

# Estudo da degradação do pesticida fipronil utilizando heteroestruturas de semicondutores de $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$ e $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$

## *(Study of the degradation of the pesticide fipronil using semiconductor heterostructures of $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$ and $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$ )*

A. C. Eduardo<sup>1\*</sup>, M. H. M. Rodrigues<sup>2</sup>, W. D. Mesquita<sup>1</sup>,  
R. F. Gonçalves<sup>2</sup>, M. F. C. Gurge<sup>2</sup>, M. J. Godinho<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Catalão, Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas, Catalão, GO, Brasil

<sup>2</sup>Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química, Catalão, GO, Brasil

### Resumo

O uso de pesticidas, como o fipronil, visa o aumento da produtividade, melhoria na qualidade dos produtos gerados e a diminuição de prejuízos. Contudo, os resíduos acumulados podem ser lavados durante as chuvas, ocasionando a contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Nesse aspecto, a combinação entre semicondutores na forma de heteroestruturas é uma alternativa para degradação de tais poluentes. Heteroestruturas  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$  e  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  foram sintetizadas pelo método de coprecipitação seguido de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, a 130 °C por 30 min. Os estudos de difração de raios X demonstraram a formação das heteroestruturas com estruturas de fase hexagonal ( $\text{CePO}_4$ ) e tetragonais scheelita e zircônia ( $\text{BiVO}_4$ ). Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de infravermelho sugeriram a formação de uma região de interface, a qual contribuiu na sinergia entre os catalisadores. As heteroestruturas  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$  e  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  apresentaram degradação de 80,06% e 99,50%, respectivamente, frente ao pesticida fipronil.

**Palavras-chave:** heteroestruturas, fipronil, vanadato de bismuto, fosfato de cério.

### Abstract

The use of pesticides, such as fipronil, aims to increase productivity, improve the quality of agricultural products generated, and reduce losses. However, pollutants accumulated can be loaded during rains, causing contamination in the surface and groundwater. Therefore, the combination of different semiconductors to form heterostructures can potentiate the degradation of such pollutants.  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$  and  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  heterostructures were synthesized by co-precipitation method plus microwave-assisted hydrothermal treatment at 130 °C for 30 min. X-ray diffraction studies demonstrated the formation of heterostructures containing hexagonal phase ( $\text{CePO}_4$ ) and scheelite and zircon-type tetragonal phases ( $\text{BiVO}_4$ ). The obtained results by transmission electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy results suggested the formation of an interface that contributed to the synergy between catalysts.  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$  and  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  heterostructures showed degradation of 80.06% and 99.50%, respectively, of pesticide fipronil.

**Keywords:** heterostructures, fipronil, bismuth vanadate, cerium phosphate.

## INTRODUÇÃO

A utilização de pesticidas tem como finalidade o controle de vida animal e vegetal em culturas, apresentando amplo uso em práticas agrícolas [1, 2]. O uso de pesticidas visa o aumento da produtividade, melhoria na qualidade dos produtos gerados e a diminuição de prejuízos, logo, podem ser divididos de acordo com a função desejada, tais como, em: herbicidas, fungicidas, algicidas, acaricidas, larvicidas e inseticidas [3-5]. Os inseticidas são divididos e classificados de acordo com a sua composição química; nesse aspecto, é possível citar os inseticidas organoclorados, tal como o

diclorodifeniltricloroetano (DDT), os quais apresentam como vantagem baixo custo e versatilidade, contudo, apresentam alta toxicidade para o meio ambiente e para os seres humanos. Devido aos efeitos de bioacumulação, os inseticidas organoclorados vêm sendo substituídos gradualmente por carbamatos, diacil-hidrazinas, piretroides e também por fenilpirazois, como o fipronil [1-3]. Contudo, o fipronil apresenta como desvantagem atuar de forma não seletiva aumentando a possibilidade de contaminação ambiental e morte de insetos polinizadores, tais como abelhas e borboletas [3, 4]. A contaminação proveniente do pesticida fipronil pode ocorrer de diversas rotas, por exemplo, através de spray, contaminação e acúmulo no solo, deposição em folhas e lixiviação. Os resíduos acumulados podem ser lavados durante as chuvas, ocasionando a contaminação de águas superficiais e subterrâneas [4-6]. O

\*arycanedo@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-7558-7809>

Brasil é apontado como líder global na perda de colônias de abelhas na América do Sul oriunda do uso de pesticidas. A presença do fipronil foi encontrado em ambientes aquáticos, tais como lagos e rios, na região Sul do Brasil, provenientes de áreas de produção de soja, girassol, arroz e maçã, e na região Sudeste, derivado do uso em laranjais e plantações de cana-de-açúcar [4-7].

A degradação de pesticidas ocorre naturalmente por ação microbiana, redução e oxidação, contudo devido à grande presença dos mesmos nos ambientes terrestres e aquáticos, a degradação natural é ineficiente, sendo necessário o uso de tecnologias para contribuir e acelerar o processo. Desta forma, como uma proposta de acelerar a degradação do fipronil, neste trabalho foi realizado um estudo envolvendo um processo oxidativo avançado (POA) utilizando heteroestruturas compostas por semicondutores fotoativos, denominados de fotocatalisadores [5-11]. Contudo, um dos fatores que colaboram para eficiência desse processo é a manutenção da separação do par elétron/buraco e foi neste sentido a proposta da utilização de heteroestruturas de junção lateral entre os semicondutores  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{CePO}_4$ . A escolha dos semicondutores deste trabalho foi baseada em estudos promissores demonstrados na literatura [5-14], nos quais os materiais escolhidos apresentam propriedades como absorção de fótons de comprimento de onda na faixa do visível, boa atividade fotocatalítica frente a compostos orgânicos, baixa toxicidade ambiental e produção de hidrogênio via *water splitting* [14-17]. Logo, devido às características e aplicações, a formação de uma heteroestrutura entre os semicondutores  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{CePO}_4$  tende a formar fotocatalisadores mais eficientes, com maior aplicabilidade ambiental e baixa toxicidade.

