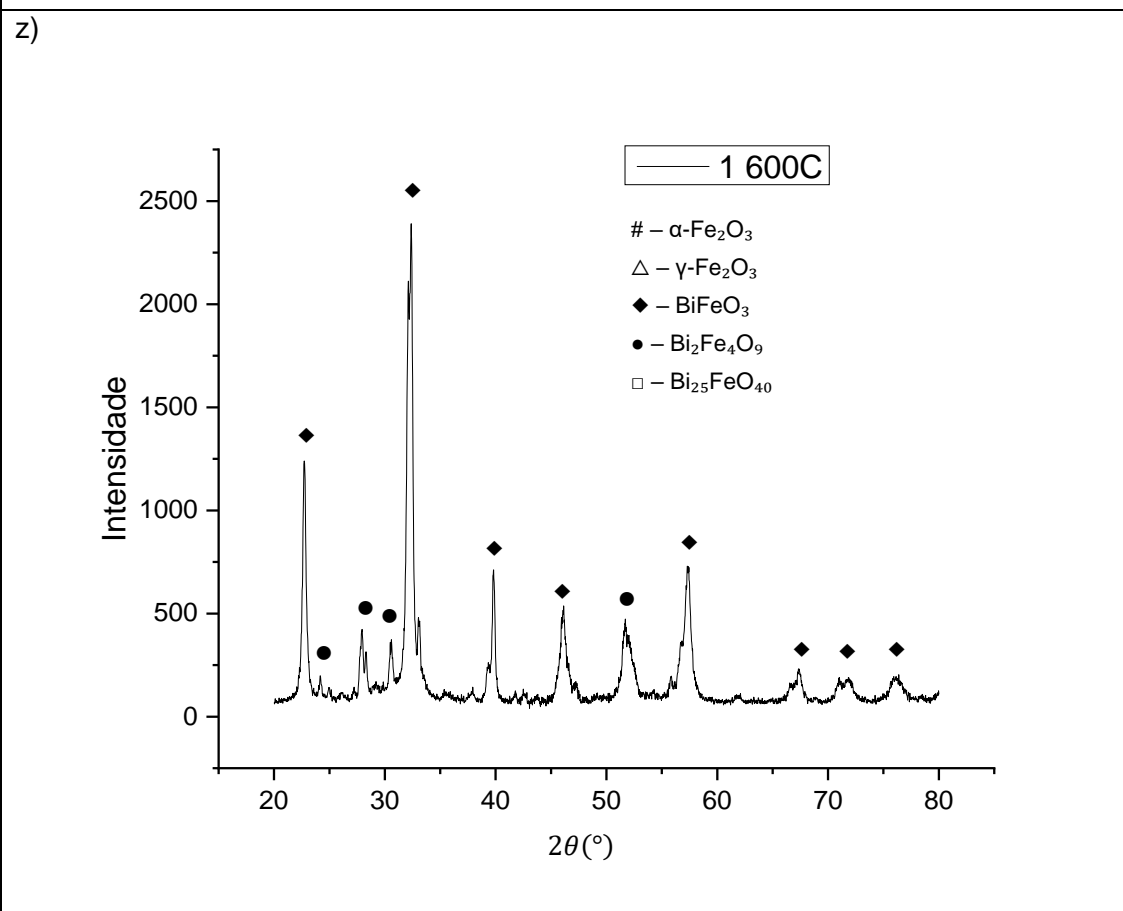
