



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQUI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA - PPGQUIM

PEDRO LUCAS MOTA PINHEIRO

**Síntese do compósito vanadato de cério (CeVO_4) e nitreto de carbono grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)
para degradação de poluentes por meio da fotocatalise**

SÃO LUÍS – MA

2025

PEDRO LUCAS MOTA PINHEIRO

**Síntese do compósito vanadato de cério (CeVO_4) e nitreto de carbono grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)
para degradação de poluentes por meio da fotocatalise**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Maranhão, com requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mateus Pinatti

SÃO LUIS -MA

2025

FICHA CATALOGRÁFICA

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Pinheiro, Pedro Lucas Mota.

Síntese do composto vanadato de cério CeVO₄ e nitreto de carbono grafítico g-C₃N₄ para degradação de poluentes por meio da fotocatalise / Pedro Lucas Mota Pinheiro. - 2025.

83 p.

Orientador(a): Ivo Mateus Pinatti.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, <https://meet.google.com/sdb-svbc-grn>, 2025.

1. Semicondutores. 2. Materiais Heteroestruturados. 3. Poluentes Emergentes. 4. Fotocatalise. I. Pinatti, Ivo Mateus. II. Título.

PEDRO LUCAS MOTA PINHEIRO

**Síntese do compósito vanadato de cério (CeVO₄) e nitreto de carbono grafitico (g-C₃N₄)
para degradação de poluentes por meio da fotocatalise**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Maranhão, com requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Ivo Mateus Pinatti

Prof. Dr. Ivo Mateus Pinatti (PPGQuim - Orientador)

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra (PPGQuim – UFMA)

Prof. Dr. Marcelo Moizinho Oliveira (IFMA – Monte Castelo)

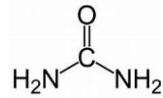
São Luís, 26 junho 2025

RESUMO GRÁFICO

Preparação para calcinação da Ureia (Carbamida)



Ureia



Desagromeração da Ureia



Colocou-se no cadinho



Calcinação a 550°C



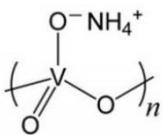
Nitreto de carbono gráfico (g-C₃N₄)



- DRX
- FTIR
- MEV
- Espectroscopia UV-vis



Metavanadato de Amônio



Preparação da síntese dos catalisadores



Reator Hidrotermal Convencional por Microondas



Adicionados em tubos e lavado com Sol. HNO₃ 0.1M na 2º e 3º lavagem e com água deionizada na 1º, 3º e 5º lavagem.

Foram colocados em tubos eppendorf e rotulados



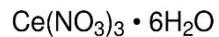
Lavou-se o material com água deionizada por 3 vezes



Secou-se o material na estufa por 12 Horas



Nitrato de Cério (III)



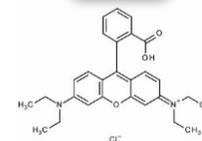
40mL de solução de vanadato de amônio e nitrato de cério agitados por 15 minutos

- ❖ Materiais Puros (sem g-C₃N₄):
CeVO₄ pH = 4; CeVO₄ pH = 9
CeVO₄ Etileno Glicol; CeVO₄ E.D.T.A.
- ❖ Heteroestruturados (g-C₃N₄):
CeVO₄ 0,4 g-C₃N₄ pH = 4; CeVO₄ 0,4 g-C₃N₄ pH = 9; CeVO₄ 0,4 g-C₃N₄ Etileno Glicol; CeVO₄ 0,4 g-C₃N₄ E.D.T.A.

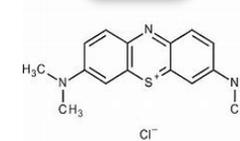
Estudo de Adsorção e Estudo de fotocatalise

Preparação das soluções de efluentes sintéticos

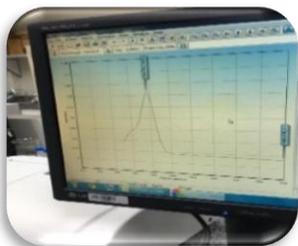
Rodamina B



Azul de metileno



Análise dos resultados



Espectrofotometria Uv/Vis



Dedico a Deus,
Aos meus Pais e irmãos

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por Sua infinita benignidade e força, meu fiel aliado e libertador, meu escudo e refúgio. Sou grato por Sua presença constante em minha vida, concedendo-me saúde e coragem. Em cada desafio, Ele esteve ao meu lado, fortalecendo-me, amparando-me e sendo meu sustento diário.

Com muito carinho, quero expressar minha gratidão à minha família, em especial à minha avó Maria José, por ter cuidado de mim com tanto amor e por sempre me incentivar a ser uma pessoa melhor. À minha mãe, Leila Silvana, por sua motivação constante, apoio incondicional e por estar sempre ao meu lado nos momentos em que mais precisei. E à minha irmã, Leticia de Cassia, por sua força e estímulo, que me ajudaram a seguir em frente e a nunca desistir dos meus sonhos.

A meu orientador Prof. Dr. Ivo Mateus Pinatti, cuja dedicação, apoio e disponibilidade foram fundamentais ao longo desta jornada. Sua orientação atenta e seu compromisso em compartilhar conhecimento não apenas contribuíram significativamente para o meu desenvolvimento acadêmico e profissional, mas também foram um grande incentivo ao meu crescimento pessoal. Agradeço por cada momento de aprendizado e por sempre estar disposto a me ajudar nos desafios que surgiram. Seu exemplo de profissionalismo e generosidade será uma inspiração constante em minha trajetória.

Aos colegas do Laboratório de Interfaces e Materiais (LIM) e aos que fiz no programa PPGQUIM –Victor, Douglas, Raiane, Natalia, Amanda, Katy, Francisco, Vanessa – Agradeço pelo apoio, amizade e colaboração prestados ao longo deste processo.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro por meio da bolsa concedida (Processo 23115.007438/2024-11). Esse incentivo foi indispensável para a concretização deste sonho e para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro concedido por meio da bolsa de iniciação científica vinculada ao processo nº 40 3991/2023-4, que foi fundamental para a realização deste trabalho.

Agradeço também à Central Analítica da UFMA pelas análises de espectroscopia no infravermelho, cuja contribuição foi fundamental para a realização e conclusão deste trabalho.

Agradeço sinceramente ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais da Universidade Federal de São Carlos (CDMF-UFSCar) pela análise realizada. A análise realizada foi essencial para a obtenção de resultados precisos e confiáveis, e contribuiu significativamente para o sucesso do meu projeto.

Agradeço ao Grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (NaCa, IFSC-USP) pelo valioso apoio, que foi fundamental para complementar, enriquecer e impulsionar o avanço do meu trabalho.

Por fim, expresso minha sincera gratidão a todos que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a concretização desta importante etapa da minha trajetória profissional. Cada gesto de apoio, incentivo ou colaboração fez diferença e será sempre lembrado com apreço.

“E prosseguiu o Senhor: "Há aqui um lugar perto de mim, onde você ficará, em cima de uma rocha.” Êxodo 33:21

RESUMO

Os elementos de terras raras (TR), formados pelos lantanídeos, escândio e ítrio, apresentam propriedades físico-químicas notáveis, como magnetismo, fosforescência e atividade catalítica. São amplamente usados em tecnologias modernas e, mais recentemente, têm ganhado destaque na fotocatalise ambiental, aplicada na degradação de poluentes e ação antibacteriana. Entre os compostos estudados, os ortovanadatos de terras raras (TRVO₄) se destacam por sua estabilidade, propriedades redox e potencial como catalisadores sob luz UV e visível. Diante desse panorama, o presente estudo teve como objetivo a síntese de compósitos de vanadato de cério (CeVO₄) com nitreto de carbono grafítico (g-C₃N₄), utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas. A pesquisa concentrou-se na análise da influência de diferentes proporções de CeVO₄/g-C₃N₄ em efluentes sintéticos, bem como na investigação de suas propriedades estruturais e potenciais aplicações, com ênfase no desenvolvimento de materiais de morfologia controlada e ambientalmente sustentáveis. Para a caracterização dos materiais, foram empregadas as técnicas de Difração de Raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), que possibilitaram a análise vibracional das ligações químicas presentes nos compostos. A análise morfológica foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foi utilizada para determinar a capacidade de absorção de luz dos materiais, enquanto os testes fotocatalíticos permitiram avaliar a eficiência na degradação dos corantes Rodamina B (RhB) e azul de metileno (AM), sob irradiação de luz visível. Os resultados mostraram que a amostra pura de 50 mg de CeVO₄ sintetizada em pH 4 e o g-C₃N₄ apresentaram maior eficiência na degradação da RhB, atingindo 48%, enquanto a amostra sintetizada em pH 9 foi mais eficiente na degradação do AM, alcançando 49,61%. As amostras heteroestruturadas de CeVO₄/g-C₃N₄, sintetizadas em pH 4, demonstraram desempenho superior em relação às amostras puras, com a amostra contendo 50 mg de catalisador alcançando taxas de degradação de 50,50% para RhB com CeVO₄ pH 4/g-C₃N₄ e 100 mg de catalisador alcançando taxas de degradação de 75,90% para AM com CeVO₄ pH 9/g-C₃N₄. Os testes com sequestradores revelaram que os radicais hidroxila (•OH) são as principais espécies oxidantes responsáveis pela degradação da RhB e do AM, evidenciado pela expressiva redução da eficiência na presença de álcool terc-butílico. Os testes de reuso demonstraram a alta estabilidade e eficiência do catalisador ao longo de três ciclos, mantendo desempenho consistente

ABSTRACT

Rare earth elements (RE), consisting of the lanthanides, scandium, and yttrium, exhibit remarkable physicochemical properties such as magnetism, phosphorescence, and catalytic activity. They are widely applied in modern technologies and have more recently gained prominence in environmental photocatalysis, particularly for pollutant degradation and antibacterial action. Among the studied compounds, rare earth orthovanadates (REVO_4) stand out for their stability, redox properties, and potential as catalysts under UV and visible light. In this context, the present study aimed to synthesize cerium vanadate (CeVO_4) composites with graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) using a microwave-assisted hydrothermal method. The research focused on analyzing the influence of different $\text{CeVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ ratios in synthetic effluents, as well as investigating their structural properties and potential applications, with emphasis on developing controlled morphology and environmentally sustainable materials. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), which enabled vibrational analysis of the chemical bonds present in the compounds. Morphological analysis was performed using scanning electron microscopy (SEM). Ultraviolet–visible spectroscopy (UV–Vis) was employed to determine the light absorption capacity of the materials, while photocatalytic tests evaluated their efficiency in degrading Rhodamine B (RhB) and methylene blue (MB) dyes under visible light irradiation. The results showed that pure CeVO_4 synthesized at pH 4 (50 mg) and $\text{g-C}_3\text{N}_4$ exhibited higher efficiency in RhB degradation, reaching 48%, whereas CeVO_4 synthesized at pH 9 was more efficient in MB degradation, achieving 49.61%. The $\text{CeVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterostructures synthesized at pH 4 demonstrated superior performance compared to pure samples, with the catalyst containing 50 mg achieving 50.50% degradation for RhB (CeVO_4 pH 4/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$) and the 100 mg catalyst reaching 75.90% degradation for MB (CeVO_4 pH 9/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$). Scavenger tests revealed that hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) are the main oxidative species responsible for the degradation of RhB and MB, as evidenced by the significant efficiency reduction in the presence of tert-butyl alcohol. Reusability tests demonstrated high stability and efficiency of the catalyst over three cycles, maintaining consistent performance.

Integração da Pesquisa aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)

A síntese de catalisadores heteroestruturados para degradação de poluentes por fotocatalise contribui para várias metas dos ODS. **ODS 6 – Água potável e saneamento:** A fotocatalise permite remover corantes, fármacos e outros contaminantes de águas poluídas, favorecendo o acesso à água limpa e segura, especialmente em locais sem tratamento convencional. **ODS 9 – Indústria, inovação e infraestrutura:** O desenvolvimento de novos fotocatalisadores representa um avanço tecnológico, oferecendo soluções sustentáveis para o tratamento de efluentes industriais e fortalecendo a infraestrutura ambiental. **ODS 14 – Vida na água:** A aplicação da fotocatalise reduz o descarte de poluentes tóxicos em rios, lagos e mares, protegendo a biodiversidade aquática e evitando a bioacumulação de substâncias nocivas nos ecossistemas marinhos. **ODS 15 – Vida terrestre:** Ao prevenir a contaminação de solos e lençóis freáticos, a tecnologia contribui para a preservação da fauna e flora, promovendo a conservação dos ecossistemas terrestres. Portanto, além de sua relevância científica, a fotocatalise com catalisadores heteroestruturados atua como ferramenta estratégica para a sustentabilidade e a proteção ambiental.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Representação da célula unitária da estrutura tetragonal do $CeVO_4$ | 24 |
| Figura 2 - (a) Mecanismo de aquecimento e (b) Fluxo de calor nos materiais via método hidrotérmico assistido por micro-ondas. | 25 |
| Figura 3 - Estrutura do $g-C_3N_4$: (a) triazina e (b) tri-s-triazina. | 27 |
| Figura 4 - Representação de diferentes tipos de heterojunções, classificadas com base no mecanismo de transferência de carga..... | 28 |
| Figura 5 - Esquema simplificado do funcionamento de um fotocatalisador heteroestruturado..... | 31 |
| Figura 6 - Estrutura da rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$)..... | 34 |
| Figura 7 - Estrutura do azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$)..... | 35 |
| Figura 8 - Exemplo da análise espectrofotométrica de diluição das soluções da a) RhB e b) MB..... | 40 |
| Figura 9 - Fotoreator acoplado com luz ultravioleta e luz visível (OSRAM ULTRA - VITALUX 300 W 230 V AC, modelo T2A8)..... | 41 |
| Figura 10 - Padrão de difração de raios X das amostras de (a) $CeVO_4$ pH 4, (b) $CeVO_4$ pH 9, (c) $CeVO_4$ EG, (d) $CeVO_4$ EDTA..... | 43 |
| Figura 11 - Padrão de difração de raios X das amostras sintetizadas de (a) $g-C_3N_4$ (b) $CeVO_4$ pH 4/ $g-C_3N_4$ (c) $CeVO_4$ pH 9/ $g-C_3N_4$ (d) $CeVO_4$ EG/ $g-C_3N_4$ (e) $CeVO_4$ EDTA/ $g-C_3N_4$ | 44 |
| Figura 12 - Espectros FTIR das amostras sintetizadas de (a) $CeVO_4$ pH 4 (b) $CeVO_4$ pH 9 (c) $CeVO_4$ EG (d) $CeVO_4$ EDTA..... | 45 |
| Figura 13 - Espectros FTIR das amostras sintetizadas de (a) $g-C_3N_4$ (b) $CeVO_4$ pH 4/ $g-C_3N_4$ (c) $CeVO_4$ pH 9/ $g-C_3N_4$ (d) $CeVO_4$ EG/ $g-C_3N_4$ (e) $CeVO_4$ EDTA/ $g-C_3N_4$ | 46 |
| Figura 14 - (I) Espectros de reflectância e os (II) correspondentes valores do E_{gap} das amostras sintetizadas de (a) $CeVO_4$ pH 4 (b) $CeVO_4$ pH 9 (c) $CeVO_4$ EG (d) $CeVO_4$ EDTA..... | 48 |
| Figura 15 - (I) Espectros de reflectância e os (II) correspondentes valores do E_{gap} das amostras sintetizadas de (a) $g-C_3N_4$ (b) $CeVO_4$ pH 4/ $g-C_3N_4$ (c) $CeVO_4$ pH 9/ $g-C_3N_4$ (d) $CeVO_4$ EG/ $g-C_3N_4$ (e) $CeVO_4$ EDTA/ $g-C_3N_4$ | 49 |
| Figura 16 - Imagens MEV do $g-C_3N_4$ em duas ampliações. (a) 45 mil vezes e (b) 70 mil vezes..... | 51 |
| Figura 17 – Micrografias obtidas por MEV do $CeVO_4$ em duas ampliações. (a) e (b) $CeVO_4$ pH 4; (c) e (d) $CeVO_4$ pH 9; (e) e (f) $CeVO_4$ EG; (g) e (h) $CeVO_4$ EDTA..... | 52 |
| Figura 18 – Micrografias obtidas por MEV das heteroestruturas em duas ampliações. (a) e (b) $CeVO_4$ pH 4/ $g-C_3N_4$; (c) e (d) $CeVO_4$ pH 9/ $g-C_3N_4$; (e) e (f) $CeVO_4$ EG/ $g-C_3N_4$; (g) e (h) $CeVO_4$ EDTA/ $g-C_3N_4$ | 53 |
| Figura 19 - Espectros de absorvância no UV-vis da RhB dos experimentos de (a) fotólise, (b) $g-C_3N_4$ | 54 |
| Figura 20 - Espectros de absorvância no UV-vis da RhB após fotocatalise das amostras puras de (a) $CeVO_4$ pH 4, (b) $CeVO_4$ pH 9, (c) $CeVO_4$ EG (d) $CeVO_4$ EDTA..... | 55 |
| Figura 21 - Gráfico de fotodegradação da RhB com os materiais puros (a) gráfico de C/C_0 em função do tempo, (b) cinética de reação da fotodegradação da RhB..... | 56 |
| Figura 22 - Espectros de absorvância no UV-vis das amostras puras de (a) $CeVO_4$ pH 4/ $g-C_3N_4$, (b) $CeVO_4$ pH 9/ $g-C_3N_4$, (c) $CeVO_4$ EG/ $g-C_3N_4$ (d) $CeVO_4$ EDTA/ $g-C_3N_4$ | 57 |
| Figura 23 - Gráfico de fotodegradação (descontaminação) da RhB com as heteroestruturas (a) gráfico de C/C_0 em função do tempo, (b) cinética de reação da fotodegradação da RhB..... | 58 |
| Figura 24 - Gráfico de fotodegradação variando a quantidade de catalisador (a) gráfico de C/C_0 em função do tempo, (b) cinética de reação da fotodegradação da RhB..... | 59 |
| Figura 25 - Efeito de diferentes sequestradores na degradação fotocatalítica de RhB..... | 61 |
| Figura 26 - Efeito do ciclo de reuso e eficiência para remoção de RhB..... | 62 |
| Figura 27 - Espectros de absorvância no UV-vis da AM dos experimentos de (a) fotólise, (b) $g-C_3N_4$ | 63 |
| Figura 28 - Espectros de absorvância no UV-vis do AM após fotocatalise das amostras puras de (a) $CeVO_4$ pH 4, (b) $CeVO_4$ pH 9, (c) $CeVO_4$ EG (d) $CeVO_4$ EDTA..... | 64 |

| | |
|---|----|
| Figura 29 - Gráfico de fotodegradação do AM com os materiais puros (a) gráfico de C/C_0 em função do tempo, (b) cinética de reação da fotodegradação do AM..... | 65 |
| Figura 30 - Espectros de absorbância no UV-vis da fotocatalise de AM das amostras puras de (a) $CeVO_4$ pH 4/ $g-C_3N_4$, (b) $CeVO_4$ pH 9/ $g-C_3N_4$, (c) $CeVO_4$ EG/ $g-C_3N_4$ (d) $CeVO_4$ EDTA/ $g-C_3N_4$ | 66 |
| Figura 31 - Gráfico de fotodegradação do AM com as heteroestruturas (a) gráfico de C/C_0 em função do tempo, (b) cinética de reação da fotodegradação do AM..... | 67 |
| Figura 32 - Gráfico de fotodegradação variando a quantidade de catalizador (a) gráfico de C/C_0 em função do tempo, (b) cinética de reação da fotodegradação do AM..... | 68 |
| Figura 33 - Efeito de diferentes sequestradores na degradação fotocatalítica de AM | 69 |
| Figura 34 - Efeito do ciclo de reuso e eficiência para remoção de AM..... | 70 |
| Figura 35 - Esquema do mecanismo de separação dos pares elétron-buraco e as posições das BV e BC do $g-C_3N_4$ e $CeVO_4$ | 72 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Comparação entre estudos da literatura e trabalhos atuais..... | 32 |
| Tabela 2 - Catalisadores sintetizados, acompanhada dos respectivos parâmetros utilizados durante o processo de síntese..... | 38 |
| Tabela 3 - Valores do <i>band gap</i> (E_{gap}) entre a Banda de Condução e a Banda de Valência das amostras sintetizadas comparado com trabalhos da literatura..... | 49 |
| Tabela 4 - Constante de velocidade e porcentagem de degradação da RhB das amostras puras..... | 56 |
| Tabela 5 - Constante de velocidade e porcentagem de degradação da RhB das amostras heteroestruturadas..... | 58 |
| Tabela 6 - Constante de velocidade e porcentagem de degradação da RhB aumentando a quantidade das amostras de CeVO ₄ pH 4/g-C ₃ N ₄ | 60 |
| Tabela 7 - Constante de velocidade e porcentagem de degradação do AM das amostras puras..... | 65 |
| Tabela 8 - Constante de velocidade e porcentagem de degradação do AM das amostras heteroestruturadas..... | 67 |
| Tabela 9 - Constante de velocidade e porcentagem de degradação do AM aumentando a quantidade das amostras de CeVO ₄ pH 4/g-C ₃ N ₄ | 68 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 17 |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA..... | 21 |
| 2.1 Alguns aspectos da química das TR e do vanadato de cério..... | 21 |
| 2.2 Alguns aspectos do g-C ₃ N ₄ | 25 |
| 2.3 Fotocatálise: princípios fundamentais | 27 |
| 2.4 Poluentes emergentes | 33 |
| 3. OBJETIVOS | 36 |
| 4. PARTE EXPERIMENTAL | 37 |
| 4.1 Reagentes utilizados..... | 37 |
| 4.2 Síntese do g-C ₃ N ₄ | 37 |
| 4.3 Metodologias de síntese dos vanadatos de cério..... | 37 |
| 4.4 Metodologias de síntese das heteroestruturas | 39 |
| 4.5 Efluentes sintéticos | 39 |
| 4.6 Ensaios de adsorção e testes fotocatalíticos..... | 40 |
| 4.7 Caracterizações | 41 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 43 |
| 5.1 Difração de Raios X..... | 43 |
| 5.2 Espectro de FT-IR..... | 45 |
| 5.3 Espectroscopia reflectância difusa no UV-vis | 46 |
| 5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura | 50 |
| 5.5 Experimentos de degradação fotocatalítica com a Rodamina B..... | 54 |
| 5.6 Ensaios com sequestradores na degradação da rodamina B | 60 |
| 5.7 Ensaios de reuso dos catalisadores na degradação da rodamina B | 61 |
| 5.8 Experimentos de degradação fotocatalítica com o azul de metileno (AM) | 62 |
| 5.9 Ensaios com sequestradores na degradação do azul de metileno..... | 69 |
| 5.10 Ensaios de reuso dos catalisadores na degradação do azul de metileno | 70 |
| 5.11 Diagrama de energia e possível processo de degradação..... | 71 |
| 6. CONCLUSÃO | 73 |
| REFERÊNCIAS..... | 75 |

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o aumento populacional acelerado, a urbanização inadequada, a expansão das atividades industriais e o aumento da produção agrícola têm contribuído para a poluição do meio ambiente, sobretudo havendo geração de grandes volumes de resíduos domésticos, industriais e agrícolas, o que pode causar danos ao meio ambiente e à vida humana, além de afetar a cultura e os recursos naturais (Drumm et al. 2014).

A comunidade científica tem demonstrado crescente preocupação com a qualidade das águas, essenciais para a manutenção da vida e dos ecossistemas do planeta. A precariedade dos sistemas de saneamento básico, somada ao acelerado crescimento populacional e à expansão industrial, tem favorecido o lançamento inadequado de esgotos domésticos e efluentes industriais em corpos hídricos superficiais. Esse cenário tem contribuído para a presença de diversas substâncias potencialmente tóxicas, incluindo os chamados poluentes emergentes. (Junior; Pletsch; Torres, 2014).

Os poluentes emergentes (PE) são compostos tóxicos que não são removidos pelos métodos convencionais de tratamento de água e efluentes, o que resulta em preocupações ambientais devido à sua alta toxicidade, persistência e bioacumulação (Tordin, 2018). As implicações para o tratamento dos PEs incluem a sua baixa concentração, as múltiplas formas pelas quais chegam aos cursos hídricos e a necessidade de tecnologias avançadas para remoção desses compostos (Lu et al. 2023).

Entre os PEs estão fármacos, como analgésicos, antibióticos (como sulfametoxazol e trimetoprima), anti-inflamatórios (como diclofenaco) (Hernando et al. 2006); esteroides e hormônios (Ghiselli, Jardim 2007); Fragrâncias e compostos presentes em protetores solares, tais como dimeticona, Crosspolímero acrilato, ácido acético, acetato de tocoferila, e em repelentes que contêm compostos como citronelol, linalool, metilparabeno e limoneno (Fagodia et al. 2017), antissépticos (Silva; Nogueira 2008), surfactantes (Bertolli et al. 2021), aditivos de combustíveis (Guarieiro, Vasconcellos; Solci 2011) nanomateriais (Delgado e Paumgarten 2013), produtos de desinfecção, como o iodo (Santos 2011), Trihalometano (THM) (Gomes 2019); Os corantes usados na indústria têxtil e alimentícia (Rodamina B, Azul de Metileno, Alaranjado de Metila, dentre outros) são despejados em excesso em águas superficiais sendo extremamente resistentes aos métodos convencionais de tratamento de efluentes.

Globalmente, estima-se que cerca de 800 mil toneladas de corantes sejam produzidas anualmente, dos quais aproximadamente 10 a 15% são perdidos durante os processos industriais e frequentemente liberados no meio ambiente sem tratamento adequado, contribuindo significativamente para a poluição dos corpos hídricos. A presença desses corantes causa alteração no ecossistema, uma vez que impede a incidência da luz solar no meio aquático, além de serem cancerígenos e mutagênicos (Ajmal et al. 2014). Portanto, a remoção da coloração das águas é um dos principais objetivos dos cuidados de qualidade das águas, além de outros poluentes que não sofrem degradação biológica, o que requer o desenvolvimento de tecnologias mais avançadas para uma remoção eficiente e segura (GUSMÃO, 2014).

Dessa forma, é indispensável o desenvolvimento de tecnologias eficientes e de baixo custo para o tratamento de efluentes. Uma das tecnologias é a fotocatalise, que utiliza a luz solar para ativar compostos catalíticos, que degradam os poluentes em compostos menos tóxicos. A tecnologia apresenta vantagens significativas, como o uso de fontes de luz solar, um recurso abundante e renovável, e a possibilidade de eliminar poluentes sem a adição de substâncias químicas agressivas ao meio ambiente (Cai et al., 2017).

A procura por métodos robustos, simples e facilmente controlados para preparar nanocatalisadores ativos, estáveis e recicláveis aumenta com as indústrias modernas. Dentre os diversos materiais catalisadores existentes, os vanadatos de terras raras têm sido amplamente utilizados em catalisadores devido às suas excelentes propriedades catalíticas, ópticas e elétricas.(Alkorbi et al. 2022)

O vanadato de cério (CeVO_4) apresenta excelente capacidade redox e propriedades ópticas destacadas, características diretamente relacionadas à sua estrutura cristalina tetragonal do tipo zircão. Nessa estrutura, os íons de cério ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) ocupam posições semelhantes às do zircônio no ZrSiO_4 , o que favorece uma rede estável e eletronicamente ativa. A possibilidade de transição entre os estados de oxidação do cério ($\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$) contribui para sua elevada capacidade redox, enquanto a organização cristalina favorece uma boa separação de cargas e absorção de luz na região visível, o que potencializa suas propriedades ópticas em aplicações como fotocatalise (Huang et al. 2013). No zircão, o zircônio está coordenado por oito oxigênios, formando um poliedro denso e estável, o que contribui para a alta estabilidade térmica e química dessa estrutura, propriedades que também se refletem em compostos como o CeVO_4 . Esta estrutura mantém os íons Ce^{3+} estáveis mesmo em condições oxidantes. Dessa forma, a criação e fabricação de nanoestruturas com tamanhos e morfologias bem definidos têm despertado grande interesse:(BAI; WANG; ZHU, 2012; NASCIMENTO, 2023; PAGANO

et al., 2015). Por exemplo, nanoesferas de CeVO_4 foram sintetizadas por meio de um método hidrotérmico e usadas como catalisador ativo na desidrogenação oxidativa do propano (Luo et al. 2013). Além disso, no campo da detecção de gases, determinados tipos de CeVO_4 têm sido empregados como sensores altamente seletivos para etanol, destacando-se por sua sensibilidade, estabilidade térmica e rápida resposta. Essas propriedades tornam o CeVO_4 promissor para diversas aplicações em sensores ambientais e industriais (Hou et al., 2016).

