



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
FACULDADE DE FÁRMACIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
FARMACÊUTICAS**

BRUNA GUIMARÃES ISECKE

**PREPARAÇÃO E USO DE ELETRODOS DE GRAFITE
NANOESTRUTURADOS DE VANADATO DE BISMUTO
NA DEGRADAÇÃO FOTOELECTROCATALÍTICA DE
RODAMINA B ISOTIACIANATO**

**Goiânia-GO
2023**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
FACULDADE DE FARMÁCIA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese Outro*: _____

*No caso de mestrado/doutorado profissional, indique o formato do Trabalho de Conclusão de Curso, permitido no documento de área, correspondente ao programa de pós-graduação, orientado pela legislação vigente da CAPES.

Exemplos: Estudo de caso ou Revisão sistemática ou outros formatos.

2. Nome completo do autor

BRUNA GUIMARÃES ISECKE

3. Título do trabalho

PREPARAÇÃO E USO DE ELETRODOS DE GRAFITE NANOESTRUTURADOS DE VANADATO DE BISMUTO NA DEGRADAÇÃO FOTOELECTROCATALÍTICA DE RODAMINA B ISOTIACIANATO

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(a) autor(a) e ao(a) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **BRUNA GUIMARÃES ISECKE, Usuário Externo**, em 13/03/2023, às 10:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eric De Souza Gil, Professor do Magistério Superior**, em 13/03/2023, às 10:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3589844** e o código CRC **FED1763A**.

Bruna Guimarães Isecke

**PREPARAÇÃO E USO DE ELETRODOS DE GRAFITE
NANOESTRUTURADOS DE VANADATO DE BISMUTO NA
DEGRADAÇÃO FOTOELECTROCATALÍTICA DE RODAMINA B
ISOTIACIANATO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal de Goiás para obtenção do Título de Doutor (a) em Ciências Farmacêuticas na área de concentração em Fármacos e Medicamentos.

Orientador: Dr. Eric de Souza Gil

Coorientadora: Dra. Guilhermina Ferreira Teixeira

**Goiânia-GO
2023**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Isecke, Bruna Guimarães
PREPARAÇÃO E USO DE ELETRODOS DE GRAFITE
NANOESTRUTURADOS DE VANADATO DE BISMUTO NA
DEGRADAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE RODAMINA B
ISOTIACIANATO [manuscrito] / Bruna Guimarães Isecke. - 2023.
LXXXVIII, 88 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Eric de Souza Gil; co-orientadora Dra.
Guilhermina Ferreira Teixeira.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Goiás, Faculdade
Farmácia (FF), Programa de Pós-Graduação em Ciências
Farmacêuticas, Goiânia, 2023.

Bibliografia. Anexos.
Inclui siglas, abreviaturas, símbolos, lista de figuras, lista de
tabelas.

1. Fotoeletrocatalise. 2. Vanadato de bismuto. 3. Grafite de
lápiz. 4. Degradação. 5. Luz visível. I. Gil, Eric de Souza, orient. II.
Título.

CDU 615.1



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

FACULDADE DE FARMÁCIA

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata Nº **123** da sessão de Defesa de Tese de **Bruna Guimarães Isecke** que confere o título de Doutora em **Ciências Farmacêuticas**, na área de concentração em **Fármacos e Medicamentos**.

Aos **dez dias do mês de fevereiro de dois mil e vinte e três**, a partir das **14:00 horas**, através de **vídeoconferência**, realizou-se a sessão pública de Defesa de Tese intitulada **“PREPARAÇÃO E USO DE ELETRODOS DE GRAFITE NANOESTRUTURADOS DE VANADATO DE BISMUTO NA DEGRADAÇÃO FOTOELECTROCATALÍTICA DE RODAMINA B ISOTIACIANATO”**. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, **Professor Doutor Eric de Souza Gil (FF/UFG)** - cuja participação ocorreu através de **vídeoconferência**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: **Professor Doutor Sérgio Botelho de Oliveira (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás)** - cuja participação ocorreu através de **vídeoconferência**, membro titular externo; **Professor Doutor Flávio Colmati Júnior (IQ/UFG)** - cuja participação ocorreu através de **vídeoconferência**, membro titular externo; **Doutor Mayk Teles de Oliveira (UFG)** - cuja participação ocorreu através de **vídeoconferência**, membro titular externo; **Doutora Lara Barroso Brito Prado (UFG)** - cuja participação ocorreu através de **vídeoconferência**, membro titular externo. Durante a arguição os membros da banca **não fizeram** sugestão de alteração do título do **trabalho**. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Tese tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo **Professor Doutor Eric de Souza Gil (FF/UFG)** - cuja participação ocorreu através de **vídeoconferência**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos **dez dias do mês de fevereiro de dois mil e vinte e três**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **LARA BARROSO BRITO PRADO, Usuário Externo**, em 10/02/2023, às 17:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **MAYK TELES DE OLIVEIRA, Usuário Externo**, em 10/02/2023, às 17:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eric De Souza Gil, Professor do Magistério Superior**, em 11/02/2023, às 06:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sérgio Botelho de Oliveira, Usuário Externo**, em 11/02/2023, às 07:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Flávio Colmati Júnior, Professor do Magistério Superior**, em 13/02/2023, às 16:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3495249** e o código CRC **15BEA5E2**.

Referência: Processo nº 23070.004343/2023-10

SEI nº 3495249



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Coordenador do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dr. Eric de Souza Gil

Vice- Coordenador do Programa de Pós-Graduação

Prof. Dra. Stephânia Taveira Fleury

Goiânia-GO

2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

BANCA EXAMINADORA

Aluno: Bruna Guimarães Isecke

Orientador: Prof. Dr. Eric de Souza Gil

Prof. Dr. Eric de Souza Gil / Presidente

Professor Titular da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Goiás FF/UFG

Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira / Membro Titular

Professor Titular Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás IFG

Prof. Dr. Flavio Colmati / Membro Titular

Professor Titular do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás IQ/UFG

Prof. Dr. Mayk Teles de Oliveira / Membro Titular

Professor Adjunto da Pós-Graduação CEEN PUC/GO

Dra. Lara Barroso Brito / Membro Titular

Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Goiás (UFG) / Goiânia – GO

Profa. Dra. Gisele Augusto Rodrigues de Oliveira / Membro Suplente

Professora Titular da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Goiás FF/UFG

Dr. Isaac Yves Lopes De Macêdo / Membro Suplente

Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Goiás (UFG) / Goiânia – GO

Data: 10 /02 /2023

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Será que Deus pode me ouvir?

Só quero agradecer tudo que um dia eu já consegui.

Agradecer também faz parte da oração.

Ivo Mozart.

A fé na vitória tem que ser inabalável...

Dexter.

Agradeço primeiramente a Deus por me guiar, proteger e alegrar em todos os momentos da minha vida. Agradeço aos meus pais, Aldo e Janaína por me darem todo apoio, amor e incentivo, por entenderem as dificuldades da vida acadêmica, por nunca me deixarem desistir e por me tornarem o ser humano que sou hoje. Aos meus familiares que mesmo perto ou longe sempre torceram por mim. Ao meu namorado, Marlon, por estar comigo desde o começo ao término do doutorado, por me apoiar, incentivar e acreditar em mim e no meu trabalho.

Ao meu orientador Eric de Souza Gil que me recebeu e acreditou em mim, por toda paciência e competência ao me orientar. Também aos meus coorientadores Aparecido, Guilhermina e Flávio, por sempre terem paciência e me ensinarem tantas coisas.

A todos os companheiros do doutorado, pelos momentos de suor, choro e sorrisos.

Pelos almoços, horas de estudo, encontros, viagens, saídas e etc.

Agradeço por todo aprendizado que tive nesse tempo, mesmo aquele que veio com as experiências mais dolorosas. Por poder ter conhecido pessoas tão especiais.

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram tanto intelectual quanto emocionalmente para a concretização desta tese.

TABELAS, FIGURAS E ANEXOS	XI
SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS.....	XIII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISAO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 POLUENTES EMERGENTES.....	19
2.1.1 Corantes	20
2.1.2 Rodamina B	22
2.2 PROCESSOS DE TRATAMENTO	23
2.3 Processos Oxidativos Avançados (POA).....	26
2.3.1 Fotocatálise e Fotoeletrocatalise	27
2.4 Utilização da fotoeletrocatalise para degradação de poluentes orgânicos persistentes	33
2.5 Cinética da fotocatalise heterogênea na degradação da matéria orgânica	34
2.6 Vanadato De Bismuto (BIVO ₄)	35
2.6.1 Fotocatalisadores Suportados	38
2.6.2 Reutilização dos eletrodos	41
3 OBJETIVOS	42
3.1 OBJETIVO GERAL	42
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 REAGENTES UTILIZADOS.....	43
4.1.1 SÍNTESE DAS PARTICULAS DE VANADATO DE BISMUTO (BIVO ₄)	43
4.1.2. PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS GRAFITE/BIVO ₄ (BVO@C)	43
4.1.3 PLANEJAMENTO FATORIAL.....	44
4.1.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS DE GRAFITE/BIVO ₄ (BVO@C)	45

4.2 EXPERIMENTOS FOTOELETROCATALÍTICOS	46
5 PUBLICAÇÕES.....	49
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
7 REFERÊNCIAS	71

Figura 1 – Estrutura molecular a Rodamina B.	22
Figura 2 – Principais métodos aplicados para a remoção de corantes orgânicos a partir de águas residuais.	24
Figura 3 – Níveis energéticos dos materiais e os intervalos de suas bandas gap	28
Figura 4 – Representação do mecanismo da fotocatalise heterogênea.	29
Figura 5 – Esquema ilustrativo do processo fotoeletrocatalítico utilizando um material semicondutor do tipo-n como fotoanodo e um eletrodo de platina como contra eletrodo	31
Figura 6 – Representação do mecanismo da fotocorrente no diagrama de bandas de semicondutores do tipo p e n	32
Figura 7 – Diagrama de bandas para o BiVO_4 e o potencial de oxiredução da água.	36
Figura 8 – Representação esquemática da (A) estrutura cristalina de scheelita para BiVO_4 ; Dodecaedro simétrico de BiO_8 para a fase tetragonal sheelita (ts) e Dodecadro distorcido para a fase monoclinica sheelita (ms). (B) Representação esquemática das bandas de valência e condução para as estruturas zircônia e monoclinica do BiVO_4	37
Figura 9 – Ilustração do diagrama de energia dos tipos de transição eletrônica em um semicondutor: (A) transição direta, (B) transição indireta.	37
Figura 10 – Representação esquemática do sistema de reator fotoeletrocatalítico.....	47
Tabela 1 - Alguns processos empregados no tratamento de efluentes reais e soluções sintéticas de Rodamina B e suas respectivas concentrações.	25
Tabela 2 - Utilização da fotoeletrocatalise para degradação de poluentes orgânicos persistentes.	33
Tabela 3 - Níveis dos fatores do Planejamento Fatorial 2^3	45
Tabela 4 - Planejamento Fatorial 2^3 com triplicata em ponto central.....	46

SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURA

BiVO_4	Vanadato de Bismuto
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
DLS	Dispersão de Luz Dinâmica
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
DRX/XRD	Difração de Raios-X
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
$\cdot\text{OH}$	Radical Hidroxila
OD	Oxigênio Dissolvido
POA	Processo Oxidativo Avançado
CO_2	Dióxido de Carbono
H_2O	Água
UV	Ultra Violeta
DQO	Demanda Química de Oxigênio
pH	Potencial hidrogeniônico
H_2O_2	Peróxido de Hidrogênio
NOX	Número de Oxidação
O_3	Ozônio
TiO_2	Dióxido de Titânio
F_{Calc}	F calculado
F_{tab}	F tabelado
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
h^+	Lacuna
e^-	Elétron
O_2	Oxigênio
ET	Eletrodo de Trabalho
ER	Eletrodo de Referência
FTO,	Oxido de Flúor dopado com estanho
ITO	Óxido de índio dopado com estanho
Fe_2O_3	Óxido férrico
CdS	Sulfeto de cádmio
ZnO	Óxido de zinco
WO_3	Trióxido de Tungstênio
ZnS	Sulfeto de zinco
eV	Elétron-volt
NH_4VO_3	Metavanadato de amônio
$\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9 (\text{NO}_3)_4$	Subnitrato de Bismuto
RhB	Rodamina B

Preparação e uso de eletrodos de grafite nanoestruturados de vanadato de bismuto na degradação fotoeletrocatalítica de Rodamina B isotiacianato.

Isecke, B.G.¹

¹Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Goiás, 74605-220, Goiânia-GO, Brasil.

A fotoeletrocatalise é uma forma promissora de tratar a água contaminada por compostos orgânicos nocivos. A utilização de nanopartículas de BiVO_4 suportadas sobre um substrato condutor permite que a degradação de poluentes seja conduzida em condições menos energéticas. Neste trabalho, relatamos a degradação do corante Rodamina B Isotiocianato em um eletrodo BiVO_4 /grafite (BVO@C) realizado sob irradiação de luz visível através de um processo fotoeletrocatalítico. As partículas de BiVO_4 foram obtidas por meio de irradiação ultrassônica por coprecipitação e então depositadas na superfície de um grafite pelo método de impregnação. O planejamento fatorial 2^3 foi usado para otimizar a fabricação de eletrodos. O eletrodo foi caracterizado usando as técnicas SEM/EDS, XRD e DLS. Para a caracterização eletroquímica do eletrodo realizou-se voltametria cíclica (VC), espectroscopia de impedância eletrônica (EIE). A avaliação da degradação de RhB isotiocianato foi realizada nos processos de eletrooxidação e fotoeletrocatalise, controlando e não controlando a temperatura utilizando o eletrodo sem modificação e o eletrodo BVO@C. A caracterização do eletrodo comprovou a impregnação do grafite com partículas de BiVO_4 através de MEV/EDS revelando picos específicos referentes ao vanádio (V), bismuto (Bi) e oxigênio (O). A análise de DRX comprou picos relativos a fase monoclinica do BiVO_4 , sendo este fato importante devido ao valor de "band gap" menor, o que implica na ativação do semicondutor através de luz na faixa visível. A análise de DLS e potencial zeta revelaram cargas negativas na superfície de BVO@C, valores de PDI que indicaram que a solução utilizada para impregnação apresentou características monodispersivas, o que corroborou para uma impregnação menos regular, já que esse fator não colabora para uma deposição homogênea. As análises eletroquímicas confirmaram uma melhora considerável do eletrodo modificado através de uma diminuição da resistividade que pode estar associada à presença do BiVO_4 , além da diminuição da histerese em relação ao par oxidação/redução. Após 30 minutos, os resultados de degradação no sistema de eletrocatalise (EC) e fotoeletrocatalise (PEC) os resultados foram considerados relevantes chegando a quase 100% do corante ser degradado, apresentando velocidade de degradação maior para os experimentos de fotoeletrocatalise em relação a eletrooxidação, e valores maiores nos experimentos nos quais não se controlou a temperatura. Para analisar os ciclos de reuso do eletrodo, vários ciclos de reutilização foram realizados e observou-se a eficiência do eletrodo (BVO@C). Após nove ciclos de reuso do eletrodo BVO@C observou-se que o mesmo apresentou mais de 80% de eficiência de RhB. Dessa maneira podemos inferir que os eletrodos BVO@C foram sintetizados de forma satisfatória e são eficientes podendo ser aplicados na remediação eletrocatalítica e fotoeletrocatalítica de corantes de efluentes industriais.

Palavras-chave: Fotoeletrocatalise, vanadato de bismuto, grafite de lápis, degradação, luz visível.

Agradecimentos: LAFAM, LABEL.

Preparation and use of bismuth vanadate nanostructured graphite electrodes in the photoelectrocatalytic of Rhodamine B isothianate.**ISECKE, B. G.¹**¹School of Pharmacy, Federal University of Goias, 74605-220, Goiania-GO, Brazil.

Photoelectrocatalysis is a promising way to treat water contaminated by negative organic compounds. The use of BiVO₄ nanoparticles supported on a conductive substrate allows the degradation of pollutants to be carried out under less energetic conditions. In this work, we report the degradation of Rhodamine B Isothiocyanate dye in a BiVO₄/graphite (BVO@C) electrode performed under visible light irradiation through a photoelectrocatalytic process. The BiVO₄ particles passed through ultrasonic irradiation by coprecipitation and then deposited on the surface of a graphite by the impregnation method. The 2³ factorial design was used to optimize electrode fabrication. The electrode was characterized using SEM/EDS, XRD and DLS techniques. For the electrochemical characterization of the electrode, cyclic voltammetry (VC) and electronic impedance spectroscopy (EIS) were performed. The evaluation of the degradation of RhB isothionate was carried out in the processes of electrooxidation and photoelectrocatalysis, controlling or not controlling the temperature using the unmodified electrode and the BVO@C electrode. The characterization of the electrode confirmed the impregnation of the graphite with a BiVO₄ particle through SEM/EDS, revealing specific peaks referring to vanadium (V), bismuth (Bi) and oxygen (O). The XRD analysis brought peaks related to the monoclinic phase of BiVO₄, this fact being important due to the smaller band gap value, which implies activation of the semiconductor through light in the visible range. DLS and zeta potential analysis revealed negative charges on the surface of BVO@C, PDI values that indicated that the solution used for impregnation had monodispersive characteristics, which corroborated to a less regular impregnation, since this factor does not contribute to a deposition independent. Electrochemical analyzes confirm a considerable improvement of the modified electrode through a decrease in resistivity that may be associated with the presence of BiVO₄, in addition to a decrease in hysteresis in relation to the emission/reduction pair. After 30 minutes, the degradation results in the electrocatalysis (EC) and photoelectrocatalysis (PEC) system, the results were considered relevant, reaching almost 100% of the dye being degraded, with a higher degradation rate for the photoelectrocatalysis experiments in relation to electrooxidation, and higher values in experiments in which temperature was not controlled. To analyze the electrode reuse cycles, several reuse cycles were performed and the electrode efficiency (BVO@C) was observed. After nine cycles of reuse of the BVO@C electrode, it was observed that it presented more than 80% of RhB efficiency. and photoelectrocatalysis of dyes from industrial effluents.