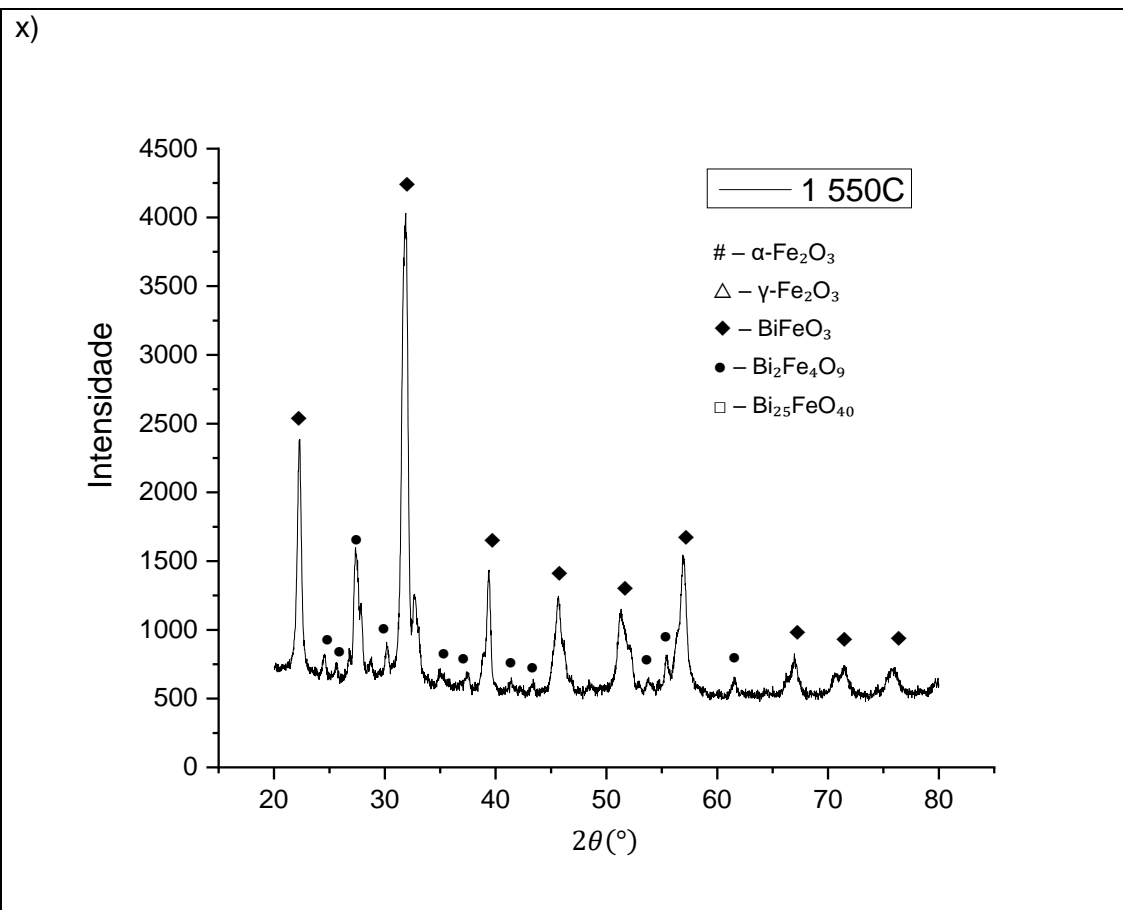


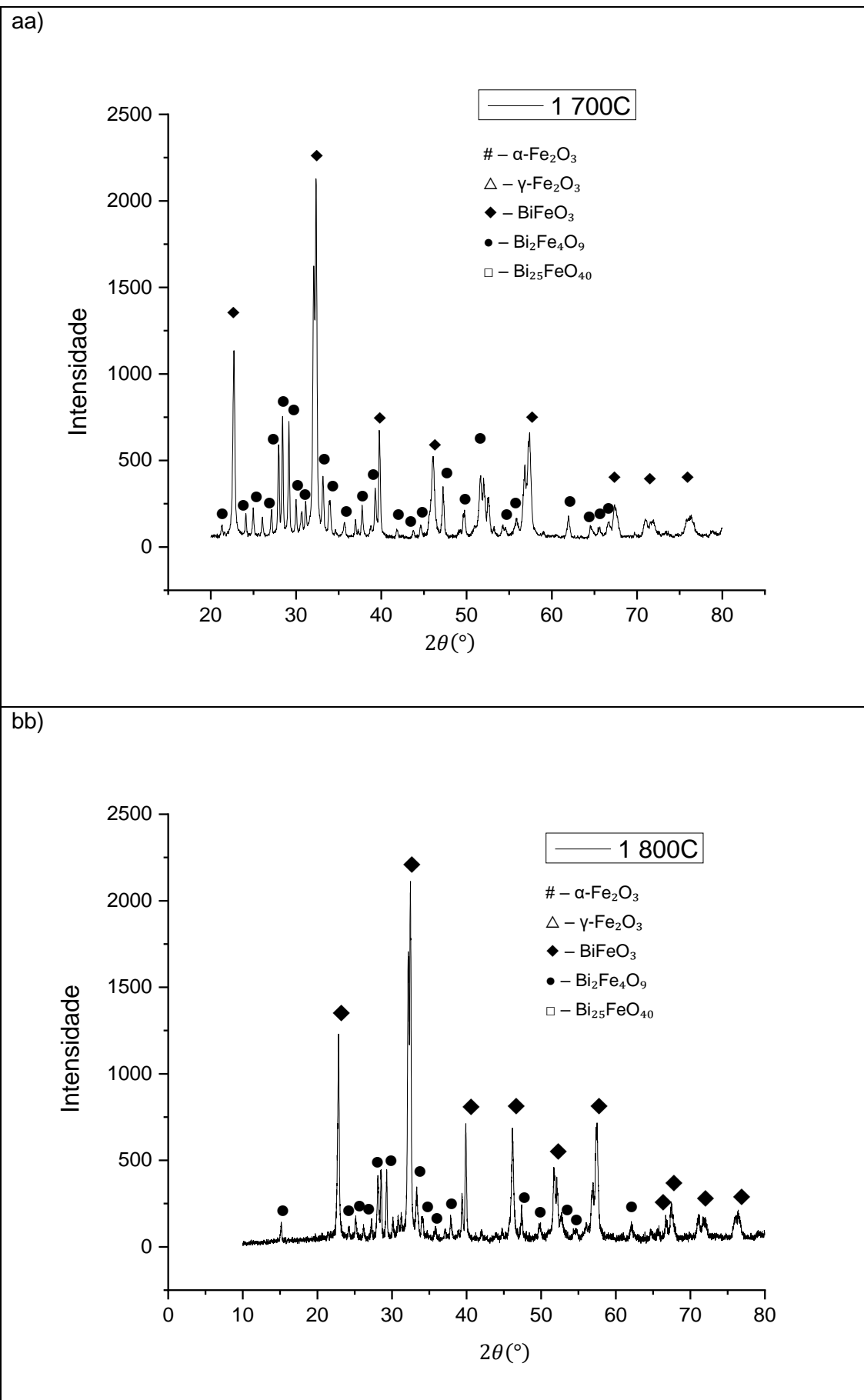