Segundo os métodos de síntese utilizados para a obtenção de heteroestruturas demonstrados na literatura [17-23], a proposta deste trabalho foi a combinação entre os métodos de coprecipitação (CP) seguida de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (THAM), a qual permite a obtenção de materiais puros, com alta homogeneidade, maior área superficial e em menor período de tempo. Além do mais, o crescimento e a nucleação podem ser controlados através de alterações de parâmetros como a concentração, a temperatura e o tempo, permitindo a obtenção de materiais com diferentes morfologias e com alta cristalinidade [20-22]. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo a síntese de heteroestruturas de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{CePO}_4$  utilizando a combinação entre os métodos de coprecipitação seguida de tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas e o estudo das propriedades fotocatalíticas frente à degradação do pesticida fipronil.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese do  $\text{CePO}_4$ , prepararam-se duas soluções contendo os precursores nitrato de cério (III) hexa-hidratado [ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, 99%] e fosfato de sódio monobásico anidro ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , Synth, 99%); sob agitação vigorosa, a primeira solução foi adicionada na

segunda, respeitando a estequiometria de 1:1 e em pH 1. Para a síntese do  $\text{BiVO}_4$ , preparou-se uma solução de concentração  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , Synth, 65%), para a dissolução do bismuto (III) penta-hidratado [ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, 98%] e uma solução (1:1) de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , Synth, 28-30%) para dissolução do metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , Sigma-Aldrich, 99%). A solução básica foi adicionada lentamente na solução ácida sob vigorosa agitação, respeitando a estequiometria de 1:1 e o pH foi ajustado para 5, o que favoreceu a coprecipitação dos íons de interesse. As soluções com os coprecipitados foram submetidas, separadamente, ao tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (THAM) a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min, com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  e pressão entre 3 e 4 bar. Os materiais tratados foram lavados para remoção da acidez, até atingir pH 7 e secos em estufa durante 24 h a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na síntese das heteroestruturas os materiais previamente sintetizados foram suspensos em água destilada. Para a formação da heteroestrutura  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$ , as soluções precursoras do  $\text{CePO}_4$  foram adicionadas na suspensão do  $\text{BiVO}_4$  em estequiometria 1:1. Já para a formação da heteroestrutura  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$ , as soluções precursoras do  $\text{BiVO}_4$  foram adicionadas na suspensão do  $\text{CePO}_4$  em estequiometria 1:1. Para a formação das duas heteroestruturas o pH foi ajustado para 5 e as soluções foram mantidas sob vigorosa agitação por 2 h à temperatura ambiente. Após, as soluções formadas foram submetidas separadamente ao THAM, nas mesmas condições descritas anteriormente. As heteroestruturas foram lavadas e secas em estufa durante 24 h a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

As caracterizações estruturais foram realizadas por difração de raios X (DRX) em um difratômetro (XRD 6100, Shimadzu) utilizando a radiação  $\text{CuK}\alpha$  do cobre ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ), com variação de ângulo de  $10^\circ$  a  $55^\circ$  e taxa de  $4^\circ/\text{min}$ . A morfologia das amostras foram verificadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), no microscópio JEM-2100 (Jeol). As caracterizações ópticas foram realizadas com espectrofotômetro (UVPC 2501, Shimadzu) equipado com esfera de reflectância difusa, com comprimento de onda entre 200 e 800 nm. Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro (FTIR, Shimadzu) na região de  $1400$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras por amostra. Os testes fotocatalíticos foram realizados sob irradiação de uma lâmpada de mercúrio de 450 W, na presença de 30 mg de catalisador e 300 mL de solução de concentração  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  de fipronil (Sigma-Aldrich, 97%). Inicialmente a suspensão foi mantida no escuro e agitada por 30 min; após, a iluminação do sistema foi mantida por 75 min sob agitação e irradiação artificial. As alíquotas de 5 mL foram retiradas em intervalos de tempo antes e após a iluminação e o catalisador foi removido por centrifugação seguida de filtração. A concentração do fipronil foi detectada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detector UV (SPD-20A, Shimadzu) equipado com coluna de fase octadecil (C18, Shimadzu,  $250 \times 4,60 \text{ mm}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ) e comprimento de onda de detecção de

226 nm. A eluição empregada foi isocrática, na proporção 60:40 (v/v) de acetonitrila (grau HPLC) e água ultrapura. O fluxo da fase móvel foi  $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e o volume de injeção de  $25 \mu\text{L}$ . A taxa de remoção foi calculada de acordo com:

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{A})$$

na qual  $C_0$  é a concentração inicial de fipronil em solução e  $C$  é a concentração do resíduo em determinado intervalo de tempo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de difração de raios X permitiu a determinação dos padrões de difração para os semicondutores  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{CePO}_4$  e para as heteroestruturas  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$  e  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  e, também, avaliar se os materiais apresentaram ordem a longo alcance. Os picos de difração dos semicondutores (Fig. 1a) foram indexados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pelo método computacional e as estruturas foram verificadas pela comparação com os arquivos JCPDS 34-1380, 14-0133 e 48-0744, respectivamente, para as fases do  $\text{CePO}_4$  hexagonal,  $\text{BiVO}_4$  tetragonal zircônia e  $\text{BiVO}_4$  tetragonal scheelita. Os grupos espaciais indexados foram P6222, I41/amd e I41/a para as estruturas hexagonal, tetragonal zircônia e tetragonal scheelita, respectivamente. Picos de difração adicionais referentes aos precursores ou a outras fases não foram observados. O arquivo JCPDS 01-074-4893 foi ilustrado para indicar a região de picos do  $\text{BiVO}_4$  de fase monoclinica, contudo, a mesma foi descartada na indexação das fases presentes devido a vários fatores, tal como a rota sintética utilizada. O pH 5 ajustado favoreceu a obtenção de fases tetragonais para o  $\text{BiVO}_4$ ; valor de pH 1 contribuiu para a obtenção da fase monoclinica e/ou mistura de fases tetragonais e monoclinica. Porém, para descartar a presença da fase monoclinica, caracterizações adicionais de espectroscopia de espalhamento Raman, que serão apresentadas em trabalhos futuros, indicaram a ausência do alongamento simétrico da ligação V-O, próximo a  $840 \text{ cm}^{-1}$ , o qual é característico da fase monoclinica; dessa forma, foi possível concluir que no presente estudo a fase monoclinica foi ausente [10, 13, 14]. As heteroestruturas formadas apenas por coprecipitação (CP) não apresentaram picos de difração (Fig. 1b) sugerindo que os materiais não apresentaram ordem estrutural a longo alcance. As heteroestruturas obtidas com o tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas (THAM) apresentaram picos de difração, indicando que a irradiação por micro-ondas promoveu a organização estrutural a longo alcance e foi essencial para a obtenção das heteroestruturas e a identificação das fases da composição [23-26].