Keywords: Photoelectrocatalysis, bismuth vanadate, pencil lead, degradation, visible light**Acknowledgements:** LAFAM, LABEL.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação das águas naturais vem sendo considerado um dos principais problemas da sociedade moderna. O descarte de efluentes domésticos e industriais com tratamento inapropriado ou mesmo sem tratamento, contribui para o agravamento dos problemas ambientais relacionados às águas (AQUINO, BRANDT e CHERNICHARO, 2013; ARAUJO et al., 2016). O correto tratamento de águas residuais anteriormente ao seu lançamento no meio ambiente é extremamente importante para a proteção da saúde e para a preservação do meio ambiente (ELANDER, 2003).

A maior concretização de riscos inerentes à saúde e a necessidade de manutenção e conservação dos recursos naturais têm motivado o desenvolvimento e aplicação de legislações mais restritivas e específicas, que visam à redução e toxicidade do descarte de poluentes, reciclagem e utilização de resíduos como matérias primas e substituição de produtos com potencial toxicológico, assim como a utilização de métodos de tratamento de efluentes mais eficientes e a recuperação de ambientes já contaminados que satisfaçam as restrições impostas (ELANDER, 2003).

Para satisfazer as legislações aplicadas aumentaram-se os estudos e investimentos na área de tratamento de efluentes. Como resultado, as Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) que contemplam desde o tratamento preliminar até os tratamentos secundário e terciário têm se mostrado mais eficientes na remoção de carga orgânica e efluentes (OLIVEIRA, 2014).

Dentro desse contexto, podemos salientar um grupo de compostos conhecidos como corantes. Observa-se que milhões de toneladas de corantes vêm sendo gerados pela indústria e aproximadamente 700 mil toneladas e 10 mil tipos de corantes e pigmentos são produzidos anualmente em todo mundo. Estes corantes apresentam estruturas moleculares complexas de difícil degradação, que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias (BANAT et al. 1996; ZANONI & CARNEIRO, 2001).

Uma das principais preocupações é a cor produzida na água devido a quantidade de corantes, visto que a cor apresenta na água é esteticamente desagradável e a presença de tais substâncias podem levar a possíveis efeitos

deletérios (PHUGARE et al., 2011). Devido ao seu efeito inibitório à fotossíntese aquática, poder de esgotar o oxigênio dissolvido (OD), toxicidade para a fauna, flora e potencial toxicidade humana, a contaminação hídrica por efluentes contendo corantes é um grave problema ambiental (SAROJ et al., 2015; SANTOS, 2017).

Os corantes AZO compõem a maior classe dos corantes sintéticos comerciais, apresentando ampla gama de estruturas e cores correspondendo a cerca de 70% do total de todos os corantes utilizados (LANG et al., 2013). Esses corantes possuem anéis aromáticos e/ou heterocíclicos apresentando um ou mais grupos azo (-N=N-), e os seus produtos de degradação são geralmente tóxicos e com potencial cancerígeno para organismos aquáticos (SANTOS, 2017).

Muitas indústrias têm usado métodos físico-químicos convencionais, tais como precipitação química, filtração por membrana, coagulação, adsorção, e eletrólise, para o tratamento de águas residuais da indústria têxtil. Estes métodos não são destrutivos, todavia eles apenas transferem os contaminantes de uma forma para outra, gerando, portanto, um novo e diferente tipo de problema de poluição (KADAM et al., 2011). Além de serem métodos dispendiosos e produzirem grandes quantidades de lodo após o tratamento (SINGH et al., 2015).

A maior parte de corantes encontrados no meio ambiente é proveniente de efluentes industriais. A remoção/degradação de tais substâncias realizada em ETE por métodos convencionais de lodos ativados é de cerca de 50% (MELO, 2009). A análise de águas provenientes de estações de tratamentos de efluentes de algumas cidades mostraram corantes na faixa de concentrações de 20 a 200 mg L⁻¹ (HARTMANN & SILVA, 2010).

A presença de corantes encontrados em efluentes e cursos hídricos demonstra que há necessidade do desenvolvimento e o aprimoramento de tecnologias para degradação destes contaminantes de forma eficiente para que os mesmos não atinjam as estações de tratamento de água (ETA) e cursos hídricos sem o devido tratamento (FERREIRA, 2008). Entre as tecnologias não convencionais que se mostram bastante promissoras em relação à degradação de poluentes orgânicos persistentes estão os Processos Oxidativos Avançado (POA).

Essas tecnologias vêm sendo amplamente investigadas e se inserem bem neste contexto, pois apresentam elevado potencial de aplicabilidade para se contornar o problema ambiental causado por tais compostos. Por apresentarem uma alta sustentabilidade a longo prazo se comparados a outros métodos, os POA vêm atraindo muita atenção e interesse por parte dos pesquisadores (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Estes processos baseiam-se na formação de um agente não seletivo

e altamente oxidativo, como por exemplo, o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que reage com os mais diversos tipos de moléculas, objetivando a mineralização de compostos orgânicos com a formação de CO_2 , H_2O e compostos inorgânicos (BISPO JÚNIOR, 2005).

Buscando contribuir com tais pesquisas, o presente trabalho é dedicado ao desenvolvimento e caracterização de eletrodos de grafite como substrato suportados com moléculas de Vanadato de Bismuto (BiVO_4), assim como o estudo da aplicação em fotoeletrocatalise, eletroxidação, fotólise, adsorção na remediação do corante Rodamina B isotiacianato.

2.1 Poluentes Emergentes

Atualmente a qualidade da água é um dos tópicos mais relevantes na química ambiental. Nos últimos anos, houve um crescente aumento na preocupação em relação aos Poluentes Emergentes. Um poluente emergente pode ser considerado um contaminante não regulamentado e, na maioria dos casos, com poucas informações sobre os efeitos toxicológicos ao meio ambiente e à saúde humana. Da mesma forma, não são apresentados padrões de saúde publicados, como dados de monitoramento em relação à sua incidência e persistência em relação ao meio ambiente (CAMINADA, 2022; FONSECA, 2013).

Desta maneira, tais compostos são candidatos a uma futura regulamentação, a partir de resultados obtidos em estudos de ecotoxicidade, poder bioacumulativo, toxicidade a seres humanos, transporte e deposição em diferentes esferas ambientais, além de se observar em quais quantidades, ou seja, concentrações são encontrados no meio ambiente. Tais estudos, envolvem multidisciplinar e são considerados essenciais para o esclarecimento das problemáticas associadas a esse tipo de poluente e ao estilo de vida adotado pelos seres humanos na atualidade. O conhecimento de riscos associados à exposição do meio ambiente e humanos a uma vasta gama de poluentes que ainda não estão contemplados nas legislações vigentes, nos permite adiantar e evitar sérios riscos relacionados para as próximas gerações (MONTAGNERA et al., 2017).

Muitos efeitos apresentados em seres vivos podem ser atribuídos à exposição por tempos elevados a esses compostos que são encontrados em grande parte, em baixíssimas concentrações (ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$), principalmente em matrizes aquáticas. As baixas concentrações desses poluentes dificultam ainda mais a análise de risco associado seja levando em consideração a preservação da vida aquática, dessedentação de animais, recreação ou à saúde humana (CAMINADA, 2022; MONTAGNERA et al., 2017).

Dentre as substâncias mais estudadas dentre poluentes emergentes estão os corantes, devido, principalmente, aos efeitos observados aos organismos e ao meio ambiente, pois mesmo em baixíssimas concentrações afetam animais e seres humanos. Os corantes apresentam elevado potencial de aplicação em diversas

áreas, como a tingimento de produtos finais de indústrias têxteis, de pedras preciosas, couro, papéis, plásticos e alimentos.

2.1.1 Corantes

Os corantes são compostos químicos que geralmente são aplicados em forma de solução, podendo ser dissolvidos em água ou outros solventes, fixando-se predominantemente através de fenômenos moleculares a um substrato. Para ser considerado um bom corante a substância deve ser estável a luz, principalmente a UV, processos de lavagem e a temperaturas mais elevadas, assim como uma fixação uniforme ao substrato.

A capacidade de absorver luz visível (400 a 700 nm) é o que classifica os corantes, e por esse motivo é que eles se apresentam coloridos. Os corantes são classificados em dois grandes grupos: corantes inorgânicos e corantes orgânicos, sendo ainda divididos em naturais e sintéticos. As moléculas de corantes apresentam duas partes: auxocromos, que são constituídos por grupos doadores e receptores de elétrons, que tem por finalidade fixar a cor no substrato, e por outra parte denominada cromófora, responsável pela presença da cor. Normalmente os grupos cromóforos são constituídos por anéis aromáticos, ligações duplas e triplas (BERGAMINE, 2007; SECCO, 2015).

Um dos principais objetivos do tratamento de efluentes coloridos é a degradação dos grupos cromóforos e, conseqüentemente, a eliminação da cor. As ligações duplas dos grupos cromóforos são degradadas, dando origem a produtos de degradação de menor complexidade, que geralmente não apresentam a propriedade de absorver radiação na região do visível (SECCO, 2015).

Segundo Pontes (2015), a classificação dos corantes é dada devido sua constituição química ou em suas propriedades de tingimento. Classificam-se em 8 tipos:

- **Corantes básicos ou corantes catiônicos:** devido à presença do grupamento amino (NH_2) apresentam soluções coloridas catiônicas que apresentam alta solubilidade em água. Apresentam cores bastante intensas e até mesmo fluorescentes. São usualmente bases orgânicas ou hidrocloreídricos. O grupo cromóforo está presente no cátion.
- **Corantes azoicos:** geralmente são insolúveis na água, coloridos, sais de sódio, usualmente de ácidos sulfônicos, todavia em alguns casos ácidos

carboxílicos. Em sua maioria, não tem afinidade com o algodão, mas há algumas exceções, principalmente usadas para fibras proteicas e poliamidas.

- **Corantes diretos:** tem semelhança com corantes ácidos e são sais de sódio de ácidos sulfônicos e são conhecidos como compostos azoicos. Possuem afinidade direta por fibras celulósicas e também são chamados de corantes substantivos.
- **Corantes mordentes:** neste grupo estão muitos corantes naturais e sintéticos não possuindo afinidade natural para têxteis, mas são aplicados para fibras celulósicas e proteicas nas quais já foram aplicados com óxidos metálicos.
- **Corantes de enxofre:** complexos orgânicos que contêm enxofre. São usados, geralmente, para tingir matizes (diferentes tons nos quais uma mesma cor passa) debaixo custo com alta solidez à umidade nas fibras celulósicas, porém as cores não possuem brilho.
- **Corantes à tina:** são insolúveis em água, mas podem ser convertidos em sua forma solúvel através da adição de hidróxido de sódio e um agente redutor. São insolúveis na água, mas podem ser convertidos em forma solúvel (leuco) pela ação de hidróxido de sódio e um agente redutor como hidrossulfito de sódio. Possuem alta solidez, entretanto apresentam um elevado custo.
- **Corantes dispersos:** suspensões de compostos orgânicos bem divididos com pouca solubilidade. As fibras que têm pouca afinidade com a água (fibras hidrofóbicas) comumente tingem melhor através de corantes insolúveis do que com corantes solúveis na água.
- **Corantes reativos:** são empregados em indústrias de tecidos no processo decoloração de algodão e celulose, podendo formar combinações químicas e, assim, por essa razão, têm excelente solidez.

O lançamento de efluentes coloridos em corpos d'água afeta diretamente a qualidade da água, devido o impacto que os mesmos causam sobre a fotossíntese de plantas aquáticas, seu potencial cancerígeno e teratogênico desses poluentes e de seus produtos de degradação (SENTHILKUMAR et al., 2011). Além de que, a presença de cor em meio líquido, seja por fontes naturais ou não, provoca repulsa psicológica devido a fatores estéticos, uma vez que a cor na água sempre estará associada à fonte de contaminação (FERRAZ et al., 2011).

2.1.2 Rodamina B Isotiacianto

Rodamina é um nome genérico para denominar um grupo de 5 corantes orgânicos conhecidos como fluoronas com forma molecular de $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ e massa molecular de $479,03 \text{ g.mol}^{-1}$. Corantes rodamina fluorescem, podendo ser detectados facilmente com a utilização de um equipamento chamado fluorímetro. Por tais motivos, são usados como traçadores na determinação de vazão e indicativo do fluxo de água (COSTA, 2009).

Corantes do tipo Rodamina são amplamente utilizados em aplicações biotecnológicas como microscopia de fluorescência, teste ELISA e também em citometria de fluxo. Uma outra aplicação de corantes Rodamina está na manufatura de cartuchos de impressora. Tais corantes, apresentam toxicidade expressiva, sendo solúveis em água e outros solventes como metanol e etanol (ALMEIDA, 2011; SECCO, 2015), sendo também classificados como xantenos, que possuem elevada dureza e estabilidade (MACEDO, 2012).

A Rodamina B (RhB) é um corante catiônico de coloração vermelho básico, apresenta alta estabilidade sob diversos pH e é consideravelmente estável a fotodegradação e processos oxidativos (CHANKHANITTHA, 2021). A estrutura da RhB isoticianato é apresentado na Figura 1

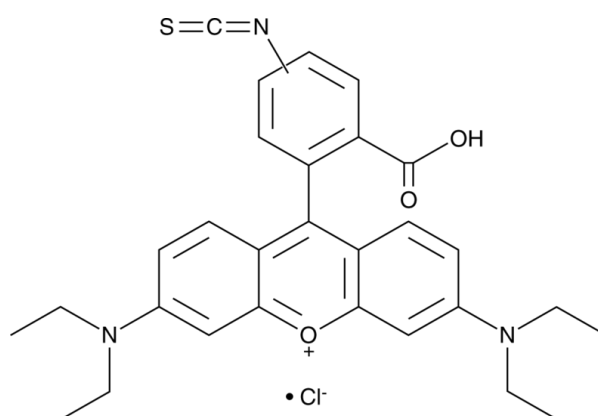


Figura 1. Estrutura molecular a Rodamina B isoticionato.

A RhB é um importante corante, pois é amplamente utilizado em diversos tipos de indústrias, principalmente no tingimento de ágatas (SILVA et al., 2007), na produção de produtos têxteis (RICHARDSON et al., 2004), e na produção de alimentos (FARAG e YAHIA, 2011). Impactos ambientais associados a efluentes coloridos, especialmente com o uso de RhB assim como valores elevados de cor,

turbidez e demanda química de oxigênio (DQO) constituem os principais indicativos de necessidade de tratamento desses efluentes (AKSU e TEZER, 2005).

Existem muitos derivados da rodamina que são usados em diversos usos, podemos mencionar aqui, por exemplo a tetrametilrodamina (TAMRA) e seu isotiocianato (TRITC), sulforhodamina 101 e seu cloreto de sulfonila, Texas Red, e Rodamina Red. A rodamina (TRICT) é uma molécula construída na estrutura básica da rodamina (3-desoxi-4,12-diamino-8-fenil-fluorona) funcionalizada por um grupo isotiocianato (-N=C=S), é reativa para grupos amina de proteínas em um célula *in vivo* (DA SILVA et al., 2014).

Apesar de ser bastante usada ainda, a RhB possui propriedades cancerígenas, teratogênicas, sendo essas características mais efetivas em mulheres grávidas e crianças (GUPTA, 2009). A RhB é perigosa em casos de ingestão por animais e seres humanos, causa irritação na pele, olhos e trato respiratório. Sua carcinogenicidade, toxicidade, neuro-toxicidade em seres humanos e animais foram comprovadas experimentalmente (IARC,1987; SHIMADA et al., 1994; SECCO, 2015). Nesse contexto, é de extrema importância o desenvolvimento de métodos mais eficazes para a remoção/degradação de corantes em efluentes industriais.

2.2 Processos de Tratamento

Várias técnicas são utilizadas para o tratamento de efluentes líquidos contendo corantes, incluindo a RhB. A Figura 2 apresenta alguns dos principais métodos aplicados, incluindo processos físico-químicos, químicos, oxidativos avançados, biológicos e eletroquímicos.

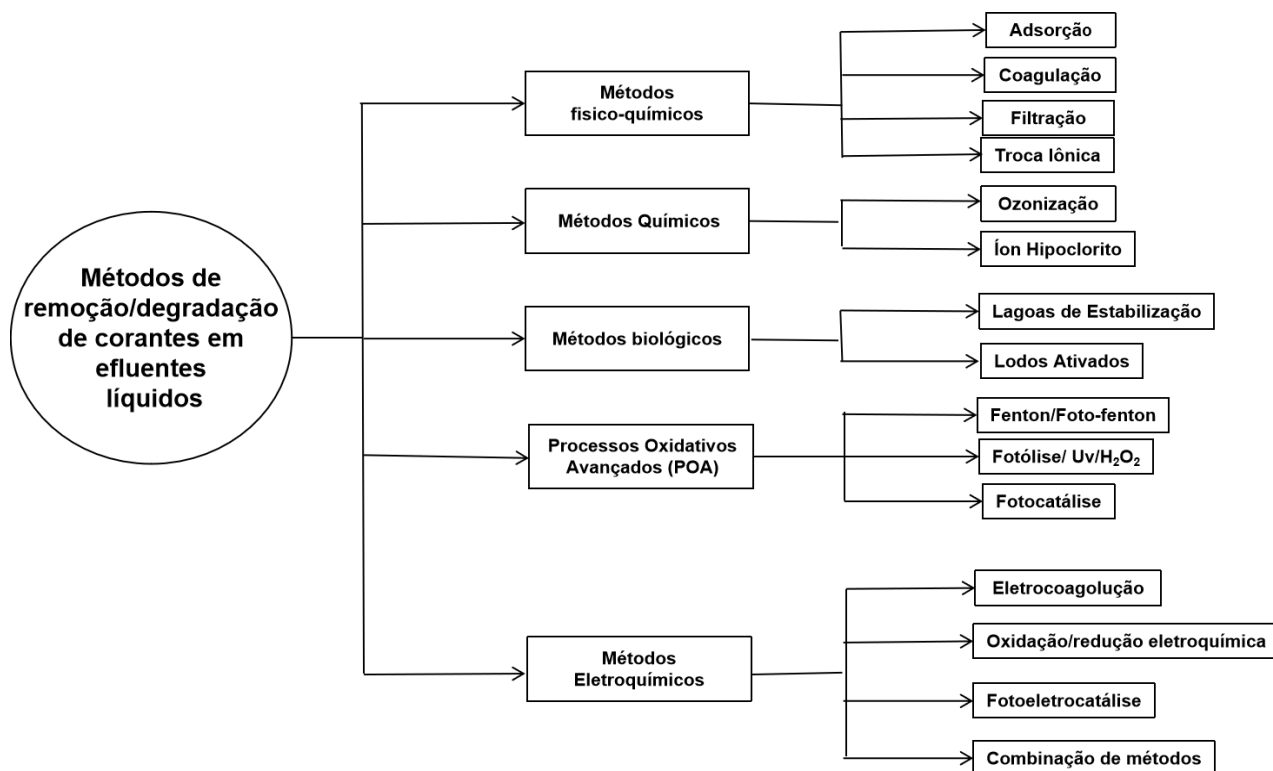


Figura 2 - Principais métodos aplicados para a remoção de corantes orgânicos a partir de águas residuais (adaptado de Brillas e Martínez-Huitle, 2015).