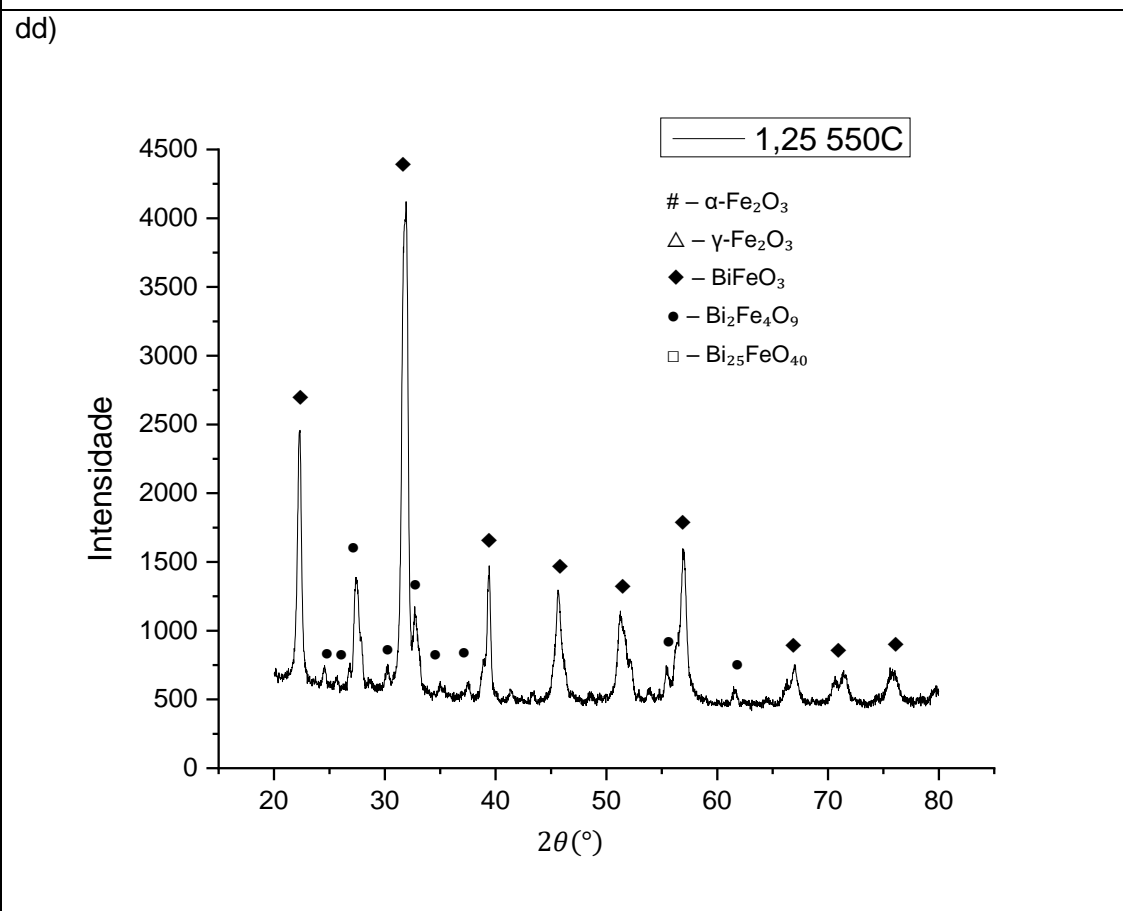