Nanopartículas de CeVO_4 de diferentes formatos e tamanhos podem ser obtidas por técnicas simples, controlando parâmetros como pH, temperatura, tempo de reação, concentração e tipo de solvente (Chien, L., 2006; Ding, J. et al., 2018; Fengzhen et al., 2011; Lu, G. et al., 2020) As propriedades físico-químicas e estruturais (tamanho e forma) das nanopartículas de CeVO_4 dependem da técnica de síntese. Até agora, várias abordagens sintéticas foram empregadas para sintetizar nanopartículas de CeVO_4 como a abordagem hidrotérmica (Zonarsaghar, Mousavi-Kamazani, e Zinatloo-Ajabshir 2021), a abordagem de coprecipitação (Dutta et al. 2019), o método sol-gel (Kamble et al. 2018), o método hidrotermal assistido por micro-ondas (Wang, Meng, e Yan 2004), o método solvotérmico (Singh e Mugeshe 2019), dentre outros. Apesar de a maioria dessas abordagens ser capaz de sintetizar nanopartículas de CeVO_4 com dimensões e morfologia controladas, elas apresentam diferenças significativas. Algumas abordagens sintéticas, como a coprecipitação, são consideradas mais suaves e ambientalmente amigáveis, pois utilizam predominantemente água deionizada na dissolução dos sais precursores. Em contraste, outros métodos empregam solventes orgânicos potencialmente tóxicos ao longo do processo de síntese, o que pode representar riscos tanto à saúde humana quanto ao meio ambiente. Os processos de fabricação assistidos por micro-ondas são, geralmente, rápidos e têm um tempo de reação mínimo. Além disso, são eficientes, produzem bons rendimentos de produtos além de serem mais econômicos (Ghotekar et al., 2023; Mishra, S et al., 2020).

Dentre os fotocatalisadores ativados por luz visível, o nitreto de carbono grafitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) pode ser sintetizado a partir de precursores ricos em nitrogênio, como triazina, dicianodiamida, cianamida, derivados de heptazina, melamina, uréia e tioureia por meio de irradiação de microondas, polimerização térmica e estratégia de líquido iônico (Akhundi; Habibi-yangjeh, 2015; Ren, M. et al., 2019; Wang, Congxu et al., 2018; Yan, S. C.; Li; Zou, 2009).

O $\text{g-C}_3\text{N}_4$ tem sido objeto de grande estudo devido à sua estrutura bidimensional única, à sua excelente estabilidade química e a sua estrutura de banda eletrônica adequada (2,7 eV) para aplicações em fotocatalise (Ren, M. et al., 2019; Wang, Changduo et al., 2022; ZHAO;

Sun; Dong, 2014). Contudo, a utilização do g-C₃N₄ apresenta limitações devido a diversos fatores, como a pequena área de superfície, a rápida recombinação de carga e a absorção limitada de luz acima de 460 nm (Liu, J. et al., 2021; Qiu et al., 2017). As limitações mencionadas podem ser superadas por meio de estratégias como dopagem preferencialmente com metais nobres, uso de cocatalisadores, manipulação de heteroestruturas, formação de compósitos, entre outras. (Dahanayake et al., 2023; Tian et al., 2023)

A heteroestrutura entre g-C₃N₄ e os vanadatos de terras raras demonstraram melhorar muito a propriedade fotocatalítica do CeVO₄, porque os pares elétron-buraco podem ser eficientemente separados e transferidos rapidamente através da interface da heteroestrutura. Isso contribui para restringir a recombinação de carga formando Espécies Reativas de Oxigênio (ROS) com mais efetividade. Como um dos vanadatos de lantanídeos, o CeVO₄ tem sido estudado nos últimos anos e composto com outros materiais para melhorar o seu desempenho fotocatalítico, juntamente com semicondutores como o g-C₃N₄, TiO₂ e ZnO, visando formar heteroestruturas que favoreçam a separação eficiente de pares elétron-lacuna e ampliem a absorção de luz visível (Fan et al., 2016; Huang, H. J.; She; Huang, 2012; Rocha et al., 2012).

Diversos estudos têm se dedicado à investigação de materiais à base de terras raras, devido às suas propriedades singulares que possibilitam uma ampla variedade de aplicações. Com isso, esses compostos vêm ganhando destaque no setor de tecnologias avançadas, impulsionando a busca por novos materiais e soluções inovadoras. Contudo, apesar de seu potencial e dos avanços em pesquisas relacionadas à fotoluminescência, o uso prático desses materiais em aplicações fotocatalíticas ambientalmente seguras ainda enfrenta limitações. Além disso, o alto custo associado aos métodos de síntese, que muitas vezes resultam na geração de resíduos, e a escassez de materiais com estruturas e morfologias variadas dificultam o desenvolvimento de produtos com propriedades diferenciadas. Sendo assim, esse trabalho tem como objetivo sintetizar compósitos de vanadato de cério (CeVO₄) com nitreto de carbono grafitico (g-C₃N₄) obtido pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas de modo a obter novos materiais com morfologia controlada com baixa geração de resíduos e baixo custo para a degradação fotocatalítica dos efluentes (Rodamina B e azul de metileno) reação modelo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Alguns aspectos da química das TR e do vanadato de cério

Elementos de terras raras (TR) são um grupo de dezessete elementos químicos na tabela periódica, incluindo os quinze lantanídeos mais o escândio e ítrio, conforme definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). O escândio e o ítrio são considerados TR, pois tendem a ocorrer nos mesmos depósitos de minério que os lantanídeos e exibem propriedades químicas semelhantes. Nos átomos dos lantanídeos, a configuração eletrônica da camada de valência é praticamente idêntica entre os elementos, enquanto os orbitais 4f são progressivamente preenchidos com o aumento do número atômico. Devido à blindagem dos orbitais 4f pelos orbitais mais externos (principalmente 5s e 5p), esses elementos apresentam propriedades físico-químicas muito semelhantes, o que justifica suas diversas e amplas aplicações tecnológicas. Estes elementos também apresentam como consequência desta configuração eletrônica a chamada "contração lantanídica", na qual o raio iônico diminui progressivamente do La^{3+} (1,06 Å) para o Lu^{3+} (0,85 Å). Dessa forma, estes elementos se tornaram muito estudados e aplicados devido às suas propriedades magnéticas, fosforescentes e catalíticas únicas, e estão presentes em várias tecnologias que incluem telefones celulares, televisores, lâmpadas LED, turbinas eólicas, agricultura e medicina (Balaram, 2019; Panichev, 2015; Patil et al., 2022).

Os elementos TR ocorrem comumente no estado de oxidação 3+, possuindo, ainda, raios iônicos bastante próximos, decorrente das configurações eletrônicas, que assumem a forma $[\text{Xe}]6s^2 4f^n 5d^x$ ($0 \leq n \leq 14$; $x = 1$ para La, Ce, Gd e Lu; $x = 0$ para os demais), no caso dos átomos neutros no estado fundamental. Assim, a formação de íons trivalentes é facilmente visualizada pela perda dos elétrons $6s^2$ e $5d^1$, no caso de La, Ce, Gd e Lu, ou da perda dos elétrons $6s^2$ e um elétron $4f^n$, no caso dos demais, dando origem a cátions com uma distribuição $[\text{Xe}]4f^{n-1}$. As exceções ao estado trivalente correspondem aos íons que podem dar origem a configurações semipreenchidas ($4f^7$) ou fechadas ($4f^0$ ou $4f^{14}$); esse é o caso do Ce^{4+} ($4f^0$, o único estável em solução aquosa), Eu^{2+} ($4f^7$), Tb^{4+} e Yb^{2+} ($4f^{14}$), sendo que os íons Pr^{4+} ($4f^1$), Sm^{2+} ($4f^6$) e Tm^{2+} ($4f^{11}$) também são observáveis, particularmente no estado sólido (Pinatti et al., 2019; Sousa Filho; Galaço; Serra, 2019).

Dentre as diversas aplicações apresentadas pelas TR, a catálise é a atividade que utiliza volume total maior (20%), principalmente para o craqueamento do petróleo e na elaboração de redutores da emissão de poluentes por motores automotivos. Esta aplicação utiliza

principalmente Ce e La, que são mais abundantes e baratos, gerando, portanto, produtos de baixo custo, mas de alto consumo. Já as aplicações envolvendo magnetos, que estão presentes em discos rígidos, dínamos, autofalantes e turbinas para a geração de energia eólica, utiliza-se elementos mais caros, como Sm, Dy, Tb e Pr, sendo, portanto, a atividade que mais agrega valor (37%) a materiais contendo TR. Por outro lado, a aplicação mais conhecida das TR é na produção de materiais luminescentes, estando presente na maioria dos artigos científicos, ganhando destaque elementos como Eu e Tb. Para esse tipo de aplicação, são necessários elementos de menor abundância e com grau mais elevado de pureza. Ainda, outras aplicações das TR estão na fabricação de vidros especiais, baterias recarregáveis, cerâmicas de alta resistência, entre outras (Serra; de Lima; de Sousa Filho, 2015).

No entanto, outra tendência na aplicação de materiais contendo TR está em seu uso para a fotocatalise. A fotocatalise é atualmente reconhecida como uma tecnologia essencial para a remediação ambiental, destacando-se por suas múltiplas aplicações, como autolimpeza de superfícies, propriedades antiembaçantes, degradação de corantes, fármacos, herbicidas e também por sua ação antibacteriana. As aplicações diversas estão crescendo rapidamente em vários campos práticos, e a pesquisa básica também está progredindo extensivamente. Especialmente, a produção de combustível de hidrogênio pela decomposição de água com luz solar (fotossíntese artificial), é considerada a aplicação do futuro nessa área com potencial altamente promissor. Nesse sentido, novos materiais com poder fotocatalítico sob luz UV e visível se tornam indispensáveis, sendo que diversos materiais contendo elementos de TR tem se mostrado eficientes para esse propósito. (Liu, Y. et al., 2023; Nosaka; Nosaka, 2017)

A química do vanádio (V) está presente em vários sistemas industriais devido à sua propriedade catalítica em uma ampla variedade de reações químicas. Estudos relacionam as estruturas das espécies de vanádio com sua atividade catalítica e seletividade, sugerindo que o desempenho catalítico depende do tipo de estrutura, comprimento de ligação e distância entre os sítios ativo e seletivo. Constata-se que em meio altamente alcalino, o vanádio está presente predominantemente como ânion ortovanadato tetraédrico $[\text{VO}_4]^{3-}$. À medida que o pH da solução diminui, ocorre a protonação e condensação desses ânions, resultando na formação de espécies poliméricas, acompanhada de uma mudança de coloração de incolor para tons alaranjados, típicos de vanadatos oxidados em meio ácido (Zhang et al. 2023). Os vanadatos metálicos têm recebido especial atenção devido a sua compatibilidade com o meio ambiente, além de propriedades redox e eletroquímica excelentes. Por isso, eles têm sido amplamente utilizados em várias aplicações, tais como baterias de íons de lítio, materiais luminescentes, óticos, semicondutores, cerâmicos, magnéticos, fotocatalíticos entre outros (Mazloom;

Masjedi-arani; Salavati-niasari, 2016; Oliveira, R C DE et al., 2016; Oliveira, Regiane Cristina de et al., 2016; PRASAD et al., 2006).

Dentre os materiais de vanádio, os ortovanadatos de terras raras (TRVO_4) são de grande interesse para as comunidades científica e industrial devido às suas propriedades luminescentes, elétricas e magnéticas únicas. Esses materiais têm sido empregados como eficientes diodos de laser, polarizadores e sensores para etanol.

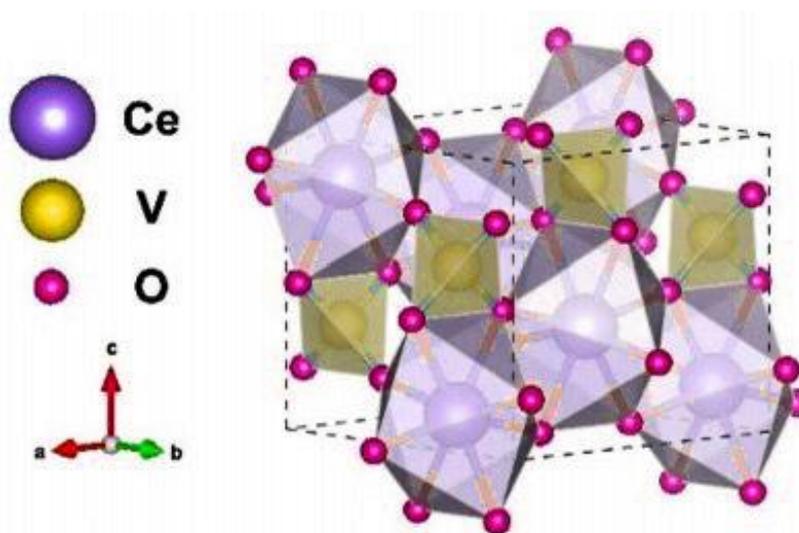
"Os TRVO_4 têm sido amplamente explorados como catalisadores em reações de desidrogenação e hidroxilação, devido às suas destacadas propriedades redox. Além disso, esses compostos são frequentemente utilizados como sistemas modelo para o estudo do polimorfismo em materiais com fórmula geral ABO_4 . Em condições ambiente, muitos TRVO_4 cristalizam na estrutura do tipo zircônia (zirconita), do sistema tetragonal, mas sob altas pressões podem sofrer transição de fase para a estrutura do tipo scheelita, também tetragonal, porém com empacotamento distinto. Entretanto, determinados lantanídeos (especialmente os de maior raio iônico, como La, Ce, Pr e Nd) também permitem a cristalização na estrutura monazítica, de simetria monoclínica, a qual é favorecida em função do maior número de coordenação do cátion Ln^{3+} em relação à estrutura tipo zirconita, promovendo maior estabilidade em certos contextos físico-químicos (Beltran et al., 2017).

Nanopartículas de vanadato de cério já estão sendo estudadas como um novo tipo de ânodo em bateria de íons lítio (MAHAPATRA et al., 2008; WANG, Y. et al., 2013), trocador de íons inorgânicos de resíduos nucleares (Wang et al. 2017), fotocatalisador (Banerjee et al. 2014), sensor de gás (Mosleh, Mahinpour 2016), catalisador para quebra de água (Ying et al. 2018), entre outros usos. Ainda, estudos para a fotoconversão do ciclohexano e do benzeno por vanadatos de Ce, Pr e Nd também foram publicados (Chai et al. 2009), além do uso como agente de contraste em imagem de Ressonância Magnética (Kawada et al. 2015), e outras detecções de imagens médicas (Abdesselem et al. 2014). O uso destes materiais como laser (Rajeshwari Chandrappa 2018), material fotoluminescente (Zelmon et al. 2010), célula solar (Yu et al. 2011, 2012) e fotocatalise de corantes (Chandrashekar et al. 2018) também foram publicados, sendo que a pesquisa na classe de ortovanadatos de TR continua crescendo e se mostrando promissora para diversas aplicações.

As partículas de CeVO_4 podem ser sintetizadas de diversas formas e tamanhos, através de técnicas simples, permitindo controlar parâmetros como pH, temperatura, tempo de reação, concentração e tipo de solvente. Dado que as propriedades físico-químicas e estruturais (tamanho e forma) do CeVO_4 dependem da técnica de síntese, essas alterações podem resultar em melhores resultados na sua aplicação, como, por exemplo, na fotocatalise. (Wang et al.

2023a) O CeVO_4 apresenta uma célula unitária tetragonal, representada de acordo com parâmetros de rede e posições atômicas. O sítio Ce está em um cluster dodecaédrico distorcido $[\text{CeO}_8]$, enquanto V está em um cluster tetraédrico distorcido $[\text{VO}_4]$ (Barros et al. 2024) (Figura 1).

Figura 1 – Representação da célula unitária da estrutura tetragonal do CeVO_4

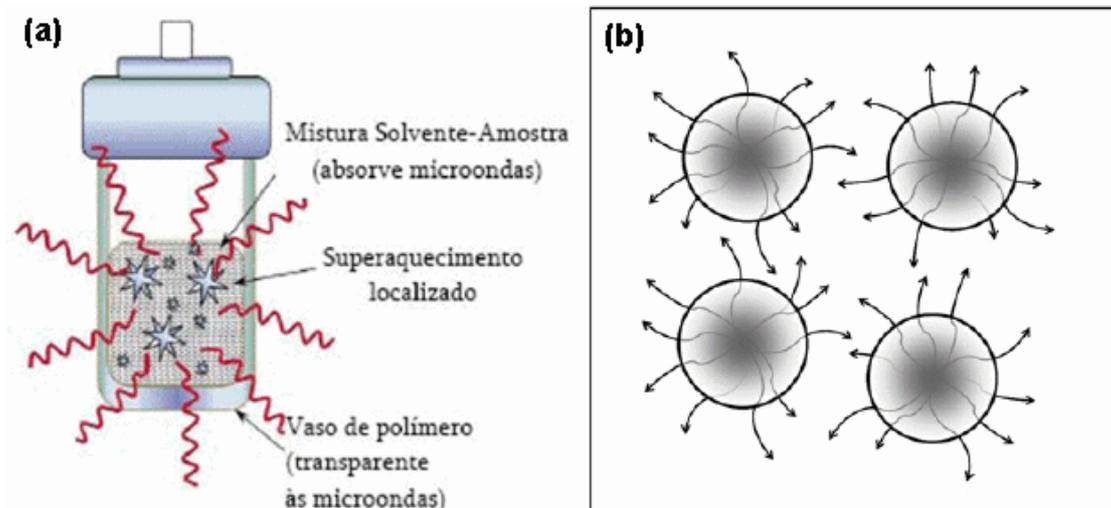


Fonte: elaborada pelo autor, 2025

O método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (HAM) tem sido amplamente utilizado para preparar materiais para diversas aplicações. A introdução das micro-ondas como fonte de aquecimento possibilitou uma nova abordagem nesta área, o que permitiu uma perspectiva de redução de tempo e temperaturas sem causar danos significativos à qualidade dos compostos finais. Ao contrário do método hidrotérmico convencional, que requer longos tempos de síntese, o método HAM é considerado um método inovador na síntese de (nano)materiais devido aos curtos tempos de síntese necessários. É possível obter diversos tipos de materiais com características estruturais e morfológicas únicas, reduzindo o número de etapas necessárias. Estudos recentes realizados com esta metodologia de síntese revelaram que o consumo de energia é significativamente reduzido, devido ao aquecimento direto e uniforme dos precursores, o que resulta na diminuição do tempo e da temperatura necessários para a obtenção do composto desejado. Além disso, a radiação de micro-ondas também aumenta a taxa de nucleação, uma vez que aumenta o número de choques efetivos entre os íons em solução, o que favorece a formação de um maior número de núcleos (ou sementes) para o crescimento das nanopartículas. Na Figura 2 está representado o mecanismo de aquecimento via

método hidrotérmico assistido por micro-ondas e o fluxo de calor nos materiais (Pinatti et al., 2016; Schmidt; Prado-gonjal; Morán, 2022).

Figura 2 - (a) Mecanismo de aquecimento e (b) Fluxo de calor nos materiais via método hidrotérmico assistido por micro-ondas.



Fonte: (a) (Cooper et al. 2006) (b) (Jones et al. 2007)

2.2 Alguns aspectos do $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Outro recurso que pode melhorar a atividade fotocatalítica é o uso de um suporte estruturado junto aos semicondutores. Os suportes orgânicos são materiais carbonados que podem ser utilizados como suportes para heteroestruturas de semicondutores. O nitreto de carbono grafítico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) é um material polimérico com estrutura bidimensional, conhecido por sua estabilidade térmica e química, resistência à corrosão e estrutura de banda adequada para absorção de luz visível, o que o torna promissor em aplicações fotocatalíticas, especialmente na degradação de poluentes (Akram et al. 2024; Nayak; Parida. 2021)

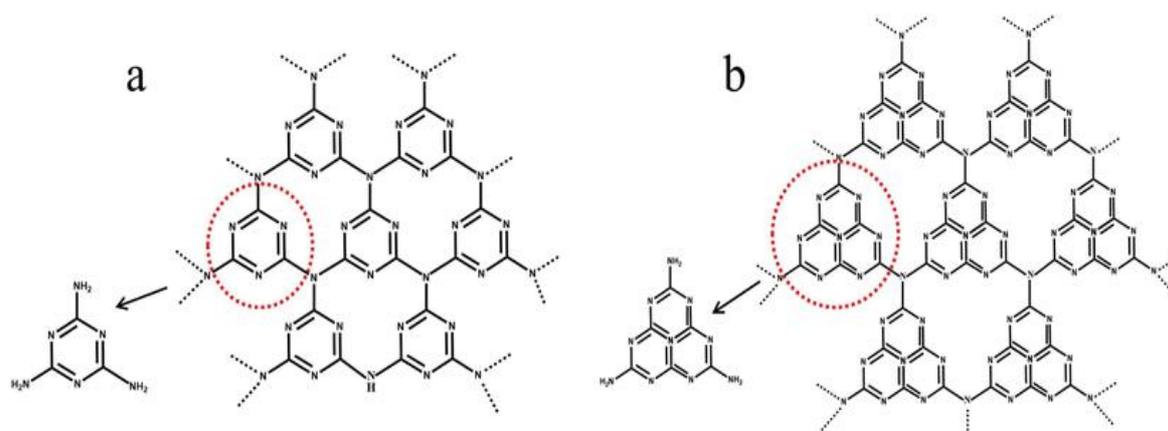
Além de ser um semicondutor sem metal, tem as vantagens de uma síntese simples, propriedades semicondutoras adequadas e uma alta estabilidade estrutural em condições térmicas e fotoquímicas para aplicação fotocatalítica. Esses atributos tornam o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ um material único para aplicações energéticas e ambientais, como a geração fotocatalítica de H_2 , a redução fotocatalítica de CO_2 , a decomposição da água em H_2 e O_2 , a degradação de poluentes orgânicos (corantes, pesticidas, produtos farmacêuticos, compostos fenólicos) e poluentes inorgânicos, como metais pesados, a redução de dióxido de carbono, etc (Teng et al. 2023).

O nitreto de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) é geralmente obtido por calcinação, um processo de aquecimento térmico controlado que promove a decomposição de precursores ricos em nitrogênio, formando uma estrutura grafitica. Esse método visa melhorar a condutividade elétrica e modificar a estrutura cristalina do material para aplicações tecnológicas, como na fotocatalise. A pirólise direta de diversos precursores (como melamina, ureia, tiourea, etc.), geralmente, apresenta uma área superficial específica limitada, baixa porosidade e uma rápida recombinação de elétrons e buracos fotoexcitados. O ajuste da morfologia do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tem-se manifestado como uma estratégia viável, que visa obter morfologias favoráveis com vantagens estruturais especiais para um desempenho fotocatalítico superior. Assim, na síntese de $g\text{-C}_3\text{N}_4$, essas substâncias sofrem pirólise térmica controlada, em atmosfera inerte ou com pouco oxigênio, geralmente entre 500–600 °C, para promover condensação polimérica, ou seja, não combustão completa (Song et al., 2024; Wang, Q. et al., 2023).

Inicialmente, o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ foi descrito como um material do tipo 'melon'. O melon tendo sido sintetizado pela primeira vez em 1834 por Jöns Jacob Berzelius e posteriormente caracterizado e relatado por Justus von Liebig. Esse composto, conhecido como 'melon', é considerado um precursor estruturado do $g\text{-C}_3\text{N}_3$ moderno, constituído por unidades heptazinas ligadas por pontes amino. O 'melon' é caracterizado como um polímero linear ou ligeiramente ramificado, formado por unidades heptazinas (ou tri-s-triazinas) interligadas por pontes aminas. As heptazinas pertencem à família das triazinas condensadas e esses compostos heterocíclicos contendo três átomos de nitrogênio no anel, com fórmula molecular base $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$. Essas estruturas são fundamentais na formação do $g\text{-C}_3\text{N}_4$, conferindo-lhe uma rede polimérica rica em nitrogênio e com alto grau de conjugação eletrônica (Cadan, 2017; Shahbaz et al., 1984).

A estrutura química é responsável pelo empilhamento da camada de nitreto de carbono, que se conecta através de aminas, o que torna a condutividade eletrônica do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ superior. Além disso, a ligação covalente entre os átomos de carbono e nitrogênio resulta em uma excelente estabilidade química e térmica (Sousa Filho et al. 2019). A estrutura do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ está representada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura do g-C₃N₄: (a) triazina e (b) tri-s-triazina.



Fonte: (Kumar et al. 2017)

Nos últimos anos, a construção de heteroestruturas à base de g-C₃N₄ tem despertado grande interesse na busca por fotocatalisadores mais eficientes. Esse tipo de acoplamento tem se mostrado promissor, pois contribui para aumentar a absorção de luz, ampliar a separação dos pares elétron-buraco, elevar a densidade de sítios ativos e expandir a área de superfície específica do material. Dentre as estratégias utilizadas, a formação de uma heteroestrutura bem projetada é considerada a abordagem mais eficaz para promover a separação eficiente das cargas fotogeradas (Fu et al., 2018; Low; Jiang et al., 2017). Nesse contexto, a flexibilidade do oxigênio presente no CeVO₄ favorece reações químicas na superfície do material, enquanto o g-C₃N₄ atua prevenindo a autodegradação e facilitando a migração e separação das cargas. Como resultado, obtém-se um sistema fotocatalítico mais eficiente, estável e com maior durabilidade (Ding, L. Et al., 2021).

2.3 Fotocatálise: princípios fundamentais

A fotocatálise é o processo em que uma reação química é acelerada usando um catalisador que capta energia luminosa. Esse catalisador acelera as reações sem ser consumido. A absorção de luz ocorre quando o catalisador (geralmente um semicondutor, como o dióxido de titânio, TiO₂, e o vanadato de cério, CeVO₄) absorve fótons de luz com energia suficiente. Ao ser irradiado com luz de energia igual ou superior à sua band gap, o semicondutor fotocatalisador promove a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando pares de elétron-buraco (e⁻/h⁺). Esses elétrons e buracos interagem com moléculas ao redor, provocando reações como a oxidação e a redução. (Pelaez et al. 2012)

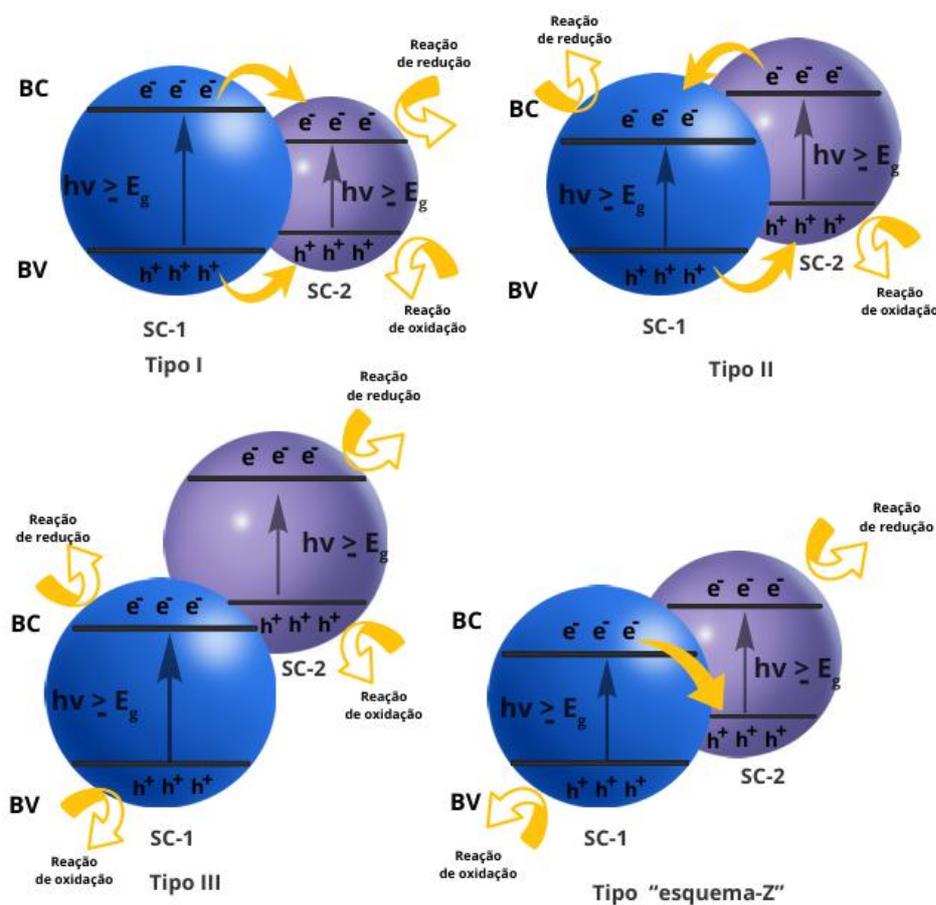
Geralmente, os catalisadores absorvem luz com energia suficiente na faixa do ultravioleta (UV) ou visível. Essa energia deve ser maior ou igual à largura de banda proibida (band gap) do material. A excitação ocorre quando o fotocatalisador captura energia da luz gerando elétrons e buracos:



Onde, $h\nu$ é a energia da luz absorvida (fótons), e^- é o elétron excitado (na banda de condução - BC) e h^+ é o buraco eletrônico (na banda de valência - BV).

A heterojunção é classificada conforme a posição das bandas e o mecanismo de transferência de carga. Conforme a posição da BC e da BV, há vários tipos de heterojunções: tipo I (lacuna straddling), tipo II (lacuna escalonada), tipo III (lacuna quebrada), tipo “esquema Z”, entre outras. (Ding et al. 2021) (figura 4)

Figura 4 - Representação de diferentes tipos de heterojunções, classificadas com base no mecanismo de transferência de carga.