As heteroestruturas (Fig. 1b) apresentaram os picos de difração referentes aos semicondutores formadores e comparando-as foi possível notar uma inversão entre os picos mais intensos das estruturas tetragonais do  $\text{BiVO}_4$  na região entre  $23^\circ$  e  $32^\circ$ ; para a heteroestrutura  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  o pico mais intenso foi em  $28,9^\circ$ , referente à estrutura tetragonal

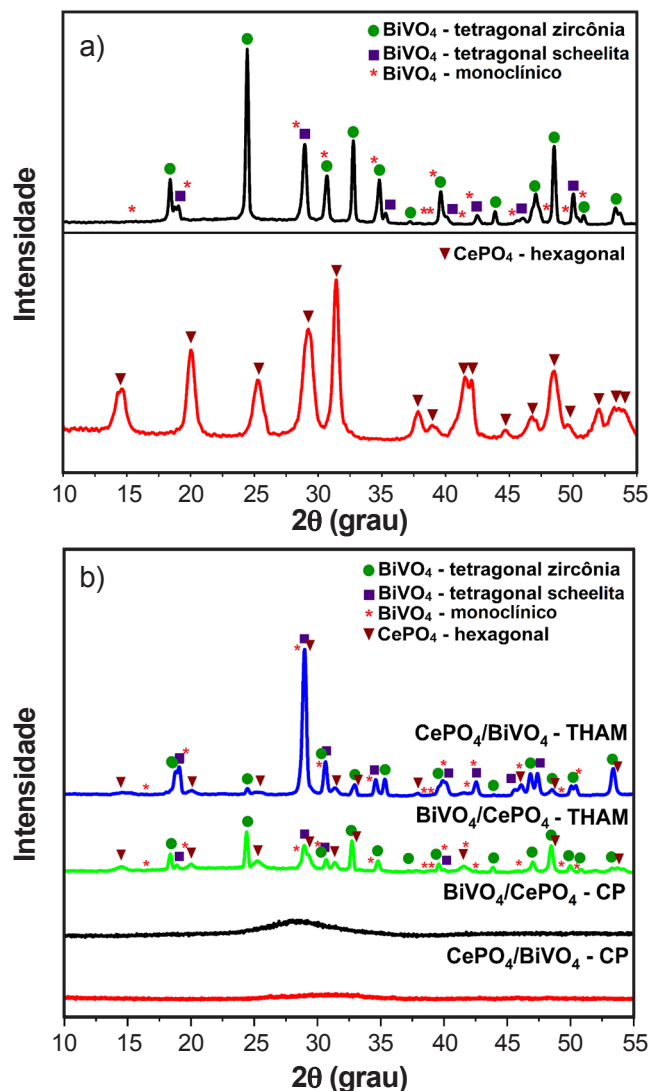


Figura 1: Difratogramas de raios X das amostras: a)  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{CePO}_4$ ; b)  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$ .

[Figure 1: X-ray diffraction patterns of samples: a)  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{CePO}_4$ ; b)  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  and  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$ .]

scheelita, enquanto no material  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$  o pico mais intenso foi em  $24,4^\circ$ , correspondente à estrutura tetragonal zircônia, semelhante ao visualizado no semiconductor  $\text{BiVO}_4$  isolado. A inversão na intensidade das fases tetragonais foi relacionada com o efeito do cristal semente, visto que uma fase é depositada em um semiconductor previamente sintetizado e cristalino, o qual orienta a nucleação e organização da segunda fase. O tamanho de partícula, estrutura cristalina e as propriedades superficiais do cristal semente interferem na termodinâmica de formação do material depositado [25-27]. Logo, a inversão dos semicondutores para a formação das heteroestruturas teve como finalidade avaliar e alterar as propriedades de cada heteroestrutura formada. O semiconductor  $\text{BiVO}_4$  apresentou o pico mais intenso em  $24,4^\circ$ , referente à estrutura tetragonal zircônia, sugerindo a tendência de formação desta fase na orientação (200) [28] e indicando que no tempo de THAM de 30 min a fase foi termodinamicamente mais estável que a