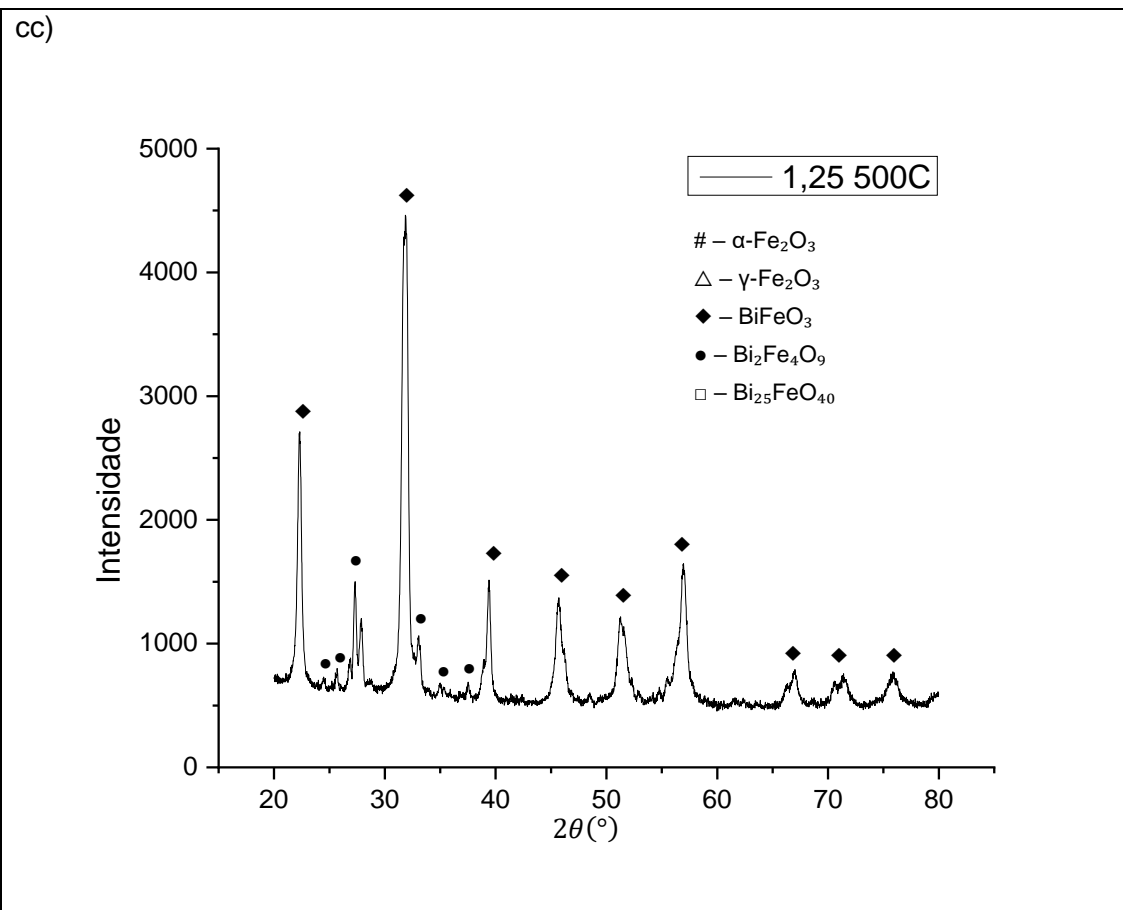