Na heterojunção tipo I, um componente semiconductor com uma lacuna de banda menor é conectado a um segundo, de forma que os níveis BC e BV do primeiro fiquem próximos aos do segundo, o que resulta num alinhamento de banda. Após a irradiação de luz com energia adequada, os portadores de carga foto gerados do segundo componente (maior lacuna de banda) saltam para o primeiro componente (menor lacuna de banda). Esse fenômeno provoca o acúmulo de carga no componente com menor espaço de banda. A eficiência de separação de carga é, geralmente, bastante baixa em heterojunções tipo I, uma vez que todo o acúmulo de carga ocorre em um dos componentes (Balapure; Dutta; Ganesan, 2024; Low; Yu et al., 2017; Maxwell et al., 2020).

A heterojunção tipo II é considerada mais efetiva do que a tipo I, uma vez que os portadores de carga fluem em direções opostas, resultando na separação de carga efetiva. Dessa forma, muitas heterojunções do tipo II são relatadas na literatura devido à maior eficiência de separação de carga, o que resulta numa atividade fotocatalítica aprimorada (Low, Yu, et al. 2017)

A heterojunção tipo III é bastante semelhante à heterojunção tipo II em como promovem a separação de cargas elétricas (elétrons e lacunas) entre dois semicondutores distintos, com a diferença de que os níveis BC e BV estão posicionados de forma que as lacunas de banda dos componentes semicondutores não se cruzam. Sendo assim, é necessária uma força motriz maior para a transferência de carga (Chen, X. et al., 2016; Low; Yu et al., 2017).

No esquema Z, ocorre uma recombinação seletiva entre elétrons da banda de condução (BC) de um dos semicondutores e buracos da banda de valência (BV) do outro, cujos níveis energéticos estão intermediários. Assim, os elétrons remanescentes na BC de maior potencial redutor e os buracos na BV de maior potencial oxidante permanecem disponíveis para participar na geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) e esse tipo de heterojunção é considerado superior ao acoplamento tipo II, pois mantém o forte poder redutor dos elétrons e o elevado poder oxidante dos buracos, promovendo maior eficiência fotocatalítica (LI, X. et al., 2021).

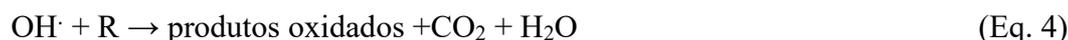
Este processo de transferência e recombinação de portadores prolonga a vida útil dos elétrons fotoexcitados na BC e de buracos na BV, o que os torna mais eficientes nas reações fotocatalíticas e melhora o desempenho fotocatalítico do fotocatalisador (Yang, H., 2021).

Dessa forma, os elétrons e^- e buracos h^+ podem participar de reações químicas na superfície do fotocatalisador, como a oxidação (que ocorre mediante buracos h^+) e a redução (que ocorre mediante elétrons e^-) (Ling et al., 2023).

Os buracos têm grande capacidade oxidativa e podem reagir com moléculas do meio, como a água (H_2O) e os íons hidroxila (OH^-), formando radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que são altamente reativos.



As espécies reativas OH^- e $\text{OH}\cdot$ podem degradar poluentes orgânicos (R) através da oxidação.



Os elétrons e^- na banda de condução podem reduzir espécies presentes no sistema, como o oxigênio dissolvido:

Equações:



Esses intermediários também participam da degradação de poluentes ou na geração de hidrogênio (H_2) via redução de prótons:



Após sucessivas oxidações e reduções, as moléculas orgânicas são degradadas até formar produtos mais estáveis e ambientalmente seguros, como CO_2 e H_2O . Alguns sistemas produzem hidrogênio molecular (H_2) para aplicações em energia limpa (Bjelajac et al., 2023; Pastor et al., 2022).

Num semicondutor, os elétrons excitados e^- e os buracos h^+ são gerados simultaneamente, e podem seguir dois caminhos: reagir com moléculas do meio (desejado) ou recombinar-se rapidamente, dissipando energia como calor (indesejado). A eficácia da fotocatalise está diretamente relacionada à diminuição da recombinação h^+/e^- . A construção de heterojunções por meio do acoplamento entre dois semicondutores, como CeVO_4 e $g\text{-C}_3\text{N}_4$, tem se mostrado uma estratégia altamente eficaz para promover a separação espacial eficiente de pares elétron-buraco fotoexcitados, reduzindo a taxa de recombinação e aumentando o desempenho fotocatalítico do sistema (Majhi et al., 2020; Xie et al., 2022). Como os dois semicondutores apresentam níveis diferentes de energia de Fermi (EF) ou funções de trabalho (C), é esperado que haja um campo elétrico embutido (EE) na interface da heterojunção, devido

à difusão espontânea de elétrons do semiconductor com maior EF para o semiconductor com menor EF. Sob a irradiação de luz, elétrons e buracos fotoexcitados (ou seja, portadores fora do equilíbrio) são forçados a se movimentar entre os dois semicondutores através do campo elétrico embutido, o que, conseqüentemente, impede a recombinação geminada dos portadores (Yan et al. 2024) (figura 5).

Figura 5 - Esquema simplificado do funcionamento de um fotocatalisador heteroestruturado.



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

A estabilidade dos fotocatalisadores também é relevante. Apesar de apresentar uma elevada atividade fotocatalítica, muitos nanomateriais sofrem degradação estrutural ao longo do tempo, especialmente sob condições adversas, tais como temperaturas elevadas e presença de compostos corrosivos. A pesquisa atual tem se concentrado no desenvolvimento de catalisadores mais estáveis e regeneráveis, capazes de suportar ciclos repetidos de uso sem perder eficiência. Outro problema é que os catalisadores podem não funcionar porque acumulam produtos químicos ou íons em águas residuais, como cloretos e sulfatos. Esses íons podem competir com os contaminantes orgânicos nos sítios ativos do catalisador, o que afeta sua eficiência (Khan; Pradhan; Sohn, 2017; Petronella et al., 2017).

Estudos de catalisadores contendo CeVO_4 e heteroestruturas de $\text{CeVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ foram relatados na literatura e demonstrados de acordo com a eficiência, tipo de luz e métodos de síntese, conforme mostra a tabela 1.

Tabela 1 - Comparação entre estudos da literatura e trabalhos atuais.

| Fotocatalisador | Método de síntese | Poluente | Tempo (minutos) | Luz | Eficiência (%) | Referência |
|--|---|----------------------|------------------------|----------------|-----------------------|--|
| CeVO ₄ | Coprecipitação (550°C/200min) | Alaranjado de metila | 240 | Visível | 90 | (Ameri, Eghbali-Arani, e Pourmasoud 2017) |
| CeVO ₄ | Hidrotermal convencional (70°C/24h) | Azul de metileno | 35 | UV | 63 | (Ekthammathat et al. 2013) |
| CeVO ₄ | coprecipitação (550°C/120min) | Alaranjado de metila | 70 | UV | 86 | (Rahimi-Nasrabadi, Ahmadi, e Fosooni 2017) |
| CeVO ₄ | Hidrotérmico (variações de tempo, temperatura e pH) | Rodamina B | 40 | UV | 94 | (Yang et al. 2015) |
| CeVO ₄ /g-C ₃ N ₄ | Hidrotérmico (160°C/16h) | Verde Janus B | 90 | halto metálico | 76 | (Keerthana et al. 2024) |
| CeVO ₄ /g-C ₃ N ₄ | Ultrassônico (100°C/4h) | Azul de metileno | 120 | Visível | 75 | (Li, Wang, e Wang 2018a) |
| Ag@AgVO ₃ /g-C ₃ N ₄ /CeVO ₄ | Hidrotérmico (180°C/24h) | Bisfenol-A | 240 | Visível | 75 | (N. S. Mishra et al. 2023) |
| CeVO ₄ /g-C ₃ N ₄ | Hidrotérmico (140°C/12h) | Ciprofloxacina | 70 | Visível | 92 | (Leeladevi et al. 2021a) |

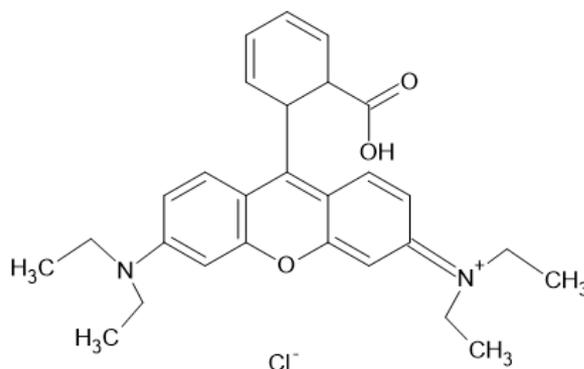
Fonte: elaborada pelo autor, 2025

Além disso, a escala de produção e o custo de síntese de nanomateriais fotocatalíticos ainda são obstáculos para a sua utilização em larga escala. O desenvolvimento de catalisadores eficientes, econômicos e ecologicamente corretos é um campo de pesquisa em andamento, para tornar a fotocatalise uma tecnologia viável para o tratamento de águas residuais em escala industrial (Huang, F.; Yan; Zhao, 2016).

2.4 Poluentes emergentes

Em diversos setores industriais são utilizadas substâncias químicas para melhorar a qualidade do acabamento e do sabor dos produtos. As indústrias produzem efluentes com uma elevada carga de contaminantes, como corantes, o que compromete as condições ambientais (Machado et al. 2012). Esses corantes são altamente solúveis em água e pertencem à classe dos xantenos, tendo aplicações em indústrias de tingimento de ágatas, de alimentos para animais, têxteis, como traçador fluorescente em água, e na produção de cartuchos para impressoras a jato e a laser (Fei; Gu, 2009; Richardson; Willson; Rusch, 2004; Schneider et al., 2000).

A Rodamina B (RhB) (figura 6) que apresenta fórmula molecular $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ (cloreto de 9 – (2 – carboxifenil – 6 – dietilamino – 3 – xantenilideno – dietilamonio) é um corante catiônico, ou seja, ela carrega uma carga positiva em solução aquosa. Isso se deve ao fato de a RhB conter grupos amina que podem se protonar (ou seja, aceitar um próton, H^+) em soluções ácidas ou neutras, o que resulta em uma carga positiva na molécula. Em pH mais baixo (como em soluções ácidas), a RhB tende a existir principalmente em sua forma catiônica. Sendo assim, por ser um corante catiônico, a torna útil em diversas situações em que se deseja a interação com superfícies ou moléculas com carga negativa, como em processos de coloração de células ou tecidos biológicos (Jain et al., 2007).

Figura 6 - Estrutura da rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$)

Fonte: elaborada pelo autor, 2025

Estudos têm demonstrado a eficiência de fotocatalisadores dopados e heterojuntados com semicondutores para a degradação do corante Rodamina B sob radiação ultravioleta e visível. Além disso, a utilização de heteroestruturas semicondutoras tem demonstrado ser eficiente na fotocatalise para a degradação da Rodamina B sob a luz visível (Pereira et al., 2010; Souza; Peralta-zamora, 2005). A Rodamina B é um corante amplamente empregado em pesquisas de dispersão de contaminantes e degradação ambiental. Estudos têm demonstrado a eficiência de fotocatalisadores dopados com ferro na degradação do corante Rodamina B sob radiação ultravioleta e visível (Schalenberger et al. 2018). A sua toxicidade está relacionada às irritações nos olhos, nas vias respiratórias e nas peles de animais e humanos. Estudos demonstraram que este corante é carcinogênico e neurotóxico (Mcgregor et al., 1991; RoCHAT; Demenge; Rerat, 1978; Shimada et al., 1994).

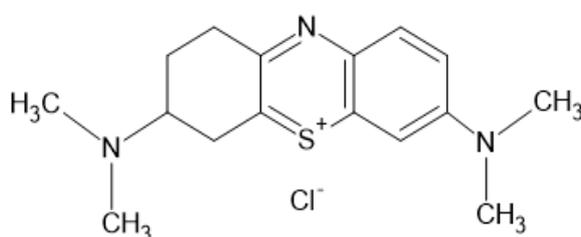
A Rodamina B representa uma ameaça significativa ao meio ambiente devido à sua alta estabilidade química, resistência à biodegradação e toxicidade, já que mesmo em baixas concentrações, pode causar efeitos adversos à saúde humana, incluindo potencial carcinogenicidade e danos ao fígado, além de impactar negativamente organismos aquáticos, afetando a cadeia trófica. (Tak et al. 2023). A exposição prolongada à Rodamina B nos alimentos tem sido associada a danos no fígado, crescimento de tumores e câncer (Matos 2024). Além disso, trata-se de uma substância orgânica persistente no ambiente, com potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico, o que representa uma ameaça à qualidade da água e à saúde dos ecossistemas aquáticos, especialmente das plantas (Suwarno, Khuriyati, e Ainuri 2022; Yang et al. 2019).

A sua toxicidade e não biodegradabilidade destacam a relevância de monitorar e regular sua presença para prevenir danos ambientais e de saúde adversos. A presença de Rodamina B

no meio ambiente pode causar graves consequências, tanto para os ecossistemas quanto para a saúde humana (Cheng; TSAI, 2017).

Outro exemplo de corante é o azul de metileno (MB)(figura 7) é um corante sintético e catiônico do grupo das tiazinas, solúvel em água e amplamente utilizado na indústria têxtil para colorir seda, algodão, lã, couro e revestimentos de papel. O corante apresenta toxicidade, como teratogenicidade, mutagenicidade, neurotoxicidade, dano por ácido nucleico etc. (Sabnis, 2010).

Figura 7 - Estrutura do azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS$)



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

Um agravante é que os corantes são resistentes à degradação, o que os torna um problema para o tratamento de efluentes, uma vez que são substâncias que possuem estruturas químicas extremamente estáveis, dificultando a sua remoção por meio de processos biológicos, químicos ou físicos (Yagub et al., 2014).

Diante desses dados, é urgente a tomada de medidas eficazes para mitigar o impacto ambiental e a saúde pública causados pela presença desses efluentes em águas fluviais. O acúmulo e com seu potencial de persistir por mais de um ano, pode levar a uma exposição contínua e cumulativa, afetando não apenas os ecossistemas aquáticos, mas também a saúde humana, especialmente por meio de resistência bacteriana. Portanto, é fundamental que ações sejam implementadas imediatamente para reduzir a contaminação e garantir que os efluentes sejam tratados adequadamente, prevenindo riscos a longo prazo.

3. OBJETIVOS

Objetivo geral:

- Aplicação fotocatalítica do compósito $\text{CeVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ para degradação de poluentes orgânicos.

-

Objetivos específicos:

- Sintetizar o compósito de vanadato de cério (CeVO_4) e nitreto de carbono grafítico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas;
- Acompanhar o processo de cristalização dos materiais, determinando quais condições de síntese resultam em materiais com alta reprodutibilidade e cristalinidade;
- Caracterizar os materiais sintetizados por técnicas estruturais, ótica e morfológica;
- Verificar a atividade fotocatalíticas dos materiais para degradação de efluentes (corantes) sob luz UV e/ou visível.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados foram: Metavanadato de amônio (NH_4VO_3 ; Aldrich, 99%, 117 g/mol), Nitrato de Cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Êxodo Científica, 99%, 434,22 g/mol), Ureia (NH_2CONH_2 ; Aldrich, 60,06 g/mol, 99%), Ácido Etileno Diamino Tetra Acético – E.D.T.A. ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Isofar, 99%, 372,24 g/mol), Etileno Glicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$; Êxodo científica, 99%, 62,07 g/mol), Ácido Nítrico (HNO_3 65%; Quimex), hidróxido de sódio (NaOH ; Isofar), Azul de Metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 355,89 g/mol - Isofar), Sulfametaxazol ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$; Sigma – Aldrich, 253.28 g/mol) e Rodamina B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$; 479,02 g/mol – Isofar). Todos de grau analíticos e utilizados sem tratamento prévio.

4.2 Síntese do g- C_3N_4

O g- C_3N_4 foi preparado por meio de um processo de polimerização térmica utilizando ureia como material de partida. Aproximadamente 10g de ureia foram colocados num cadinho de porcelana coberto com papel alumínio semifechado com tampa e aquecido a 550 °C por 2 horas num forno mufla (W-Three 220V – EDG) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O g- C_3N_4 foi obtido na forma de um sólido marrom, após o resfriamento do forno até a temperatura ambiente. Depois disso, o material foi desaglomerado num almofariz, lavado 5 vezes (com água deionizada na primeira, terceira e quinta lavagem; solução de ácido nítrico na segunda e quarta lavagem). A lavagem com água e ácido nítrico foi realizada para remover impurezas orgânicas residuais e subprodutos da síntese, além de limpar a superfície e os poros do material. Essa etapa também contribui para o aumento da área superficial e pode introduzir grupos funcionais oxigenados, melhorando a dispersão e a reatividade do g- C_3N_4 . Além disso, essa purificação garante maior pureza e reprodutibilidade do material. Após isso, foi deixado secar numa estufa a 80 °C por 24 horas.

4.3 Metodologias de síntese dos vanadatos de cério

Nanopartículas de CeVO_4 foram sintetizadas com diferentes morfologias e características estruturais, variando-se as condições de síntese (Tabela 2). Os parâmetros modificados incluíram o pH da solução (pH 4 e pH 9), o tipo de solvente (utilização de etileno glicol) e a presença de aditivo quelante (ácido etilenodiamino tetraacético - EDTA). Além disso, foram desenvolvidas heterojunções por meio da adição de g- C_3N_4 , visando à formação de compósitos com propriedades fotocatalíticas aprimoradas.

As nanopartículas de $CeVO_4$ em pH 4 foram sintetizadas utilizando nitrato de cério e metavanadato de amônio como precursores. Inicialmente, 1 mmol de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) e 1 mmol de nitrato de cério ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) foram dissolvidos separadamente em 40 mL de água destilada. A solução de NH_4VO_3 foi submetida à agitação sob aquecimento até a completa dissolução do sal. Em seguida, a solução de nitrato de cério foi adicionada lentamente à solução de vanadato sob agitação constante. Após a mistura, o pH final da solução foi identificado como igual a 4. O catalisador de pH 9 foi sintetizado adicionando 1 mmol de nitrato de cério e 1 mmol de metavanadato de amônio, utilizando o hidróxido de sódio para alterar o pH da mistura em 9 verificando-se com um pHmetro.

Tabela 2 - Catalisadores sintetizados, acompanhada dos respectivos parâmetros utilizados durante o processo de síntese.

| Catalisador | Conc. metavanadato de amônio | Conc. do nitrato de cério | pH | Solvente | Aditivo |
|---------------|------------------------------|---------------------------|----|-----------------------|---------------|
| $CeVO_4$ pH 4 | 1 mmol | 1 mmol | 4 | Água | Não empregado |
| $CeVO_4$ pH 9 | 1 mmol | 1 mmol | 9 | Água | Não empregado |
| $CeVO_4$ EG | 0,5 mmol | 0,5 mmol | 4 | Etileno glicol e Água | Não empregado |
| $CeVO_4$ EDTA | 1,6 mmol | 1,6 mmol | 10 | Água | EDTA |

As partículas de $CeVO_4$ sintetizadas com etileno glicol como solvente foram formadas com 0,5 mmol de nitrato de cério em 10 mL de etileno glicol e 0,5 mmol de metavanadato de amônio em 50 mL de água destilada sob agitação e aquecimento até a dissolução completa.

As nanofibras de $CeVO_4$ sintetizado com aditivo E.D.T.A. foram preparadas com nitrato de cério e metavanadato de amônio, com uma proporção molar igual 1,6 mmol de metavanadato de amônio, 1,6 mmol de nitrato de cério e 2 mmol de E.D.T.A. dissolvidos separadamente em 30 mL de água destilada. As soluções foram aquecidas, e mantidas em agitação até serem dissolvidas completamente. Em seguida, adicionou-se o E.D.T.A. na solução de nitrato de cério. Após, a solução de metavanadato de amônio foi adicionada a mistura sob agitação constante. Depois, foi adicionado gotas de NaOH até o pH 10.

Ao término de cada mistura, adicionou-se ao reator hidrotermal (Chemtec modelo MRAS22) por 1 hora e 4 minutos, a 160 °C. Os precipitados foram separados por centrífuga e

lavado com água destilada em três repetições. O catalisador, foi então seco a 80°C em estufa por doze horas.

4.4 Metodologias de síntese das heteroestruturas

Durante a síntese dos materiais heteroestruturados, foi usado uma quantidade fixa de 0,4 g de g-C₃N₄ à solução contendo nitrato de cério, com o objetivo de formar uma heterojunção eficiente entre os componentes. O processo seguiu rigorosamente o mesmo protocolo utilizado na preparação dos catalisadores puros, incluindo as mesmas condições experimentais adotadas para a variação dos parâmetros sintéticos, assegurando assim a comparabilidade entre os sistemas.

A etapa de reação foi realizada sob temperatura controlada de 160 °C, durante um período de 1 hora e 4 minutos, mantendo-se constantes as demais variáveis operacionais para cada material (com pH 4; pH 9; utilizando solvente; utilizando aditivo). Após o término da síntese, os materiais obtidos foram submetidos a procedimentos de lavagem com água deionizada. Em seguida, foram secos em estufa sob temperatura controlada, a fim de garantir a estabilidade físico-química das amostras.

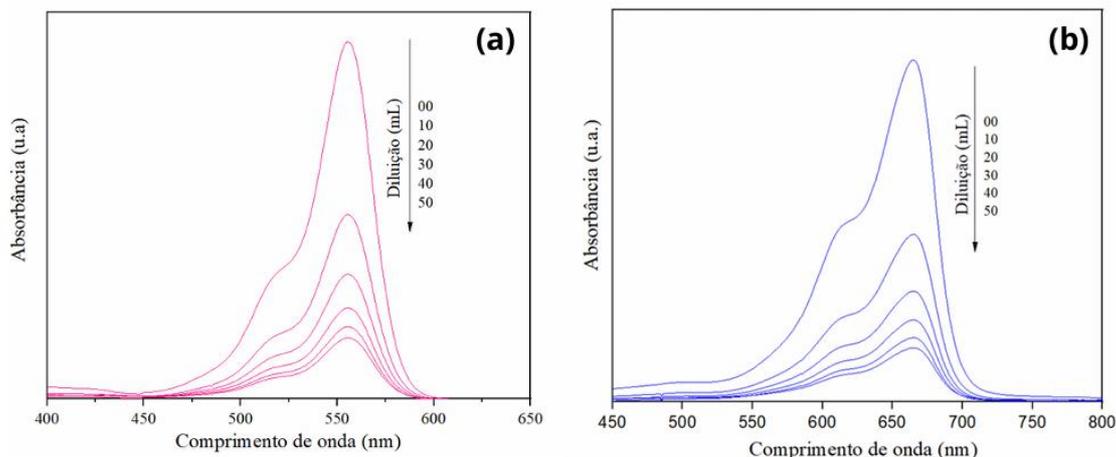
Os catalisadores finais foram então levados para análise de caracterização, com o intuito de investigar suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas. Por fim, os materiais sintetizados foram aplicados nos ensaios de fotocatalise, para avaliação de sua eficiência na degradação de contaminantes orgânicos sob irradiação.

4.5 Efluentes sintéticos

As duas soluções de efluentes foram preparadas em meio aquoso. A solução de corante têxtil foi preparada a partir de uma solução de Rodamina B (RhB) na concentração de 10 ppm e uma solução de Azul de Metileno (MB) na concentração de 10 ppm.

Os experimentos com RhB e MB foram monitorados por espectrofotometria na região do visível, utilizando o método de calibração externa. As curvas analíticas foram obtidas antes de cada ensaio de fotodegradação, a partir de padrões formados pela diluição da solução de 10 ppm em 10mL e, posteriormente, adicionando 10mL de água deionizada até um total de 60mL, para avaliar o comprimento de onda (em nanômetro), absorvância (unidade arbitrária), a eficiência de fotodegradação (%E) (no primeiro caso, diluição) e o valor da constante de taxa cinética (Figura 8).

Figura 8 - Exemplo da análise espectrofotométrica de diluição das soluções da a) RhB e b) MB.



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

4.6 Ensaios de adsorção e testes fotocatalíticos

Os experimentos foram feitos com os catalisadores para descoloração de Rodamina B e azul de metileno. Os testes com a RhB foram feitos com o corante na concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, usando-se 50 mL da solução do efluente e 50 mg do fotocatalisador. O catalisador e a solução de RhB foram adicionados a um béquer e foram submetidos a um ultrassom (Branson, modelo 1510; frequência 42 kHz) por 15 min e, posteriormente, agitados por mais 30 min para melhorar o processo de equilíbrio de adsorção-dessorção. A mistura permaneceu sob agitação constante. As amostras foram coletadas em intervalos regulares de -30 e 00 min para avaliar a capacidade de adsorção e, posteriormente, nos intervalos de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 e 120 min, para avaliar o processo fotocatalítico.

As alíquotas foram retiradas empregando-se seringas de 5 mL. Alíquotas subsequentemente coletadas em intervalos especificados foram centrifugadas para decantar as partículas suspensas do catalisador. Após isso, para eliminar a possibilidade de alíquotas contendo particulados, somente as alíquotas com o antibiótico foram filtradas (filtro de seringa de PVDF – 25mm, $0,22\mu\text{m}$) antes da leitura no espectrofotômetro UV-Vis. A descoloração dos corantes foi monitorada por meio da medição da absorbância nos respectivos picos máximos: 554 nm para a Rodamina B (RhB) e 665 nm para o Azul de Metileno (MB), utilizando um espectrofotômetro UV-Vis.

Também foram realizados testes de fotólise direta, sem a presença de catalisador, e de adsorção (ausência de luz e presença de catalisador). Os ensaios de fotólise, adsorção e fotodegradação foram realizadas em um fotoreator de bancada (Figura 9), sob irradiação de

uma lâmpada artificial capaz de emitir simultaneamente radiação de luz ultravioleta (UV) e visível (OSRAM ULTRA - VITALUX 300 W 230 V AC, FABRICADA NA ESLOVÁQUIA, modelo T2A8) para realização da fotólise e fotodegradação.

Figura 9 - Fotoreator acoplado com luz ultravioleta e luz visível (OSRAM ULTRA - VITALUX 300 W 230 V AC, modelo T2A8).



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

4.7 Caracterizações

Para a caracterização das amostras e acompanhamento das reações de fotodegradação, foram utilizadas diversas técnicas analíticas, incluindo espectrofotometria, pH, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia reflectância difusa no UV-vis, microscopia de difração de raios-X, e microscopia eletrônica de varredura.

Os equipamentos utilizados foram: espectrofotômetro na região do UV-visível kasuaki modelo IL-592S, contando com uma cubeta de quartzo com 1,0 cm de caminho óptico; phmetro quimis Q400AS; espectrômetro de infravermelho da marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, com transformada de Fourier e resolução de 4 cm^{-1} ; difratômetro Rigaku®, Miniflex 300, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), em um intervalo angular de 10 a 100°, com variação de 2θ por minuto, em temperatura ambiente; pHmetro de bancada Bel Phs modelo PHS3-BW; A

técnica de espectroscopia por reflectância difusa na região do ultravioleta-visível foi realizada utilizando um espectrômetro Varian Cary 5G (Canada) na região de 200-800 nm.

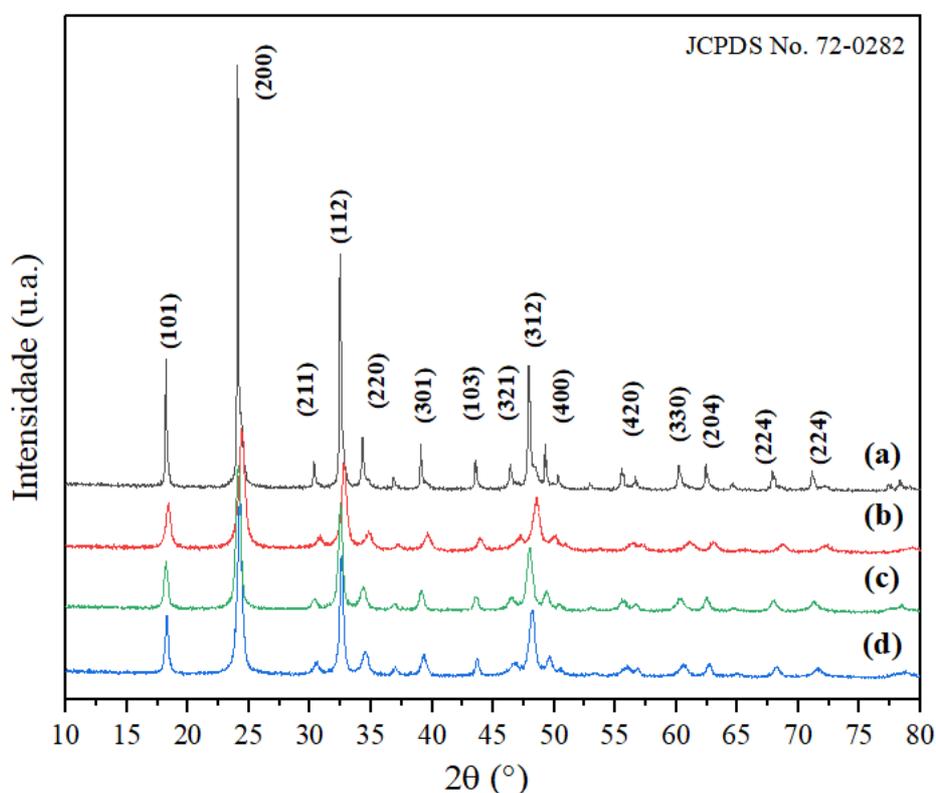
As imagens dos materiais foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo SIGMA equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) e sistema de análise química qualitativa e quantitativa OXFORD para detecção de elementos entre Boro e Urânio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difração de Raios X

Para verificar a fase, cristalinidade e pureza das amostras sintetizadas, foi utilizado a técnica de Difração de raios X (DRX). Esta técnica baseia-se no fato de que o comprimento de onda dos raios X (10^{-10} m) é da mesma ordem de grandeza do espaçamento periódico da rede cristalina, de modo que os raios X podem ser difratados pelos cristais. Na figura 10 está ilustrado o padrão de difração de raios X das amostras de CeVO_4 sintetizadas variando-se o pH e aditivos. Pode-se verificar que todas as amostras apresentam planos referentes a fase tetragonal do CeVO_4 , e estão de acordo com a ficha cristalográfica *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) No. 72-0282. (Kayranli 2011) Pequenas variações na largura e intensidade dos picos estão associadas as variações de pH, solvente e surfactantes no meio reacional. Estes padrões de difração intensos e bem definidos observados indicam a alta cristalinidade dos materiais e pureza das amostras.