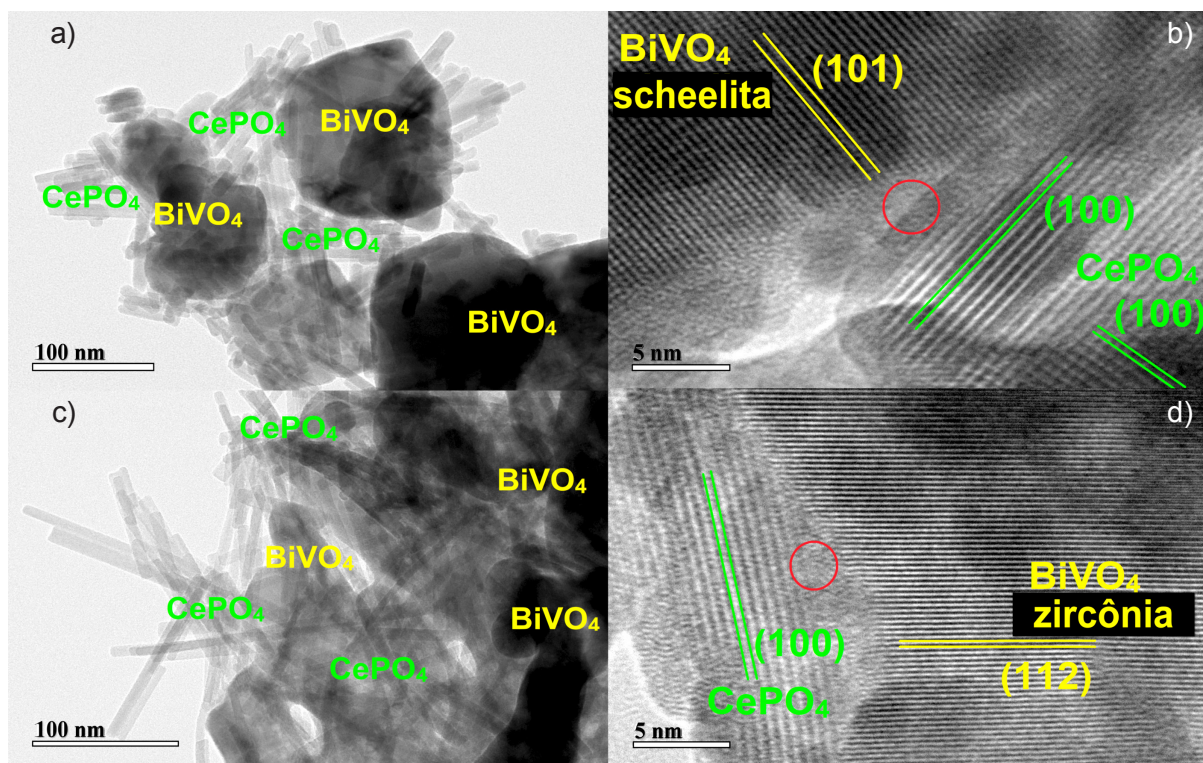


Figura 2: Imagens de MET (a,c) e de alta resolução de MET (b,d) das heteroestruturas  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  (a,b) e  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$  (c,d). [Figure 2: TEM (a,c) and HRTEM (b,d) images of heterostructures  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  (a,b) and  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$  (c,d).]

tetragonal scheelita. O material  $\text{BiVO}_4$  apresenta três fases, sendo elas monoclínica e tetragonais scheelita e zircônia; a transição de fases é induzida por alterações reacionais como mudança de pH e tempo de irradiação ultrassônica e de micro-ondas. No  $\text{BiVO}_4$ , o tetraedro V-O apresenta alta estabilidade e permanece inalterado durante as alterações reacionais; já o tetraedro Bi-O apresenta-se distorcido e o par de elétrons livres do  $\text{Bi}^{3+}$  induz a alteração de fases [29].

Na heteroestrutura  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$ , o  $\text{CePO}_4$  foi depositado na suspensão do semiconductor  $\text{BiVO}_4$ , o qual apresentou o pico de maior intensidade em  $24,4^\circ$ . Após a formação da heteroestrutura, o pico de maior intensidade permaneceu na orientação da estrutura tetragonal zircônia e os picos relacionados ao  $\text{CePO}_4$  foram visualizados. Para a formação da heteroestrutura  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$ , o  $\text{BiVO}_4$  foi depositado e formado na suspensão do semiconductor  $\text{CePO}_4$  e o pico de maior intensidade em  $28,9^\circ$  foi indicativo da estrutura tetragonal scheelita. A alta intensidade do pico também pode estar relacionada com a coalescência de picos do  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{CePO}_4$ , visto que o  $\text{CePO}_4$  apresentou um pico sobreposto na região. Esse efeito pode estar relacionado com as alterações na termodinâmica de formação, provocada pela atuação do cristal semente. A cristalização da heteroestrutura  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  na fase tetragonal scheelita sugeriu resultados promissores diante de ensaios de fotocatalise, comparando-a com a heteroestrutura  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$ , que apresentou cristalização na fase tetragonal zircônia. Logo, a estrutura tetragonal scheelita, pela semelhança estrutural com a estrutura monoclínica, apresenta absorção no visível e características de fotocatalise superior, ao comparar-se com a

estrutura tetragonal zircônia, indicando que a alteração entre os cristais sementes proporcionou a obtenção de uma fase com maiores propriedades fotocatalíticas [14, 29].

As microestruturas das heteroestruturas  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  (Fig. 2a) e  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$  (Fig. 2c) indicaram a presença de fitas bem definidas referentes ao semiconductor  $\text{CePO}_4$  [30], com comprimento entre 60 e 280 nm e largura média de 12 nm, e partículas com formatos irregulares, com variação de largura entre 20 e 70 nm, referentes ao  $\text{BiVO}_4$  [31]. A imagem de MET de alta resolução da heteroestrutura  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  (Fig. 2b) indicou o valor de distância interplanar de 0,610 nm para as fitas de  $\text{CePO}_4$ , referentes ao plano cristalográfico (100), e de 0,475 nm com relação ao plano cristalográfico (101) do  $\text{BiVO}_4$ , confirmando a presença da fase tetragonal scheelita. Já na imagem de MET de alta resolução da heteroestrutura  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$  (Fig. 2d), a distância interplanar do  $\text{CePO}_4$  foi semelhante ao visualizado para  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  e a distância interplanar de 0,272 nm foi referente ao plano cristalográfico (112) do  $\text{BiVO}_4$  de fase tetragonal zircônia. A comparação das distâncias interplanares com os arquivos cristalográficos possibilitaram a verificação da ausência da fase monoclínica para o  $\text{BiVO}_4$ , conforme constatada em análises anteriores; logo, foi possível sugerir a ausência de uma mistura de fases tetragonais e monoclínica no presente estudo. Verificou-se que as direções dos planos cristalográficos determinadas para o  $\text{BiVO}_4$  foram semelhantes com as fases indicadas nos difratogramas, indicando a orientação preferencial de cada heteroestrutura mediante a fase depositada. A partir das imagens de MET foi possível evidenciar a formação de uma região de interface entre os dois semicondutores (indicada com

círculo nas Figs. 2b e 2d), formando as heteroestruturas de interesse, além da junção lateral entre os dois semicondutores. A junção entre as heteroestruturas possibilitou a formação de uma região de interface que apresenta como vantagem a separação de cargas, aumentando o tempo de recombinação do par elétron/buraco e, portanto, atuando na melhoria das propriedades fotocatalíticas [9, 10].