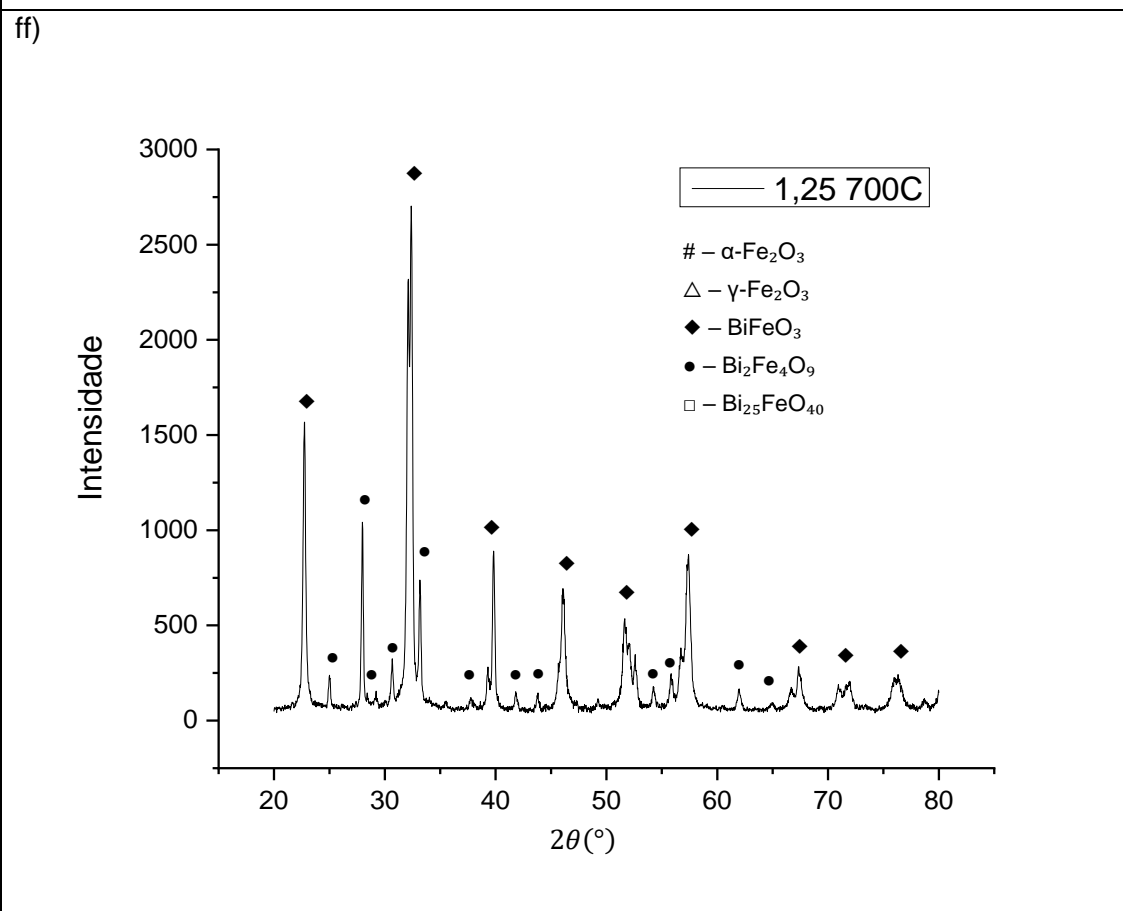