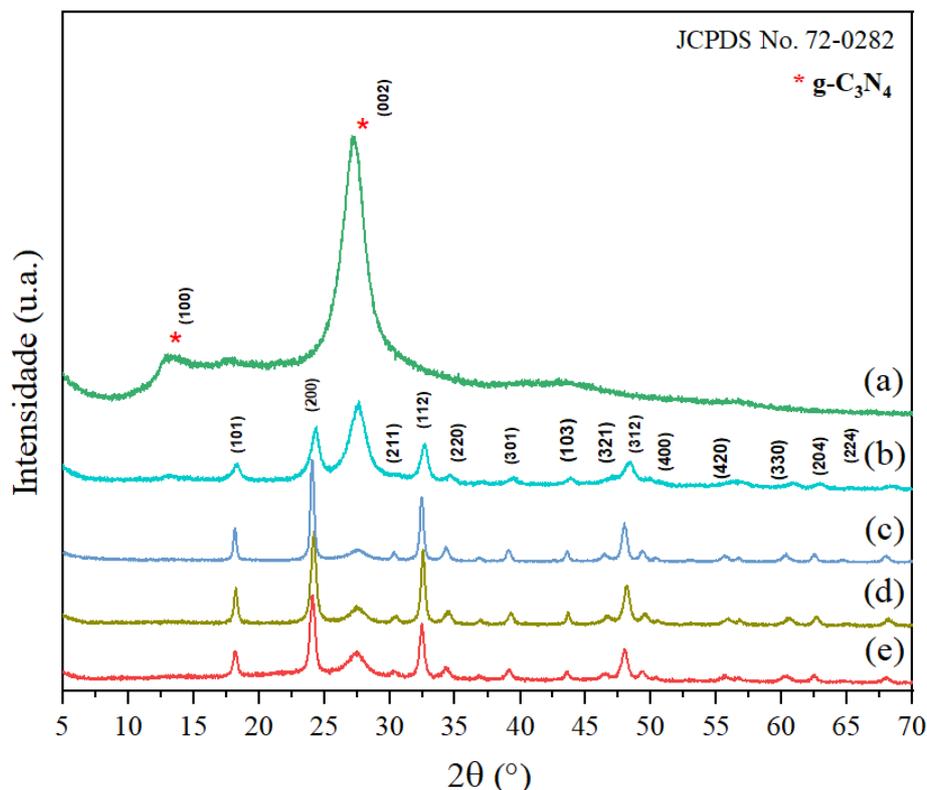
Figura 10 - Padrão de difração de raios X das amostras de (a) CeVO_4 pH 4, (b) CeVO_4 pH 9, (c) CeVO_4 EG, (d) CeVO_4 EDTA.



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

A figura 11 apresenta os difratogramas das heteroestruturas de vanadato de cério (CeVO_4) e o nitreto de carbono grafitico $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Além dos picos característicos da fase tetragonal do CeVO_4 , foram observados dois picos adicionais em 13° e $27,36^\circ$, correspondentes aos planos cristalográficos (100) e (002), respectivamente. Esses sinais são atribuídos à estrutura hexagonal do grafite de nitreto de carbono ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), estando em conformidade com os dados da ficha *JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) n°87-1526* confirmando a presença da fase do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ no compósito e com outros trabalhos da literatura. (Wang et al. 2023a) Esses dois picos mais intensos e definidos ($27,36^\circ$ e $13,13^\circ$) confirmam a obtenção do $\text{g-C}_3\text{N}_4$. O plano (002) refere-se à separação interplanar das folhas de nitreto de carbono, indicando a intermitência entre camadas. O outro plano característico do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ é o (100) que está associado à periodicidade dentro da estrutura das unidades de heptazina.

Figura 11 - Padrão de difração de raios X das amostras sintetizadas de (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (b) CeVO_4 pH 4/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (c) CeVO_4 pH 9/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (d) CeVO_4 EG/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (e) CeVO_4 EDTA/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

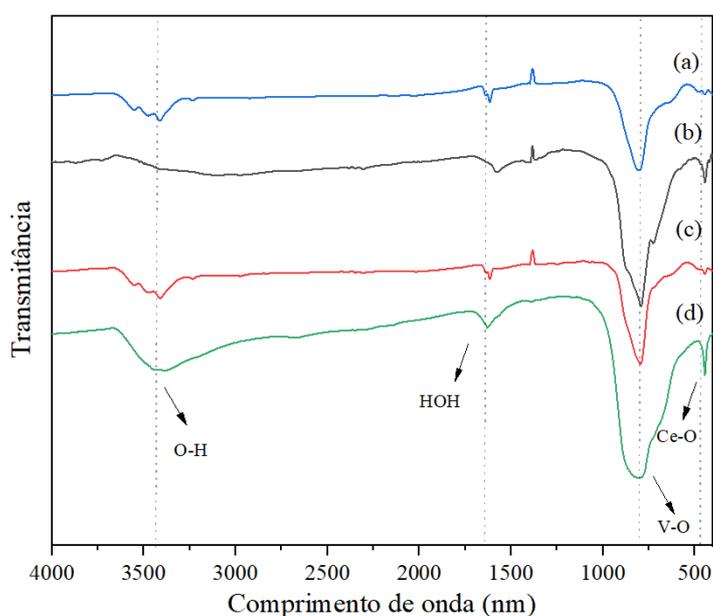
Analisando os difratogramas de DRX, observa-se que os precursores foram totalmente convertidos nas heteroestruturas desejadas sob as condições de tempo e temperatura empregadas no método hidrotermal assistido por micro-ondas. Os resultados indicam que todos os materiais obtidos são estruturalmente puros, livres de contaminantes, e apresentam boa ordem estrutural a longa distância, uma vez que não foram detectadas fases secundárias nem resíduos dos precursores utilizados.

5.2 Espectro de FT-IR

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para identificar possíveis grupos funcionais e suas correspondentes vibrações presentes na estrutura das amostras analisadas, sendo utilizado para identificação de compostos e suas composições.

O espectro FTIR dos catalisadores CeVO_4 (figura 12) mostra bandas IR em aproximadamente 806 cm^{-1} e 441 cm^{-1} que podem ser atribuídas à vibração de alongamento das ligações V-O e Ce-O, respectivamente. A banda observado, em torno de 3400 cm^{-1} , é consequência da vibração de alongamento OH do H_2O fisicamente absorvido na superfície do catalisador. Além disso, a banda em 1629 cm^{-1} corresponde à flexão de HOH. Dessa forma, o espectro FT-IR corrobora com a estrutura química das nanopartículas do CeVO_4 . (Ekthammathat et al. 2013; Phuruangrat et al. 2016)

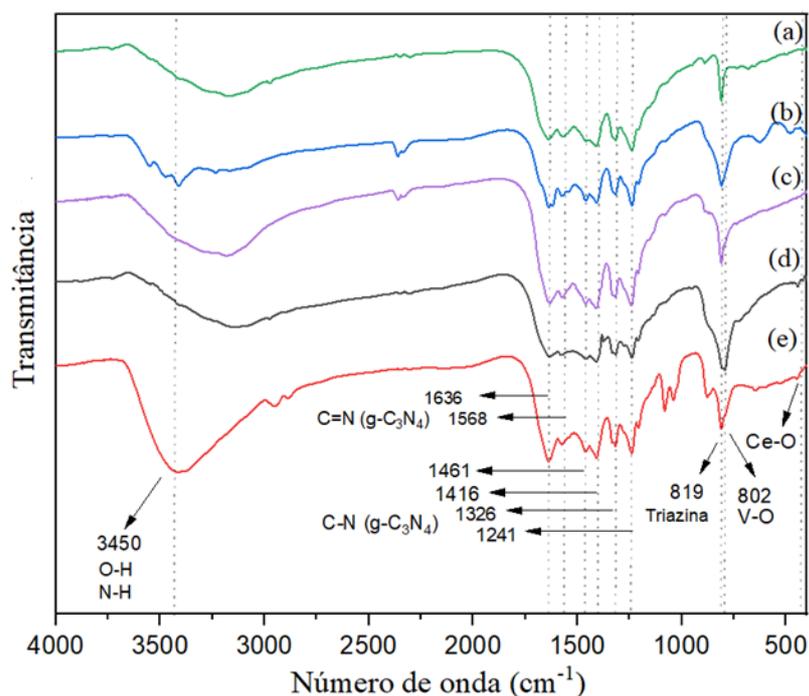
Figura 12 - Espectros FTIR das amostras sintetizadas de (a) CeVO_4 pH 4 (b) CeVO_4 pH 9 (c) CeVO_4 EG (d) CeVO_4 EDTA



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

A Figura 13 apresenta os espectros FTIR para as heteroestruturas sintetizadas. As amostras apresentaram bandas vibracionais correspondentes as duas fases que compõem as heteroestruturas. As bandas intensas observadas em aproximadamente 1241, 1326, 1416 e 1461 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento C–N aromático, enquanto as vibrações de estiramento C=N puderam ser encontradas em 1568 e 1636 cm^{-1} , referentes ao g- C_3N_4 . A banda intensa observada em 819 cm^{-1} foi atribuído ao modo das unidades de s-triazina. A banda larga em 3450 cm^{-1} foi atribuída às vibrações de alongamento N–H do g- C_3N_4 e O–H do H_2O adsorvido (Narkbuakaew e Sujaridworakun 2020). Todos os compostos $\text{CeVO}_4/\text{g-}\text{C}_3\text{N}_4$ também exibem os modos em 441 cm^{-1} referente ao estiramento Ce–O e em 802 cm^{-1} atribuído ao modo de vibração de estiramento V–O (grupo VO_4^{3-}). (Jovanović et al. 2013)

Figura 13 - Espectros FTIR das amostras sintetizadas de (a) g- C_3N_4 (b) CeVO_4 pH 4/g- C_3N_4 (c) CeVO_4 pH 9/g- C_3N_4 (d) CeVO_4 EG/g- C_3N_4 (e) CeVO_4 EDTA/g- C_3N_4



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

5.3 Espectroscopia reflectância difusa no UV-vis

A capacidade de absorção de luz do CeVO₄ e do g-C₃N₄ foram estudadas usando a espectroscopia de refletância difusa na região do UV-vis. Conforme mostrado na Figura 14 (I), o vanadato de cério tem boa absorção tanto na região visível quanto na ultravioleta, e tal resultado pode ser esperado deste material como mostra outros trabalhos na literatura.(FARHADI et al., 2024; LU, G. et al., 2017) Pequenas variações nas absorções ocorrem devido as alterações feitas nas condições de síntese. Por outro lado, o g-C₃N₄ tem absorção predominante na região visível como mostra a Figura 15 (I), sendo que pequenos desvios ocorrem devido as condições de síntese, principalmente o precursor utilizado, além da taxa e temperatura de aquecimento. Portanto, pode-se inferir que a adição controlada de g-C₃N₄ ao CeVO₄ favorece a adsorção de poluentes, mantendo a eficiência na captação de luz, o que contribui para o bom desempenho fotocatalítico do compósito.

O cálculo da energia do *band gap* (E_{gap}) traz informações sobre a estrutura eletrônica das amostras além de possibilitar inferir sobre a existência de níveis intermediários de energia na região do *band gap*. A estrutura eletrônica das amostras foi verificada através do cálculo do *band gap* usando o método de Kubelka & Munk–Aussig (Kubelka e Munk 1931). Este método consiste na transformação da medida de refletância difusa para estimar o valor do E_{gap} com boa precisão dentro dos limites de suposição quando modelados em três dimensões (Myrick et al. 2011). Isto é particularmente útil em casos limitados de uma camada de amostra infinitamente espessa. A equação de Kubelka–Munk para qualquer comprimento de onda é descrita como

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad \text{Eq. (8)}$$

onde $F(R_{\infty})$ é a função de Kubelka–Munk ou refletância absoluta da amostra. O óxido de Magnésio (MgO) foi utilizado como padrão na medida de refletância. $R_{\infty} = R_{amostra}/R_{MgO}$ (R é a refletância quando a amostra é infinitamente espessa), K é o coeficiente de absorção molar e S é o coeficiente de espalhamento. Em uma estrutura de banda parabólica, o *band gap* óptico e o coeficiente de absorção de óxidos semicondutores podem ser calculados pela seguinte equação de Tauc (Wood e Tauc 1972):

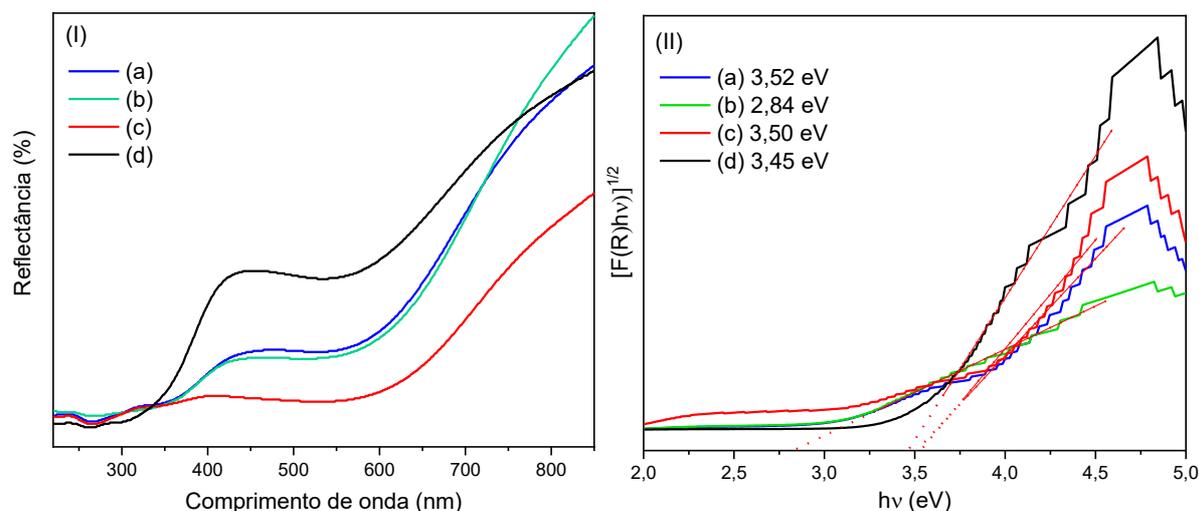
$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{gap})^n \quad \text{Eq. (9)}$$

onde α é o coeficiente de absorção linear do material, h é a constante de Planck, ν é a frequência, C_1 é a constante de proporcionalidade, E_{gap} é o *band gap* óptico e “n” é uma constante associada com os diferentes tipos de transições eletrônicas para o material ($n = 1/2$ para transições permitidas direta para $CeVO_4$ e $g-C_3N_4$) (Rahimi-Nasrabadi et al. 2017). Finalmente, usando a função de remissão descrita na equação (8) e com o termo $K=2\alpha$ e C_2 como constante de proporcionalidade, obteve-se a seguinte Equação modificada de Kubelka–Munk:

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/2} = C_2(h\nu - E_{gap}) \quad \text{Eq. (10)}$$

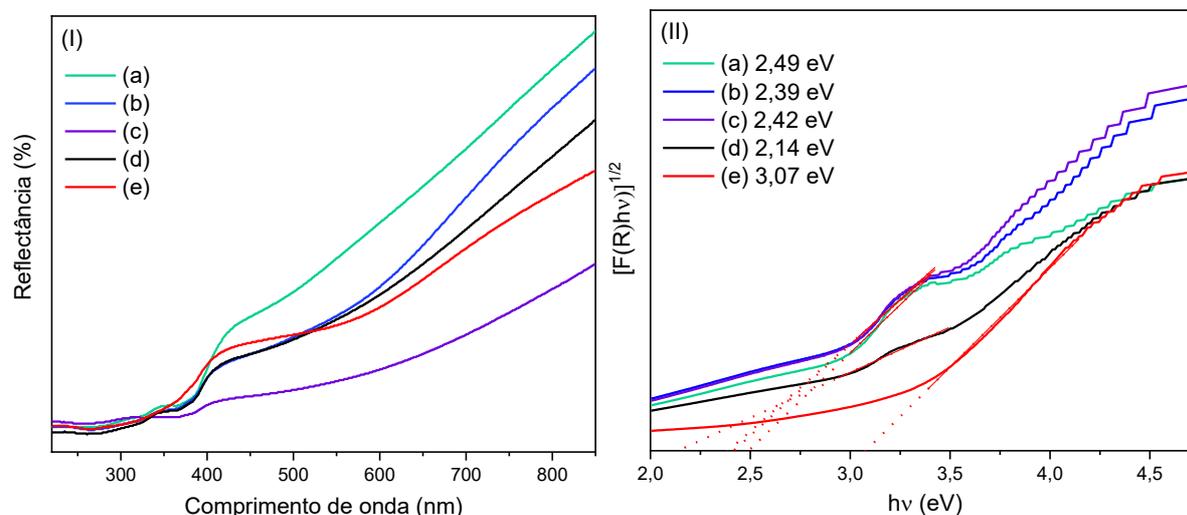
Portanto, plotando-se um gráfico de $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$ por $h\nu$ e achando-se o valor de $F(R_\infty)$, os valores de E_{gap} das amostras são obtidos. As Figuras 14 (II) e 15 (II) mostram os gráficos e os valores calculados de E_{gap} , sendo possível ver uma tendência geral de diminuição do E_{gap} quando foram feitas as heterojunções do $CeVO_4$ com o $g-C_3N_4$.

Figura 14 - (I) Espectros de reflectância e os (II) correspondentes valores do E_{gap} das amostras sintetizadas de (a) $CeVO_4$ pH 4 (b) $CeVO_4$ pH 9 (c) $CeVO_4$ EG (d) $CeVO_4$ EDTA.



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

Figura 15 - (I) Espectros de reflectância e os (II) correspondentes valores do E_{gap} das amostras sintetizadas de (a) g-C₃N₄ (b) CeVO₄ pH 4/g-C₃N₄ (c) CeVO₄ pH 9/g-C₃N₄ (d) CeVO₄ EG/g-C₃N₄ (e) CeVO₄ EDTA/g-C₃N₄.



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

Os valores de E_{gap} das amostras estão listados na tabela 2 e foram comparados com a literatura. Tanto os valores obtidos neste trabalho quanto os valores reportados na literatura mostram que não há uma relação única entre valor do E_{gap} e a melhor atividade de fotodegradação, confirmando que a fotocatalise não depende apenas do valor de E_{gap} , mas também de outros fatores do material como fase, tamanho, morfologia, área superficial, entre outros parâmetros e condições da análise.

Tabela 3 - Valores do *band gap* (E_{gap}) entre a Banda de Condução e a Banda de Valência das amostras sintetizadas comparado com trabalhos da literatura.

| Fotocatalisador | E_{gap} (eV) | Referência |
|--|----------------|--------------------|
| CeVO ₄ pH 4 | 3,52 | Este trabalho |
| CeVO ₄ pH 9 | 2,84 | Este trabalho |
| CeVO ₄ EG | 3,50 | Este trabalho |
| CeVO ₄ EDTA | 3,45 | Este trabalho |
| g-C ₃ N ₄ | 2,49 | Este trabalho |
| CeVO ₄ pH 4/g-C ₃ N ₄ | 2,39 | Este trabalho |
| CeVO ₄ pH 9/g-C ₃ N ₄ | 2,42 | Este trabalho |
| CeVO ₄ EG/g-C ₃ N ₄ | 2,14 | Este trabalho |
| CeVO ₄ EDTA/g-C ₃ N ₄ | 3,07 | Este trabalho |
| CeVO ₄ (diferentes morfologias) | 3,14 – 3,34 | (Ding et al. 2018) |

| | | |
|--|-------------|--------------------------------|
| CeVO ₄ (glicose) | 3,00 | (Rahimi-Nasrabadi et al. 2017) |
| CeVO ₄ (arginina) | 3,00 | (Ameri et al. 2017) |
| CeVO ₄ (glicerina) | 1,49 | (Lu et al. 2017) |
| CeVO ₄ /g-C ₃ N ₄ | 2,4 – 2,6 | (Keerthana et al. 2024) |
| CeVO ₄ EDTA/g-C ₃ N ₄ | 1,77 – 2,85 | (Li et al. 2018a) |
| CeVO ₄ /g-C ₃ N ₄ | 2,65 – 3,05 | (Ren et al. 2017a) |
| CeVO ₄ /g-C ₃ N ₄ | 1,98 – 2,78 | (Leeladevi et al. 2021b) |
| CeVO ₄ /r-GO | 2,15 – 2,80 | (S. Mishra et al. 2023) |
| CeVO ₄ /r-GO | 2,72 – 3,48 | (Fan et al. 2016) |

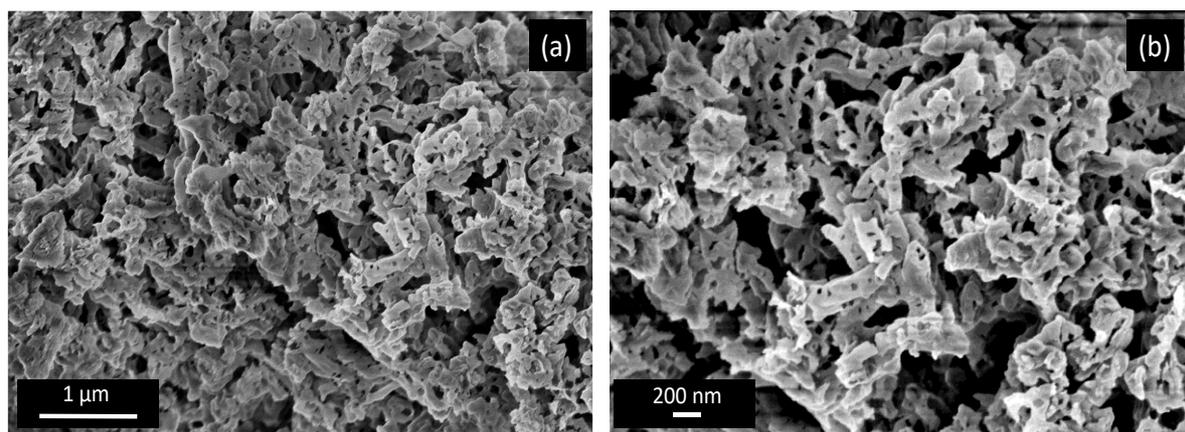
Fonte: elaborada pelo autor, 2025

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A forma, tamanho e distribuição das partículas são parâmetros importantes para entender o comportamento dos materiais e sua respectiva aplicação. Dependendo do método e das condições de síntese, bem como diversos outros parâmetros como precursores, temperatura, pH, pressão, surfactantes, solventes, entre outros, podem alterar a morfologia, tamanho e dispersão dos materiais sintetizados. A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar a morfologia, tamanho e dispersão dos materiais sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas e do g-C₃N₄ formado por polimerização térmica.

O g-C₃N₄ tem morfologia lamelar do tipo plaquetas como pode ser observado na Figura 16 (a e b). Pode-se observar também poros por toda superfície das partículas, além delas apresentarem tamanho variado e natureza aglomerada. Vale ressaltar que pode haver variações na sua morfologia dependendo dos distintos métodos de síntese do material, o qual pode modificar as propriedades químicas e físicas, e conseqüentemente, sua aplicação. A morfologia apresentada é característica do g-C₃N₄ obtido pelo método da polimerização térmica e está de acordo com outros trabalhos similares da literatura (FAN et al., 2016).

Figura 16 - Imagens MEV do g-C₃N₄ em duas ampliações. (a) 45 mil vezes e (b) 70 mil vezes.

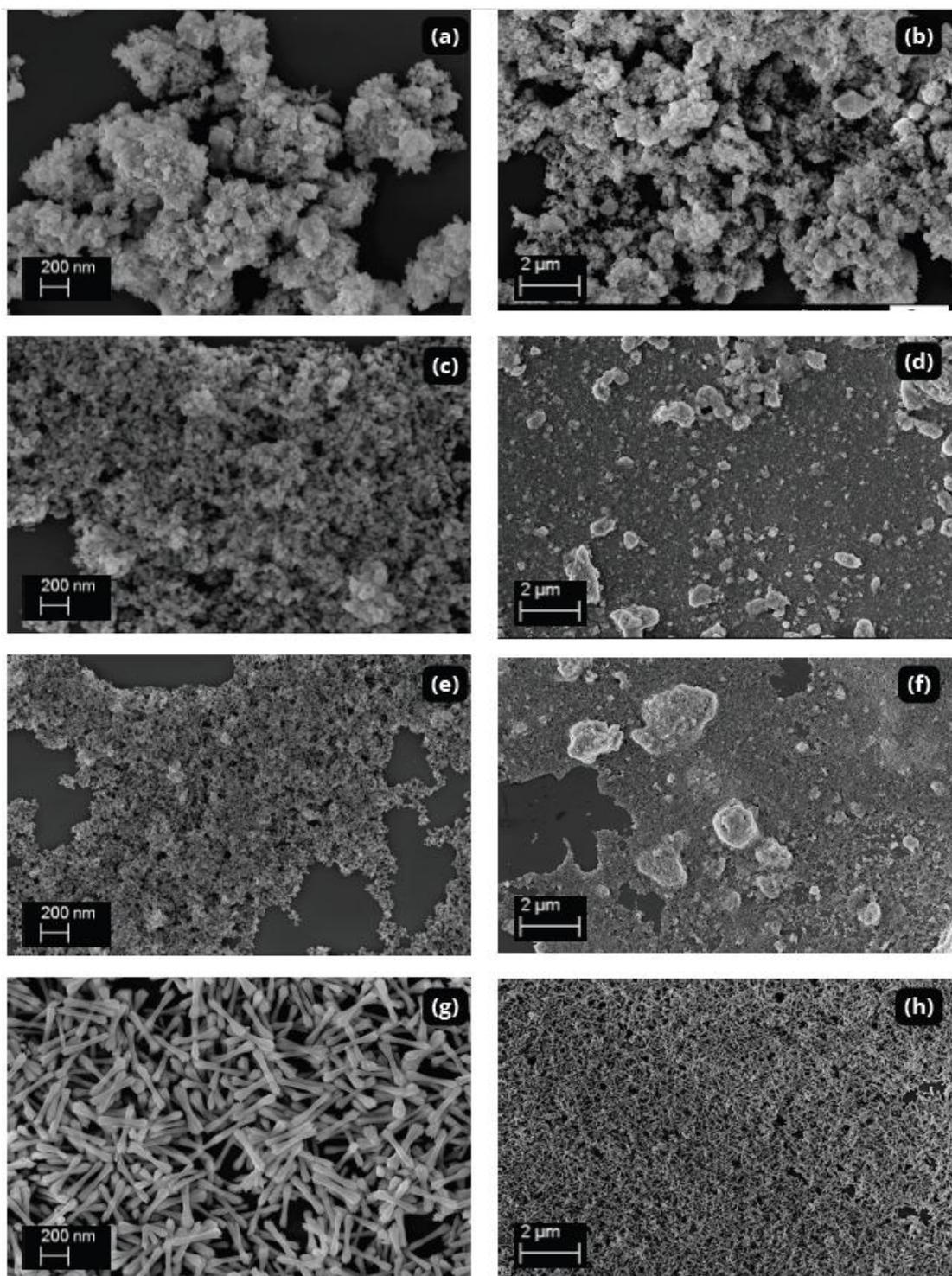


Fonte: elaborada pelo autor, 2025

A Figura 17 (a) e (b) apresenta um CeVO₄ pH 4 com nanopartículas de tamanhos não uniformes, formato de tetraedro irregular distribuídos por toda a amostra e natureza um pouco aglomerada. A estrutura do CeVO₄ pH 9, como demonstrado nas figuras 18 (c) e (d), apresenta morfologia de nanoesferas menores e homogêneas. É possível notar que, quando o valor do pH é aumentado, ocorre a formação de nanoesferas mais uniformes, sendo observado também em outros trabalhos (WANG, H.; MENG; YAN, 2004).