As propriedades ópticas dos semicondutores  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{CePO}_4$  e das heteroestruturas foram determinadas por reflectância difusa de UV-vis e o valor de energia do *gap* direto dos materiais foi estimado utilizando o método descrito por Wood e Tauc [32-34], conforme:

$$(\alpha \cdot hv)^{1/n} = A(hv - E_g) \quad (\text{B})$$

sendo  $\alpha$ ,  $hv$ ,  $E_g$ ,  $A$  e  $n$ , respectivamente, o coeficiente de

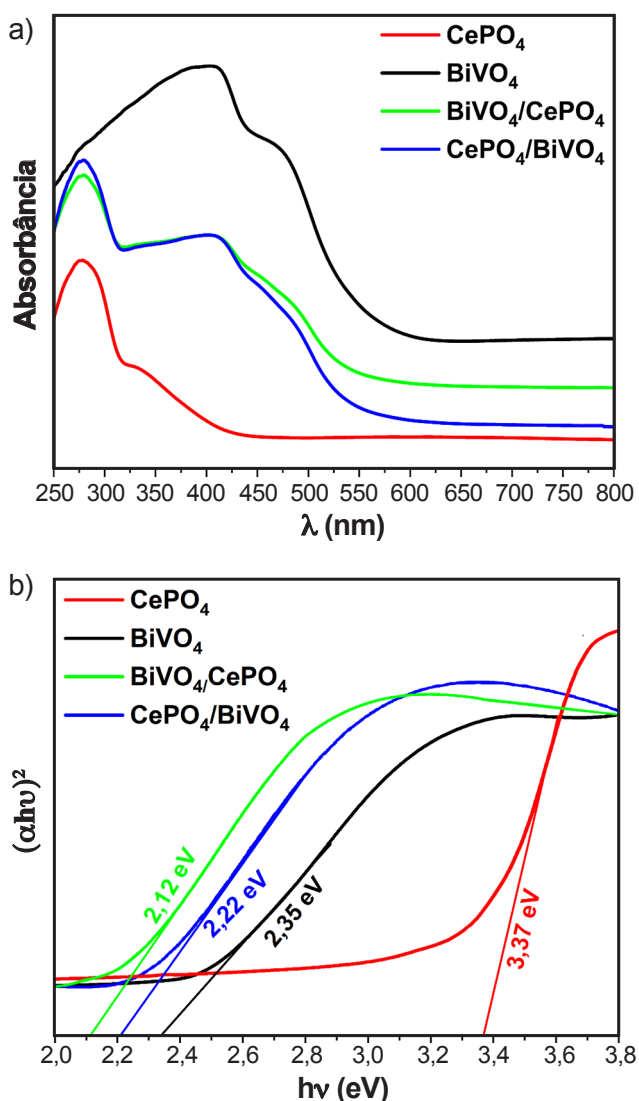


Figura 3: Espectros de refletância difusa UV-vis (a) e correspondente gráfico de Tauc para determinação de energia do *gap* (b) para os semicondutores e heteroestruturas.

[Figure 3: UV-vis diffuse reflectance spectra (a) and corresponding Tauc plot for band gap determination (b) of semiconductors and heterostructures.]

Tabela I - Valores de *band gap* para os semicondutores e heteroestruturas.

[Table I - Band gap values of semiconductors and heterostructures.]

Material	Band gap (eV)
$\text{CePO}_4$	3,37
$\text{BiVO}_4$	2,35
$\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$	2,22
$\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$	2,12

absorção, a energia do fóton, a energia do *gap*, constante de proporcionalidade e expoente de transições eletrônicas. O valor de  $E_g$  foi obtido através do gráfico de  $(\alpha \cdot hv)^2$  versus  $hv$ , a partir de ajuste e extrapolação linear, e o valor interceptado na linha tangencial correspondeu ao valor de *band gap* [20]. As absorções visualizadas (Fig. 3a) demonstraram a absorção no ultravioleta para o  $\text{CePO}_4$ , com um pico em aproximadamente 280 nm atribuído as transições eletrônicas 4f-5d do  $\text{Ce}^{3+}$ , e na região do visível para o  $\text{BiVO}_4$ , duas bandas entre 400 e 800 nm atribuídas para a transferência de carga do orbital 2p preenchido do oxigênio na banda de valência para o orbital 3d vazio do vanádio na banda de condução e a transição eletrônica do orbital 6s do bismuto na banda de valência para o orbital 3d vazio do vanádio na banda de condução [14, 20, 21]. Já as heteroestruturas apresentaram absorções em ambas as regiões, conforme visualizado para os semicondutores formadores [35, 36]. Os valores de energia do *gap* estimados (Fig. 3b) estão descritos na Tabela I; os valores dos materiais isolados foram em concordância com a literatura [14, 20, 37-39]. Notou-se que os valores de energia do *gap* para as heteroestruturas foram próximos ao obtido para o  $\text{BiVO}_4$  e inferiores ao se comparar com o  $\text{CePO}_4$ . As menores energias do *gap* visualizadas para as heteroestruturas indicaram a efetivação na formação da junção entre os dois semicondutores e a formação de um nível intermediário entre a banda de valência e a banda de condução na região de interface [10, 40]. A formação das heteroestruturas favoreceu a diminuição do valor de *band gap*, deslocando a absorção para o espectro visível e indicando a formação da heterojunção, a qual é capaz de diminuir a velocidade na recombinação do par elétron/buraco, aumentando o tempo de vida dos portadores de cargas e, dessa forma, atuando na melhoria em processos fotocatalíticos [10, 11, 23].

Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho (Fig. 4) ilustram as quatro principais bandas de vibrações do  $\text{BiVO}_4$ , sendo 3 do tetraedro  $\text{VO}_4^{3-}$  nas bandas de 855, 741 e 477  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas como alongamento simétrico, alongamento assimétrico e flexão assimétrica, respectivamente, e uma vibração entre a ligação de Bi-O compreendida em 664  $\text{cm}^{-1}$  [41, 42]. A banda larga compreendida entre 1200 e 900  $\text{cm}^{-1}$  é característica do  $\text{BiVO}_4$  de fase tetragonal, atribuída às vibrações de alongamento da ligação V=O [42]. As vibrações do tetraedro  $\text{PO}_4^{3-}$  foram localizadas nas bandas de 617, 571 e 542  $\text{cm}^{-1}$  e

atribuídas como flexão assimétrica. A vibração da ligação P-O foi localizada em 1055 e 968  $\text{cm}^{-1}$ , sendo alongamento assimétrico e simétrico, respectivamente [19, 30, 43]. Os espectros de infravermelho para as heteroestruturas apresentaram os mesmos modos vibracionais dos semicondutores formadores, porém as bandas de vibração do  $\text{CePO}_4$  foram mais nítidas na heteroestrutura  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  e as bandas do  $\text{BiVO}_4$  foram mais nítidas na heteroestrutura  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$ ; este fato pode estar relacionado com as características do cristal semente em cada heteroestrutura. A vibração próxima de 1400  $\text{cm}^{-1}$  visualizada apenas nas heteroestruturas é uma vibração adicional a qual pode ser atribuída à formação da região de interface.