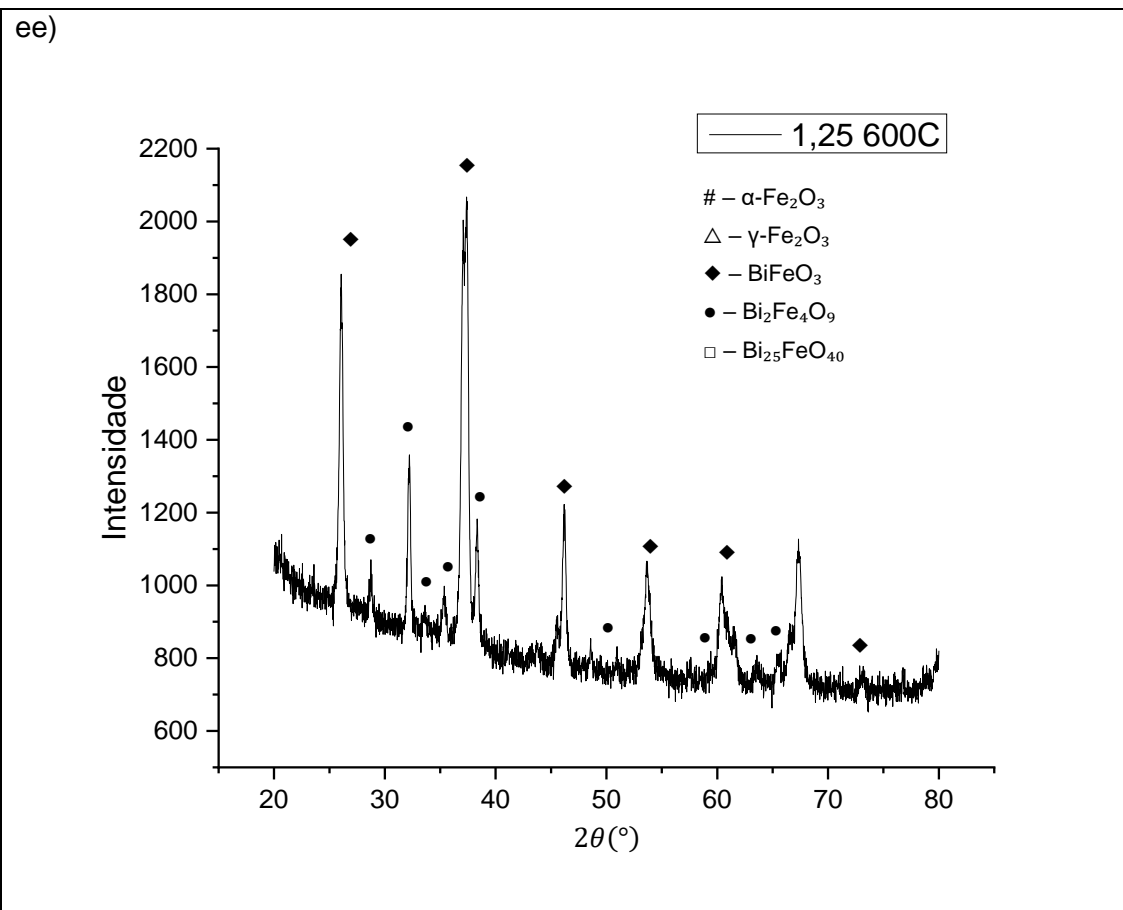