A geração de águas com concentrações residuais de RhB, associado ao seu caráter tóxico, a torna alvo de investigação na área de tratamento de efluentes líquidos. A Tabela 1 apresenta uma revisão dos processos utilizados para o tratamento de soluções aquosas contendo RhB.

Tabela 1 - Alguns processos empregados no tratamento de efluentes reais e soluções sintéticas de RhB e suas respectivas concentrações.

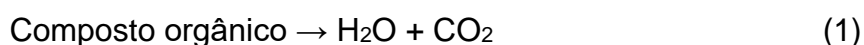
Referência	Substrato	Processo de tratamento utilizado	Concentração de RhB (mg.L ⁻¹)
Sivakumar et al., 2001	Sintético	Ultrassom	10
Byrappa et al., 2006	Real - efluente têxtil	Degradação fotocatalítica	-
AlHamedi et al., 2009	Sintético	UV/H ₂ O ₂	0,05 - 76,64
Merouai et al., 2010	Sintético	Degradação sonoquímica	5
Liu et al., 2012	Sintético	Foto-Fenton	10
Rodrigues, 2015	Real - efluente de tingimento de ágata	Fenton e adsorção	1.625
Secco, 2015	Sintético	UV. H ₂ O ₂ , UV/H ₂ O ₂ , Fenton, Foto-Fenton	20
da Silva Lacerda et al., 2015	Sintético	Adsorção, utilizando carvão ativado obtido de resíduos lignocelulósicos	65 - 140
Li et al., 2015	Sintético	Adsorção, utilizando polioxometalato	10 - 35
Hayeeye et al., 2017	Sintético	Adsorção, utilizando mistura de gelatina e carvão ativado	50 - 550

Um ponto importante observado nos trabalhos apresentados é que a maioria dos autores reportam o tratamento da RhB em soluções sintéticas simuladas e poucos trabalhos apresentam o tratamento utilizando efluentes reais, assim como as concentrações das soluções utilizadas (0,05 a 500 mg.L⁻¹), sendo que em efluentes gerados na região de Soledade, a concentração de RhB pode ultrapassar 2.000 mg L⁻¹, além de conter outros contaminantes como etanol e surfactantes, o que pode acarretar dificuldade no tratamento do efluente devido a maiores variáveis no sistema de tratamento (SANTOS, 2017). A versatilidade apresentada pelos processos oxidativos avançados se dá nas inúmeras maneiras para a formação de radicais, em especial o hidroxila, permitindo assim a adequação para requisitos específicos de cada tratamento a ser realizado. A seguir uma pequena explanação sobre os processos oxidativos avançados será apresentada.

2.3 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os processos oxidativos avançados (POA) são baseados em reações de oxidação química que utilizam radicais livres, e, em especial, o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$), como agentes oxidantes para o tratamento de efluentes. A oxidação é o processo de perda de elétrons e o aumento consequente de seu número de oxidação (NOX). Este radical apresenta grande poder oxidante, já que seu potencial padrão de redução é muito superior ($E_0=2,73 \text{ V}$) ao dos oxidantes convencionais, o que possibilita a degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos considerados persistentes (HIRVONEN et al., 1996; NOGUEIRA & JARDIM, 1998; SILVA, 2007; VINODGOPAL et al., 1998).

O radical livre hidroxila ($\text{OH}\cdot$) apresenta uma seletividade muito baixa, degradando os compostos orgânicos através da adição à dupla ligação ou por meio da abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (SOUZA et al., 2010). Tais reações, acarretam a formação de radicais orgânicos que interagem com o oxigênio iniciando assim, uma serie de reações de degradação que podem gerar espécies não tóxicas, como água e gás carbônico (Equação 1). Desta forma, essa característica é uma das principais vantagens de sua utilização no tratamento de efluentes (ANDREOZZI et al., 1999; SAFARZADEH-AMIRI et al., 1997).



A formação dos radicais hidroxila geralmente se dá a partir de oxidantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3) e sua eficiência pode ser otimizada através da combinação com irradiação ultravioleta (UV), visível (Vis) ou catalisadores (íons metálicos ou semicondutores). A existência de vários caminhos diferentes para a formação do radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) nos diferentes POA, nos permite a escolha adequada do processo que irá melhor se adequar ao tipo de efluente a ser tratado (ANDREOZZI et al., 1999; NOGUEIRA et al., 2007).

Processos que fazem a utilização de catalisadores na fase sólida são chamados de heterogêneos, já que apresentam mais de uma fase no meio reacional, enquanto aqueles que não apresentam outra fase são conhecidos como homogêneos. Dentre os processos oxidativos avançados, a fotocatalise heterogênea e a fotoeletrocatalise vem se destacando nos últimos anos e vem sendo empregada na oxidação dos mais variados poluentes. Diversos trabalhos abordam os ajustes e a otimização do processo a diferentes casos.

Uma breve descrição dos princípios dos processos, bem como sua aplicação, será apresentada a seguir.

2.3.1 Fotocatálise e Fotoeletrocatalise

Os processos de Fotocatálise Heterogênea tiveram sua origem na década de 70, quando se iniciaram pesquisas com células fotoeletroquímicas na tentativa de produzir combustíveis a partir de materiais de baixo custo, visando à transformação da energia solar em energia química (BRITO & SILVA, 2012). Fujishima e Honda (1972), descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio.

A fotocatalise utilizada para a remediação de efluentes foi estudada a princípio em dois trabalhos de Pruden e Ollis (1983 a e b), onde a degradação de tricloroetileno e clorofórmio para íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 foram avaliadas (BRITO & SILVA, 2012). Desde então, a fotocatalise heterogênea vem atraindo grande interesse de pesquisadores em todo mundo devido à sua potencialidade de aplicação na degradação de poluentes (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

O que se compreende atualmente acerca do mecanismo de fotocatalise é que ocorra uma interação entre a radiação e os semicondutores. É necessário que se conceitue os diferentes tipos de matérias quanto às suas condutividades elétricas para que se entenda melhor o mecanismo. Em relação à condutividade elétrica, um material pode ser classificado como não-condutor, condutor ou semicondutor. Assim sendo, o que os tornam diferentes é o intervalo entre sua banda de valência (BV) e sua banda de condução (BC), também conhecida como banda proibida ou “band gap” (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A energia de “band gap” é a energia mínima necessária para provocar a excitação de um elétron da sua banda de valência (BV) à sua banda de condução (BC). Nos materiais condutores, os níveis da BV e BC são tão próximos que chegam a ser contínuos e a se sobrepor, sem separação, ou com um *band gap* baixo. Já os materiais semicondutores apresentam uma descontinuidade ente BV e BC moderada, ou seja, seu *band gap* é considerado moderado em relação a outros materiais, podendo ser superado pelo elétron através de excitação. E por fim, os não condutores são materiais nos quais o intervalo entre a BV e a BC são muito grandes

e insuperáveis para os elétrons, isto é, possuem um alto *band gap* como pode ser observado na Figura 3 (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

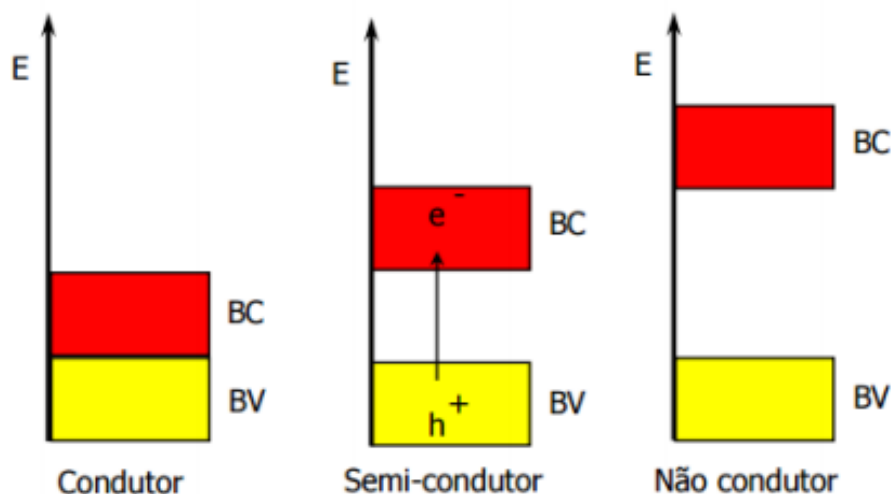


Figura 3 - Níveis energéticos dos materiais e os intervalos de suas bandas gap (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

A partir de tais conceitos, é possível compreender melhor o mecanismo da fotocatalise heterogênea. O mecanismo entra em execução assim que há a irradiação do semicondutor com intuito de que haja a promoção do elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Após o fornecimento da radiação o elétron (e^-) absorve energia dos fótons de valor igual ou superior ao *band gap*, levando à promoção para a banda de condução (BC) e com a formação de uma lacuna (h^+) na banda de valência (BV), acarretando assim a criação de sítios de oxidação e redução, fenômeno chamado de “par elétron/lacuna (e^-/h^+) capazes de catalisar reações químicas que são também utilizadas no tratamento de espécies consideradas contaminantes e efluentes industriais. A lacuna eletrofílica (h^+) possui potenciais positivos entre +2,0 e +3,5 V, que são utilizados para gerar radicais hidroxila OH^\bullet a partir de moléculas de água que se encontram adsorvidas na superfície do semicondutor, conforme mostrado na Figura 4 (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; ZIOLLI e JARDIM, 1998).

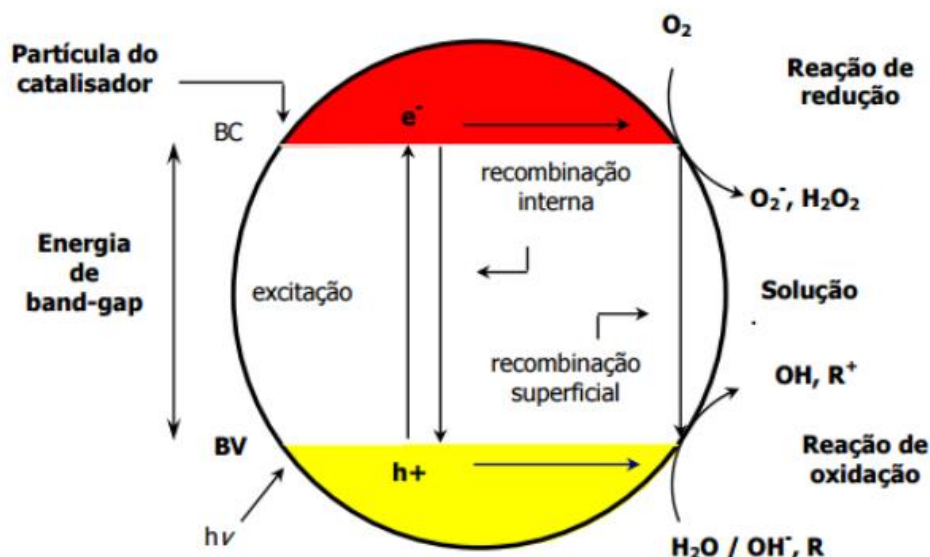


Figura 4 – Representação do mecanismo da fotocatalise heterogênea (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O processo de oxidação pode ocorrer através de dois mecanismos distintos, chamados de fotocatalise direta e a fotocatalise indireta. Quando a degradação da molécula orgânica ocorre na superfície do semicondutor decorrente da lacuna foto gerada na banda de valência tem-se a fotocatalise direta (HOFFMANN et al., 1995). Já para o mecanismo indireto, a degradação é realizada a partir do radical hidroxila (OH•), gerado na lacuna foto gerada na banda de valência através das moléculas de H₂O adsorvidas na superfície do semicondutor (CHOI & HOFFMANN, 1997; HOFFMANN et al., 1995). Segundo Chen et al. (1999) a hipótese mais provável é que haja uma integração entre os dois mecanismos, com um deles se sobrepondo ao outro. Quando existe uma grande quantidade de moléculas orgânicas aderidas à superfície do catalisador, há um favorecimento ao mecanismo via reação direta na superfície catalítica (PERA – TITUS et al., 2004).

As prováveis equações que envolvem a geração de radicais hidroxila a partir da fotocatalise TiO₂ são as seguintes (NOGUEIRA & JARDIM, 1997):

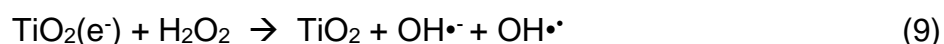
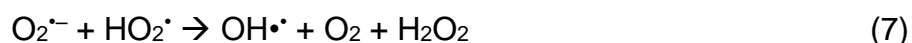


Como a lacuna produzida apresenta um elevado potencial oxidante, a mesma apresenta um alto potencial de oxidação em uma vasta gama de moléculas de poluentes (MARINHO, 2012). Entretanto, acredita-se que a principal forma de oxidação se dê pela presença de moléculas de água ou de íons hidroxila adsorvida

na superfície do semicondutor, levando a geração da radical hidroxila (Equação 3 e 4).



Ao mesmo tempo os elétrons (e^-) presentes na banda de condução, livres ou presos a superfície, reduzem o O_2 adsorvido, formando o radical superóxido, o que reduz a possibilidade da recombinação do par elétron-lacuna (Equação 5). Esta espécie radicalar é bastante oxidante, podendo gerar novas formas radicalares, como pode ser observado nas equações 6 a 9 (MARINHO, 2012):



Devido a uma grande quantidade de moléculas de água que estão adsorvidas na superfície do semicondutor e conseqüente uma produção elevada de radicais hidroxila, observa-se que o mecanismo de oxidação indireta apresenta maior predominância em relação ao de oxidação direta.

Como todo processo, a fotocatalise também apresenta limitações, sendo uma das principais, o processo de recombinação dos pares elétron/lacuna (e^-/h^+). Sob efeito de radiação de determinado comprimento de onda, elétrons da banda de valência de um material semicondutor podem ser excitados como descritos anteriormente. Em termos práticos, essa excitação do elétron de valência representa a quebra de uma ligação química, o que faz com que haja a ionização positiva do átomo que passa a alojar um portador de carga positiva (lacuna – h^+). Quando isso ocorre, o elétron salta para a banda de condução se tornando um elétron livre (e^-) e se um campo elétrico for aplicado ele pode ser aproveitado em uma corrente elétrica. No entanto, este elétron promovido à banda de condução pode retornar à banda de valência, recombinação-se com o buraco deixado por ele ou por qualquer outro elétron.

O processo de recombinação do par elétron/lacuna diminuiu a eficiência do semicondutor em uma determinada aplicação. Neste contexto, a aplicação de um

determinado potencial pode otimizar o processo fotocatalítico, diminuindo a recombinação dos pares elétron/lacuna discutido acima, mas não os extinguir. Esta diminuição do processo de recombinação é bastante útil para aumentar a eficiência de um sistema fotoeletroquímico, como por exemplo, a produção de energia limpa pela quebra da molécula de água e a degradação de compostos orgânicos persistentes. Assim sendo, o potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho (ET) onde se fixará o semiconductor e eletrodo de referência (ER) provoca o escoamento de elétrons foto gerados no eletrodo de trabalho ao contra-eletrodo, reduzindo o processo de recombinação (e^-/h^+), aumento o tempo de vida dos h^+ , para que os mesmos possam atuar na oxidação, conforme esquema ilustrativo mostrado na Figura 5 (BRUGNERA, 2009; FRAGA; PEREYRA; ALBERTIN, 2011; GARCÍA PÉREZ et al., 2011).

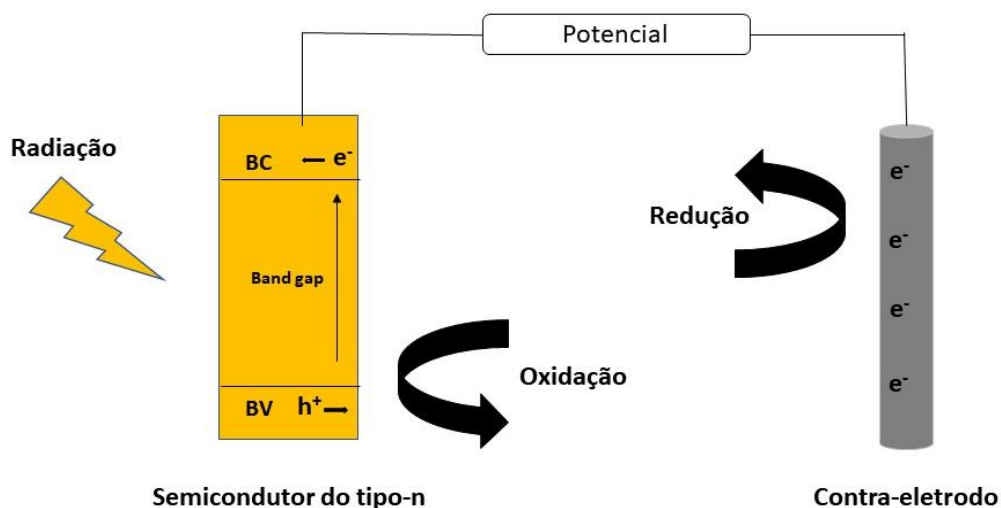


Figura 5 - Esquema ilustrativo do processo fotoeletrocatalítico utilizando um material semiconductor do tipo-n como fotoanodo e um eletrodo de platina como contra eletrodo (adaptado de: ALVES, 2018; GRÄTZEL, 2001; KUDO e MISEKI, 2009; SILVA, 2012).