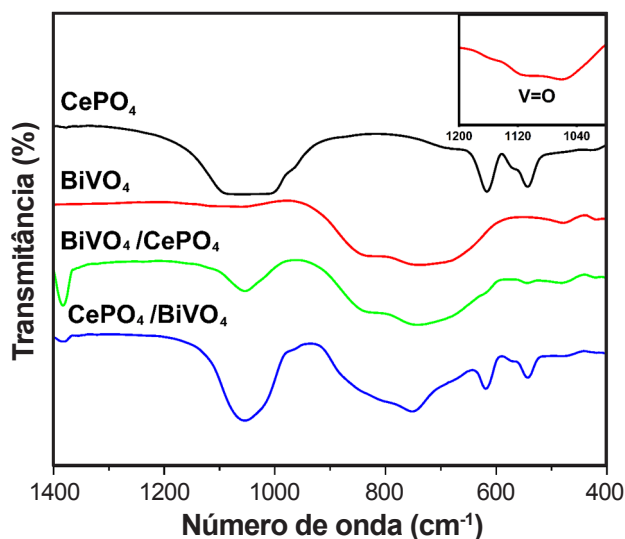


Figura 4: Espectros de transmissão na região do infravermelho para os semicondutores e heteroestruturas.

[Figure 4: Infrared transmission spectra of semiconductors and heterostructures.]

Visando verificar a eficiência fotocatalítica, os semicondutores  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{CePO}_4$  e as heteroestruturas  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  e  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$  foram avaliados frente à degradação do pesticida fipronil. O fipronil não é degradado pela radiação de lâmpada artificial, sendo necessária a adição de um catalisador para ocorrer a fotodegradação [3, 43]. O processo de catálise de pesticidas tende a formar uma curva de decaimento exponencial, na qual o processo é muito rápido no início e lento no final, de acordo com a conversão do pesticida em subprodutos [41-45]. Os valores de fração de degradação por fotocatalise (Fig. 5) foram obtidos a partir da integração da área dos picos obtidos na análise de cromatografia líquida de alta eficiência [4, 45, 46]. Nos 30 min iniciais, notou-se que as heteroestruturas atuaram na catálise sem iluminação do pesticida, degradando 61,06% e 99,50%, respectivamente, com os catalisadores  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$  e  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$ , verificado pela diminuição da área do pico. Os semicondutores isolados apresentaram degradação de 0,10% e 3,29%, respectivamente, para o  $\text{CePO}_4$  e o  $\text{BiVO}_4$ . O sistema foi iluminado por 75 min e ao decorrer 105 min (30 min no escuro+75 min de iluminação)

os semicondutores isolados totalizaram degradação de 5,60% e 22,93%, respectivamente, para o  $\text{CePO}_4$  e  $\text{BiVO}_4$ . Já a heteroestrutura  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$  totalizou degradação de 80,06% e a heteroestrutura  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  manteve a degradação de 99,50%. A diferença entre os valores foi relacionada com a termodinâmica de formação da fase depositada, influenciada pela atuação do cristal semente, o qual pode ter alterado as características superficiais e os locais ativos de cada heteroestrutura [45, 46]. As frações de degradação utilizando as heteroestruturas foram maiores quando comparadas às dos semicondutores formadores, indicando que a sinergia entre os semicondutores na heteroestrutura favoreceu na degradação do pesticida fipronil.

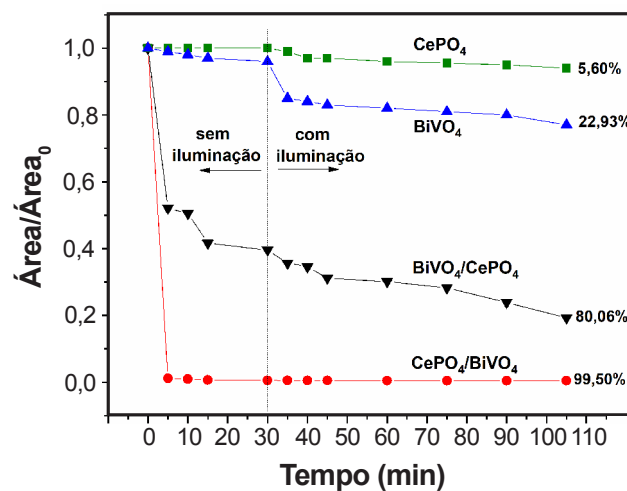


Figura 5: Fração de degradação do pesticida fipronil em função do tempo com os catalisadores de semicondutores e heteroestruturas. [Figure 5: Fraction of fipronil degradation as a function of time with semiconductor and heterostructure catalysts.]

A resposta analítica em função do tempo de retenção obtida por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para a heteroestrutura  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  (Fig. 6a) indicou que o composto original, fipronil, apresentou tempo de retenção de 2,39 min, antes de iniciar a catálise com as heteroestruturas. Após 30 min de catálise, o sinal analítico diminuiu de forma significativa, sugerindo a degradação do pesticida. Notaram-se picos com tempos de retenção diferentes do inicial, ilustrando a formação de subprodutos. Após 105 min, o sinal analítico em 2,39 min foi de baixíssima intensidade e um pico no tempo de retenção de 1,45 min apresentou definição, porém com pouca intensidade. O aparecimento/desaparecimento de picos detectados nos cromatogramas foi relacionado com a formação de subprodutos de reação. Para a eficácia no tratamento de efluentes, é necessário que haja a completa mineralização do contaminante ou a degradação a produtos não tóxicos ou de baixa toxicidade. Durante a degradação fotocatalítica do fipronil, quatro subprodutos podem ser identificados e suas estruturas elucidadas [3, 4], os quais apresentam toxicidade inferior ao composto inicial. A elucidação e a toxicidade dos intermediários gerados na degradação do fipronil podem ser investigadas com a técnica de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas

(CG-MS), sendo a mesma abordada em literatura [4]. A degradação do pesticida pode ser verificada pela diminuição do sinal analítico e pela presença de picos com tempo de retenção diferentes do inicial [2, 4, 44]. A resposta analítica em função do tempo de retenção para a heteroestrutura  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$  (Fig. 6b) indicou que após 30 min o pesticida continuou no sistema, porém um derivativo de reação no tempo de retenção de 2,53 min sugeriu a sua degradação. Após 105 min, notou-se um pico com desdobramentos em tempos de retenção diferentes do inicial e com baixa intensidade, indicando derivados da molécula inicial [3-5, 45]. Notou-se que a heteroestrutura  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$  dependeu mais da iluminação do que  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  e, sendo assim, conforme sugerido pela presença da estrutura tetragonal scheelita na cristalização da heteroestrutura, esta última apresentou resultados promissores de catálise diante do pesticida fipronil.