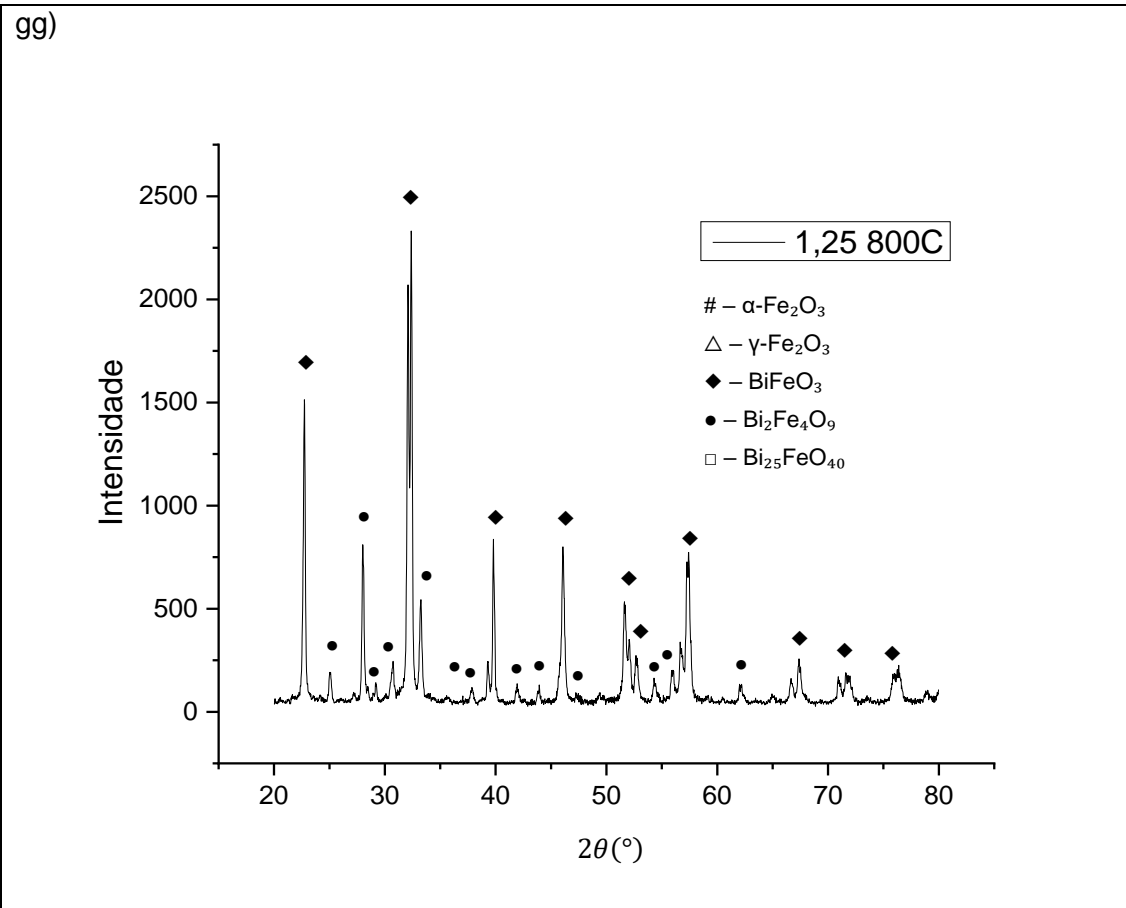












Fonte: do autor.