É importante se salientar que para o uso desse tipo de aparato como alternativa ao tratamento de poluentes orgânicos persistentes em efluentes, bem como o uso na degradação de moléculas orgânicas em geral, se faz necessários estudos de otimização de parâmetros que aumentam a eficiência do tratamento, tais como: eletrólito utilizado no processo, pH do meio, custo-benefício do sistema fotoeletrocatalítico, assim como o estudo de reações que ocorram na interface eletrodo/solução (ALVES, 2018).

O tipo de fenômeno faradaico que ocorre na interface eletrodo/solução está intrinsecamente ligado ao tipo de semiconductor utilizado no processo

fotoeletrocatalítico, sendo que o semicondutor deve obrigatoriamente estar depositado em um condutor como por exemplo o FTO, ITO, grafite. Quando o semicondutor é do tipo-n, as reações de oxidação ocorrem em sua superfície e ele é então chamado de fotoânodo, nos quais os elétrons presentes na banda de valência migram para a banda de condução, acarretando um acúmulo de lacunas ativas (h^+) na primeira banda, já os semicondutores do tipo-p envolvem reações de redução, sendo conhecidos como fotocátodos como pode ser observado na Figura 6.

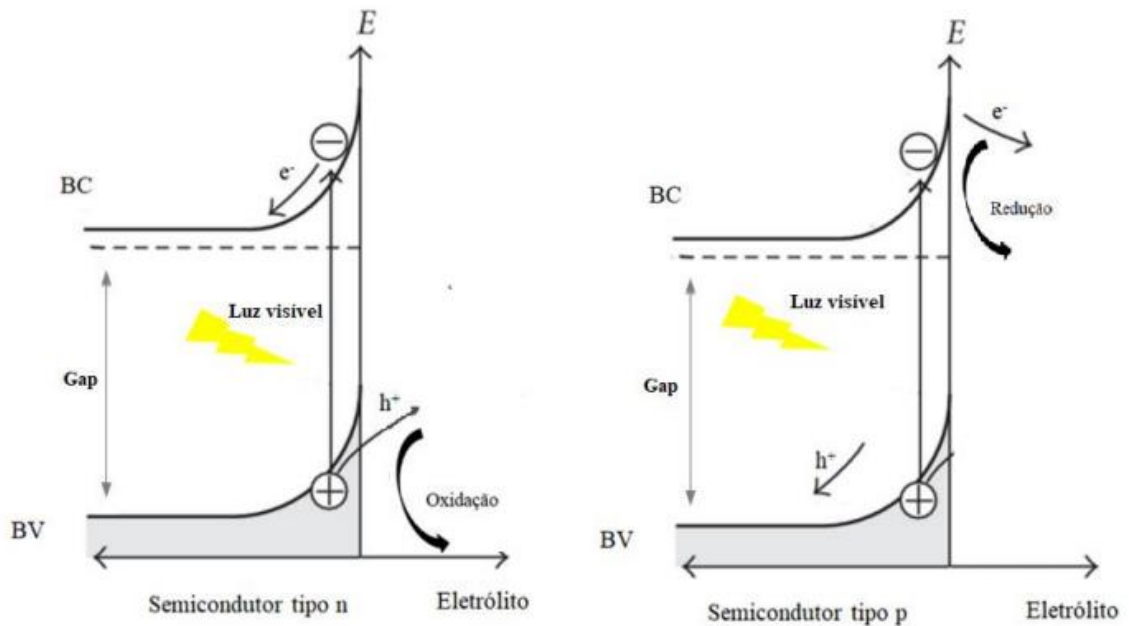


Figura 6 - Representação do mecanismo da fotocorrente no diagrama de bandas de semicondutores do tipo p e n (adaptado de BERANECK, 2011).

Muitos semicondutores podem ser utilizados no processo de fotocatalise devido às suas estruturas eletrônicas, entre eles: TiO_2 , ZnS , ZnO , CdS , WO_3 , Fe_2O_3 . No entanto, é necessário que se verifique sua foto-estabilidade e foto-atividade para que esses parâmetros não inviabilizem seu uso (NOGUEIRA e JARDIM, 1997). Uma das mais importantes vantagens desse método é a possibilidade do uso da luz solar, que tem uma grande eficácia perante o tratamento de alguns efluentes industriais. As tecnologias fotocatalíticas vêm se mostrando eficientes na remoção de compostos presentes em efluentes da indústria de papel e celulose, agrotóxicos e alguns outros poluentes orgânicos, podendo chegar à mineralização parcial ou total desses compostos (HERMANN, 1999).

2.4. Utilização da fotoeletrocatalise para degradação de poluentes orgânicos persistentes.

Mesmo vários estudos demonstrando eficiência de degradação considerável, poucos trabalhos relatam o uso de processos fotocatalíticos em larga escala, basicamente em função de desvantagens tais como a necessidade de fontes artificiais de radiação, de agentes sequestrantes de elétrons para evitar recombinações, bem como pela dificuldade de remoção do semicondutor, quando o mesmo não está imobilizado, devido ao pequeno tamanho das partículas (ZLAMAL, 2007). No intuito de minimizar tais inconvenientes, novas alternativas de tratamento vêm sendo propostas, com destaque para o uso de processos fotoeletroquímicos, os quais têm-se mostrado eficazes na degradação de poluentes orgânicos persistentes, em tempos de reação considerados relativamente baixos (JACOBS & PERALTA-ZAMORA, 2012).

Até onde se buscou na literatura, não existem artigos que relatem a degradação fotoeletroquímica da RhB utilizando ânodos modificados de BiVO₄/grafite. Entretanto, vários trabalhos tratam da degradação de corantes por processos fotoeletroquímicos, utilizando ânodos de diversas naturezas conforme é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Fotoeletrocatalise aplicado ao tratamento de corantes e chorume.

<i>Fotocatalisador</i>	<i>Fonte de Luz</i>	<i>POP</i>	<i>Referência</i>
BiVO₄	400 W Xenon lamp (420 nm)	Corantes Methylene Blue (MB) and Rhodamine B (RhB)	Y. Guo et al, 2010
Ti/TiO₂ nanotubes	HepG2	Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1	Ferraz, E. R A et al. 2013
Ti/Ru-based	UV lamp of 250 W	indanthrene blue dye	Pupo, M.M. S.et al.,2013
TiO₂	Two 8 W UV black-light lamps	Methylene blue and Reactive Orange	Egerton, T.A et al.,2006.
Titania/FTO	black-light tubes was 4W	Basic Blue 41	Papagiannis, I. et al., 2018.
ZnO/Ag/FTO	UVA light in the wavelength region 320-420 nm with	Methyl Orange	Cerrón-Calle, G.A. et al., 2019.

TiO₂	10W blacklight lamp (UV-A, peak wavelength 365 nm)	Methylene blue	Wang, W. Y. et al., 2010.
polypyrrole/titanium oxide	Xe lamp, $\lambda > 420$ nm	Methyl orange	Liu, S. et al, 2022
Cu/N-TiO₂/Ti	50 W tungsten halogen lamp(380 nm \approx 780 nm)	Chorume	Zhou, et al. 2015
ITO/WO₃/BiVO₄	Não informado	Organic dyes	Nareejun et al., 2020.

2.5 Cinética da fotocatalise heterogênea na degradação da matéria orgânica

Vários pesquisadores vêm estudando a cinética de reação para a fotoeletroatálise e catálise heterogênea com substratos diferentes. Parece haver o consenso de que reações ocorrem segundo o modelo matemático de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (BISPO JÚNIOR, 2005, KUMAR et al, 2008; XU & LANGFORD, 2000) segundo a Equação 10 a seguir:

$$r = \frac{k_r \cdot k_a \cdot S}{(1 + k_a \cdot S)} \quad (10)$$

k_r : constante da taxa de reação;

K_a : constante de adsorção;

S : concentração do substrato.

Quando se tem pequenas concentrações de substratos, simplifica-se então a Equação 10 para a Equação 11 (HOUAS, et al., 2001):

$$r = -\frac{ds}{dt} = \frac{k_r \cdot k_a \cdot S}{(1 + k_a \cdot S)} \cong k_r \cdot k_a \cdot S = k_{ap} \cdot S \quad (11)$$

K_{ap} : constante cinética aparente de 1° ordem.

Geralmente a Equação de Langmuir-Hishelwood é utilizada para modelos de processos catalíticos heterogêneos onde está envolvida a interface sólido-gás. Porém, pode-se fazer simplificações para descrever a fotocatalise heterogênea quando se tem a interface sólido-líquido (CHEN et al., 1999b). Como a cinética de reações é um estudo complexo, vários parâmetros devem ser levados em

consideração simultaneamente para fazer tal estudo. Leva-se em consideração: as características do meio reacional (pH, concentração dos reagentes, capacidade de absorção da solução), condições fluidodinâmicas (vazão de oxigênio e de alimentação do reagente), o catalisador (semicondutor e sua concentração) e as características do reator e campo de radiação (comprimento de onda e radiação que chega ao fotorreator). O efeito de todos esses parâmetros está incluído na constante cinética K_{ap} (BISPO JUNIOR, 2005).

Segundo Ciemat-Psa (2013) é necessário que se faça a experimentação de bancada para que exista a determinação dessas equações, já que a Equação de Langmuir-Hinshelwood (L-H) abrange uma ampla faixa de concentração inicial do poluente e se faz necessária para o dimensionamento de estações em projetos de engenharia. Alguns modelos matemáticos complexos vêm sendo apresentados por vários pesquisadores a fim de explicar como ocorre a cinética de fotodegradação de poluentes orgânicos.

Chang, Whu e Zu (2000) propuseram um complexo modelo cinético para a degradação de contaminantes orgânicos em reatores com filme fino de TiO_2 . Os pesquisadores levaram em consideração a adsorção das moléculas orgânicas sobre o catalisador, a atenuação da radiação UV quando essa penetra na camada do semicondutor, a transferência de líquido-filme de dióxido de titânio, assim como a reação de oxidação das moléculas pelos radicais hidroxila ($OH\bullet$). Os resultados encontraram a não existência da linearidade entre as propriedades do catalisador (atenuação da radiação UV, a capacidade de adsorção, a espessura do filme catalítico difusidade) e as taxas de degradação. O fator que mais mostrou ser expressivo foi a espessura do filme catalítico, indicando assim que há uma espessura ideal em que há a obtenção da taxa máxima de degradação.

2.6 Vanadato de Bismuto ($BiVO_4$)

O vanadato de bismuto ($BiVO_4$ ou BVO) vem atraindo a atenção de diversos pesquisadores, devido apresentar valores de “*band gap*” menores que os semicondutores mais utilizados e a disposição de sua banda de valência favorecer a formação de lacunas fotogeradas que catalisam reações de oxidação utilizando como fonte de excitação a luz visível (KUDO e HIJI, 1999). Quando irradiado por uma fonte de luz com comprimento de onda no visível com valores abaixo de 520nm, o $BiVO_4$ apresenta elevada atividade fotocatalítica, sendo este potencial (2,4eV) também

pode ser aplicado na fotoeletrolise da água (ZANG, et al., 2015; CHANG, et al, 2015). A Figura 7 apresenta o diagrama de bandas para o BiVO_4 , assim como o potencial de oxiredução da água e suas respectivas posições relativas.

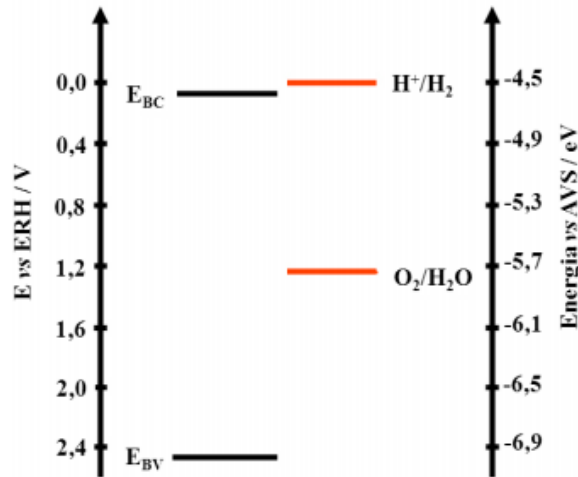


Figura 7 – Diagrama de bandas para o BiVO_4 e o potencial de oxiredução da água. Adaptado de SEABOLD e CHOI, 2012.

Esse material possui um “*band gap*” correspondente à região do visível do espectro solar que considerado em termos percentuais em torno de 43% total do espectro. O (BiVO_4) pode se apresentar em três formas cristalinas principais: zircônia tetragonal, scheelita tetragonal e scheelita monoclinica, sendo esta última a única que apresenta atividade fotocatalítica quando irradiado sob luz visível (MENG et al., 2011; ZHANG & ZHANG, 2009). Entretanto, a fase cristalina monoclinica necessita de temperaturas acima de 255 °C para ser obtida (ZHANG et al., 2009). Observa-se que quando o cristal de BiVO_4 com estrutura tetragonal recebe energia advinda de luz ultravioleta, o elétron é promovido da banda de valência (BV) (orbital 2p do átomo de oxigênio) para a banda de condução (BC) (orbital 3d do vanádio). Para que haja essa transição eletrônica é necessário que se forneça uma energia igual ou superior a 2,9 eV, sendo que a luz visível não apresenta tal energia. Já em sua forma monocíclia, o BiVO_4 promove o elétron da BV (orbital 6s do átomo de bismuto) para a BC (orbital 3d do átomo de vanádio), sendo necessário somente 2,4 eV para que haja tal promoção (KUDO et al., 1999; WALSH et al., 2009; ZHAO et al., 2010) A Figura 8 apresenta forma ilustrativa do diagrama de bandas e estruturas cristalinas do BiVO_4 .

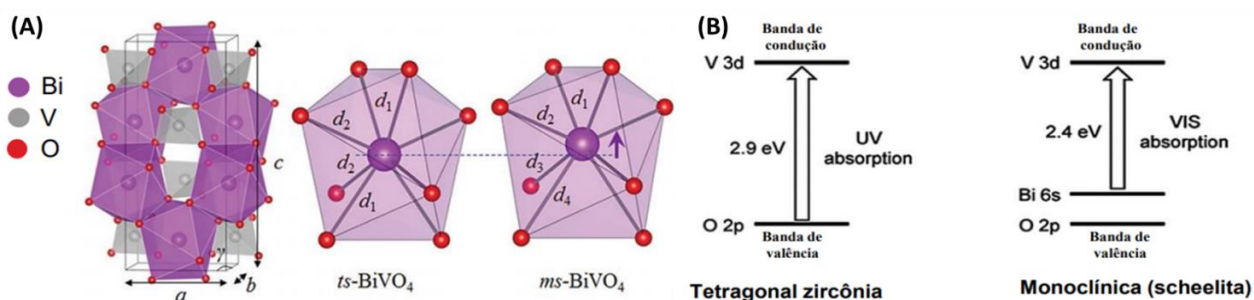


Figura 8 - Representação esquemática da (A) estrutura cristalina de scheelita para BiVO_4 ; Dodecaedro simétrico de BiO_8 para a fase tetragonal sheelita (ts) e Dodecadro distorcido para a fase monoclinica sheelita (ms). (B) Representação esquemática das bandas de valência e condução para as estruturas zircônia e monoclinica do BiVO_4 . Adaptado de EDUARDO,2021.

Além do BiVO_4 , outros materiais semicondutores tais como a hematita (Fe_2O_3), trióxido de tungstênio (WO_3), sulfeto de cádmio (CdS), possuem também o “band gap” na região do visível e são estudados em trabalhos de foto e eletrofotocatálise na degradação de compostos orgânicos (CASTILLO et al., 2010; CRUZ et al., 2010; LIU et al., 2010; GUO et al., 2015; MISHRA e CHUN, 2015; SINGH et al.,2015).

O BiVO_4 apresenta uma estrutura eletrônica ainda pouco compreendida, principalmente em relação à transição eletrônica envolvida nas reações: direta ou indireta. Assim sendo, observa-se que na transição direta, um fóton é absorvido, sem que haja interação com fônons, ou seja, sem participação da rede, com criação de um par elétron/lacuna. A Figura 9 (a) ilustra um diagrama de energia vs. vetor de onda (k), na qual a transição direta é representada verticalmente sem variação no vetor k , representado pela seta vermelha. Já no processo de transição indireta como pode ser observado na Figura 9 (B), os elétrons e lacunas criados são separados pelo vetor onda (k), o que significa que para a criação de um par eletro/lacuna é necessário que haja uma interação da rede, através da emissão ou absorção de fônons.