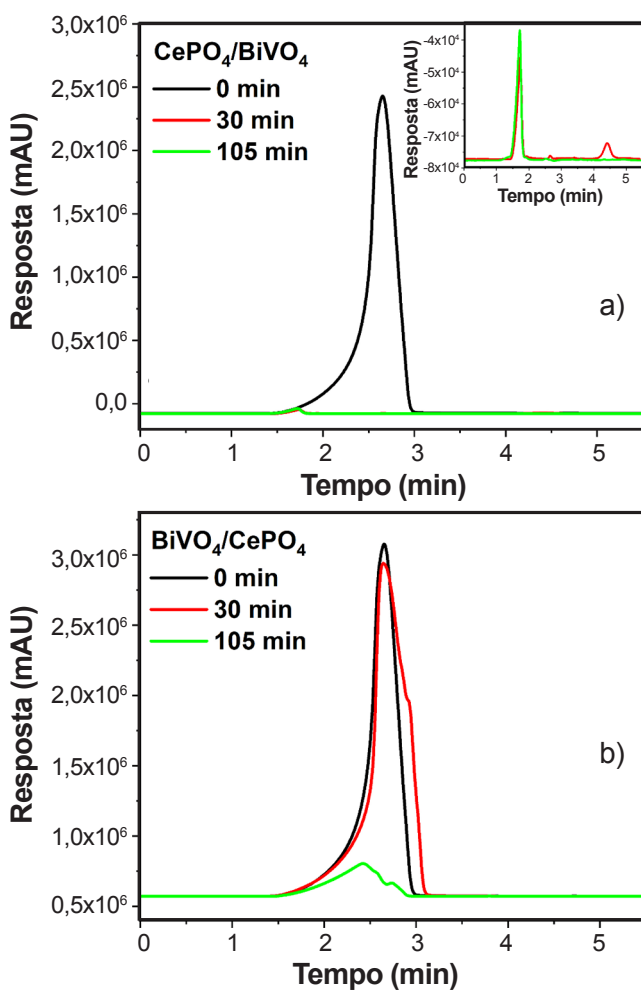


Figura 6: Degradação do pesticida fipronil monitorada por CLAE com as heteroestruturas: a)  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$ ; e b)  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$ . [Figure 6: Degradation of the pesticide fipronil monitored by HPLC with heterostructures: a)  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$ ; and b)  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$ .]

## CONCLUSÕES

O método de síntese utilizado demonstrou-se essencial e eficiente para a obtenção dos semicondutores  $\text{CePO}_4$  e  $\text{BiVO}_4$

e de suas heteroestruturas, uma vez que apenas pelo método de coprecipitação as heteroestruturas de interesse não foram formadas. A formação das heteroestruturas demonstraram uma diminuição no *gap* de energia, possibilitando um melhor aproveitamento da radiação nas regiões do UV-visível e assim indicando a maior aplicabilidade das mesmas em fotocatalise, em comparação aos semicondutores constituintes em separado. Os catalisadores na forma de heteroestruturas apresentaram maior eficiência em relação aos semicondutores isolados, exibindo degradação do pesticida fipronil de 80,06% e 99,50%, respectivamente, para  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$  e  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$ . As diferenças entre os valores de degradação do pesticida foram relacionadas com as diferentes fases de cristalização das heteroestruturas, uma vez que a fase tetragonal scheelita apresentou valores mais promissores de fotocatalise, conforme foi visualizado para a degradação utilizando a heteroestrutura  $\text{CePO}_4/\text{BiVO}_4$  em comparação à degradação com a heteroestrutura  $\text{BiVO}_4/\text{CePO}_4$ , que apresentou fase tetragonal zircônia. Logo, as heteroestruturas formadas apresentaram-se mais efetivas, indicando resultados relevantes como catalisadores ambientais, além de sugerir a aplicação destas na produção de hidrogênio via *water splitting*.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) e ao Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic).

## REFERÊNCIAS

- [1] W. Chen, M. Jing, J. Bu, J.E. Burnet, S. Qi, Q. Song, Y. Ke, J. Miao, M. Liu, C. Yang, *Environ. Monit. Assess.* **177** (2011) 1.
- [2] S. Anandan, J. Wu, *Ozone-Sci. Eng.* **37**, 2 (2015) 186.
- [3] O. Gomes Júnior, W. Borges Neto, A.E. Machado, D. Daniel, A.G. Trovó, *Water Res.* **110** (2017) 133.
- [4] O. Gomes Júnior, L.L. Batista, C. Ueira-Vieira, R.M.F. Sousa, M.C.V.M. Starling, A.G. Trovó, *J. Environ. Manage.* **269** (2020) 110756.
- [5] C. Qian, J. Dai, Y. Tian, Y. Duan, Y. Li, *Sci. Total Environ.* **725** (2020) 138487.
- [6] Y.A. El Hakim, A.N. Neamat-Allah, M. Baeshen, H.A. Ali, *Fish Shellfish Immun.* **94** (2019) 427.
- [7] H.J.A. Triwidodo, *J. Agr. Sci.* **42**, 2 (2020) 320.
- [8] J.F. King, A. Szczuka, Z. Zhang, W.M. Mitch, *Water Res.* **176** (2020) 115744.
- [9] A. Martínez-de la Cruz, U.M.G. Pérez, *Mater. Res. Bull.* **45**, 2 (2010) 135.
- [10] B.F. Troque, S.A. Eliziário, M. Godinho Junior, R.H.G.A. Kiminami, *Cerâmica* **64**, 370 (2018) 248.
- [11] R.T. Bueno, O.F. Lopes, K.T. Carvalho, C. Ribeiro, H.A.J.L. Mourão, *Quím. Nova* **42**, 6 (2019) 661.
- [12] J. Wang, C. Liu, S. Yang, X. Lin, W. Shi, *J. Phys. Chem. Solids* **136** (2020) 109164.