A morfologia de CeVO₄ EG, como demonstrado na Figura 17 (e) e (f), apresenta um tamanho quase uniforme, o que demonstra que o aumento no diâmetro médio do cristal formado resulta numa diminuição na área de superfície específica dos nanocompósitos. As figuras 17 (g) e (h) demonstram que o CeVO₄ sintetizado com E.D.T.A apresenta uma estrutura agregada composta por nanobastões livres de tamanhos uniformes e uma maior área superficial, como observado em outros trabalhos similares (ROSÁRIO, DO et al., 2024).

Figura 17 – Micrografias obtidas por MEV do CeVO_4 em duas ampliações. (a) e (b) CeVO_4 pH 4; (c) e (d) CeVO_4 pH 9; (e) e (f) CeVO_4 EG; (g) e (h) CeVO_4 EDTA

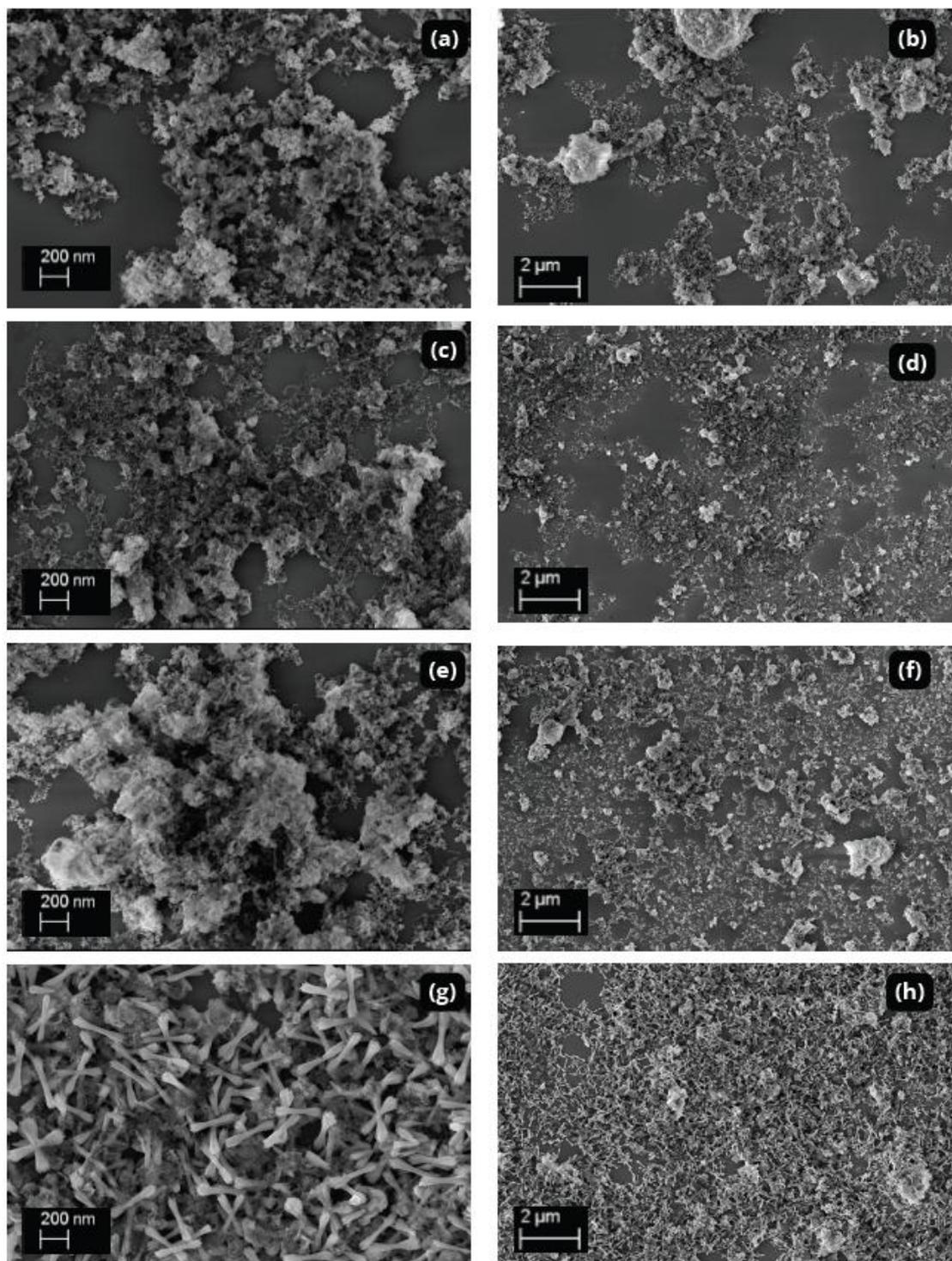


Fonte: elaborada pelo autor, 2025

As imagens da Figura 18 mostram as heteroestruturas em que ambas as morfologias são observadas, tanto as plaquetas de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ quanto os CeVO_4 com a mesmas características morfológicas ilustradas na figura 17. A principal mudança observada é referente a quantidade

de cada morfologia, como esperado pela síntese das heteroestruturas com diferentes massas de cada material semiconductor.

Figura 18 – Micrografias obtidas por MEV das heteroestruturas em duas ampliações. (a) e (b) CeVO_4 pH 4/g- C_3N_4 ; (c) e (d) CeVO_4 pH 9/g- C_3N_4 ; (e) e (f) CeVO_4 EG/g- C_3N_4 ; (g) e (h) CeVO_4 EDTA/g- C_3N_4 .

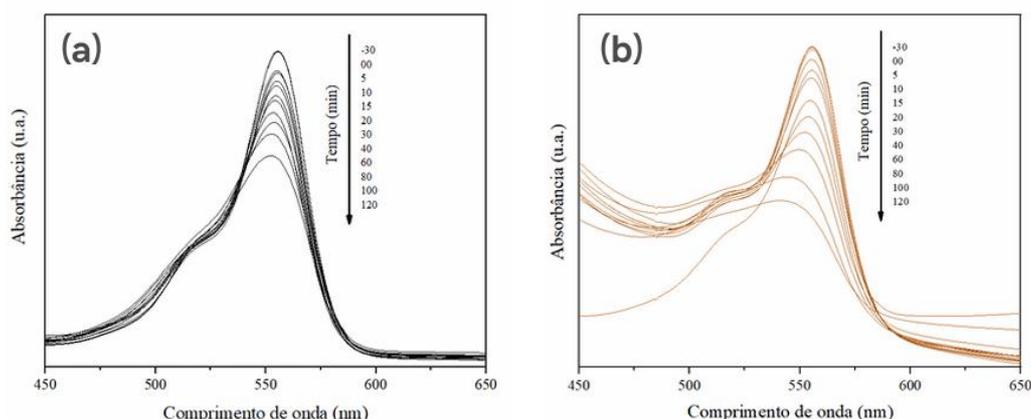


A Figura 18 evidencia a morfologia do g-C₃N₄ à estrutura do CeVO₄, uma vez que é possível visualizar as plaquetas e as respectivas morfologias de cada síntese bem acoplados umas às outras. A síntese foi beneficiada pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas, que permite a obtenção de materiais cristalinos, homogêneos, puros e heteroestruturados sem segregação de fases secundárias por um curto período de tempo e a baixas temperaturas em comparação com os outros métodos convencionais.

5.5 Experimentos de degradação fotocatalítica com a Rodamina B

A propriedade fotocatalítica das amostras para degradação da RhB foi avaliada por espectroscopia na região de comprimento de onda de absorção máxima ($\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$). Um experimento sem a presença dos catalisadores foi realizado para demonstrar a porcentagem degradada pela luz utilizada (Fotólise). A figura 19 apresenta os espectros de absorbância obtidos pelo experimento de fotólise e do g-C₃N₄ como catalisador. É perceptível que a RhB sofre fotólise devido à exposição à luz, mas não de forma completa. Ao acrescentar o g-C₃N₄, observou-se uma pequena degradação em relação à fotólise.

Figura 19 - Espectros de absorbância no UV-vis da RhB dos experimentos de (a) fotólise, (b) g-C₃N₄.

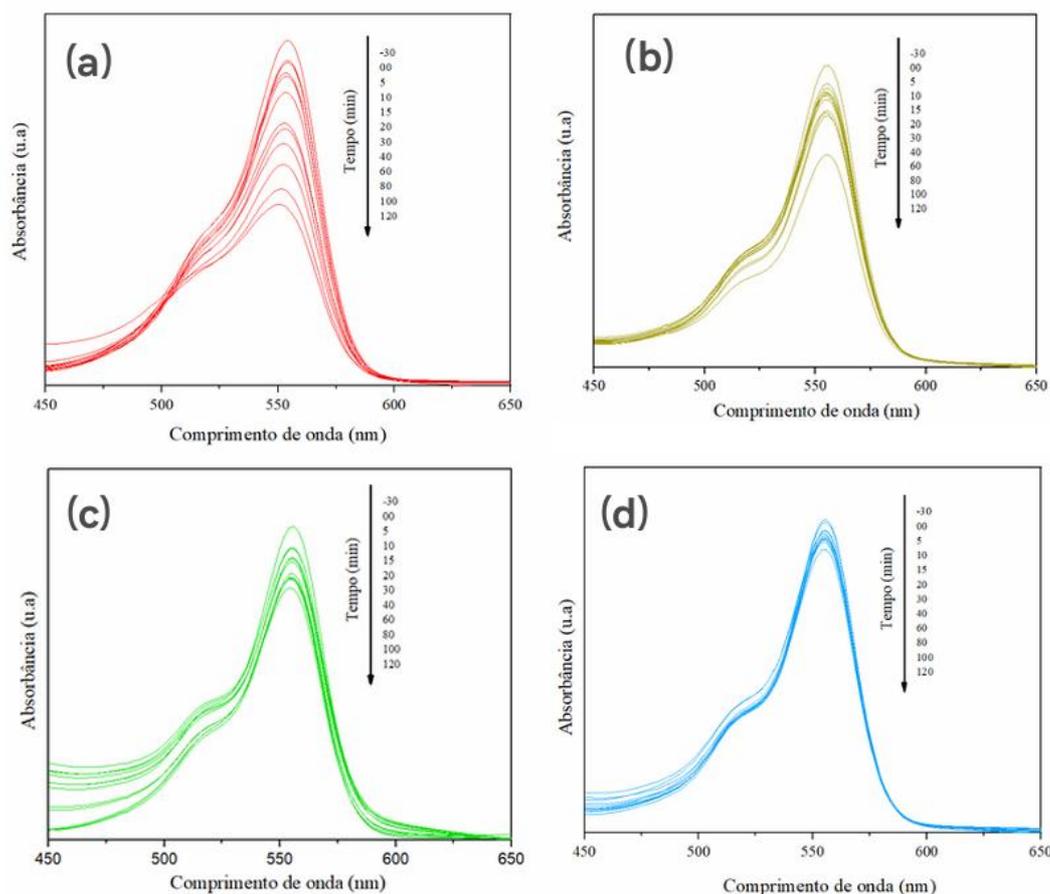


Fonte: elaborada pelo autor, 2025

Os testes realizados com materiais puros, como é demonstrado na figura 20, mostraram uma melhora no decaimento da absorbância apenas para o CeVO₄ pH 4 (figura 20 (a)) em comparação com os outros catalisadores puros. A amostra CeVO₄ pH 4 apresentou a maior

porcentagem de fotodegradação, uma vez que, ao longo do estudo, apresentou um menor valor de absorvância após 120 minutos, o que significa que é a amostra com a maior atividade fotocatalítica entre os materiais puros sintetizados.

Figura 20 - Espectros de absorvância no UV-vis da RhB após fotocatalise das amostras puras de (a) CeVO_4 pH 4, (b) CeVO_4 pH 9, (c) CeVO_4 EG (d) CeVO_4 EDTA.



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

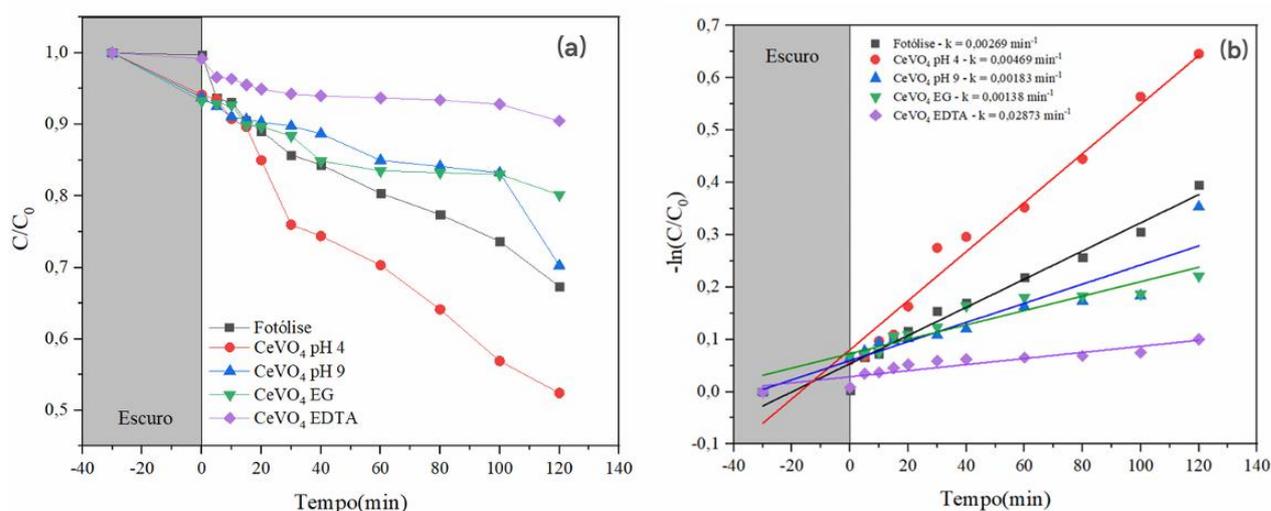
A eficiência de fotodegradação (%E) das amostras pode ser melhor avaliada pelo gráfico de C/C_0 em função do tempo (t), onde C é a absorvância no tempo estudado e C_0 é a absorvância inicial (Eq. 11) da Rodamina B após o processo de adsorção-desorção. Foi realizado para cada amostra, um tempo de adsorção-desorção do corante com os catalisadores no intervalo de tempo de 30 minutos, como sugere diversos estudos para esses materiais.

$$\%E = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100$$

Eq. 11

É possível observar que a fotólise degrada mais que todos os óxidos mistos, exceto o a pH 4, o que corrobora a propriedade fotocatalítica das amostras analisadas neste estudo, conforme mostra a Figura 21 (a). Além disso, a cinética de reação da fotodegradação da Rodamina B também foi calculada para investigar o desempenho fotocatalítico, como é demonstrado na Figura 21 (b).

Figura 21 - Gráfico de fotodegradação da RhB com os materiais puros (a) gráfico de C/C_0 em função do tempo, (b) cinética de reação da fotodegradação da RhB.



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

O valor da constante de velocidade pode ser calculado usando o modelo de pseudo-primeira ordem ($-\ln(C/C_0) = kt$, onde k é a constante velocidade (min^{-1})). De acordo com a Figura 21 (b), a correlação entre $-\ln(C/C_0)$ e o tempo de irradiação é linear, demonstrando que a fotodegradação do corante segue a primeira ordem sob iluminação de luz. As constantes de velocidade de reação calculadas estão mostradas na Figura 21 (b) e na Tabela 3, e apresentando o material com o maior valor de k , o $g-C_3N_4$ e o $CeVO_4$ pH 4 sendo os catalisadores mais eficiente para a fotodegradação da Rodamina B dentre os catalisadores puros.

Tabela 4 - Constante de velocidade e porcentagem de degradação da RhB das amostras puras.

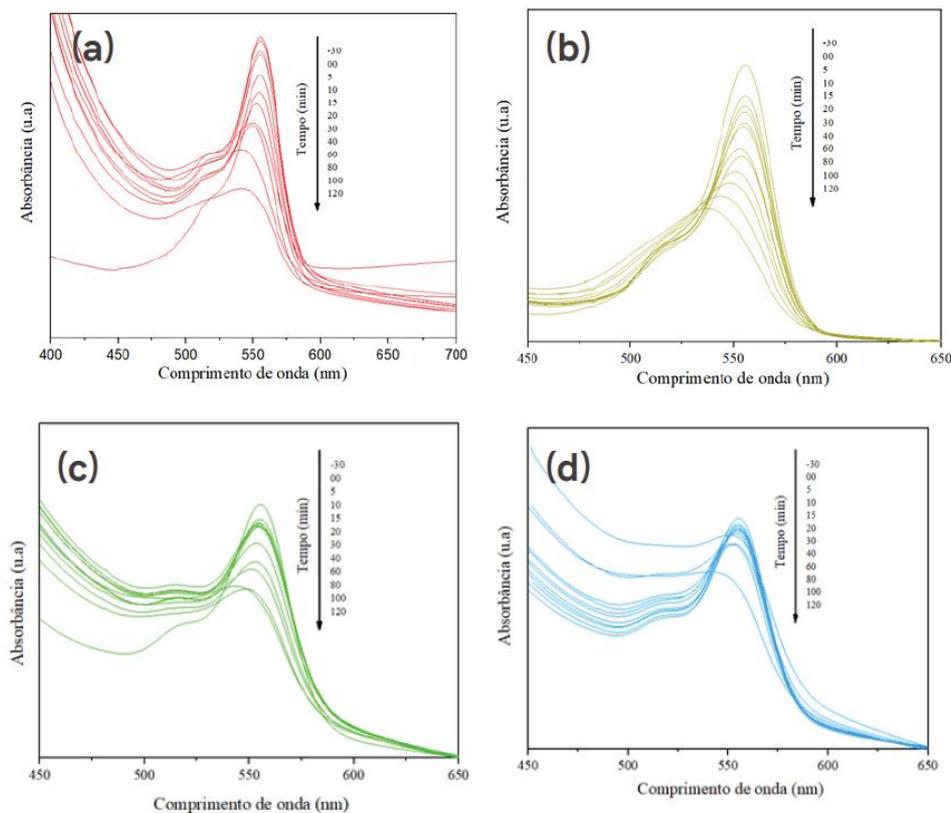
| Amostra | Adsorção | | Fotodegradação | | k (min^{-1}) |
|---------------|----------|------|----------------|--------|-------------------------|
| | C/C_0 | %E | C/C_0 | %E | |
| Fotólise | 0,9972 | 0,3% | 0,6734 | 32,7 % | 0,00269 |
| $CeVO_4$ pH 4 | 0,9414 | 5,9% | 0,5244 | 47,6% | 0,00469 |

| | | | | | |
|---------------------------------|--------|------|--------|-------|---------|
| CeVO ₄ pH 9 | 0,9359 | 6,4% | 0,7025 | 29,8% | 0,00183 |
| CeVO ₄ EG | 0,9328 | 6,7% | 0,8017 | 19,8% | 0,00138 |
| CeVO ₄ EDTA | 0,9918 | 0,8% | 0,905 | 9,5% | 0,02873 |
| g-C ₃ N ₄ | 0,9971 | 0,3% | 0,5192 | 48,1% | 0,00482 |

Fonte: elaborada pelo autor, 2025

A Heteroestruturação de CeVO₄ no g-C₃N₄ pode promover ligeiramente a adsorção de RhB. Sabe-se também que a capacidade de adsorção não é o único fator na atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores CeVO₄/g-C₃N₄. Outro fator de relevância pode ser a composição do catalisador. O excelente desempenho fotocatalítico do g-C₃N₄ é atribuído ao seu pequeno valor de band gap, natureza das cargas superficiais aniônicas e à alta área superficial específica (do Rosário et al. 2024). Os testes de fotocatalise foram realizados com materiais heteroestruturados, como é demonstrado na figura 22.

Figura 22 - Espectros de absorvância no UV-vis das amostras puras de (a) CeVO₄ pH 4/g-C₃N₄, (b) CeVO₄ pH 9/g-C₃N₄, (c) CeVO₄ EG/g-C₃N₄ (d) CeVO₄ EDTA/g-C₃N₄.

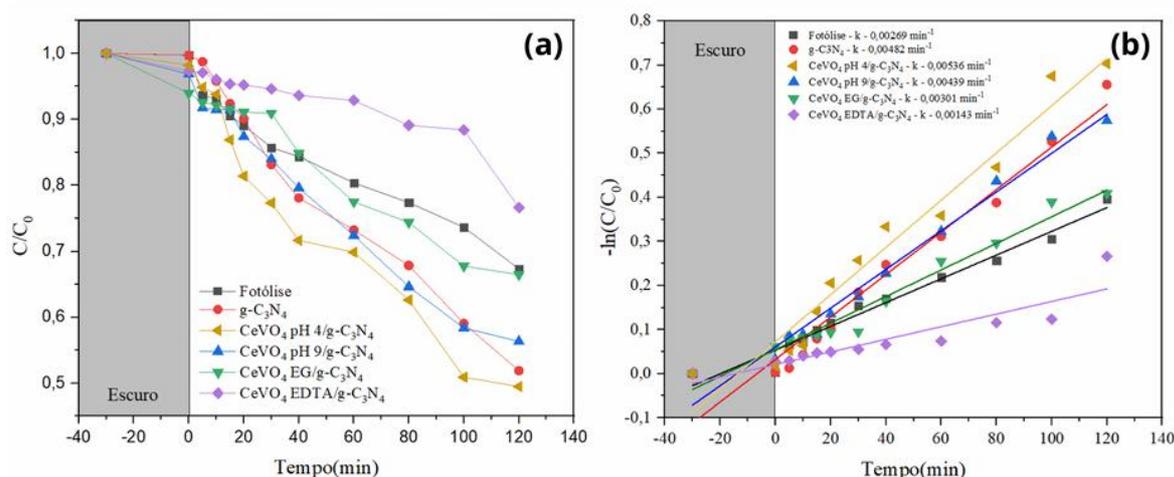


Fonte: elaborada pelo autor, 2025

A absorvância dos materiais heteroestruturados exibiu um leve deslocamento para a região de menores comprimentos de onda nas curvas de absorvância, em comparação com os materiais puros. Esse comportamento pode ser atribuído à presença do g-C₃N₄ na estrutura do material. As heteroestruturas apresentaram um desempenho superior tanto na adsorção quanto na fotocatalise. O CeVO₄ pH 4/g-C₃N₄ (figura 22 (a)) Demonstrou desempenho superior na degradação fotocatalítica da RhB.

A eficiência de fotodegradação das amostras é mostrada pelo gráfico de C/C₀ em função do tempo (t) e a cinética de reação da fotodegradação da Rodamina B também foi calculada para investigar o desempenho fotocatalítico, como é demonstrado na Figura 23.

Figura 23 - Gráfico de fotodegradação (descontaminação) da RhB com as heteroestruturas (a) gráfico de C/C₀ em função do tempo, (b) cinética de reação da fotodegradação da RhB



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

De acordo com os gráficos, apesar de o CeVO₄ pH 9/g-C₃N₄ apresentar uma absorvância muito próxima ao CeVO₄ pH 4/g-C₃N₄, a heteroestrutura que apresentou o melhor desempenho na degradação da Rodamina B foi a CeVO₄ pH 4/g-C₃N₄, Tal comportamento é atribuído ao aumento da constante de velocidade da reação (k), indicando uma cinética mais eficiente. Como demonstrado na Tabela 4.

Tabela 5 - Constante de velocidade e porcentagem de degradação da RhB das amostras heteroestruturadas.

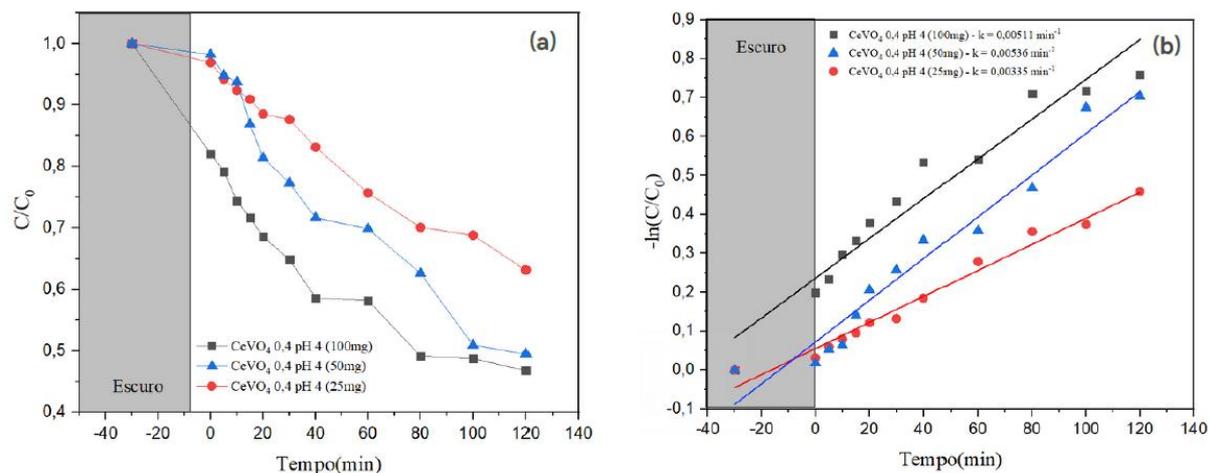
| Amostra | Adsorção | %Fotodegradação | k (min ⁻¹) |
|---------|----------|-----------------|------------------------|
|---------|----------|-----------------|------------------------|

| | C/C_0 | %E | C/C_0 | %E | |
|--|---------|------|---------|-------|---------|
| Fotólise | 0,9972 | 0,3% | 0,6734 | 32,7% | 0,00269 |
| g-C ₃ N ₄ | 0,9971 | 0,3% | 0,5192 | 48,1% | 0,00482 |
| CeVO ₄ pH 4/g-C ₃ N ₄ | 0,9821 | 1,8% | 0,495 | 50,5% | 0,00536 |
| CeVO ₄ pH 9/g-C ₃ N ₄ | 0,9376 | 6,2% | 0,7024 | 29,8% | 0,00439 |
| CeVO ₄ EG/g-C ₃ N ₄ | 0,9328 | 6,7% | 0,8017 | 19,8% | 0,00301 |
| CeVO ₄ EDTA/g-C ₃ N ₄ | 0,9733 | 2,7% | 0,7663 | 23,4% | 0,00143 |

Fonte: elaborada pelo autor, 2025

Além disso, foram realizados testes com RhB aumentando a quantidade de catalisador heteroestruturado. Dessa forma, os resultados obtidos mostraram que a quantidade de catalisador pode aumentar o potencial de degradação e adsorção, conforme demonstrado na figura 24.

Figura 24 - Gráfico de fotodegradação variando a quantidade de catalisador (a) gráfico de C/C_0 em função do tempo, (b) cinética de reação da fotodegradação da RhB



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

O gráfico demonstra que a quantidade de 100 mg do catalisador apresentou uma maior capacidade de adsorção e degradação da RhB. Dado o fato de a concentração do poluente ter sido reduzida e o valor de k ser superior aos outros materiais como mostra os valores na Tabela 5.

Tabela 6 - Constante de velocidade e porcentagem de degradação da RhB aumentando a quantidade das amostras de CeVO₄ pH 4/g-C₃N₄.

| Amostra | Adsorção | | Fotodegradação | | k (min ⁻¹) |
|--|------------------|-------|------------------|-------|------------------------|
| | C/C ₀ | %E | C/C ₀ | %E | |
| Fotólise | 0,9972 | 0,3% | 0,6734 | 32,7% | 0,00269 |
| CeVO ₄ pH 4/g-C ₃ N ₄ (25mg) | 0,9692 | 3,1% | 0,632 | 36,8% | 0,00335 |
| CeVO ₄ pH 4/g-C ₃ N ₄ (50mg) | 0,9821 | 1,8% | 0,495 | 50,5% | 0,00511 |
| CeVO ₄ pH 4/g-C ₃ N ₄ (100mg) | 0,8205 | 17,9% | 0,4682 | 53,2% | 0,00536 |

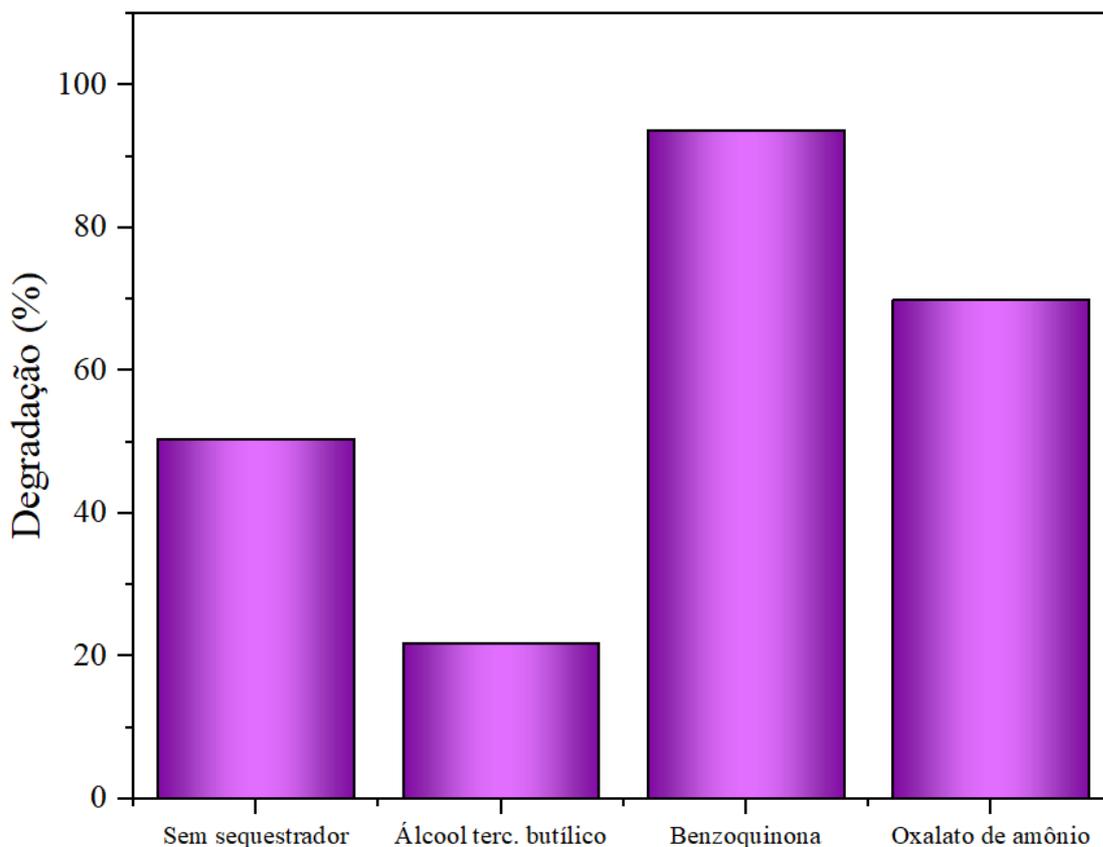
Fonte: elaborada pelo autor, 2025

Dessa forma, o catalisador puro com o melhor desempenho foi o CeVO₄ pH 4, que apresentou 6% de adsorção e 42% de fotocatalise. O CeVO₄ pH 4/g-C₃N₄ apresentou a melhor atividade fotocatalítica entre os outros catalisadores, com 2% de adsorção e 49% de fotocatalise. Ao avaliar a quantidade de catalisador, observou-se que a proporção com maior capacidade fotocatalítica foi de 100mg com 18% de adsorção e 35% de fotocatalise apresentando diferença de ~3% comparado com 50mg.