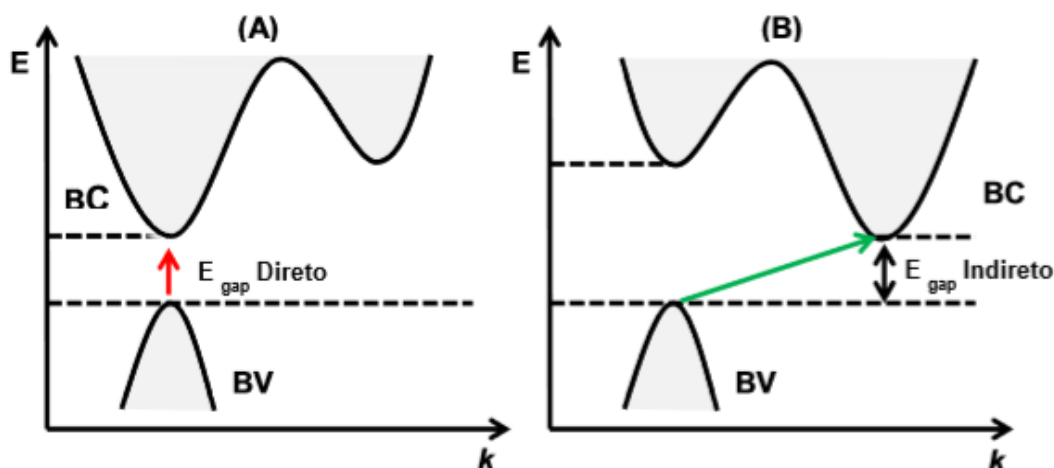


Figura 9. Ilustração do diagrama de energia dos tipos de transição eletrônica em um semiconductor: (A) transição direta, (B) transição indireta; (Sze, 1985).

O bismuto confere ao BiVO_4 propriedades de semiconductor do tipo n, além disso, ele não é tóxico (TELPANDE e PARWATE, 2015; KARUNAKARAN et al., 2014) e os elementos que os constituem também não apresentam toxicidade e estão em abundância no planeta (DOWNEY, 2014). Em relação às suas propriedades físico-químicas, o BiVO_4 não é solúvel em água e em meios fortemente alcalinos, ou em meios ácidos com valores de pH menores que 2, apresentando estabilidade térmica que variam entre 260 a 280 °C (GUERRA, ALVES e SILVA, 2011).

O BiVO_4 pode ser obtido através de vários métodos entre eles tem-se o: processo convencional (LIN et al., 2019; LIN et al., 2020; LOPES et al., 2015), reação em estado sólido (PARMAR et al., 2012), hidrotermal assistido por micro-ondas (CHEN, et al., 2020; KSHETRI, et al, 2020), sol-gel (DEEBASREE, et al., 2018; VIGNESH, et al., 2021), co-precipitação (GARCÍA-PÉREZ et al., 2012; HUO, et al., 2017; RAVIDHAS, et al., 2015), precipitação homogênea (HELAL, et al., 2020; ZULKIFILI, et al., 2018), síntese em combustão em solução, (DA SILVA et al., 2014; AFONSO et al., 2016); (GARCÍA PÉREZ et al., 2011) entre outros. Além de ser utilizado como material fotocatalítico, o BiVO_4 monoclinico pode ser aplicado em fotoeletrocatalise (PEC).

2.6.1 Fotocatalisadores Suportados

Um dos fatores de maior relevância no estudo com semicondutores são os substratos para a imobilização dos mesmos, servindo como base ou suportes para o componente catalítico/fotocatalítico (LUDWICHK, 2014). Dessa maneira, alguns fatores devem ser levados em consideração em relação à escolha do material a ser utilizado como suporte, tais como: oferecer uma elevada área de superfície, ser quimicamente inerte, ter estabilidade a temperatura e elevadas diferença de potenciais, condutividade térmica, alta porosidade, densidade, tamanho de partícula, resistência ao atrito, além de possuir custo benefício favorável em relação a aplicação (CÁRDENAS et al., 2012; RODRIGUES et al., 2007).

Alguns trabalhos têm estudado o uso de placas de vidro depositadas com uma finíssima camada condutora de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) (DE ARAÚJO et al., 2018; JU et al., 2020; YA et al., 2017; ZHENG et al., 2021; ou óxido de estanho dopado com índio (ITO) (MASCARO et al., 2014; TAYEBI et al., 2019)

como suporte para catalisadores à base de BiVO_4 e sua aplicação em reações fotoeletroquímicas. Esses substratos são um dos materiais mais investigados, por possuir vantagens significativas em relação às opções, tais como: elevada área superficial, boa condutividade elétrica, boas propriedades eletrocatalíticas, estabilidade mecânica, alta seletividade, disponibilidade, baixo custo, além de ser atóxico (JABENA et al., 2013; MIRANDA, et al., 2012). Em relação ao óxido de estanho dopado com índio (ITO), o FTO apresenta custo menos elevado, maior resistência química e alta disponibilidade de matéria-prima, o que o torna mais viável economicamente, sendo assim um material com maior potencial para atuar como substrato base (PURWANTO et al., 2012).

Para melhorar a reação fotocatalítica, é importante aumentar a área superficial do semicondutor, assim quando é suportado sobre a superfície de materiais porosos como o grafite, uma grande área superficial está disponível para ser utilizada como um campo de reação (YAZAWA et al., 2009).

Para se preparar eletrodos suportados, podem ser utilizadas as seguintes técnicas:

- Precipitação: Envolve o contato da solução contendo o fotocatalisador com o suporte, seguido da precipitação da espécie com um agente específico;
- Impregnação: Consiste em imergir a substância usada como suporte na solução composta com o fotocatalisador evaporando em seguida o solvente e calcinar logo em seguida a fim de decompor o precursor, favorecendo a deposição do catalisador em toda a extensão do suporte;
- Co-precipitação: Consiste na precipitação do catalisador e do suporte ao mesmo tempo;
- Mistura mecânica: Mistura-se sais hidratados ao fotocatalisador em pouca quantidade de água, geralmente essa técnica é utilizada quando há a dificuldade de solubilidade do catalisador. Essa técnica geralmente apresenta uma baixa taxa de dispersão no substrato;
- Adsorção em fase líquida: Nesse método, o componente fotocatalítico pode ser seletivamente adsorvido à superfície do substrato (RODRIGUES, 2007).

Devido a testes preliminares e maior simplicidade na realização da síntese do fotocatalisador suportado em grafite, o método utilizado no trabalho foi o da impregnação. Esse método consiste em três etapas nas quais temos primeiramente o contato do material utilizado como suporte com a solução contendo o fotocatalisador, secagem do sistema a fim de remover os solventes

utilizados e finalmente realiza-se a ativação do catalisador por diversos meios diferentes, como redução, calcinação, tratamento químico ou outros métodos de ativação específicos (CHING et al., 2004; RODRIGUES et al., 2007).

Geralmente, quando os catalisadores e fotocatalisadores são usados de forma não imobilizadas uma etapa posterior de remoção desse material é adicionada ao processo. Dessa maneira, afim de simplificar sua aplicação, estudos buscam maneiras de imobilizar catalisadores em suportes estáveis. Embora, quando se há a imobilização deva se verificar que os volumes a serem tratados serão menores, já que a distância entre os ftons gerados consigam atingir a superfície catalítica, devido a distância entre os eletrodos e a fonte luminosa e também a diminuição da área superficial do catalisador usado (HOFFMAN et al., 1995; RODRIGUES, 2007). Outras vantagens de se imobilizar o catalisador está na possibilidade de reutilizá-lo por diversas vezes, sem grandes perdas em eficiência, eliminação da etapa de remoção do catalisador em sistemas heterogêneos o que torna o sistema mais viável economicamente, o que pode favorecer em aplicações em escalas maiores e talvez num futuro próximo de maneira comercial. Dessa maneira, as principais vantagens de se utilizar o catalisador imobilizado são:

- Diminui a etapa de remoção do catalisador no final do processo, facilitando a aplicação;
- Há a possibilidade de modificação em sua atividade catalítica;
- Possibilidade de controle de propriedades texturais;
- Favorecem o sinergismo na reação, o que modificam as propriedades físico-químicas do sistema elevando a eficiência catalítica.

No entanto, apesar de tais vantagens apresentadas acima, existem também uma série de dificuldades relacionadas a aplicação desse tipo de arranjo, tais como a dificuldade da energia luminosa atingir a superfície do catalisador e também, os compostos a serem degradados, bem como a dependência da geometria do reator a ser utilizado no tratamento escolhido (RODRIGUES, 2007).

Para se realizar um processo utilizando catalisadores imobilizados é necessário levar alguns fatores em consideração tais como: garantir a velocidade de movimentação dentro do reator para o contato do composto a ser degradado com o catalisador, o suporte não deve reagir com o meio reacional, o catalisador deve apresentar uma boa aderência no suporte escolhido e em quantidades adequadas para que a atividade catalítica seja mantida mesmo operando por varias vezes, com

grandes quantidades de volume e, por fim, não comprometer a atividade do catalisador durante/após o processo de deposição no suporte (POZZO et al., 1997; PIRKANNIEME & SILLANPAA; 2002, LASA et al., 2005; RODRIGUES, 2007).

Vários fatores podem afetar a atividade do catalisador durante o processo de deposição/impregnação, tais como: possíveis mudança na estrutura na banda de energia, assim como alterações na estrutura cristalina do catalisador devido ao tratamento térmico, diminuição da área superficial associada à aglomerações de partículas catalíticas e também o aprisionamento das partículas catalíticas dentro de microporos do material utilizado como suporte, o que impede a incidência de radiação sobre as mesmas (BISPO JUNIOR, 2005; RODRIGUES 2007).

Para preparar-se eletrodos com catalisadores/fotocatalisadores suportados, primeiramente, é necessário estudar e escolher um bom material suporte e depois avaliar o melhor método para a deposição desse material.

2.6.2 Reutilização dos eletrodos

A capacidade de reutilização dos eletrodos suportados com catalisadores/fotocatalisadores é um importante parâmetro que deve ser investigado durante experimentos de degradação. Quanto maior a quantidade de ciclos (degradações) em que um mesmo eletrodo apresente atividade fotoeletrocatalítica com eficiência considerável, maiores são as chances de aplicação em processos em largas escalas e menores serão os custos financeiros e ambientais, ou seja, um custo benefício mais atraente (haja visto, o grande impacto que o descarte de materiais utilizados na síntese de eletrodos e os próprios eletrodos podem causar ao meio ambiente). As taxas de reutilização de eletrodos modificados com catalisadores/fotocatalisadores são dependentes do material utilizado como catalisador, do material utilizado como substrato para depósito, do composto alvo a ser tratado e composição do sistema, porém, estudos demonstram taxas de degradação de composto orgânico/inativação de bactérias após vários ciclos de degradação satisfatórios (MU et al., 2017; BAI et al., 2018; WANG et al., 2018b; YIN et al., 2017b; LIU et al., 2014; YU et al., 2015; MA et al., 2017; HUA et al., 2016).

3.1 Objetivo geral

Preparar ânodos de carbono grafite/BiVO₄ (BVO@C) para aplicação na remediação do corante Rodamina B isotiacianato avaliando a eficiência de eletrooxidação e fotoeletrocatalise em poluentes orgânicos persistentes.

3.2 Objetivos específicos

- Caracterização dos ânodos (BVO@C), por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS) e dispersão dinâmica de luz (DLS), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e voltametria cíclica (VC);
- Verificar o efeito de parâmetros operacionais como preparação do grafite 2B (2 mm, Faber Castell®), quantidade de BiVO₄, tempo de contato do grafite com a solução através de planejamento fatorial 2³;
- Comparação da degradação da RhB isotiacianato via fotoeletrocatalise controlando e não controlando a temperatura; eletrooxidação utilizando o grafite sem modificação e BVO@C;
- Estudo da cinética de reação para as condições de degradação acima relatadas;
- Estudo da reutilização dos eletrodos BVO@C na degradação da RhB isotiacianato.

4.1 Reagentes utilizados

O metavanadato de amônio (NH_4VO_3) e o subnitrato de bismuto básico ($\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich, Brasil, e utilizados sem purificação adicional. O ácido nítrico (HNO_3) (Synth, Brasil) foi usado para dissolver o subnitrato de bismuto básico. A Rodamina b isotiocianato (CAS:36877-69-7) foi adquirida da Sigma-Aldrich, Sulfato de sódio PA (NaSO_4 , 142,04 g.mol⁻¹, Synth); cloreto de Sódio PA (NaCl , 58,44 g.mol⁻¹, Dinâmica), Água ultrapura (UPW) obtido do sistema MILLI-Q da MILLIPORE.

4.1.1 Síntese das partículas de Vanadato de Bismuto (BiVO_4)

Para a síntese das partículas do Vanadato de bismuto (BiVO_4) o método utilizado foi o de coprecipitação em banho ultrassônico de acordo com os procedimentos modificados descritos anteriormente; (ARAUJO, 2015) 5,0 mL de água ultrapura + 250 mg de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) e 624,4 mg de subnitrato de bismuto básico ($\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$) + 4 mL de água ultrapura + 1 mL de ácido nítrico (HNO_3) soluções aquosas de ácido nítrico (25% v/v) foram misturadas e sonicadas por ultra-som (Solidsteel, 4 litros) por 1 hora à temperatura ambiente e frequência de trabalho: 40 Hz. O precipitado amarelo de BiVO_4 formado foi separado por centrifugação e lavado com água destilada. O produto final foi seco em estufa a 60°C e calcinado a 350°C com incremento de 5°C/min por 24 h.

4.1.2 Preparação dos eletrodos BVO@C

Para a síntese dos eletrodos de grafite impregnados com partículas de BiVO_4 , utilizou-se grafites de 2,0 mm 2B (Faber Castell®). Antes da deposição das nanopartículas de BiVO_4 a superfície dos grafites foi preparada de duas maneiras, a fim de melhor adesão das partículas do catalisador no grafite. Na primeira rota, toda extensão da superfície do grafite foi lixada com lixa d'água 1200 por 1 minuto

uniformemente e no segundo método, os grafites foram imersos em ácido sulfúrico p.a, durante 10 minutos afim de facilitar a adsorção das partículas na superfície do material. Os grafites preparados de ambas as formas foram utilizados como suporte para a deposição de partículas de BiVO₄. Observou-se que a impregnação de BiVO₄ foi mais eficiente na superfície de grafite lixada, por esse motivo os eletrodos de grafite aplicados no presente trabalho foram preparados através desse método. As impregnações foram realizadas a partir de 30 mL de uma suspensão aquosa contendo diferentes concentrações de nanopartículas de BiVO₄ (2,5; 5,0;10,0;15,0; 20,0 e 25,0 g.L⁻¹). Os grafites foram mantidos em contato com a suspensão de BiVO₄ em uma mesa agitadora orbital da marca Marconi na velocidade 7 (≈ 170 rpm) durante diferentes tempos (24, 48, 72, 96 e 120 horas).

4.1.3 Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial foi elaborado no intuito de otimizar a impregnação dos eletrodos de grafite com as partículas de vanadato de bismuto. O planejamento utilizado no estudo foi o 2³ com 2 fatores e 3 níveis, onde os fatores foram escolhidos após um estudo preliminar, sendo eles: concentração de BiVO₄ (15, 20 e 25 g.L⁻¹) e tempo de contato do grafite com a solução de vanadato (24, 48, 72 h). Sendo a resposta de otimização da síntese do eletrodo obtida através da taxa de degradação da RhB no tempo de 5 minutos conforme mostrado na Tabela 3.

Tabela 3- Níveis dos fatores do Planejamento Fatorial 2³.

Variável	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)
Concentração de BiVO ₄	15 g.L ⁻¹	20 g.L ⁻¹	25g.L ⁻¹
Tempo de contato	24 h	48 h	72 h

Uma vez selecionadas as variáveis, foi realizado um planejamento fatorial com ponto central (PC) em triplicata. Neste tipo de planejamento, as variáveis são estudadas em um número maior de níveis e, desta forma, é possível o estabelecimento de um modelo empírico e geração de uma superfície de resposta, que permite identificar as melhores condições de trabalho. Com os dados de planejamento foi construída a Tabela ANOVA (Análise de Variância) e em seguida a superfície de resposta e o gráfico de contorno.

Tabela 4 - Planejamento Fatorial 2³ com triplicata em ponto central.

Experimento	X1	X2
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	1
4	0	-1
5	0	0
6	0	1
7	1	-1
8	1	0
9	1	1
10	0	0
11	0	0

4.1.4 Caracterização dos Eletrodos de Grafite/BiVO₄ (BVO@C)

Para a caracterização dos eletrodos BVO@C realizou-se difração de raios-X em pó (XRD) que foram realizados em um difratômetro D/max-RB (Rigaku, Japão) com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) a 30 kV, 30 mA e uma taxa de varredura de 2θ de 0,3°/min entre 15° e 80°. A textura, composição da superfície e morfologia do eletrodo de grafite foram examinados por um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), SJM – 6610, Jeol, Tóquio, Japão, equipado com EDS, Thermo Scientific NSS Spectral Imaging. A distribuição do tamanho das partículas e o potencial zeta das amostras foram medidos usando um analisador Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido) equipado com um laser He-Ne (633 nm, 5 mW). As análises foram realizadas em NIBS (Non-Invasive Backscatter) e temperatura de 25°C. As amostras foram sonicadas por 30 min antes das medições para assegurar

uma suspensão homogênea durante as medições. A sonicação foi necessária para evitar a sedimentação daquelas partículas que não eram estáveis nas suspensões utilizadas. O potencial Zeta foi determinado medindo a velocidade da partícula induzida sob um gradiente de potencial aplicado através de uma célula capilar contendo pó de BiVO_4 (Zetasizer, Malvern Instruments Ltd., pH 5,5); a granulometria foi medida por dispersão de partículas em água.

4.1.5 Ensaio Eletroanalítico

Os ensaios voltamétricos foram realizados utilizando um potenciostato/galvanostato PGSTAT® modelo 204 com módulo FRA32M (Metrohm Autolab) integrado ao software NOVA 2.1®. Para a realização das medições foi utilizada uma célula eletroquímica de um compartimento de 25 mL, com um sistema de três eletrodos composto por eletrodos (grafite não modificado e BVO@C) e fio sat de Pt e Ag/AgCl/KCl (ambos adquiridos de Lab Solutions, São Paulo, Brasil) representando o eletrodo de trabalho, contraeletrodo e referência, respectivamente.