- [13] T.D. Nguyen, S.S. Hong, *Catal. Commun.* **136** (2020) 105920.
- [14] B. Zhang, L. Chou, Y. Bi, *Appl. Catal. B Environ.* **262** (2020) 118267.
- [15] Y. Li, X. Xiao, Z. Ye, *Ceram. Int.* **44**, 6 (2018) 7067.
- [16] A. Zhang, J. Zhang, *Spectrochim. Acta A* **73**, 2 (2009) 336.
- [17] J. Shi, H.J. Feng, C.L. Qv, D. Zhao, S.G. Hong, N. Zhang, *Appl. Catal. A Gen.* **556**, 5 (2018) 127.
- [18] A. Kumar, R. Srivastava, *Sustain. Energy Fuels* **3**, 9 (2019) 2475.
- [19] Z. Zhu, K. Zhang, H. Zhao, J. Zhu, *Solid State Sci.* **72** (2017) 28.
- [20] G. Li, Y. Bai, W. Zhang, *Mater. Chem. Phys.* **136**, 2-3 (2012) 930.
- [21] D. Palma-Ramírez, M.A. Domínguez-Crespo, A.M. Torres-Huerta, H. Dorantes-Rosales, E. Ramírez-Meneses, E. Rodríguez, *J. Alloys Compd.* **643** (2015) S209.
- [22] N.F. Andrade Neto, T.B.O. Nunes, M. Li, E. Longo, M.R.D. Bomio, F.V. Motta, *Ceram. Int.* **46**, 2 (2020) 1766.
- [23] R.F. Gonçalves, K.C.M. Borges, M.H.M. Rodrigues, D.C.S. Silva, R.A.R. Arruda, A.P.A. Marques, M.R.C. Santos, M. Godinho Junior, *Orbital* **11**, 2 (2019) 124.
- [24] M.D.P. Silva, R.F. Gonçalves, I.C. Nogueira, V.M. Longo, L. Mondoni, M.G. Moron, Y.V. Santana, E. Longo, *Spectrochim. Acta A* **153** (2016) 428.
- [25] T. Bergfors, *J. Struct. Biol.* **142**, 1 (2003) 66.
- [26] J. Chen, Q. Ma, X.J. Wu, L. Li, J. Liu, H. Zhang, *Nanomicro Lett.* **11**, 86 (2019) 1.
- [27] A. Yoko, S. Okabe, G. Seong, T. Tomai, T. Adschiri, *J. Supercrit. Fluids* **159** (2020) 104749.
- [28] J. Liu, H. Wang, S. Wang, H. Yan, *Mat. Sci. Eng. B Adv.* **104**, 1-2 (2003) 36.
- [29] T.S. Dabodiya, P. Selvarasu, A.V. Murugan, *Inorg. Chem.* **58**, 8 (2019) 5096.
- [30] P. Pusztai, T. Simon, A. Kukovecz, Z. Kónya, *J. Mol. Struct.* **1044** (2013) 94.
- [31] G. Zhu, M. Hojamberdiev, W. Que, P. Liu, *Ceram. Int.* **39**, 8 (2013) 9163.
- [32] W.S. Santos, M. Rodriguez, A.S. Afonso, J.P. Mesquita, L.L. Nascimento, A.O. Patrocínio, A.C. Silva, L.C. Oliveira, J.D. Fabris, M.C. Pereira, *Sci. Rep.* **6** (2016) 31406.
- [33] J.F. Lima, P.C. Sousa Filho, O.A. Serra, *Ceram. Int.* **42**, 6 (2016) 7422.
- [34] D.L. Wood, J. Tauc, *Phys. Rev. B* **5**, 8 (1972) 3144.
- [35] M. Long, W. Cai, H. Kisch, *J. Phys. Chem. C* **112**, 2 (2008) 548.
- [36] H.F. Lai, C.C. Chen, Y.K. Chang, C.S. Lu, R.J. Wu, *Sep. Purif. Technol.* **122** (2014) 78.
- [37] D. Zhou, L.X. Pang, W.G. Qu, C.A. Randall, J. Guo, Z.M. Qi, T. Shao, X. Yao, *RSC Adv.* **3**, 15 (2013) 5009.
- [38] N. Ekthammathat, T. Thongtem, A. Phuruangrat, S. Thongtem, *Rare Metals* **30** (2011) 572.
- [39] L.X. Pang, D. Zhou, Z.M. Qi, W.G. Liu, Z.X. Yue, I.M. Reaney, *J. Mater. Chem. C* **5** (2017) 2695.
- [40] M.H.M. Rodrigues, P.A.R. Sousa, K.C.M. Borges, L.M. Coelho, R.F. Gonçalves, M.D. Teodoro, F.V. Motta, R.M. Nascimento, M. Godinho Júnior, *J. Alloys Compd.* **808**, 5 (2019) 151711.
- [41] G. Nagabushana, A. Tavakoli, A. Navrotsky, *J. Solid State Chem.* **225** (2015) 187.
- [42] S. Verma, K. Bamzai, *J. Nanopart.* **2014** (2014) 125360.
- [43] B. Wang, H. Zhang, F. Wang, X. Xiong, K. Tian, Y. Sun, T. Yu, *Catalysts* **9**, 3 (2019) 241.
- [44] J. Singh, S. Sharma, Anchal, S. Basu, *J. Photoch. Photobio. A* **376**, 1 (2019) 32.
- [45] L. Yin, L. Xie, Y. Bao, J. Niu, *Sci. China Chem.* **58** (2015) 1912.
- [46] A.S. Gunasekara, T. Truong, K.S. Goh, F. Spurlock, R.S. Tjeerdema, *J. Pestic. Sci.* **32**, 3 (2007) 189.
- (*Rec. 05/09/2020, Rev. 11/01/2021, 12/04/2021, 21/06/2021, Ac. 25/06/2021*)