5.6 Ensaio com sequestradores na degradação da rodamina B

Com o intuito de compreender os mecanismos reacionais envolvidos na fotodegradação da Rodamina B usando 50mg do catalisador CeVO₄ pH 4/g-C₃N₄, foram realizados experimentos na presença de diferentes sequestradores de espécies reativas, visando identificar as principais espécies oxidantes atuantes no processo fotocatalítico com a rodamina B. O álcool terc-butilico (ATB) atua como um sequestrador específico dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), a benzoquinona (BQ) atua na captura de radicais superóxido ($\bullet\text{O}_2^-$), enquanto o oxalato de amônio (OA) sequestra preferencialmente as buracos (h^+). A adição desses compostos ao sistema fotocatalítico permitiu avaliar, o papel de cada uma dessas espécies na degradação do corante (CHI, 2021; WANG, Q.; DOMEN, 2019). Os valores de degradação obtidos para a Rodamina B, na presença desses agentes são mostrados na Figura 25.

Figura 25 - Efeito de diferentes sequestradores na degradação fotocatalítica de RhB

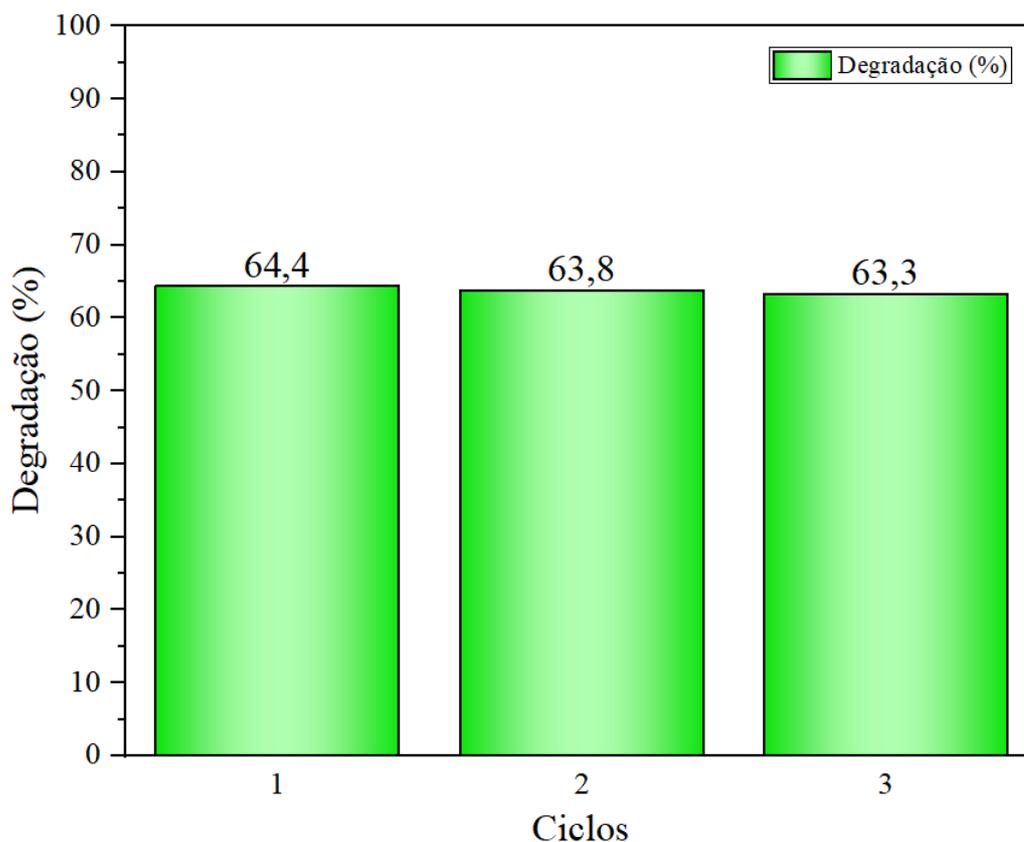


Fonte: elaborada pelo autor, 2025

A expressiva queda na eficiência de degradação na presença do álcool terc-butilíco revela que os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) desempenham um papel central no mecanismo fotocatalítico o que justifica a queda da degradação para apenas 21,3% com sua inibição, comprometendo significativamente a eficiência do processo.

5.7 Ensaios de reuso dos catalisadores na degradação da rodamina B

Com o objetivo de avaliar a estabilidade e a reutilizabilidade do catalisador CeVO_4 pH 4/g- C_3N_4 ao longo de sucessivos ciclos de fotocatalise, foram conduzidos testes de reuso aplicados à degradação do corante Rodamina B. Após cada ciclo de fotodegradação, o catalisador foi separado, lavado e reutilizado nas mesmas condições experimentais, permitindo a verificação de possíveis perdas na atividade fotocatalítica ao longo do tempo. Os valores de eficiência de degradação obtidos em cada ciclo são mostrados na Figura 26.

Figura 26 - Efeito do ciclo de reuso e eficiência para remoção de RhB

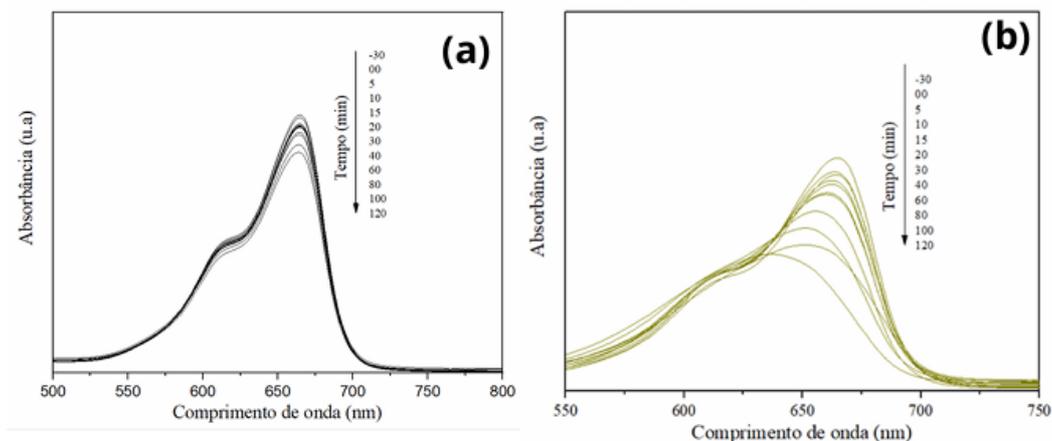
Fonte: elaborada pelo autor, 2025

Os resultados mostram uma leve redução na eficiência de degradação, com uma diferença de apenas 1,16% entre o primeiro e o terceiro ciclo.

5.8 Experimentos de degradação fotocatalítica com o azul de metileno (AM)

A propriedade fotocatalítica das amostras para degradação do azul de metileno (AM) foi avaliada por espectroscopia na região de comprimento de onda de absorção máxima deste corante ($\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$) sob lâmpada com simulação solar. Um experimento sem a presença dos catalisadores (fotólise) foi realizado para demonstrar a porcentagem degradada pela luz utilizada. A figura 27 apresenta os espectros de absorbância obtidos pelo experimento de fotólise e com $\text{g-C}_3\text{N}_4$ como catalisador. É perceptível que o AM sofre fotólise devido à exposição à luz, mas não de forma completa, assim como a RhB analisada anteriormente. Ao acrescentar o $\text{g-C}_3\text{N}_4$, a absorbância diminuiu um pouco em relação à fotólise eliminando um pouco mais da metade do corante.

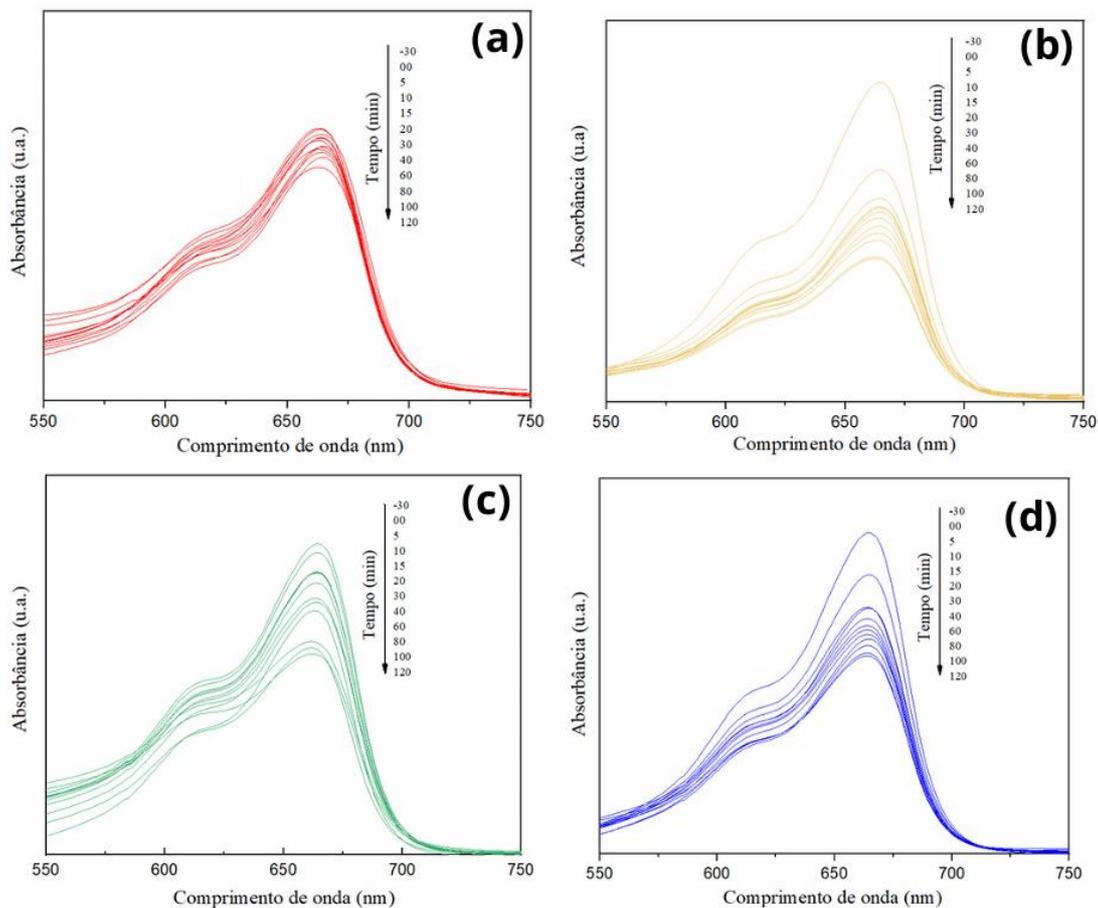
Figura 27 - Espectros de absorvância no UV-vis da AM dos experimentos de (a) fotólise, (b) g-C₃N₄.



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

Os testes realizados com materiais puros, como é demonstrado na figura 27, mostraram uma melhora no decaimento da absorvância para as amostras CeVO₄ pH 9, CeVO₄ EG e CeVO₄ EDTA (figura 28 (b), (c) e (d)). A amostra CeVO₄ pH 9 apresentou a maior taxa de fotodegradação, uma vez que, ao longo do estudo, apresentou uma absorvância menor após 120 minutos, o que significa que é a amostra com a maior atividade fotocatalítica entre os materiais sintetizados.

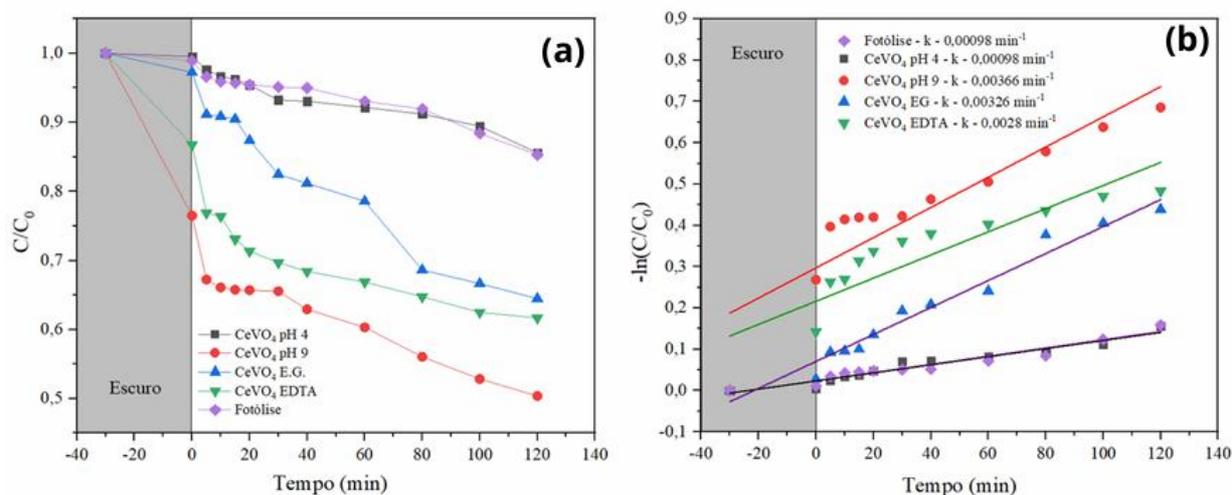
Figura 28 - Espectros de absorvância no UV-vis do AM após fotocatalise das amostras puras de (a) CeVO_4 pH 4, (b) CeVO_4 pH 9, (c) CeVO_4 EG (d) CeVO_4 EDTA.



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

Foi realizado um teste com os catalisadores para avaliar a eficiência da fotodegradação (%E) e o processo de adsorção-dessorção do corante, em um intervalo de 30 minutos antes do início da fotocatalise. É possível notar que uma maior fotodegradação do AM ocorre quando há catalisadores, o que confirma a propriedade fotocatalítica das amostras analisadas. Além disso, a cinética de reação da fotodegradação do AM foi calculada para investigar o desempenho fotocatalítico, como é demonstrado na Figura 29 (b).

Figura 29 - Gráfico de fotodegradação do AM com os materiais puros (a) gráfico de C/C_0 em função do tempo, (b) cinética de reação da fotodegradação do AM.



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

O valor da constante de taxa cinética, de acordo com a Figura 29 (b), a correlação entre $-\ln(C/C_0)$ e o tempo de irradiação é linear, demonstrando que a fotodegradação do corante segue a primeira ordem sob iluminação de luz. As constantes de taxa de reação calculadas estão mostradas na Figura 29 (b) e na Tabela 6, e exibe o material que proporcionou o maior valor de k , confirmando ser o fotocatalisador o CeVO₄ pH 9 mais eficiente para a fotodegradação do AM e teve maior adsorção dentre os catalisadores puros.

Tabela 7 - Constante de velocidade e porcentagem de degradação do AM das amostras puras.

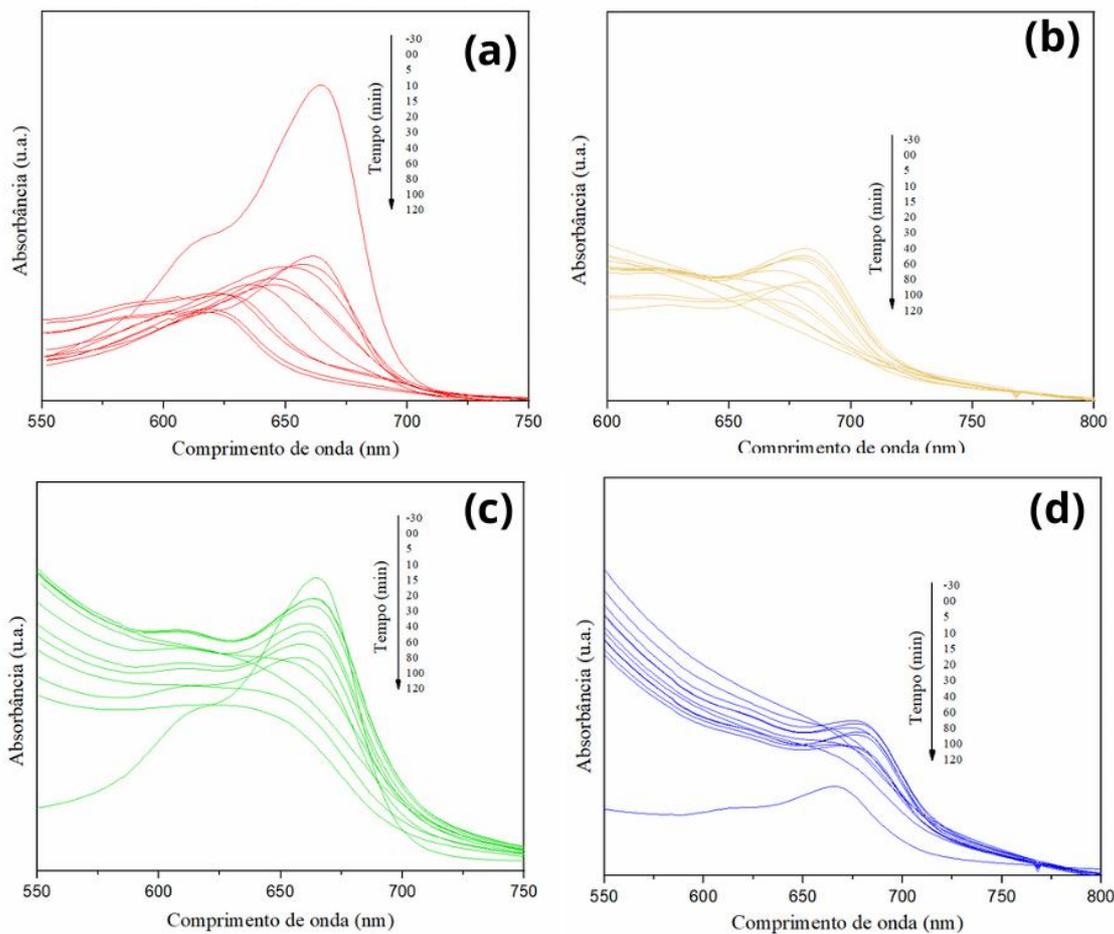
| Amostra | Adsorção | | Fotodegradação | | k (min ⁻¹) |
|---------------------------------|------------------|-------|------------------|-------|------------------------|
| | C/C ₀ | %E | C/C ₀ | %E | |
| Fotólise | 0,989 | 1,1% | 0,8531 | 14,7% | 0,00098 |
| CeVO ₄ pH 4 | 0,9952 | 0,5% | 0,8558 | 14,4% | 0,00098 |
| CeVO ₄ pH 9 | 0,765 | 23,5% | 0,5039 | 49,6% | 0,00366 |
| CeVO ₄ EG | 0,9724 | 2,8% | 0,6447 | 35,5% | 0,00326 |
| CeVO ₄ EDTA | 0,8677 | 13,2% | 0,617 | 38,3% | 0,0028 |
| g-C ₃ N ₄ | 0,9963 | 0,4% | 0,5811 | 41,9% | 0,00387 |

Fonte: elaborada pelo autor, 2025

Os testes de fotocatalise e de adsorção-dessorção foram realizados utilizando as heteroestruturas de CeVO₄/g-C₃N₄, como é demonstrado na figura 30. A maioria dos

catalisadores teve um desempenho satisfatório no processo de fotocatalise já que conseguiram ter maiores resultados que a fotólise.

Figura 30 - Espectros de absorbância no UV-vis da fotocatalise de AM das amostras puras de (a) CeVO_4 pH 4/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$, (b) CeVO_4 pH 9/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$, (c) CeVO_4 EG/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (d) CeVO_4 EDTA/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

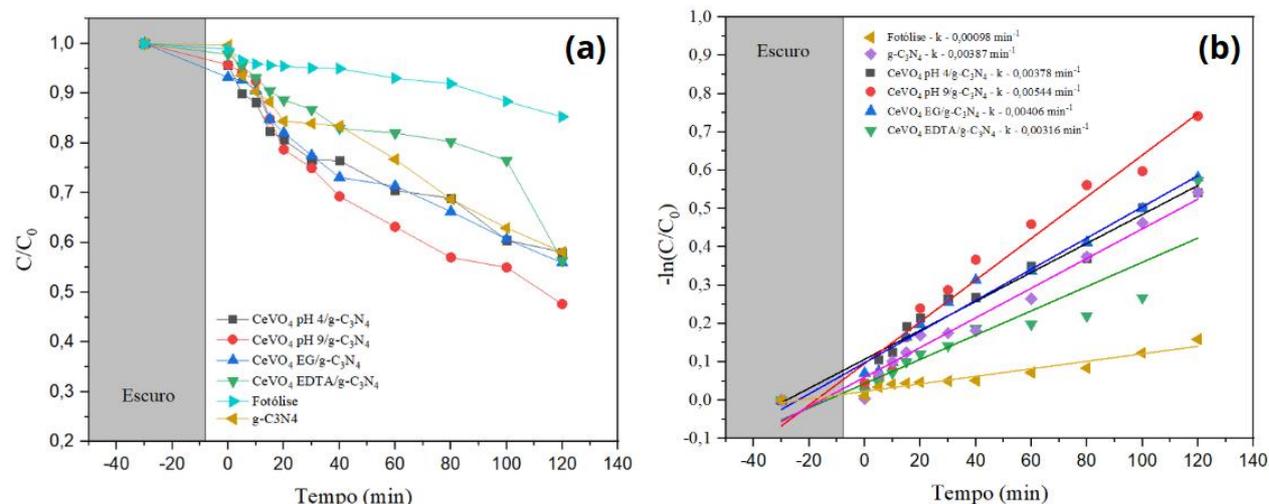


Fonte: elaborada pelo autor, 2025

As heteroestruturas apresentaram um desempenho superior tanto na adsorção quanto na fotocatalise. O CeVO_4 pH 4/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (figura 30 (a)) demonstrou maior eficiência, evidenciada por uma redução mais significativa na absorbância ao longo do tempo.

A eficiência de fotodegradação das amostras mostradas pelo gráfico de C/C_0 em função do tempo (t) e a cinética de reação da fotodegradação do AM também foi calculada para investigar o desempenho fotocatalítico, como é demonstrado na Figura 31.

Figura 31 - Gráfico de fotodegradação do AM com as heteroestruturas (a) gráfico de C/C_0 em função do tempo, (b) cinética de reação da fotodegradação do AM



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

De acordo com os gráficos, o CeVO_4 pH 9/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ foi a heteroestrutura que apresentou o melhor desempenho na degradação do AM e maior adsorção, tendo sua absorbância mais próxima de zero e ao maior valor de k , como demonstrado na Tabela 7.

Tabela 8 - Constante de velocidade e porcentagem de degradação do AM das amostras heteroestruturadas.

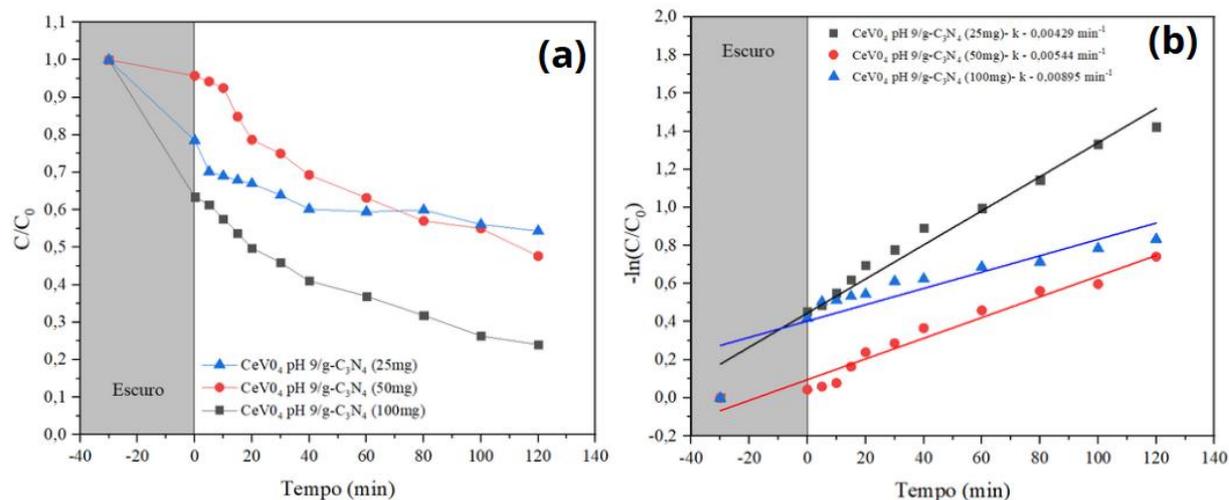
| Amostra | Adsorção | | %Fotodegradação | | k (min^{-1}) |
|--|----------|------|-----------------|-------|---------------------------|
| | C/C_0 | %E | C/C_0 | %E | |
| Fotólise | 0,989 | 1,1% | 0,8531 | 14,7% | 0,00098 |
| $\text{g-C}_3\text{N}_4$ | 0,9963 | 0,4% | 0,5811 | 41,9% | 0,00387 |
| CeVO_4 pH 4/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ | 0,9573 | 4,3% | 0,5810 | 41,9% | 0,00378 |
| CeVO_4 pH 9/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ | 0,9574 | 4,2% | 0,4765 | 52,3% | 0,00544 |
| CeVO_4 EG/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ | 0,9321 | 6,8% | 0,5594 | 44,1% | 0,00406 |
| CeVO_4 EDTA/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ | 0,9783 | 2,2% | 0,5638 | 43,6% | 0,00316 |

Fonte: elaborada pelo autor, 2025

Além disso, foram realizados testes com o AM aumentando a quantidade de catalisador heteroestruturado. Dessa forma, os resultados obtidos mostraram que a quantidade de

catalisador pode aumentar o potencial de degradação e adsorção, devido ao fato de existir uma quantidade ideal para uma melhor fotocatalise, conforme demonstrado na figura 32.

Figura 32 - Gráfico de fotodegradação variando a quantidade de catalizador (a) gráfico de C/C_0 em função do tempo, (b) cinética de reação da fotodegradação do AM



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

O gráfico mostra que o catalisador de 100 mg apresentou uma capacidade superior de adsorção e degradação do AM em comparação com as amostras de 50 mg e 25 mg. A redução da concentração do corante foi mais significativa com o CeVO_4 pH 9/g- C_3N_4 (25 mg) e o CeVO_4 pH 9/g- C_3N_4 (50 mg). Conseqüentemente, os valores de k para essas quantidades menores são inferiores ao do CeVO_4 pH 9/g- C_3N_4 (100 mg), evidenciando que a melhor eficiência foi alcançada com a amostra de 100 mg, conforme demonstrado na Tabela 8.