As condições experimentais para voltametria cíclica foram as seguintes: taxa de varredura = $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ e faixa de varredura de -0,4 a 1,0 V e todos os dados foram analisados e tratados com o software Origin 8®. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) em triplicata ($n = 3$), e o eletrólito primário utilizado foi KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de ferrocianeto de potássio. As condições experimentais para voltametria cíclica (VC) foram: taxa de varredura de 100 mV s^{-1} e faixa de varredura de 0 a 1 V. Os voltamogramas DP foram corrigidos pela linha de base. Medições de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em uma solução contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de ferrocianeto de potássio em $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ KCl em uma frequência variando de 0,1 Hz a 100 kHz em potenciais selecionados para a análise dos dois eletrodos, com aplicação de 0,255 V de potencial (DC) e 0,01 V de amplitude (AC) realizada a $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

4.2 Experimentos Eletro e Fotoeletrocatalíticos

Para estudar a propriedade fotoeletrocatalítica do eletrodo (BVO@C) preparado, uma série de experimentos de degradação de Rodamina B isoticianato

soluções aquosas sob diferentes condições foram realizadas. A concentração inicial de Rodamina B utilizada foi de 20 mg.L^{-1} , sendo NaCl ou Na_2SO_4 ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) utilizado como eletrólito suporte. Essa concentração foi estabelecida levando-se em consideração estudos previamente realizados que determinaram a concentração de Rodamina B variando de 20 a 200 mg.L^{-1} (HARTMANN & SILVA, 2010). O volume total da solução foi de 30 mL. Os experimentos foram realizados utilizando um reator fotocatalítico, construído pelo grupo de pesquisa, composto por um compartimento de madeira apresentando 6 soquetes/lâmpadas, dois coolers para resfriamento do meio reacional e um sistema eletroquímico constituído por dois eletrodos como mostrado na Figura 10. A utilização de 6 lâmpadas visou uma distribuição uniforme da radiação dentro do reator.

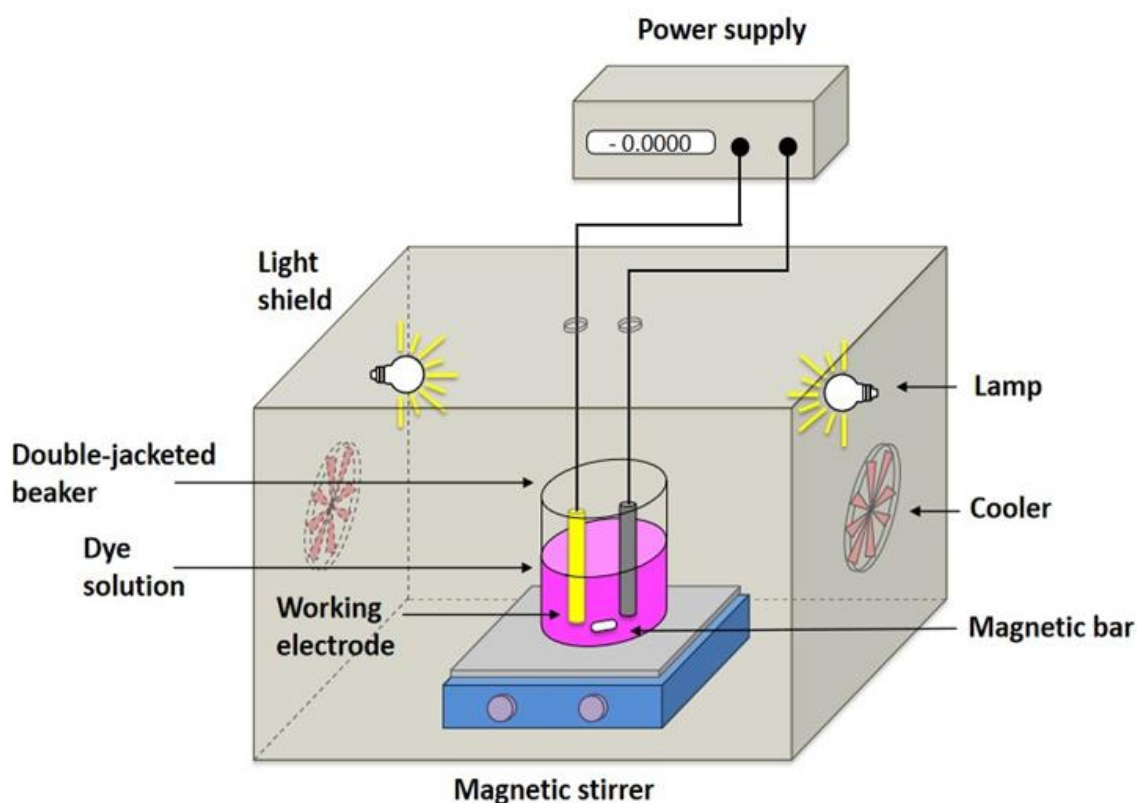


Figura 10 - Representação esquemática do sistema de reator fotoeletrocatalítico.

Os eletrodos sem modificação e (BVO@C) foram utilizados como eletrodo de trabalho e um eletrodo de fio de platina foi utilizado como contra eletrodo. O eletrodo de trabalho foi irradiado por lâmpadas na faixa do visível (Osram 220v e 30 W) e aplicou-se uma voltagem de 0,5V e 0,02A de corrente elétrica. As concentrações de RhB foram analisadas por espectrofotômetro UV/Vis. Após cada 5 min, foram retirados 2 mL da solução de tratamento e as alterações de absorbância de RhB

foram medidas usando espectrofotômetro UV/Vis com varredura de 210 a 790 nm. Para os cálculos de degradação e cinética química utilizou-se o software Origin 8.5[®] da OriginLab[®] Corporation.

Artigo 1 – Bismuth Vanadate-Nanostructured Graphite Electrodes for Rhodamine B Photoelectrochemical Degradation

Autores - Bruna Guimarães Isecke, Arthur Saldanha Guimarães, Guilhermina Ferreira Teixeira, Flavio Colmati, Aparecido Ribeiro de Souza, Isaac Yves Lopes de Macêdo, Lucas Mattos Duarte, Sergio Botelho de Oliveira, André Gabriel Carmo Costa, Vernon Sydwill Somerset e Eric de Souza Gil.

Revista – Photochem - <https://doi.org/10.3390/photochem3010003>.

Situação: Publicado.



Bismuth Vanadate Nanostructured Graphite Electrodes Forward: Rhodamine B Photoelectrochemical Degradation

Bruna Guimarães Isecke ¹, Arthur Saldanha Guimarães ¹, Guilhermina Ferreira Teixeira ², Flavio Colmati ², Aparecido Ribeiro de Souza ², Isaac Yves Lopes de Macêdo ¹, Lucas Mattos Duarte ³, Sergio Botelho de Oliveira ⁴, André Gabriel Carmo Costa ¹, Vernon Sydwill Somerset ⁵ and Eric de Souza Gil ^{1,*}.

¹ Federal University of Goiás – Faculty of Pharmacy – UFG, Brazil.

² Federal University of Goiás – Institute of Chemistry – UFG, Brazil.

³ Fluminense Federal University - Institute of Chemistry– UFG, Brazil.

⁴ Federal Institute of Goiás - Department of Chemistry, IFG, Brazil

⁵ Cape Peninsula University of Technology - Department of Chemistry, South Africa

* Correspondence:

Abstract: Electrocatalysis is a promising way to treat water contaminated by harmful organic compounds. The combination of nanoparticles supported on a conductive substrate allows degradation to occur under less energetic conditions. This work evaluated the effect of deposition of bismuth vanadate (BVO) particles on pencil-type graphite electrodes. BVO particles were obtained by ultrasonic irradiation with coprecipitation. Then, they were deposited on the surface of a graphite electrode by the impregnation method. A 2³ design was used to optimize electrode fabrication. Matter Dispersion Spectroscopy (SEM/EDS), X-Ray Diffraction (XRD) and Dynamic Light Scattering (DLS) were used for characterization. Electrochemical characterization was performed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV). The results confirmed the synthesis of BVO@C (BVO/graphite). Furthermore, BVO@C significantly increased the electroactive surface area of the electrode, decreased the electron transfer resistance, and significantly increased the electron transfer rate greater than the electrode without any modification. To prove that the performance of BVO@C is better than the pure electrode, photoelectrocatalysis (PEC) and electrocatalysis (EC) were performed in a rhodamine B (RhB) solution. The results showed that in 5 minutes of treatment with unmodified electrode and BVO@C EC system and BVO@C PEC system, there was degradation of were 31.53%, 46.09% and 58.17% respectively, reaching 95%, 98% and 99, 64% in 30 min. The reaction rate constants were calculated and found $k = 0.10272 \text{ m}^{-1}$, $k = 0.12221 \text{ m}^{-1}$ and $k = 0.15022 \text{ m}^{-1}$ for unmodified graphite, BVO@C EC System and BVO@C PEC system, respectively. These results demonstrate that the BVO@C electrodes are efficient for application in a wide range of treatments and treatments of organic pollutants.

Keywords: dye degradation, photoelectrocatalysis, organic pollutants, water remediation.

1. Introduction

The modification of electrodes with types of materials, especially semiconductors, has drawn attention in recent years and has shown to be especially low in cost, promissory reagents, fast response, portability, increased sensitivity, reduction of overpotentials, resistance to surface fouling, and wide range of applications of these devices such as in biological research, health monitoring, water, and wastewater treatment, clinical diagnosis, and monitoring. [1-3]

In environmental treatment processes, advanced oxidative processes (AOP) are successful technologies for treating industrial and sanitary effluents. Among these processes, photoelectrocatalysis with semiconductors is prevalent due to its practical applicability in a wide range of organic compounds [4]. However, most semiconductor photocatalysts are active in UV light, whose spectral range is present in only 4% sunlight [5]. Therefore, in an attempt to avoid the incidence of UV radiation, exercises are performed in the capacity of many times to produce visible photoconductors (VLD). Doping remains a major strategy with semiconductors, sensitizing dyes [6-10], and the heterojunction of different semiconductors [11,12], in which the electrodeposition of metals and their oxides on the semiconductor surface is required [13].

Mixed bismuth oxide systems, BVO, Bi_2WO_6 , Bi_2MoO_6 , BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, and $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$, have shown high photocatalytic efficiency due to enhance charge transfer, reducing electron-hole recombination [14-17]. Features such as narrow band gap (2.3 eV), low toxicity, good dispersibility, and high resistance to corrosion, bismuth vanadate (BVO) has attracted great interest in the degradation of organic pollutants under visible light illumination. When irradiated at visible wavelength values below 520 nm, BVO exhibits high photocatalytic activity [18].

BVO can present three main polymorphs of scheelite structure: tetragonal zirconia, tetragonal and monoclinic phase, and only the latter shows photocatalytic activity when irradiated under visible light [18]. Due to its semiconductor properties, BVO can also be applied in photoelectrocatalysis (PEC) and electrocatalysis (EC), minimizing the electron hole in semiconductor material used as a photoelectrode [19].

The photoelectrocatalyst behavior of BVO-based materials can be significantly improved by combining this semiconductor with carbon nanoparticles. This occurs because the carbon nanoparticles store many electrons making the PEC action of nanocomposites superior to simple semiconductors. In this case, the photogenerated electrons on semiconductors are transferred to carbon nanoparticles promoting the formation of an abundant number of photogenerated holes accumulated on the semiconductor surface. The photocatalytic properties of m-BVO powder and m-BVO supported on carbon fiber were explored in the degradation of dye. After repeated use in 4 cycles, the photocatalytic action of m-BVO supported on carbon fibers did not show performance loss, while the cycling properties of m-BVO in powder showed poor performance [20].

Based on the theoretical synergy between BVO and carbon [21], in the present work, the synthesis, optimization, characterization and use of a graphite pencil electrode modified with BVO particles (BVO@C) were evaluated. For efficiency studies of the obtained electrode, unmodified electrodes and BVO@C were used for Rhodamine B (RhB) degradation.

Semiconductor nanoparticles were obtained from the coprecipitation method and posteriorly deposited on pencil graphite surface used as carbon support [22]. This procedure is a low-cost method to get photoelectrocatalysts. The better conditions of m-BVO nanoparticles synthesis were obtained by 2^3 factorial planning. During our work, the electrode obtained from the deposition of BVO on pencil graphite will be referred to as BVO@C.

In addition, electrochemical characterization was performed by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Cyclic Voltammetry (CV). It is then observed with the characterization that the formation of nanocomposites from graphite/BVO causes a synergistic effect [21] that aggregates the properties of the two materials reducing overvoltage, improving the kinetics of the electrode redox processes, has a progressive effect on mass transfer and increasing the sensitivity of the modified electrode, which demonstrates the great potential of using this semiconductor to modify electrodes that can be applied in several studies [22].

For electrode efficiency studies, unmodified electrodes and BVO@C were used for Rhodamine B (RhB) degradation. (RhB) was used, a cationic dye used for industrial purposes that can irritate the skin, eyes, and respiratory tract when ingested by humans and animals, in addition to being neurotoxic and carcinogenic [23,24].

Thus, due to its harmful characteristics, it is interesting to develop materials capable of preventing this class of compounds in aquatic effluents, improving water quality for our consumption. More specific effluent treatment methods aimed at removing persistent compounds are relatively expensive, difficult to apply and time-consuming (reverse osmosis, electrodialysis, adsorption with activated carbon, for example). In addition, recent works show interest in the application of BVO in photocatalysis and electrophotocatalysis [25-27] since this semiconductor can be activated by visible light in relation to UV light, which facilitates the work of degradation of emerging contaminants and also allows activation via sunlight [28].

Therefore, the present manuscript aims at the development of an electrode based on pencil graphite modified with bismuth vanadate (BVO@C), an electrode that is theoretically easy to synthesize and of low cost, aiming at application in the degradation of different emerging contaminants, which makes this innovative work, as there is still nothing similar in the literature regarding pencil graphite electrodes modified with BVO

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Ammonium metavanadate (NH_4VO_3) and basic bismuth subnitrate ($\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$) were purchased from Sigma-Aldrich, Brazil, and used without further purification. Nitric acid (HNO_3) (Synth, Brazil) was used to dissolve the bismuth subnitrate. Sodium chloride (NaCl), potassium chloride (KCl), phosphate buffer saline (PBS), potassium ferrocyanide ($\text{C}_6\text{FeK}_4\text{N}_6$), were purchased from Merck S.A. The Rodhamine B isothiocyanat (CAS36877-67-7) purchased from Sigma Aldrich. All solutions were prepared by direct dissolution of the salts on purified water from Milli-Q plus system (Millipore). The graphite used (2b) 2mm was purchased from the Faber-Castell/Cis.

2.2. Preparation of BVO nanoparticles

BVO powders were prepared by the coprecipitation-ultrasonic irradiation methods according to modified procedures previously described [29]: 5.0 mL of NH_4VO_3 (0.43 mol L^{-1}) and 5.0 mL of $\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$ (0.085 mol L^{-1}) aqueous nitric acid solutions (25% v/v) were mixed and sonicated for 1 hour at room temperature. For the development of this use, a solidsteel ultrasonic bath (SSBu, Brazil) was used, which uses waves at a frequency of 40KHz and a volume of 4 L. The yellow precipitate of amorphous BVO formed was separated by centrifuging and washed with distilled water. The final product was dried in the oven at 60°C and calcinated at 300°C with an increment from $5^\circ\text{C}/\text{min}$ for 24 h.

2.3. Preparation of BVO@C electrode

For the preparation of graphite electrodes supported with BVO particles, 2.0 mm 2b graphite (Faber Castell/Cis) was used. Before the deposition of the BVO nanoparticles, the surface of the graphite was prepared in two ways for better adhesion of the particles on graphite. In the first route, all extension of the graphite surface was sanded with water sandpaper 1200 for 1 min evenly, and in the second method, the graphite was immersed in p.a. sulfuric acid. The graphite prepared in both ways were used as support for BVO particle deposition. In our experiments, we observed that the BVO deposition was better on the sanded graphite surface, so the graphite electrodes applied in the present work were prepared by this route. Graphite sanding was chosen because in preliminary tests it showed better values in relation to BVO deposition compared to pre-treatment with nitric acid. Such results may be correlated with the elimination of the polymeric coating on the pencil surface [30], as well as the removal of impurities present on the graphite surface and also with the activation of charges on the graphite surface, thus facilitating the adsorption of BVO on its surface. As shown in SEM/EDS, there is the presence of Na, Al, Si, P, K, Ti and Fe in the graphite composition.

Deposits were performed from 30 mL of an aqueous suspension containing different concentrations of BVO nanoparticles (2.5; 5.0;10.0;15.0; 20.0, and 25.0 g L^{-1}). Graphite electrodes were kept in contact with BVO suspension in a shaker at 170 rpm during different times (24, 48, 72, 96, and 120 hours). After that, a thermal treatment at 300°C for 24 hours was performed to dry the material.

2.3.1. Factorial planning

Factorial planning was elaborated to optimize the impregnation of the graphite electrodes with bismuth vanadate film. The planning studied will be the (2^3) + central point, with 2 factors and 3 levels, where the factors was chosen after a preliminary study, being: BVO concentration (15, 20 and 25 g.L^{-1}) and graphite contact time with the vanadate solution (24,48,72 h). Being the optimization response of the electrode synthesis obtained through the degradation rate of RhB in 5 min time. Table 1 details the conditions of the levels adopted in experiments. Once the variables had been selected, a central compound factorial planning 2^3 + central point (PC) was carried out in triplicate. In this type of planning, the variables are studied in a more significant number of levels and, being possible in/allowing this way, the establishment of an empirical model and the generation of a response surface,

which allows establishing the best working conditions. With the planning data the ANOVA Table (Analysis of Variance) was constructed and then the response surface and the contour chart.

2.4. Materials Characterization

X-ray powder diffraction (XRD) data were collected on a D/max-RB diffractometer (Rigaku, Japan) with Cu K α radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) at 30 kV, 30 mA, and a 2θ scan rate of $0.3^\circ/\text{min}$ between 15° and 80° . The texture, surface composition, and morphology of graphite electrode were examined by a Scanning Electronic Microscope (SEM), SJM – 6610, Jeol, Tokyo, Japan, equipped with EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging. The particle size distribution and zeta-potential of the samples were measured using a Zetasizer Nano ZS analyzer (Malvern Instruments, Malvern, UK) equipped with a He-Ne laser (633 nm, 5 mW). Analyses were performed at NIBS (Non-Invasive Backscatter) and a temperature of 25°C . The samples were sonicated for 30 min prior to the measurements to assure a homogenous suspension during the measurements. Sonication was necessary to prevent the sedimentation of those particles which were not stable in the used suspensions. Zeta potential was determined by measuring the particle velocity induced under a potential gradient applied across a capillary cell containing BVO powder (Zetasizer, Malvern Instruments Ltd., pH 5.5); the granulometry was measured by dispersing particles in water.