Tabela 9 - Constante de velocidade e porcentagem de degradação do AM aumentando a quantidade das amostras de CeVO_4 pH 4/g- C_3N_4 .

| Amostra | Adsorção | | Fotodegradação | | k (min ⁻¹) |
|--|------------------|-------|------------------|-------|------------------------|
| | C/C ₀ | %E | C/C ₀ | %E | |
| CeVO ₄ pH 9/g-C ₃ N ₄ (25mg) | 0,9599 | 5% | 0,442 | 55,8% | 0,00429 |
| CeVO ₄ pH 9/g-C ₃ N ₄ (50mg) | 0,9574 | 4,2% | 0,4765 | 52,3% | 0,00544 |
| CeVO ₄ pH 9/g-C ₃ N ₄ (100mg) | 0,634 | 36,6% | 0,241 | 75,9% | 0,00895 |

Fonte: elaborada pelo autor, 2025

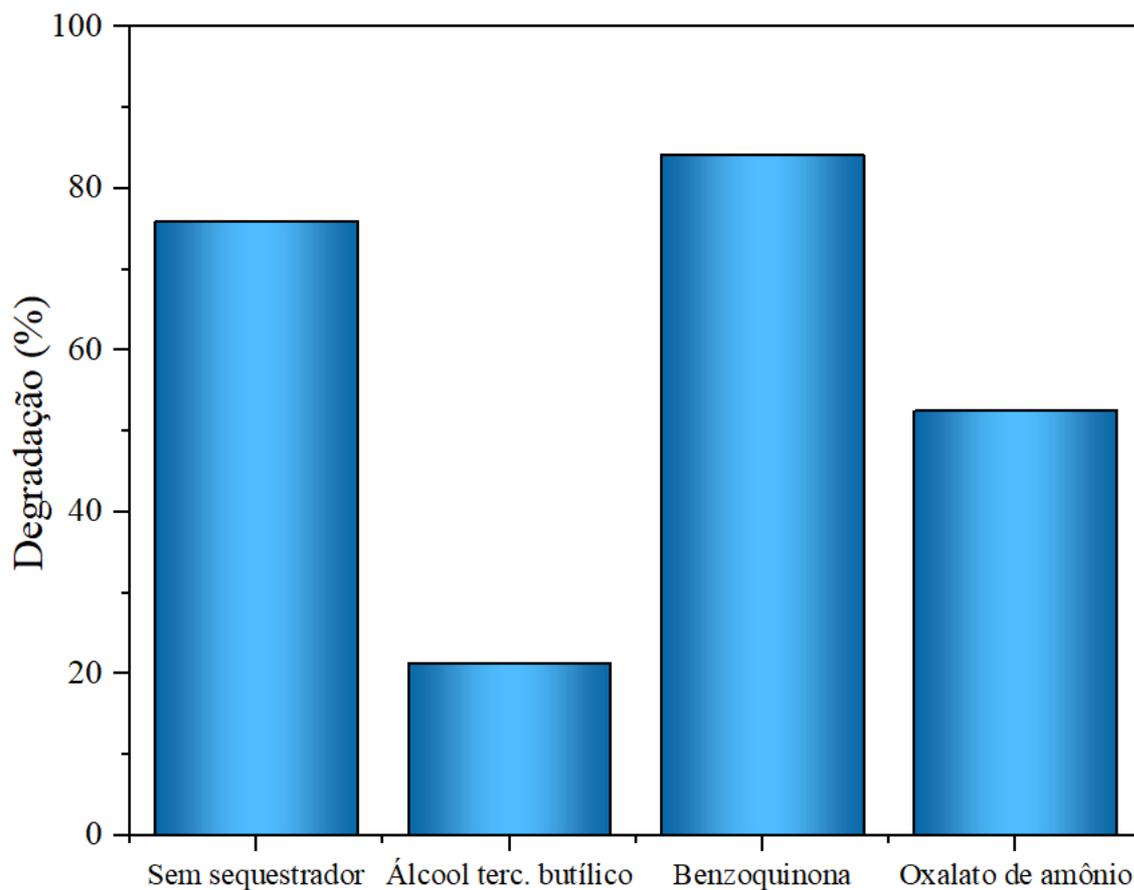
Dessa forma, o catalisador puro com o melhor desempenho foi o CeVO_4 pH 9, que apresentou 24% de adsorção e 26% de fotocatalise. O CeVO_4 pH 4/g- C_3N_4 apresentou a melhor atividade fotocatalítica entre os outros catalisadores, com 37% de adsorção e 39% de fotocatalise. Ao avaliar a quantidade de catalisador, observou-se que a proporção com maior capacidade fotocatalítica foi de 100mg.

5.9 Ensaio com sequestradores na degradação do azul de metileno

Foram realizados testes com sequestradores a fim de identificar os principais mecanismos envolvidos na fotodegradação do corante azul de metileno, utilizando 100 mg do composto CeVO_4 pH 9/g- C_3N_4 . Para isso, foram conduzidos experimentos com diferentes sequestradores de espécies reativas. Esses testes visaram identificar quais espécies oxidantes são predominantes durante o processo fotocatalítico. Os reagentes utilizados como sequestradores foram: álcool terc-butílico (ATB), benzoquinona (BQ) e oxalato de amônio (OA), sendo cada um seletivo para diferentes agentes oxidantes gerados durante a excitação do semicondutor.

A adição desses compostos ao sistema fotocatalítico permitiu avaliar, o papel de cada uma dessas espécies na degradação do corante (Figura 33). Os resultados obtidos indicaram as seguintes eficiências de degradação do azul de metileno na presença de cada sequestrador:

Figura 33 - Efeito de diferentes sequestradores na degradação fotocatalítica de AM



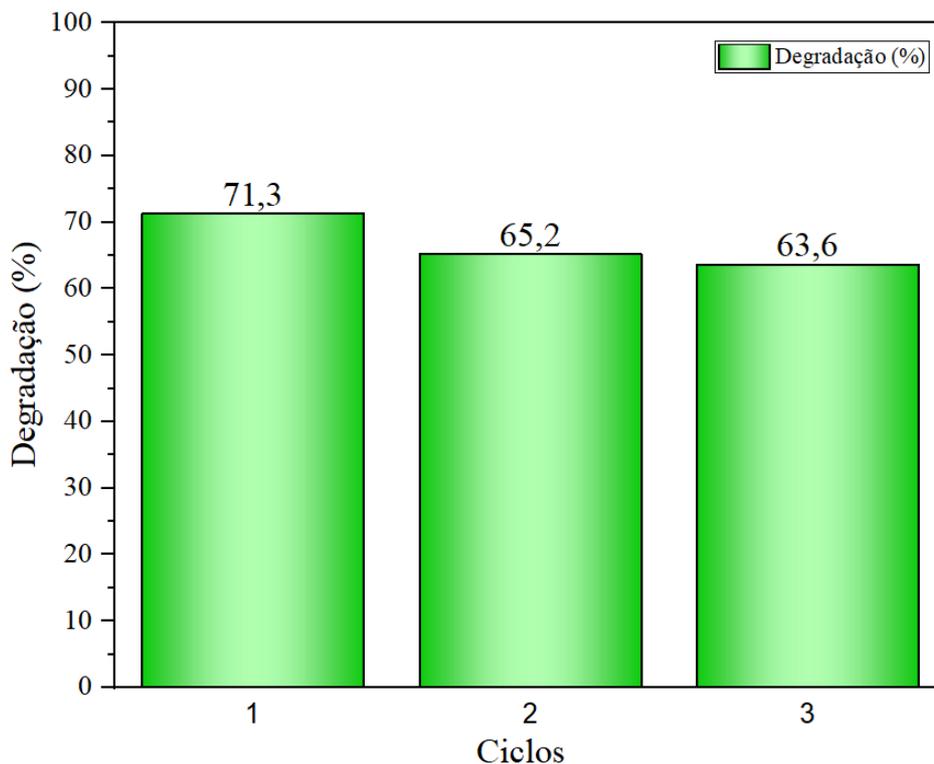
Fonte: elaborada pelo autor, 2025

A significativa redução da eficiência de degradação na presença do álcool terc-butílico sugere que os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são os principais responsáveis pela oxidação do azul de metileno no sistema fotocatalítico avaliado já que o corante teve menor porcentual de degradação de 21,8%.

5.10 Ensaio de reuso dos catalisadores na degradação do azul de metileno

Com o objetivo de avaliar a estabilidade e a viabilidade do reuso do catalisador CeVO_4 pH 9/g- C_3N_4 , foram realizados testes de reutilização ao longo de três ciclos consecutivos de fotodegradação do corante azul de metileno (Figura 34).

Figura 34 - Efeito do ciclo de reuso e eficiência para remoção de AM



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

Os resultados obtidos demonstram uma redução gradual na eficiência de degradação ao longo dos ciclos, passando de 71,3% no primeiro ciclo, para 65,2% no segundo e 63,6% no terceiro ciclo.

5.11 Diagrama de energia e possível processo de degradação.

Para propor o diagrama de energia de banda das amostras sintetizadas, o potencial da banda de condução (E_{BC}) e o potencial da banda de valência (E_{BV}) foram calculados usando a teoria de eletronegatividade de Mulliken de acordo com as seguintes equações:

$$E_{BV} = \chi - E_e + 0,5E_{gap}$$

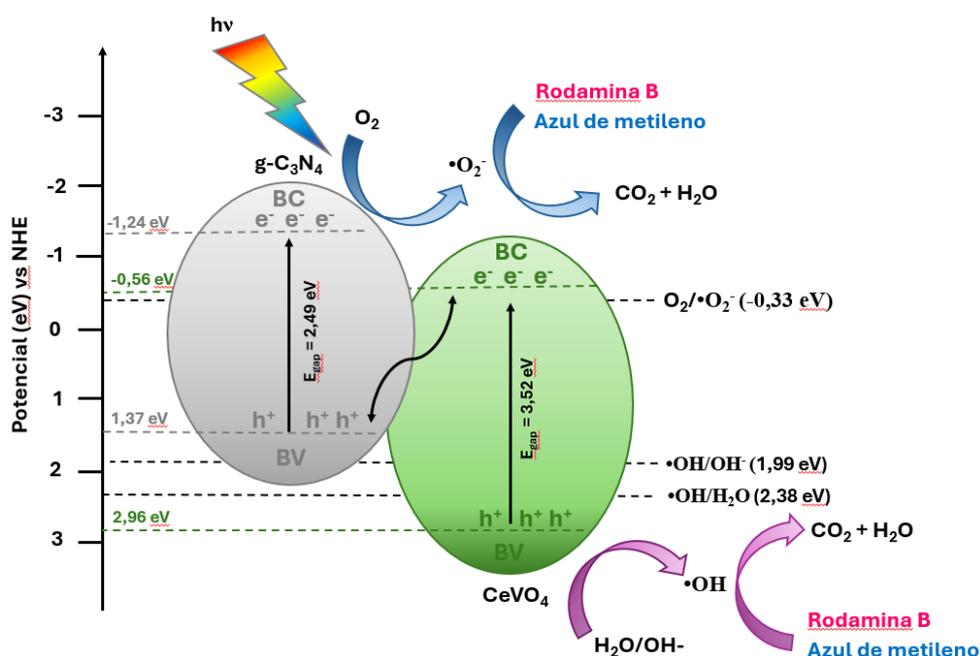
$$E_{BC} = E_{BV} - E_{gap}$$

onde χ é a eletronegatividade absoluta da amostra, que foi obtida pela média geométrica da eletronegatividade dos átomos constituintes da amostra ($\chi(\text{g-C}_3\text{N}_4) = 4,63 \text{ eV}$; $\chi(\text{CeVO}_4) = 5,70 \text{ eV}$), E_e é a energia do elétron livre na escala de hidrogênio (aproximadamente 4,5 eV), e E_{gap} é a energia do *band gap* calculada (BUTLER; GINLEY, 1978; REN, J. et al., 2017b).

Os potenciais da banda de condução (BC) e banda de valência (BV) do CeVO_4 e $\text{g-C}_3\text{N}_4$ são mostrados na Figura 35. O $\text{g-C}_3\text{N}_4$ apresenta os potenciais na borda da BC e BV em

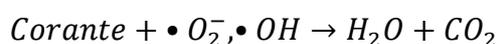
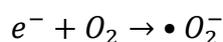
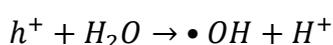
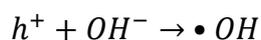
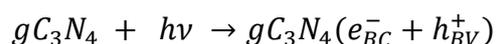
-1,24 eV e 1,37 eV, respectivamente. Para o CeVO_4 , os potenciais na borda da BC e BV estão -0,56 eV e 2,96 eV, respectivamente. Essa estrutura de bandas é responsável pela formação de heteroestrutura do tipo “esquema Z”. Neste esquema, os elétrons foto gerados na BC do CeVO_4 podem facilmente se recombinar com os buracos na BV do $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Os elétrons fotoinduzidos da BC do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ são usados para reduzir o O_2 e formar radicais $\cdot\text{O}_2^-$ ($\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^- = -0,33$ eV vs. NHE). Ainda, o $\cdot\text{O}_2^-$ existe porque o par $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ no CeVO_4 pode capturar elétrons para liberar $\cdot\text{O}_2^-$. Os buracos na BV do CeVO_4 podem reagir com OH^- e H_2O para formar $\cdot\text{OH}$ ($\cdot\text{OH}/\text{OH}^- = 1,99$ eV vs. NHE e $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 2,38$ eV vs. NHE). A transferência de carga pela recombinação dos pares elétron-lacuna nos dois semicondutores é dificultada e, assim, melhora a eficiência da foto-oxidação (LI, L.; WANG; WANG, 2018b; LU, G. et al., 2019).

Figura 35 - Esquema do mecanismo de separação dos pares elétron-buraco e as posições das BV e BC do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e CeVO_4 .



Fonte: elaborada pelo autor, 2025

O possível processo de degradação pode ser representado pelas equações:



6. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que amostras de CeVO_4 e das heteroestruturas $\text{CeVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ propostas foram eficientemente preparadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas. Este foi um método rápido, eficiente e ambientalmente correto para obtenção das nanopartículas.

A ordem estrutural de longa distância dos materiais foi confirmada por meio da análise das fases cristalinas, evidenciando que os átomos estão organizados de forma periódica e bem definida ao longo de toda a estrutura. Essa organização cristalina foi devidamente identificada e indexada com base nas respectivas fichas cristalográficas (DRX), demonstrando a alta cristalinidade dos materiais. A ausência de picos adicionais nos difratogramas de DRX indica que não há fases secundárias ou impurezas, evidenciando a pureza e a boa cristalinidade das amostras.

A espectroscopia FTIR confirmou a ordem estrutural a curta distância de todas as amostras, sendo observado os principais modos vibracionais Ce-O e V-O, além dos modos correspondentes da fase $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

A espectroscopia por reflectância difusa na região UV-vis permitiu confirmar a absorção de luz dos materiais, que ocorrem na região UV e visível no caso do CeVO_4 , e predominantemente na região visível para o $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Os respectivos cálculos de E_{gap} para cada material foram efetuados e variaram conforme mostram outros trabalhos da literatura.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura permitiram identificar a dispersão, tamanhos e morfologias das amostras, sendo que para o $\text{g-C}_3\text{N}_4$ predominam plaquetas de tamanhos variados com presença de buracos e/ou poros. Para o CeVO_4 , as morfologias variaram conforme alterou-se o pH, aditivo e solvente. Conforme esperado, observou-se a presença da morfologia do $\text{g-C}_3\text{N}_4$ e do CeVO_4 nas heteroestruturas formadas, e o método utilizado foi eficiente para obtenção de nanopartículas homogêneas e relativamente dispersas.

Os resultados mostraram que a amostra pura de 50 mg de CeVO_4 sintetizada em pH 4 e o $\text{G-C}_3\text{N}_4$ apresentaram maior eficiência na degradação da RhB, atingindo 48%, enquanto a amostra sintetizada em pH 9 foi mais eficiente na degradação do AM, alcançando 49,61%. As amostras heteroestruturadas de $\text{CeVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$, sintetizadas em pH 4, demonstraram desempenho superior em relação às amostras puras, com a amostra contendo 50 mg de catalisador alcançando taxas de degradação de 51% para RhB e para AM com 100 mg obteve 76% de degradação com o catalisador $\text{CeVO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ pH 9.

Os testes realizados com sequestradores de espécies reativas no processo fotocatalítico permitiram identificar os principais agentes oxidantes envolvidos na degradação dos corantes orgânicos. A adição do álcool terc-butílico, sequestrador seletivo dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), promoveu uma acentuada redução na eficiência de degradação, revelando que essas espécies são os principais agentes responsáveis pela oxidação da rodamina B e do azul de metileno. Esse comportamento foi confirmado pelos baixos percentuais de remoção obtidos, correspondentes a 21,3% para a RhB e 21,8% para o AM, valores significativamente inferiores aos observados na ausência do sequestrador, evidenciando a importância dos $\bullet\text{OH}$ no mecanismo fotocatalítico analisado. Os testes de reusabilidade do catalisador mostraram-se satisfatórios.

A variação mínima na eficiência de degradação ao longo de três ciclos consecutivos demonstra que o material apresenta notável estabilidade estrutural e desempenho catalítico consistente, mesmo após múltiplas utilizações.

Com base nesses resultados, pode-se concluir que as heteroestruturas sintetizadas foram eficazes na fotodegradação dos dois corantes modelo sob irradiação de luz simulada solar, apresentando não apenas alta eficiência inicial, mas também resiliência frente ao reuso, o que reforça seu potencial para aplicações ambientais em escala real.

Os dados obtidos indicam que esses materiais são promissores para a fotodegradação de outros contaminantes orgânicos presentes em efluentes, contribuindo significativamente para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis de remediação ambiental e tratamento de águas residuais.

REFERÊNCIAS

- . Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011 - Federal - LegisWeb. [s.d.]. Recuperado 27 de agosto de 2024. <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>.
- Abdesselem, Mouna, Markus Schoeffel, Isabelle Maurin, Rivo Ramodiharilafy, Gwennhael Autret, Olivier Clément, Pierre-Louis Tharaux, Jean-Pierre Boilot, Thierry Gacoin, e Cedric Bouzigues. 2014. “Multifunctional rare-earth vanadate nanoparticles: luminescent labels, oxidant sensors, and MRI contrast agents”. *ACS nano* 8(11):11126–37.
- Ajmal, Anila, Imran Majeed, Riffat Naseem Malik, Hicham Idriss, e Muhammad Amtiaz Nadeem. 2014. “Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview”. *Rsc Advances* 4(70):37003–26.
- Akhundi, Anise, e Aziz Habibi-Yangjeh. 2015. “Ternary g-C₃N₄/ZnO/AgCl nanocomposites: synergistic collaboration on visible-light-driven activity in photodegradation of an organic pollutant”. *Applied Surface Science* 358:261–69.
- Akram, Muhammad Yasir, Tuba Ashraf, Lei Tong, Xiulian Yin, Hongjun Dong, e Huiling Lu. 2024. “Architecting high-performance photocatalysts: A review of modified 2D/2D graphene/g-C₃N₄ heterostructures”. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 113415.
- Alkorbi, Ali S., K. Yogesh Kumar, M. K. Prashanth, L. Parashuram, Antonio Abate, Fahad A. Alharti, Byong-Hun Jeon, e M. S. Raghu. 2022. “Samarium vanadate affixed sulfur self doped g-C₃N₄ heterojunction; photocatalytic, photoelectrocatalytic hydrogen evolution and dye degradation”. *International Journal of Hydrogen Energy* 47(26):12988–3.
- Ameri, Vahid, Mohammad Eghbali-Arani, e Saeid Pourmasoud. 2017. “New route for preparation of cerium vanadate nanoparticles with different morphology and investigation of optical and photocatalytic properties”. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28(24):18835–41.
- Bai, Xiaojuan, Li Wang, e Yongfa Zhu. 2012. “Visible photocatalytic activity enhancement of ZnWO₄ by graphene hybridization”. *ACS Catalysis* 2(12):2769–78.
- Balapure, Aniket, Jayati Ray Dutta, e Ramakrishnan Ganesan. 2024. “Recent advances in semiconductor heterojunctions: a detailed review of the fundamentals of photocatalysis, charge transfer mechanism and materials”. *RSC Applied Interfaces* 1(1):43–69.
- Balaram, Vysetti. 2019. “Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact”. *Geoscience Frontiers* 10(4):1285–1303.
- Banerjee, Chayan, Nilesh Dudwadkar, Subhash Chandra Tripathi, Pritam Maniklal Gandhi, Vinita Grover, Chetan Prakash Kaushik, e Avesh Kumar Tyagi. 2014. “Nano-cerium vanadate: a novel inorganic ion exchanger for removal of americium and uranium from simulated aqueous nuclear waste”. *Journal of hazardous materials* 280:63–70.
- Barros, Fernando José Soares, Klebson Lucas Pereira Cardozo, Guilherme Henrique Cruvinel, Elson Longo, Marco Aurélio Suller Garcia, Auro Atsushi Tanaka, e Ivo Mateus Pinatti. 2024. “Microwave-assisted hydrothermal synthesis of CeVO₄ nanostructures: exploring their applicability in supercapacitor technologies”. *Journal of Materials Science* 59(10):4236–51.
- Beltran, Armando, Lourdes Gracia, Juan Andres, e Elson Longo. 2017. “First-principles study on polymorphs of AgVO₃: assessing to structural stabilities and pressure-induced transitions”. *The Journal of Physical Chemistry C* 121(49):27624–42.
- Bertolli, Giovanna Elise Soares, Mariana Vulcani Santana, Nicolas Rodrigues Litsas, Nicole Lisounenko, e Sophia Sayuri Abe. 2021. “Produção de xampu com óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) e análise físico-químicas”.
- Bjelajac, Andjelika, Ileana Florea, Mihai Zamfir, Sandrine Tusseau Nenez, e Costel Sorin Cojocaru. 2023. “Photocatalytic active ZnO_{1-x}S_x@CNTs heteronanostructures”. *Nanotechnology* 34(49):495704.
- Butler, M. A., e D. S. Ginley. 1978. “Prediction of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces from atomic electronegativities”. *Journal of the Electrochemical Society* 125(2):228.
- Cadan, Fellipe Magioli. 2017. “Otimização da síntese de nitreto de carbono grafitico e a formação de heteroestruturas com trióxido de tungstênio”.

- Cai, Zhengqing, Youmin Sun, Wen Liu, Fei Pan, Peizhe Sun, e Jie Fu. 2017. “An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater”. *Environmental Science and Pollution Research* 24:15882–904.
- Chai, Song-Hai, Hao-Peng Wang, Yu Liang, e Bo-Qing Xu. 2009. “Sustainable production of acrolein: preparation and characterization of zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid catalyst for gas-phase dehydration of glycerol”. *Applied Catalysis A: General* 353(2):213–22.
- Chandrashekar, C. K., P. Madhusudan, H. P. Shivaraju, C. P. Sajan, B. Basavalingu, S. Ananda, e K. Byrappa. 2018. “Synthesis of rare earth-doped yttrium vanadate polyscale crystals and their enhanced photocatalytic degradation of aqueous dye solution”. *International Journal of Environmental Science and Technology* 15:427–40.
- Chen, Limiao. 2006. “Hydrothermal synthesis and ethanol sensing properties of CeVO₄ and CeVO₄-CeO₂ powders”. *Materials Letters* 60(15):1859–62.
- Chen, Xiaoping, Zhixiang Zhang, Lina Chi, Aathira Krishnadas Nair, Wenfeng Shangguan, e Zheng Jiang. 2016. “Recent advances in visible-light-driven photoelectrochemical water splitting: catalyst nanostructures and reaction systems”. *Nano-micro letters* 8:1–12.
- Cheng, Yung-Yi, e Tung-Hu Tsai. 2017. “Pharmacokinetics and biodistribution of the illegal food colorant rhodamine B in rats”. *Journal of agricultural and food chemistry* 65(5):1078–85.
- Chi, Mingyang. 2021. “Study of chemically reactive surfaces of TiO₂ and Ag/TiO₂ for adsorptive desulfurization of liquid fuels and photocatalysis applications”.
- Cooper, Lyndon F., Yongsheng Zhou, Jun Takebe, Juanli Guo, Armin Abron, Anders Holmén, e Jan Eirik Ellingsen. 2006. “Fluoride modification effects on osteoblast behavior and bone formation at TiO₂ grit-blasted cp titanium endosseous implants”. *Biomaterials* 27(6):926–36.
- Dahanayake, Ama, Chamila A. Gunathilake, Achala Pallegedara, e Piumal Jayasinghe. 2023. “Recent developments in noble metal-free catalysts for a photocatalytic water splitting process—a review”. *Journal of Composites Science* 7(2):64.
- Delgado, Isabella Fernandes, e Francisco J. R. Paumgartten. 2013. “Desafios atuais da pesquisa em toxicologia: avaliação da toxicidade de nanomateriais manufaturados para o desenvolvimento”. *Vigilância Sanitária em Debate: Sociedade, Ciência & Tecnologia* 1(4):11–24.
- Ding, Jinjin, Xuan Liu, Miao Wang, Quan Liu, Tongming Sun, Guoqing Jiang, e Yanfeng Tang. 2018. “Controlled synthesis of CeVO₄ hierarchical hollow microspheres with tunable hollowness and their efficient photocatalytic activity”. *CrystEngComm* 20(31):4499–4505.
- Ding, Lujia, Qitong Han, Hong Lu, Yong Yang, Gang Lu, Hui Zhang, Xueqin Ran, Yingdong Xia, Ping Li, e Yonghua Chen. 2021. “Valence regulation of ultrathin cerium vanadate nanosheets for enhanced photocatalytic CO₂ reduction to CO”. *Catalysts* 11(9):1115.
- Drumm, Fernanda Caroline, Ademir Eloi Gerhardt, Gabriel D’avila Fernandes, Patricia Chagas, Mariana Scheffer Sucolotti, e P. D. da C. Kemerich. 2014. “Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores”. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental* 18(1):66–78.
- Dutta, Vishal, Sheetal Sharma, Pankaj Raizada, Ahmad Hosseini-Bandegharai, Vinod Kumar Gupta, e Pardeep Singh. 2019. “Review on augmentation in photocatalytic activity of CoFe₂O₄ via heterojunction formation for photocatalysis of organic pollutants in water”. *Journal of Saudi Chemical Society* 23(8):1119–36.
- Ekthammathat, Nuengruethai, Titipun Thongtem, Anukorn Phuruangrat, e Somchai Thongtem. 2013. “Synthesis and characterization of CeVO₄ by microwave radiation method and its photocatalytic activity”. *Journal of Nanomaterials* 2013(1):434197.
- Fagodia, Saroj Kumari, Harminder Pal Singh, Daizy Rani Batish, e Ravinder Kumar Kohli. 2017. “Phytotoxicity and cytotoxicity of Citrus aurantiifolia essential oil and its major constituents: Limonene and citral”. *Industrial crops and products* 108:708–15.
- Fan, Chunya, Qinqin Liu, Tiandong Ma, Jiyou Shen, Yang Yang, Hua Tang, Yaping Wang, e Juan Yang. 2016. “Fabrication of 3D CeVO₄/graphene aerogels with efficient visible-light photocatalytic activity”. *Ceramics International* 42(8):10487–92.
- Farhadi, Hajar, Mehdi Mousavi-Kamazani, Narjes Keramati, e Sanaz Alamdari. 2024. “One-step hydrothermal synthesis of CeVO₄/bentonite nanocomposite as a dual-functional photocatalytic adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions”. *Scientific Reports* 14(1):14824.