2.5. Electrochemical Characterization

2.5.1. Voltammetric Assays

The Voltammetric tests were performed using a PGSTAT® potentiostat/galvanostat model 204 with FRA32M module (MetroOH•m Autolab) integrated into NOVA 2.1® software. To carry out the measurements an electrochemical cell of a compartment of 25 mL was used, with a system of three electrodes consisting of electrodes (unmodified graphite and BVO@C) and Pt and Ag/AgCl/KCl sat wire (both acquired from Lab solutions, São Paulo, Brazil) representing the work, counter, and reference electrode, respectively

The experimental conditions for Cyclic voltammetry were as follows: sweep rate = $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ and sweep range from -0.4 to 1.0 V and all data were analyzed and treated with Origin 8® software. All experiments were performed at room temperature ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) in triplicate ($n = 3$), and the primary electrolyte used was $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$, 0.1 mol L^{-1} solution (PBS) at pH 7.0.

2.5.2. EIS Characterization

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were conducted in a solution containing 0.05 mol L^{-1} potassium ferrocyanide in $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ over a frequency ranging from 0.1 Hz to 100 kHz at selected potentials for the analysis of the two electrodes, with the application of 0.255 V of potential (DC) and 0.01 V of amplitude (AC) performed at $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

2.6. Photoelectrocatalytic (PEC) and electrocatalytic (EC) system

To study the photoelectrocatalytic property of the prepared BVO@C electrode, a series of degradation experiments of RhB aqueous solutions under different conditions were performed. The initial concentration of RhB used was $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, with NaCl ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) used as support electrolyte. This concentration was established considering previously performed studies that determined the RhB concentration ranging from 20 to $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [31]. To carry out the experiment, an energy source was used to which the anode and cathode were connected and an electric current was passed/applied.

Experiments were carried using a photocatalytic reactor consisting of a wooden compartment composed of 6 lamps and two coolers and an electrochemical system composed of with a two electrode. The total volume of the solution was 30 mL, and the BVO electrode was used as a working electrode (BVO@C and unmodified electrode), and a platinum wire electrode was used as a counter electrode. The working electrode was irradiated by lamps in the visible range (Osram 220v and 40 W, with a color temperature of 2700 K $\lambda \approx 580 \text{ nm}$), the electric current was kept at 0.02 A, and the voltage kept at 5.0 v. After every 5 min, 2 mL of treatment solution was withdrawn, and changes in RhB absorbance were measured using a UV-Vis spectrophotometer Q798U model (Quimis, Brazil) with sweep from 210 to 790 nm.

3. Results and Discussion

3.1. Factorial planning

In a controlled experiment, considering the variation of the BVO concentration and the contact time of the salt with the sanded graphite, the optimized graphite electrodes supported with BVO particles were obtained. The planning data were submitted for analysis of variance (ANOVA). It was verified, according to the data contained in Table 1, that the model presented a good fit within 95% of the confidence interval. In the case of the ratio between the MQFaj and the MQEP, the F test showed that these two mean squares are statistically equal with an $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$.

Table 1. - Anova table for 2^3 factorial design with center point.

	DF	Sum Sq	Mean Sq	F_{calc}	$F_{\text{tab}} (95\%)$
R	5	1026,51	205,30	1,27	5,05
r	5	810,90	162,18	0	0
T	10	1837,40	0	0	0
E_P	2	146,13	73,06	3,03	19,16
F_{aj}	3	664,77	221,59	0	0

The model showed no lack of fit within 95% of the confidence interval ($F_{\text{calc}} = 3.03 < F_{\text{tab}} = 19.16$), 2 and 3 degrees of freedom for pure error and lack of fit, respectively). Thus, the response surface (Figure 1) was constructed to assist in interpreting results. Therefore, a response surface was built (Figure 1) to aid the interpretation of the results.

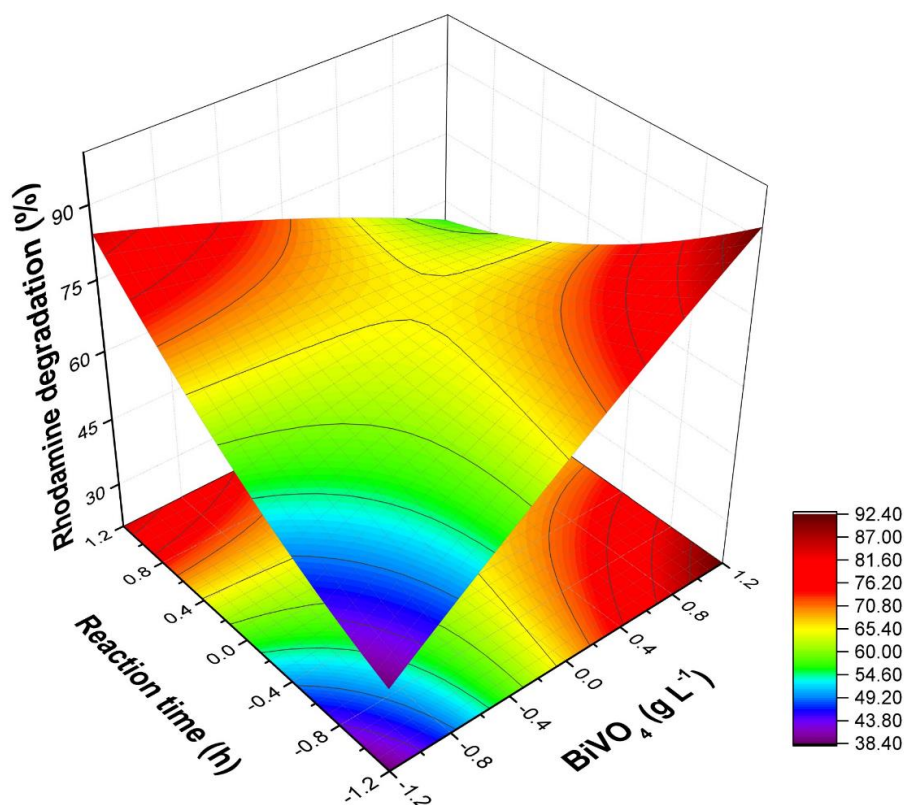


Figure 1. Response surface for the variables contact reaction time with the semiconductor and BVO concentration.

Evaluating the surface, it was possible to notice two trends that seem antagonistic to maximize the response (more significant degradation of the RhB): i) longer reaction time (+1) and lower concentration of BVO (-1); ii) higher concentration of BVO (+1) and shorter reaction time (-1). In both cases, about 85% of RhB degradation was achieved with a reaction time of 15 min. In this case, the

second one is more interesting to explore since due to the relatively low cost added to the prepared photoelectrode BVO@C instead of increasing the contact time of graphite with BVO.

However, the deposition of BVO nanoparticles is not favored by a long contact time between the graphite and the aqueous suspension, because for times longer than 72 hours, the graphite begins to dissolve in the reaction medium. In relation to higher values of BVO concentration, it was observed that values greater than 25 g.L⁻¹ did not significantly increase the efficiency of RhB degradation. The optimized result for degradation was obtained using the synthesized electrode with 25 g.L⁻¹ of BVO and 24 hours of contact (experiment 9).

3.2. Characterization of BVO@C

3.2.1. X-ray diffraction (XRD)

3.2.2. Scanning electron microscope and Energy dispersive spectroscopy SEM/EDS

To investigate the surface characteristics of the modified graphite electrodes, SEM/EDS analyzes were performed. SEM micrographs of materials before and after the deposition of BVO nanoparticles, as well as their respective EDS spectra, are shown in Figure 3 and 4. As can be seen in Figure 3 (a and b), due to the sanding step for the Preparation of the electrode aiming the deposition of BVO. Peaks referring to Na, Al, Si, P, K, Ti and Fe were found in the XRD analysis, perhaps this can be explained since, currently, the graphite pencil consists of a mixture of graphite and clay or mortar (mainly SiO₂) whose ratio varies with the grade of pencil (4B, 2B, 5H and etc.). In this way, peaks referring to compounds present in the clay and mortar that make up pencil lead are also shown in Figure 2. Some studies carried out show that clays and mortars have Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, K₂O, MgO, ZnO, SiO₂ and other compounds in their composition [35-37].

The surface of the graphite electrode presents some irregularities, and some particles are observed on the surface of graphite after the deposition process (Figure 4 b); besides, it is noticed that the particles present different size. These results are supported by EDS after deposition, the spectrum shows peaks regarding Bi, V, and O (Figure 4 c).

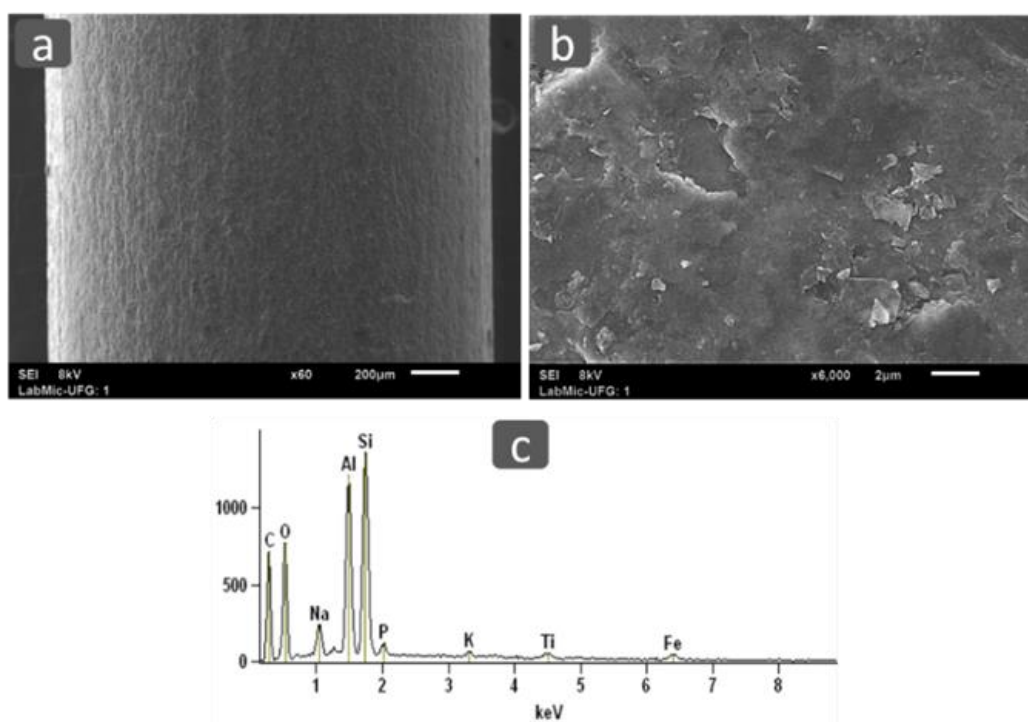


Figure 3. X-ray diffractogram of bismuth vanadate (BVO) before (BVO1) and after (BVO2) thermal treatment at 300 °C for 24 h.

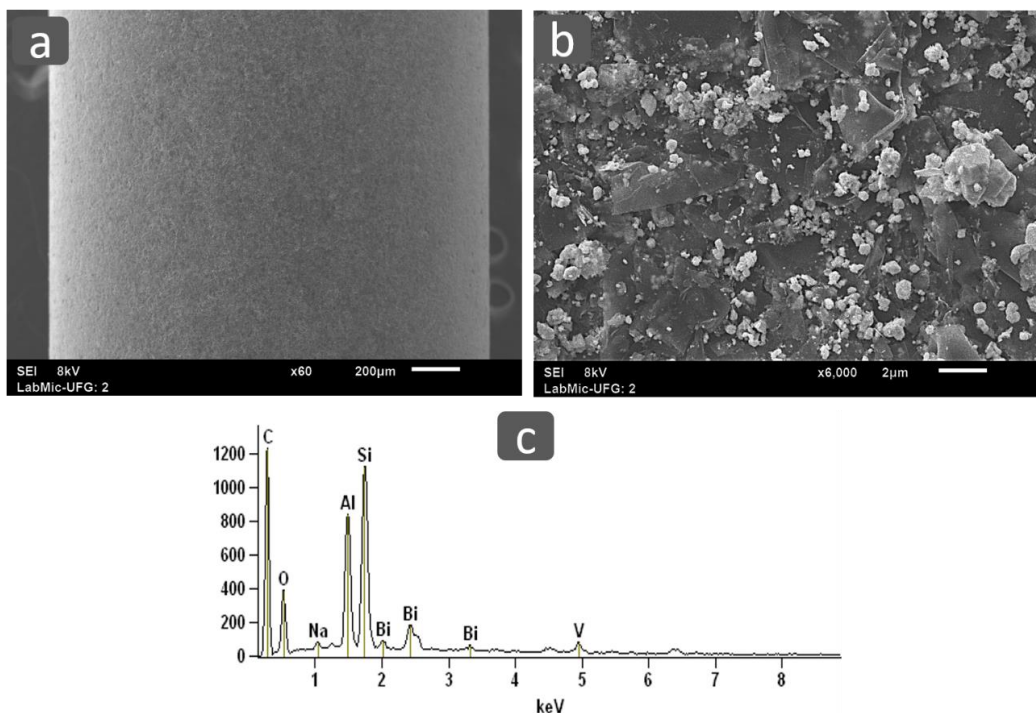


Figure 4. SEM images of pencil graphite surface: (a and b) after the deposition of BVO particles; (c) EDS spectrum indicating the composition of material after deposition.

As the temperature used for the heat treatment of the electrodes was the same used in the synthesis route, and the particles used in the deposition process were previously prepared and characterized by X-ray diffraction (Figure 2), it is possible to assume that the particles on the surface of graphite consist of monoclinic BVO. As observed in Fig 4 b, the graphite surface was not homogeneously covered by BVO particles, which may be related to the Polydispersity Index (PDI) values found. Furthermore, after deposition, the EDS spectrum also shows peaks related to carbon electrons (Figure 4 c).

3.2.3. DLS and zeta potential measurements

Some photocatalytic semiconductors have altered behavior in the aqueous medium [38]. To further investigate the properties of BVO, the hydrodynamic particle size was analyzed, and about 98.5% (peak 1) of the powder showed values of approximately 0,3328 μm and about 1.5% (peak 2) of the powder showed a diameter of 5.56 μm and with a mean value of 0.4184 d. μm . The polydispersity index (PDI) found was 0.456, which represents an intermediate value of monodispersity for the solution. There is no answer for any number acceptable for the PDI, but values close to 0.2 indicate that the solution is more monodispersed, that is, without the probable formation of "clusters" of the analyzed compound. It simply has to be suitable for the purpose. The presence of peak 2 with much larger diameter values of BVO powder is not interesting because to have better coverage of the substrate, it is necessary that the molecules have lower values. As for the realization of the electrode synthesis experiments, the BVO was submitted to a long time in shaker, this fact may have been reduced. The values found from the DLS were compatible with those determined by SEM (0.017 – 0.886 μm).

This result is essential since the more significant the dispersibility over a greater surface area, guarantees a more excellent surface available for electrocatalytic and photoelectrocatalytic reactions. However, these PDI values can also be correlated to the non-formation of a BVO film on the graphite surface, as seen in the SEM analysis, since the water/BVO solution is very monodispersed. Regarding the zeta potential found on the surface of the BVO@C material was $\zeta = -22.2$ mV, indicating that the surface charge of the particles used to modify the graphite presented negative charges. Theoretically, semiconductors with negative surface charges will be more efficient in degrading cationic organic

pollutants. Besides Rhodamine B, acridine orange, proflavine, safranin, neutral red [39], methylene blue [40], malachite green [41], and crystal violet are cationic dyes. Some pharmaceutical compounds (e.g. ciprofloxacin and norfloxacin, amitriptyline, clozapine, verapamil, risperidone, and hydroxyzine [42]) are also cationic, along with several other persistent organic pollutants.

3.3. Electrochemical Characterization

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) was used for the characterization of interfacial variations of the electrode surface and also to investigate impedance behaviors based on different electrodes. In EIS, the rightmost part of the semicircle in the Nyquist plot corresponds to the resistance associated with electron charge transference, i.e., electrode's resistance to charge transference (R_{ct}), followed by an c.a. 45° ascendant line, which is related to the diffusion process in the electrode. Moreover, the diameter of the semicircle represents the difficulty of electron transfer in the solution and electrode system, providing information on the resistivity of the system and on the electrochemical interphase.

Figure 5 shows Nyquist diagrams for EIS measurements for the unmodified electrode and for the BVO@C. Through the analysis of the diagrams, a small diameter semicircle was observed for the unmodified electrode and the diameter of this semicircle was smaller in BVO@C (0.01 k Ω). These results suggest that the surface of BVO@C modified with BVO particles has a lower resistivity to electron transference between the electrode/solution interface. The improvements observed, in terms of conductivity, are attributed to the greater surface area of the BVO@C, the electrocatalytic effect, and the semiconductor properties of the BVO, which, as a consequence, decrease the R_{ct} , facilitating the transfer of electrons.

Moreover, the diameter of the semicircle represents the difficulty of electron transfer in the solution and electrode system, providing information on the resistivity of the system and the electrochemical interphase.