- Fei, Xuening, e Yingchun Gu. 2009. "Progress in modifications and applications of fluorescent dye probe". *Progress in Natural Science* 19(1):1–7.
- Fengzhen, L. I. U., SHAO Xin, Y. I. N. Yibin, ZHAO Limin, S. U. N. Qiaozhen, SHAO Zhuwei, L. I. U. Xuehua, e MENG Xianhua. 2011. "Selective synthesis and growth mechanism of CeVO₄ nanoparticals via hydrothermal method". *Journal of Rare Earths* 29(2):97–100.
- Fu, Junwei, Jiaguo Yu, Chuanjia Jiang, e Bei Cheng. 2018. "g-C₃N₄-Based heterostructured photocatalysts". *Advanced Energy Materials* 8(3):1701503.
- Ghiselli, Gislaïne, e Wilson F. Jardim. 2007. "Interferentes endócrinos no ambiente". *Química nova* 30:695–706.
- Ghotekar, Suresh, Shreyas Pansambal, Kun-Yi Andrew Lin, Dattaprasad Pore, e Rajeshwari Oza. 2023. "Recent advances in synthesis of CeVO₄ nanoparticles and their potential scaffold for photocatalytic applications". *Topics in Catalysis* 66(1):89–103.
- Gomes, Joana Margarida Mateus. 2019. "Influência de parâmetros operacionais na formação de trihalometanos em águas residuais desinfetadas com cloro".
- Guarheiro, Lilian L. N., Pérola C. Vasconcellos, e Maria Cristina Solci. 2011. "Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: uma breve revisão".
- Gusmão, Lucas Luiz. 2014. "Tratamento de efluentes de indústria têxtil pelo processo de adsorção-fotooxidação empregando-se o compósito magnético quitosana-TiO₂-óxido de ferro".
- Hernando, María Dolores, M. Mezcuca, Amadeo R. Fernández-Alba, e Damià Barceló. 2006. "Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments". *Talanta* 69(2):334–42.
- Hou, Jimin, Huihan Huang, Zhizhong Han, e Haibo Pan. 2016. "The role of oxygen adsorption and gas sensing mechanism for cerium vanadate (CeVO₄) nanorods". *Rsc Advances* 6(18):14552–58.
- Huang, Fei, Aihua Yan, e Hui Zhao. 2016. "Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO₂ Photocatalyst". *Semiconductor photocatalysis: materials, mechanisms and applications* 31.
- Huang, Han Jie, Wen Long She, e Hai Peng Huang. 2012. "Efficient and Stable Photocatalytic Activity of CeVO₄/TiO₂ Nanocrystalline Heterojunction under Visible Light Irradiation". *Advanced Materials Research* 383:3183–87.
- Huang, Liying, Hui Xu, Yeping Li, Huaming Li, Xiaonong Cheng, Jixiang Xia, Yuanguo Xu, e Guobin Cai. 2013. "Visible-light-induced WO₃/gC₃N₄ composites with enhanced photocatalytic activity". *Dalton Transactions* 42(24):8606–16.
- Jain, Rajeev, Megha Mathur, Shalini Sikarwar, e Alok Mittal. 2007. "Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments". *Journal of environmental management* 85(4):956–64.
- Jones, D. A., S. W. Kingman, D. N. Whittles, e I. S. Lowndes. 2007. "The influence of microwave energy delivery method on strength reduction in ore samples". *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 46(4):291–99.
- Jovanović, Dragana J., Željka Antić, Radenka M. Krsmanović, Miodrag Mitrić, Vesna Đorđević, Barbora Bártová, e Miroslav D. Dramićanin. 2013. "Annealing effects on the microstructure and photoluminescence of Eu³⁺-doped GdVO₄ powders". *Optical Materials* 35(10):1797–1804.
- Junior, Ismael Laurindo Costa, Adelmo L. Pletsch, e Yohandra R. Torres. 2014. "Ocorrência de fármacos antidepressivos no meio ambiente-revisão". *Revista Virtual de Química* 6(5):1408–31.
- Kamble, Damayanti Ramchandra, Sachin Vasant Bangale, Suresh Kushinath Ghotekar, e Sambhaji Rau Bamane. 2018. "Efficient synthesis of CeVO₄ nanoparticles using combustion route and their antibacterial activity". *Journal of Nanostructures* 8(2):144–51.
- Kawada, Takahiro, Asuka Ikematsu, Tonami Tajiri, Shinichi Takeshima, e Masato Machida. 2015. "Structure and SO₃ decomposition activity of CeVO₄/SiO₂ catalysts for solar thermochemical water splitting cycles". *International Journal of Hydrogen Energy* 40(34):10726–33.
- Kayranli, Birol. 2011. "Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study". *Chemical engineering journal* 173(3):782–91.
- Keerthana, S. P., R. Yuvakkumar, G. Ravi, L. Kungumadevi, e V. Ravi Sankar. 2024. "Hydrothermal synthesis of CeVO₄/g-C₃N₄ Z-scheme photocatalyst for removal of dyes under photocatalysis". *Inorganic Chemistry Communications* 168:112928.

- Khan, Mohammad Mansoob, Debabrata Pradhan, e Youngku Sohn. 2017. *Nanocomposites for visible light-induced photocatalysis*. Vol. 101. Springer.
- Kubelka, Paul, e Franz Munk. 1931. "An article on optics of paint layers". *Z. Tech. Phys* 12(593–601):259–74.
- Kumar, Suneel, Ashish Kumar, Ashish Bahuguna, Vipul Sharma, e Venkata Krishnan. 2017. "Two-dimensional carbon-based nanocomposites for photocatalytic energy generation and environmental remediation applications". *Beilstein journal of Nanotechnology* 8(1):1571–1600.
- Leeladevi, K., M. Arunpandian, J. Vinoth Kumar, T. Chellapandi, M. Thiruppathi, G. Madhumitha, Jeong-Won Lee, e E. R. Nagarajan. 2021a. "Fabrication of 3D pebble-like CeVO₄/g-C₃N₄ nanocomposite: a visible light-driven photocatalyst for mitigation of organic pollutants". *Diamond and Related Materials* 116:108424.
- Leeladevi, K., M. Arunpandian, J. Vinoth Kumar, T. Chellapandi, M. Thiruppathi, G. Madhumitha, Jeong-Won Lee, e E. R. Nagarajan. 2021b. "Fabrication of 3D pebble-like CeVO₄/g-C₃N₄ nanocomposite: a visible light-driven photocatalyst for mitigation of organic pollutants". *Diamond and Related Materials* 116:108424.
- Li, Li, Haoran Wang, e Xiong Wang. 2018a. "CeVO₄ nanofibers hybridized with g-C₃N₄ nanosheets with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity". *Solid State Communications* 269:11–15.
- Li, Li, Haoran Wang, e Xiong Wang. 2018b. "CeVO₄ nanofibers hybridized with g-C₃N₄ nanosheets with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity". *Solid State Communications* 269:11–15.
- Li, Xuan, Corrado Garlisi, Qiangshun Guan, Shoaib Anwer, Khalid Al-Ali, Giovanni Palmisano, e Lianxi Zheng. 2021. "A review of material aspects in developing direct Z-scheme photocatalysts". *Materials Today* 47:75–107.
- Ling, Grayson Zhi Sheng, Valerie Bei-Yuan Oh, Choon Yian Haw, Lling-Lling Tan, e Wee-Jun Ong. 2023. "g-C₃N₄ photocatalysts: utilizing electron–hole pairs for boosted redox capability in water splitting". *Energy Material Advances* 4:0038.
- Liu, Jintong, Jing Huang, Lei Zhang, e Jianping Lei. 2021. "Multifunctional metal–organic framework heterostructures for enhanced cancer therapy". *Chemical Society Reviews* 50(2):1188–1218.
- Liu, Yucheng, Guobiao Li, Dong Wang, Zhenchen Zhong, Kaibo Hu, Chuanqi Zhang, Guoping Hu, Xuewei Li, e Yinhua Wan. 2023. "Lanthanide-doped upconversion glass–ceramic photocatalyst fabricated from fluorine-containing waste for the degradation of organic pollutants". *Journal of Colloid and Interface Science* 638:461–74.
- Low, Jingxiang, Chuanjia Jiang, Bei Cheng, Swelm Wageh, Ahmed A. Al-Ghamdi, e Jiaguo Yu. 2017. "A review of direct Z-scheme photocatalysts". *Small methods* 1(5):1700080.
- Low, Jingxiang, Jiaguo Yu, Mietek Jaroniec, Swelm Wageh, e Ahmed A. Al-Ghamdi. 2017. "Heterojunction photocatalysts". *Advanced materials* 29(20):1601694.
- Lu, Guang, Zishuai Lun, Hongyu Liang, Hui Wang, Zheng Li, e Wei Ma. 2019. "In situ fabrication of BiVO₄-CeVO₄ heterojunction for excellent visible light photocatalytic degradation of levofloxacin". *Journal of Alloys and Compounds* 772:122–31.
- Lu, Guang, Ben Song, Zheng Li, Hongyu Liang, e Xuejun Zou. 2020. "Photocatalytic degradation of naphthalene on CeVO₄ nanoparticles under visible light". *Chemical Engineering Journal* 402:125645.
- Lu, Guang, Xuejun Zou, Fei Wang, Hui Wang, e Wei Li. 2017. "Facile fabrication of CeVO₄ microspheres with efficient visible-light photocatalytic activity". *Materials Letters* 195:168–71.
- Lu, Jinjie, Qinwei Lu, Lu Di, Yi Zhou, e Yanbo Zhou. 2023. "Iron-based biochar as efficient persulfate activation catalyst for emerging pollutants removal: A review". *Chinese Chemical Letters* 34(11):108357.
- Luo, Feng, Chun-Jiang Jia, Rui Liu, Ling-Dong Sun, e Chun-Hua Yan. 2013. "Nanorods-assembled CeVO₄ hollow spheres as active catalyst for oxidative dehydrogenation of propane". *Materials Research Bulletin* 48(3):1122–27.
- Machado, Ênio Leandro, Vagner de Sales Dambros, Lourdes Teresinha Kist, Eduardo Alexis Alcayaga Lobo, Solange Bosio Tedesco, e Celso Camilo Moro. 2012. "Use of ozonization for

- the treatment of dye wastewaters containing rhodamine B in the agate industry". *Water, Air, & Soil Pollution* 223:1753–64.
- Mahapatra, Sudarshan, R. Vinu, T. N. Guru Row, e Giridhar Madras. 2008. "Kinetics of photoconversion of cyclohexane and benzene by LnVO_4 and LnMoO_4 ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr and Nd}$)". *Applied Catalysis A: General* 351(1):45–53.
- Majhi, Dibyananda, Krishnendu Das, Ranjit Bariki, Subash Padhan, Abtar Mishra, Rohan Dhiman, Priyanka Dash, Bismita Nayak, e B. G. Mishra. 2020. "A facile reflux method for in situ fabrication of a non-cytotoxic $\text{Bi}_2\text{S}_3/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ ternary photocatalyst: A novel dual Z-scheme system with enhanced multifunctional photocatalytic activity". *Journal of Materials Chemistry A* 8(41):21729–43.
- Matos, Andrezza Pereira de. 2024. "Desempenho de nanomateriais na degradação fotocatalítica da Rodamina B sob radiação solar".
- Maxwell, Lindley, Hector Martinez, Alejandro Martin-Rodriguez, Silvia Gomez-Coca, Kari Rissanen, e Eliseo Ruiz. 2020. "Metal–Organic Nanocapsules with Functionalized s-Heptazine Ligands". *Inorganic Chemistry* 60(2):570–73.
- Mazloom, Fatemeh, Maryam Masjedi-Arani, e Masoud Salavati-Niasari. 2016. "Controllable synthesis, characterization and photocatalytic studies on cadmium vanadate nanostructures". *Journal of Molecular Liquids* 220:566–72.
- McGregor, Douglas B., Alison G. Brown, Susan Howgate, Douglas McBride, Colin Riach, William J. Caspary, e J. H. Carver. 1991. "Responses of the L5178Y mouse lymphoma cell forward mutation assay. V: 27 coded chemicals". *Environmental and molecular mutagenesis* 17(3):196–219.
- Mishra, Nirmalendu S., Aneek Kuila, Pichiah Saravanan, Detlef Bahnemann, Min Jang, e Santosh Routu. 2023. "Simultaneous S-scheme promoted $\text{Ag}@ \text{AgVO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CeVO}_4$ heterojunction with enhanced charge separation and photo redox ability towards solar photocatalysis". *Chemosphere* 326:138496.
- Mishra, S., M. Priyadarshinee, A. K. Debnath, K. P. Muthe, B. C. Mallick, N. Das, e P. Parhi. 2020. "Rapid microwave assisted hydrothermal synthesis cerium vanadate nanoparticle and its photocatalytic and antibacterial studies". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 137:109211.
- Mishra, Sanjibani, Siba Soren, Anil Krishna Debnath, Kunal Muthe, Nigamananda Das, e Purnendu Parhi. 2023. "Microwave-mediated One-step Synthesis of $\text{CeVO}_4\text{-rGO}$ Composites with Enhanced Photocatalytic Activity under Visible Light". *ChemistrySelect* 8(12):e202203968.
- Mosleh, Mohammadreza, e Afsane Mahinpour. 2016. "Sonochemical synthesis and characterization of cerium vanadate nanoparticles and investigation of its photocatalyst application". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27:8930–34.
- Myrick, Michael L., Michael N. Simcock, Megan Baranowski, Heather Brooke, Stephen L. Morgan, e Jessica N. McCutcheon. 2011. "The Kubelka-Munk diffuse reflectance formula revisited". *Applied Spectroscopy Reviews* 46(2):140–65.
- Narkbuakaew, Tanaporn, e Pornapa Sujaridworakun. 2020. "Synthesis of tri-s-triazine based gC_3N_4 photocatalyst for cationic rhodamine B degradation under visible light". *Topics in Catalysis* 63:1086–96.
- Nascimento, Márcia Helena Cassago. 2023. "Aprendizagem de máquina na solução de problemas químicos: floresta aleatória aplicada à espectrometria na região do infravermelho".
- Nayak, Susanginee, e Kulamani Parida. 2021. "Recent progress in $\text{LDH}@ \text{graphene}$ and analogous heterostructures for highly active and stable photocatalytic and photoelectrochemical water splitting". *Chemistry–An Asian Journal* 16(16):2211–48.
- Nosaka, Yoshio, e Atsuko Y. Nosaka. 2017. "Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis". *Chemical reviews* 117(17):11302–36.
- De Oliveira, R C, Lourdes Gracia, Marcelo de Assis, M. Siu Li, Juan Andres, Elson Longo, e Laécio Santos Cavalcante. 2016. "Disclosing the electronic structure and optical properties of $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7$ crystals: experimental and theoretical insights". *CrystEngComm* 18(34):6483–91.
- De Oliveira, Regiane Cristina, Marcelo Assis, Mayara Mondego Teixeira, Maya Dayana Penha Da Silva, Maximo Siu Li, Juan Andres, Lourdes Gracia, e Elson Longo. 2016. "An experimental

- and computational study of β -AgVO₃: optical properties and formation of Ag nanoparticles”. *The Journal of Physical Chemistry C* 120(22):12254–64.
- Pagano, Giovanni, Francesco Aliberti, Marco Guida, Rahime Oral, Antonietta Siciliano, Marco Trifuoggi, e Franca Tommasi. 2015. “Rare earth elements in human and animal health: state of art and research priorities”. *Environmental research* 142:215–20.
- Panichev, A. M. 2015. “Rare earth elements: review of medical and biological properties and their abundance in the rock materials and mineralized spring waters in the context of animal and human geophagia reasons evaluation”. *Achievements in the Life Sciences* 9(2):95–103.
- Pastor, Ernest, Michael Sachs, Shababa Selim, James R. Durrant, Artem A. Bakulin, e Aron Walsh. 2022. “Electronic defects in metal oxide photocatalysts”. *Nature Reviews Materials* 7(7):503–21.
- Patil, Amol S., Arun V Patil, Chandrakant G. Dighavkar, Vishnu A. Adole, e Umesh J. Tupe. 2022. “Synthesis techniques and applications of rare earth metal oxides semiconductors: A review”. *Chemical Physics Letters* 796:139555.
- Pelaez, Miguel, Nicholas T. Nolan, Suresh C. Pillai, Michael K. Seery, Polycarpos Falaras, Athanassios G. Kontos, Patrick S. M. Dunlop, Jeremy W. J. Hamilton, J. Anthony Byrne, e Kevin O’shea. 2012. “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications”. *Applied Catalysis B: Environmental* 125:331–49.
- Pereira, Aline Ramalho Brandão, Frank Lucarini Bueno, Samantha Cristine Santos, Cláudio Antônio Andrade Lima, e Amanda Latércia Tranches Dias. 2010. “Biodegradação de corantes e efluentes têxteis por fungos”. *Holos environment* 10(2):165–79.
- Petronella, F., A. Truppi, C. Ingrosso, T. Placido, M. Striccoli, M. L. Curri, A. Agostiano, e R. Comparelli. 2017. “Nanocomposite materials for photocatalytic degradation of pollutants”. *Catalysis Today* 281:85–100.
- Phuruangrat, Anukorn, Budsabong Kuntalue, Somchai Thongtem, e Titipun Thongtem. 2016. “Effect of PEG on phase, morphology and photocatalytic activity of CeVO₄ nanostructures”. *Materials Letters* 174:138–41.
- Pinatti, Ivo M., Tatiana M. Mazzo, Rosana F. Gonçalves, José A. Varela, Elson Longo, e Ieda L. V Rosa. 2016. “CaTiO₃ and Ca_{1–3x}Sm_xTiO₃: Photoluminescence and morphology as a result of Hydrothermal Microwave Methodology”. *Ceramics International* 42(1):1352–60.
- Pinatti, Ivo M., Paula F. S. Pereira, Marcelo De Assis, Elson Longo, e Ieda L. V Rosa. 2019. “Rare earth doped silver tungstate for photoluminescent applications”. *Journal of Alloys and Compounds* 771:433–47.
- Prasad, Saradh, Valderi Duarte Leite, Renato Alexandre Costa Santana, e E. A. Medeiros. 2006. “Electrometric studies on formation of cerium vanadates as a function of pH”. *Eclética Química* 31:31–38.
- Qiu, Fazheng, Wenjun Li, Fangzhi Wang, Hongda Li, Xintong Liu, e Jiayi Sun. 2017. “In-situ synthesis of novel Z-scheme SnS₂/BiOBr photocatalysts with superior photocatalytic efficiency under visible light”. *Journal of colloid and interface science* 493:1–9.
- Rahimi-Nasrabadi, Mehdi, Farhad Ahmadi, e Ali Fosooni. 2017. “Influence of capping agents additives on morphology of CeVO₄ nanoparticles and study of their photocatalytic properties”. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28:537–42.
- Rajeshwari, G., e G. T. Chandrappa. 2018. “SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PHOTO CATALYTIC ACTIVITY OF YVO₄ NANO POWDER BY V₂O₅ GEL METHOD”. *Recent Advances in Materials Science and Biophysics* 46.
- Ren, J., Y. Z. Wu, Y. Dai, D. W. Sha, M. Chen, J. J. Wang, J. M. Pan, H. Tang, X. N. Cheng, e X. H. Yan. 2017a. “Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity of CeVO₄/graphitic C₃N₄ photocatalysts for organic dye degradation”. *Materials technology* 32(9):574–83.
- Ren, J., Y. Z. Wu, Y. Dai, D. W. Sha, M. Chen, J. J. Wang, J. M. Pan, H. Tang, X. N. Cheng, e X. H. Yan. 2017b. “Enhanced visible-light-driven photocatalytic activity of CeVO₄/graphitic C₃N₄ photocatalysts for organic dye degradation”. *Materials technology* 32(9):574–83.
- Ren, Manli, Yanhui Ao, Peifang Wang, e Chao Wang. 2019. “Construction of silver/graphitic-C₃N₄/bismuth tantalate Z-scheme photocatalyst with enhanced visible-light-driven performance for sulfamethoxazole degradation”. *Chemical Engineering Journal* 378:122122.

- Richardson, Stephen D., Clint S. Willson, e Kelly A. Rusch. 2004. "Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system". *Groundwater* 42(5):678–88.
- Rocha, Otidene Rossiter Sá da, Grazielle Elisandra do Nascimento, Natália Ferreira Campos, Valdinete Lins da Silva, e Marta Maria Menezes Bezerra Duarte. 2012. "Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R". *Química nova* 35:1369–74.
- Rochat, J., P. Demenge, e J. C. Rerat. 1978. "Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B". *Toxicological European research. Recherche europeenne en toxicologie* 1(1):23–26.
- do Rosário, Lucas O., Mario A. M. Castro, Ricardo L. Tranquilin, Marcio D. Teodoro, Marcio A. Correa, Fabiana V Motta, e Mauricio R. D. Bomio. 2024. "Direct Z-scheme SrMoO₄/g-C₃N₄ heterostructure with enhanced photocatalytic activity for decontamination in wastewater: UV and solar irradiation approach". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 449:115402.
- Sabnis, Ram Wasudeo. 2010. *Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications*. John Wiley & Sons.
- Santos, Ednaldo Ramos dos. 2011. "Caracterização química, microbiológica e toxicidade do Iodo de esgoto da estação Mangueira, Pernambuco, Brasil".
- Schalenberger, Matheus Severo, Mariéle Schaedler Nascimento, Joana Bratz Lourenço, Cristiane dos Santos, Luís Fernando Wentz Brum, João Henrique Zimnoch dos Santos, William Leonardo da Silva, e Germano Possani. 2018. "Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de fotocatalisadores dopados na degradação do corante Rodamina B". *Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas* 19(2):249–66.
- Schmidt, Rainer, Jesús Prado-Gonjal, e Emilio Morán. 2022. "Microwave assisted hydrothermal synthesis of nanoparticles". *arXiv preprint arXiv:2203.02394*.
- Schneider, Ivo André Homrich, Tânia Mara Pizzolato, Ênio Leandro Machado, e Elvis Carissimi. 2000. "I-028-Fotodegradação solar e oxidação química (NaOCl) de corantes empregados na indústria de tingimento de águas". em *XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES-Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*.
- Serra, Osvaldo Antonio, Juliana F. de Lima, e Paulo Cesar de Sousa Filho. 2015. "A luz e as Terras Raras". *Revista Virtual de Química* 7(1):242–66.
- Shahbaz, Manouchehr, Shigeyuki Urano, Pierre R. LeBreton, Mitchell A. Rossman, Ramachandra S. Hosmane, e Nelson J. Leonard. 1984. "Tri-s-triazine: synthesis, chemical behavior, and spectroscopic and theoretical probes of valence orbital structure". *Journal of the American Chemical Society* 106(10):2805–11.
- Shimada, Tsutomu, Hiroshi Yamazaki, Mayumi Mimura, Yukiharu Inui, e F. Peter Guengerich. 1994. "Interindividual variations in human liver cytochrome P-450 enzymes involved in the oxidation of drugs, carcinogens and toxic chemicals: studies with liver microsomes of 30 Japanese and 30 Caucasians." *The Journal of pharmacology and experimental therapeutics* 270(1):414–23.
- Silva, Ana Rita M., e J. M. F. Nogueira. 2008. "New approach on trace analysis of triclosan in personal care products, biological and environmental matrices". *Talanta* 74(5):1498–1504.
- Singh, Namrata, e Govindasamy Mugesh. 2019. "CeVO₄ nanozymes catalyze the reduction of dioxygen to water without releasing partially reduced oxygen species". *Angewandte Chemie International Edition* 58(23):7797–7801.
- Song, Xin-Lian, Lei Chen, Li-Jiao Gao, Jin-Tao Ren, e Zhong-Yong Yuan. 2024. "Engineering g-C₃N₄ based materials for advanced photocatalysis: recent advances". *Green Energy & Environment* 9(2):166–97.
- Sousa Filho, Paulo C. de, Ayla R. B. S. Galvão, e Osvaldo A. Serra. 2019. "terras raras: tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações". *Química Nova* 42(10):1208–24.
- Souza, Cláudio Roberto Lima de, e Patrício Peralta-Zamora. 2005. "Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio". *Química Nova* 28:226–28.
- Suwarno, Ihsan Ali, Nafis Khuriyati, e Makhmudun Ainuri. 2022. "Detection of the Existence Rhodamine B in Chili Paste with Digital Image Processing". P. 278–83 em *2nd International Conference on Smart and Innovative Agriculture (ICoSIA 2021)*. Atlantis Press.
- Tak, Umar Nabi, Showkat Rashid, Firdaus Ahmad Ahangar, Pawandeep Kour, Arjumund Shaheen, Saima Sidiq, Ayaz Ahmad Manhas, Nighat Nazir, e Aijaz Ahmad Dar. 2023. "A composite

- polyvinyl alcohol–medicinal plant extract crosslinked hydrogel: a novel soft system with excellent rhodamine B adsorption and significant antifungal activity”. *New Journal of Chemistry* 47(28):13422–35.
- Teng, Yu, Jing Li, Jian Yao, Lixing Kang, e Qingwen Li. 2023. “Filled carbon-nanotube heterostructures: from synthesis to application”. *Microstructures* 3(3):N-A.
- Tian, Li, Xiangjiu Guan, Shichao Zong, Anna Dai, e Jingkuo Qu. 2023. “Cocatalysts for photocatalytic overall water splitting: a mini review”. *Catalysts* 13(2):355.
- TORDIN, Cristina. 2018. “Contaminantes emergentes podem ser uma ameaça na água para consumo humano”. *EMBRAPA. Brasília* 23.
- Wang, Changduo, Yang Li, Yu Tian, Wenyuan Ma, e Yong Sun. 2022. “Effects of polymer carriers on the occurrence and development of autophagy in drug delivery”. *Nanoscale Advances* 4(18):3676–88.
- Wang, Congxu, Yaya Zhou, Youyi Sun, Guizheng Guo, Qian Fu, Zhiyuan Xiong, e Yaqing Liu. 2018. “Facile synthesis of nanoporous graphitic carbon nitride photocatalyst coupled with N-doped graphene quantum dots for efficient photo-degradation dyes under nature solar light radiation”. *Diamond and Related Materials* 89:197–205.
- Wang, Hao, YongQiang Meng, e Hui Yan. 2004. “Rapid synthesis of nanocrystalline CeVO₄ by microwave irradiation”. *Inorganic Chemistry Communications* 7(4):553–55.
- Wang, Qian, e Kazunari Domen. 2019. “Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: mechanisms, challenges, and design strategies”. *Chemical Reviews* 120(2):919–85.
- Wang, Qian, Yongfei Li, Fenglin Huang, Shaofu Song, Ganggang Ai, Xin Xin, Bin Zhao, Yajun Zheng, e Zhiping Zhang. 2023a. “Recent advances in g-C₃N₄-based materials and their application in energy and environmental sustainability”. *Molecules* 28(1):432.
- Wang, Qian, Yongfei Li, Fenglin Huang, Shaofu Song, Ganggang Ai, Xin Xin, Bin Zhao, Yajun Zheng, e Zhiping Zhang. 2023b. “Recent advances in g-C₃N₄-based materials and their application in energy and environmental sustainability”. *Molecules* 28(1):432.
- Wang, Wan Lin, Jaewon Jang, Francis Malar Auxilia, Hayong Song, Kyunghoon Jang, En Mei Jin, Gab-Yong Lee, Hal-Bon Gu, e Moon-Ho Ham. 2017. “Cerium vanadate and reduced graphene oxide composites for lithium-ion batteries”. *Journal of Alloys and Compounds* 724:1075–82.
- Wang, Yu, Yongcun Zou, Jian Chen, Guo-Dong Li, e Yan Xu. 2013. “A flexible and monolithic nanocomposite aerogel of carbon nanofibers and crystalline titania: fabrication and applications”. *RSC Advances* 3(46):24163–68.
- Wood, D. L., e J. S. Tauc. 1972. “Weak absorption tails in amorphous semiconductors”. *Physical review B* 5(8):3144.
- Xie, Zhongshuai, Xiaolong Tang, Jiafeng Shi, Yaojin Wang, Guoliang Yuan, e Jun-Ming Liu. 2022. “Excellent piezo-photocatalytic performance of Bi₄Ti₃O₁₂ nanoplates synthesized by molten-salt method”. *Nano Energy* 98:107247.
- Yagub, Mustafa T., Tushar Kanti Sen, Sharmeen Afroze, e Ha Ming Ang. 2014. “Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review”. *Advances in colloid and interface science* 209:172–84.
- Yan, Chenlong, Mengyang Xu, Jinze Li, Huiqin Wang, e Pengwei Huo. 2024. “Fabricated ZnIn₂S₄/Cu₂S S-scheme heterojunction with snowflake structure for boosting photocatalytic CO₂ reduction in gas–solid reactor”. *Fuel* 378:132921.
- Yan, S. C., Z. S. Li, e Z. G. Zou. 2009. “Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine”. *Langmuir* 25(17):10397–401.
- Yang, Hua. 2021. “A short review on heterojunction photocatalysts: Carrier transfer behavior and photocatalytic mechanisms”. *Materials Research Bulletin* 142:111406.
- Yang, Jinbei, Shuyue Yu, Wentao Chen, e Yibing Chen. 2019. “Rhodamine B removal from aqueous solution by CT269DR resin: static and dynamic study”. *Adsorption Science & Technology* 37(9–10):709–28.
- Yang, Xiaojuan, Wenli Zuo, Feng Li, e Taohai Li. 2015. “Surfactant-free and controlled synthesis of hexagonal CeVO₄ nanoplates: photocatalytic activity and superhydrophobic property”. *ChemistryOpen* 4(3):288–94.

- Ying, Meihui, Jimin Hou, Wenqiang Xie, Yuanjie Xu, Shuifa Shen, Haibo Pan, e Min Du. 2018. "Synthesis, semiconductor characteristics and gas-sensing selectivity for cerium-doped neodymium vanadate nanorods". *Sensors and Actuators B: Chemical* 260:125–33.
- Yu, D. C., X. Y. Huang, S. Ye, M. Y. Peng, e Q. Y. Zhang. 2012. "Efficient near-infrared quantum splitting in YVO₄: Ho³⁺ for photovoltaics". *Solar energy materials and solar cells* 101:303–7.
- Yu, D. C., S. Ye, M. Y. Peng, Q. Y. Zhang, J. R. Qiu, J. Wang, e L. Wondraczek. 2011. "Efficient near-infrared downconversion in GdVO₄: Dy³⁺ phosphors for enhancing the photo-response of solar cells". *Solar energy materials and solar cells* 95(7):1590–93.
- Zelmon, David E., Julie J. Lee, Kelly M. Currin, Jessica M. Northridge, e Dan Perlov. 2010. "Revisiting the optical properties of Nd doped yttrium orthovanadate". *Applied optics* 49(4):644–47.
- Zhang, B., L. Sun, G. Lei, W. Zhao, Z. Guo, T. Liu, Z. Fang, e H. Liu. 2023. "Effect for the electronic configurations of LuVO₄ induced by D_{4h} crystal-field-splitting discovered in the systematic DFT investigation on photocatalysis capacities of vanadates". *Materials Today Chemistry* 29:101395.
- Zhao, Zaiwang, Yanjuan Sun, e Fan Dong. 2014. "Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review". *Nanoscale* 7(1):15–37.
- Zonarsaghar, Atena, Mehdi Mousavi-Kamazani, e Sahar Zinatloo-Ajabshir. 2021. "Hydrothermal synthesis of CeVO₄ nanostructures with different morphologies for electrochemical hydrogen storage". *Ceramics International* 47(24):35248–59.