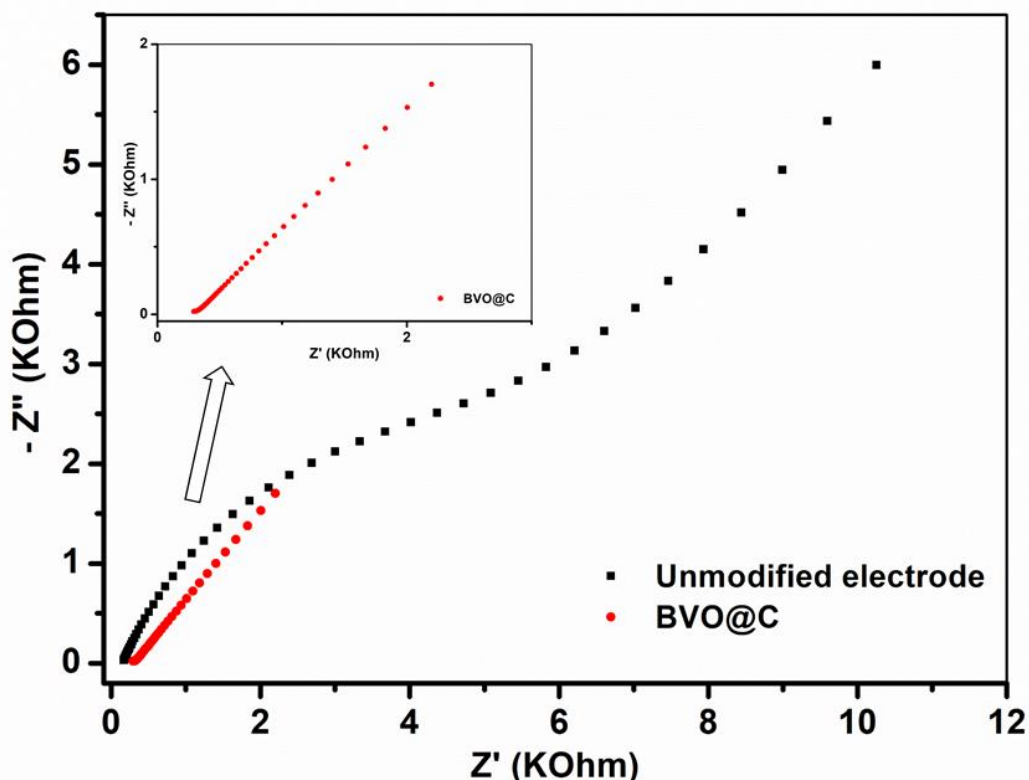


Figure 5. Nyquist diagram for the EIS measurements in 0.05 mol L⁻¹ potassium ferrocyanide in 0.1 mol L⁻¹ KCl different electrode configurations.

In relation to Figure 5 the decrease in resistivity in the electrode BVO@C is much more significant than in the enlarged figure, and these results are interesting since, for the later use of the electrode, it is important that it has a low resistivity value, thus guaranteeing a higher rate of electronic transfer, a lower energy cost and, consequently, greater efficiency in the use of the electrode.

To observe the electrochemical response of the graphite and BVO@C electrodes, Cyclic Voltammetry (CV) analysis was performed in 0.05 mol L⁻¹ potassium ferrocyanide in 0.1 mol L⁻¹ KCl pH 7.0, and the result is illustrated in Figure.6.

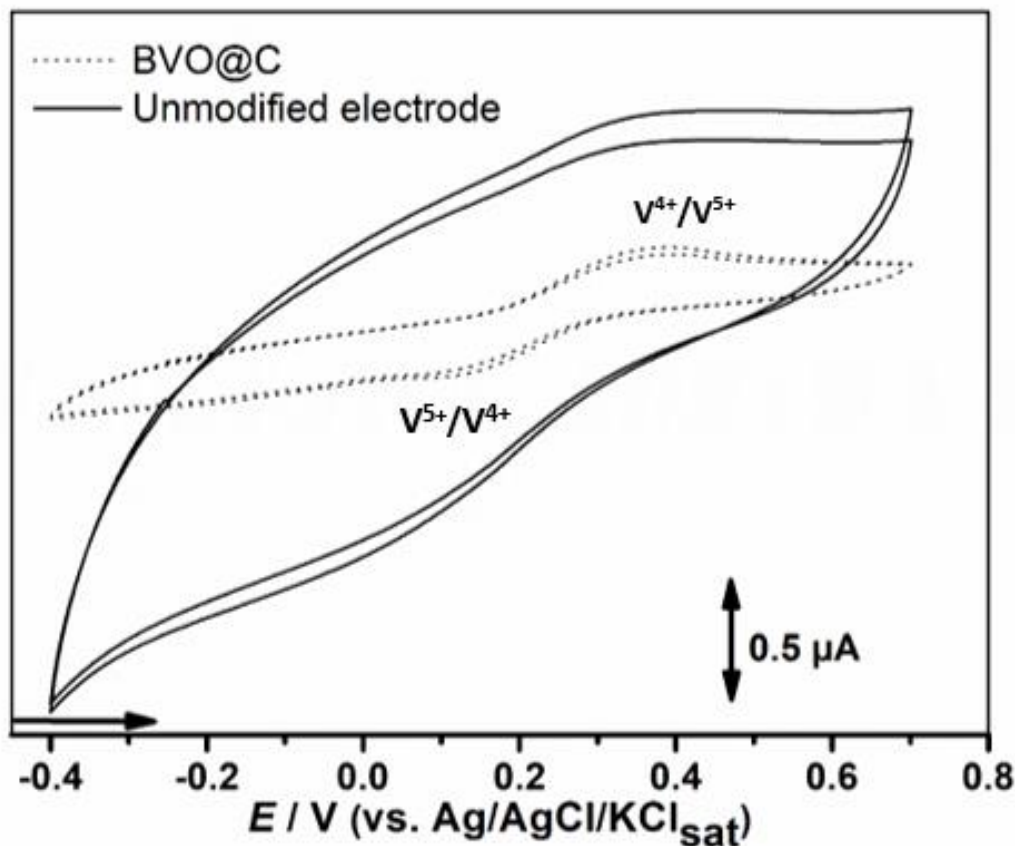


Figure 6. Cyclic voltammograms referring to two successive scans obtained the different working electrode configurations; Reaction medium 0.05 mol L⁻¹ potassium ferrocyanide in 0.05 mol L⁻¹ KCl.

The successive cyclic voltammograms scans for BVO@C and unmodified graphite are show in Figure 6. It can be observed the Ferro/Ferri E_{pa}/E_{pc} redox system around 0,2 V, whereas the enlarged DE_p is related to low conductivity of pencil graphite. Moreover, the E_{pa} around 0.39 V referring to the oxidation of V⁴⁺ to V⁵⁺, while in cathodic scanning it is observed the reduction of V⁵⁺ for V⁴⁺ around 0.17 V, associates or possibly also to the accumulation of charges in the conduction band, which was reported to have mixed V, Bi and O [43].

The hysteresis presented in the photocurrent profile can be linked to changes in pH within the structure of graphite. At more negative potentials an increase exponential of the current is observed due to the release reaction of hydrogen by the reduction of water [44]. Since BVO is a semiconductor of the n-type it is expected that it can be used in the oxidation reaction of water and oxygen production.

Figure 6 shows that, after sanding the graphite and adding BVO, there was a possible decrease in the thickness of the graphite composite and, which leads to a smaller difference between the anodic and cathodic peak potentials (E_{pa} and E_{pc} , respectively), in addition to of the increase in current values, probably indicating a lower electrical resistance of the BVO@C. It is noteworthy that the graphite composite layer directly influences the electron transfer resistance at the electrode/solution interface due to a lower conductivity of the graphite composite in relation to the BVO@C electrodes, the electrical conductivity of the latter being much higher. Similar results regarding on glassy carbon electrode modified with bismuth film were found [45].

In Table 2, the values of CPE (Constant Phase Element) suggest a non-ideal behavior of the capacitor, leading to the introduction of the phase element and R_p (bias resistance) that were obtained by VC and EIS methods, respectively, for the studied electrodes.

Table 2. Comparative EIS between unmodified electrodes and BVO@C electrode.

Electrodes	CPE	RP	Chi-square (X²)
Unmodified	1680 Ω	1.71 μF	0.047513
BVO@C	41.1 Ω	1.04 μF	0.0069898

The intersection of the semicircle at low frequencies with the Z' (Ω) axis determined an R_p of 1680 Ω and an electrical double layer capacitance of 1.71 μF for the unmodified electrode R_p of 41.1 Ω and an electrical double layer capacitance of 1.04 μF for the BVO@C. It is observed from the values found through Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) that the resistivity values associated with resistance in parallel and the double layer decreased (about 97.5% reduction). These results can be related to the presence of BVO on the electrode surface since, in theory, the semiconductor would facilitate the exchange of electrical charges, thus reducing the resistivity and consequently increasing the electronic exchange and the conductivity of the electrode.

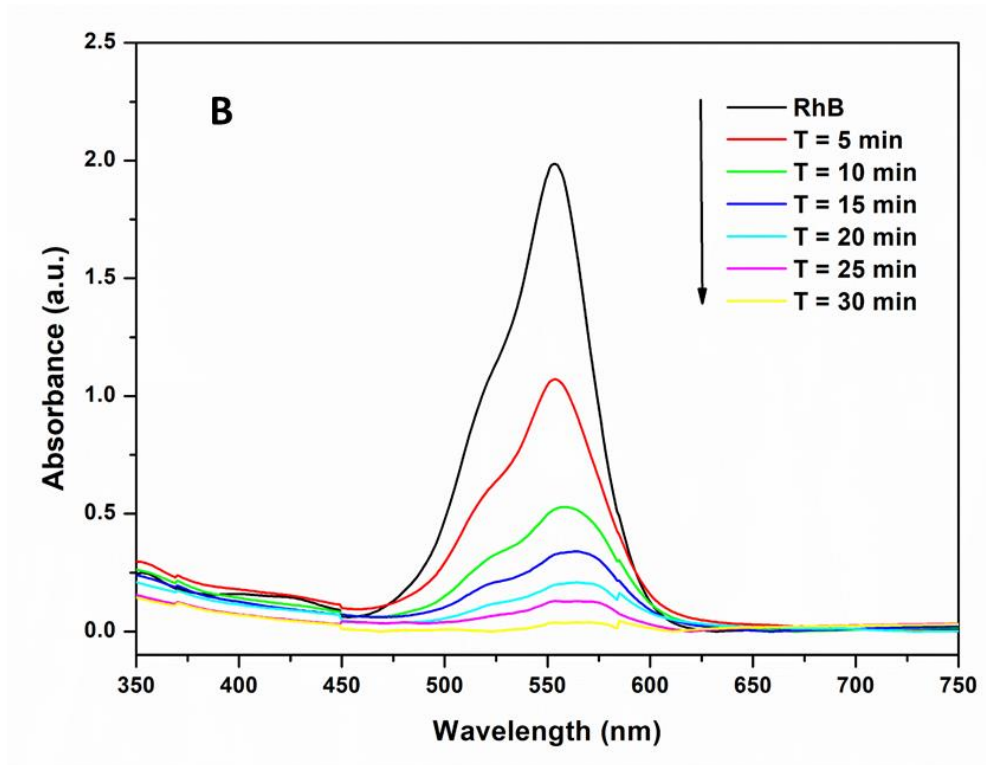
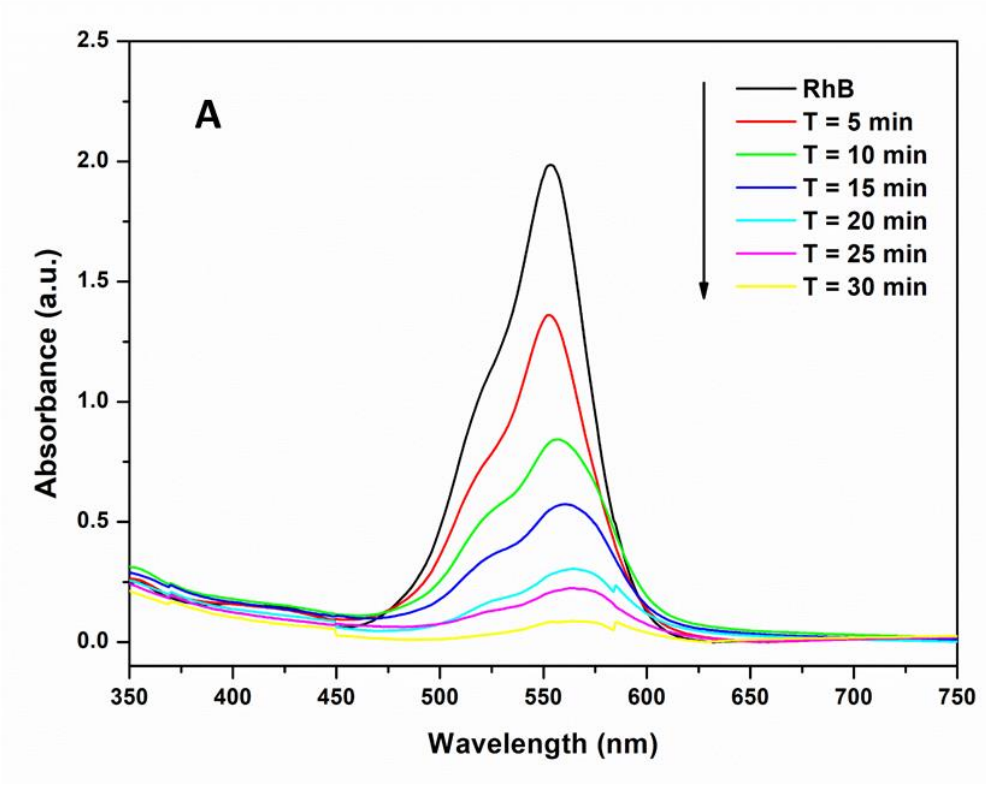
In addition, a reduction in capacitance was observed of c.a. 40 times for the modified electrode, in comparison to the unmodified counterpart (Table 2). The decrease in the capacitive current is also easily noticeable in the CV comparison between electrodes (Figure 6). Because the CPE is intrinsically associated with the double-layer formed in the electrode's surface and the double-layer's capacitive current is a significant noise factor in electroanalysis, it is reasonable to assume that the modified electrode would yield better sensibility and higher analytical signals.

Furthermore, the Chi-square values found for the unmodified and modified electrodes were as follows (0.047513 and 0.0069898), respectively. Optimal values for Chi-square should be below (< 0.001) for is finding an equation or a model suitable for describing the electrical circuit equivalent, in order to minimize the sum of the squares. As we can see from the values obtained through the EIS, the value found for BVO@C (0.0069898) is closer to 0.001, that is, it presents a better quadratic correlation, in this way, we can infer that there was an improvement concerning the non-modified that showed values of 0.047513, well above the interesting correlation values.

Despite this, this parameter should not be the only criterion to be evaluated for a good fit. To have a better prediction of the circuit, it would be interesting to perform some diagnostic tests before performing the EIS. Among them, we can include linear polarization resistance trend, low potential regime polarization trend for determining of R_{ct} and i_0 , etc. In addition, the analysis of real and imaginary impedance variation with frequency change can also be used to predict interfacial processes. The variation of the adjusted phase angle (considering the resistance of the solution) with the frequency can be used to determine the existence of a diffusion control process.

3.4. Photoelectrocatalytic (PEC) and electrocatalytic (EC) test

To analyze the performance of BVO@C in relation to graphite without modification, electrooxidation tests were performed. Experiments were carried out with standard graphite and with BVO@C, as can be seen in Figure 7.A, 7.B and 7C also Figure 8. There was an increase in discoloration of RhB, with the modification BVO@C concerning graphite without modification.



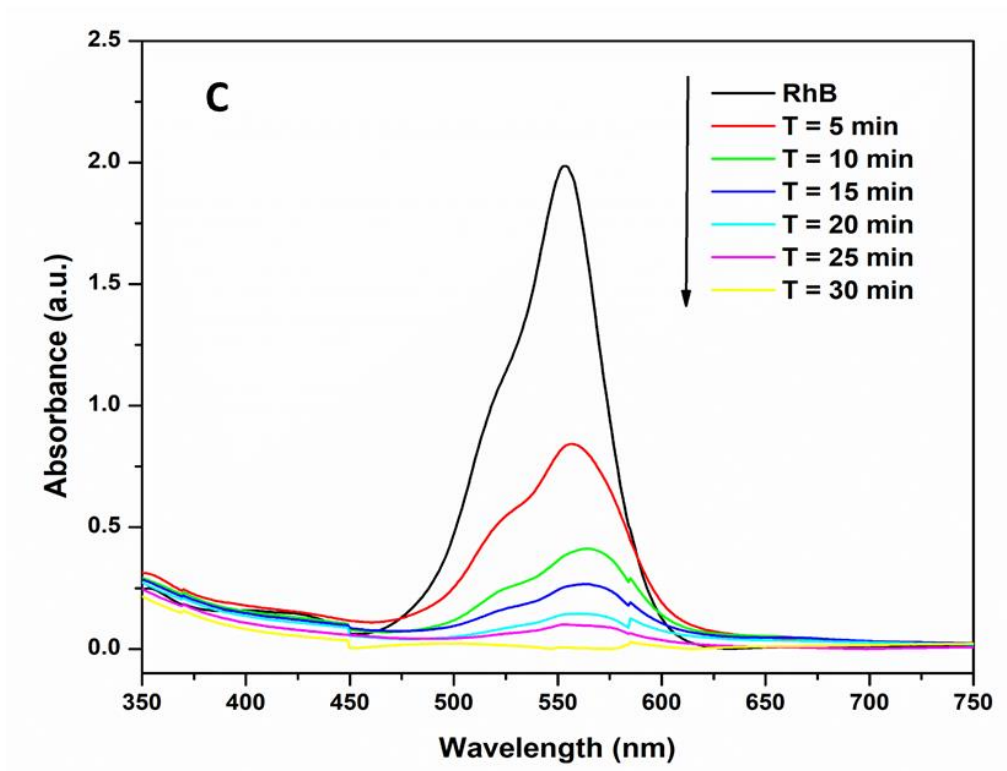


Figure 7. UV-Vis spectrum of RhB solution subjected to decolorization of RhB (20 mg. L^{-1}) with Unmodified graphite (A) BVO@C EC System (B) and BVO@C PEC System (C) at different reaction times using NaCl as electrolytic support (0.05 mol. L^{-1}).

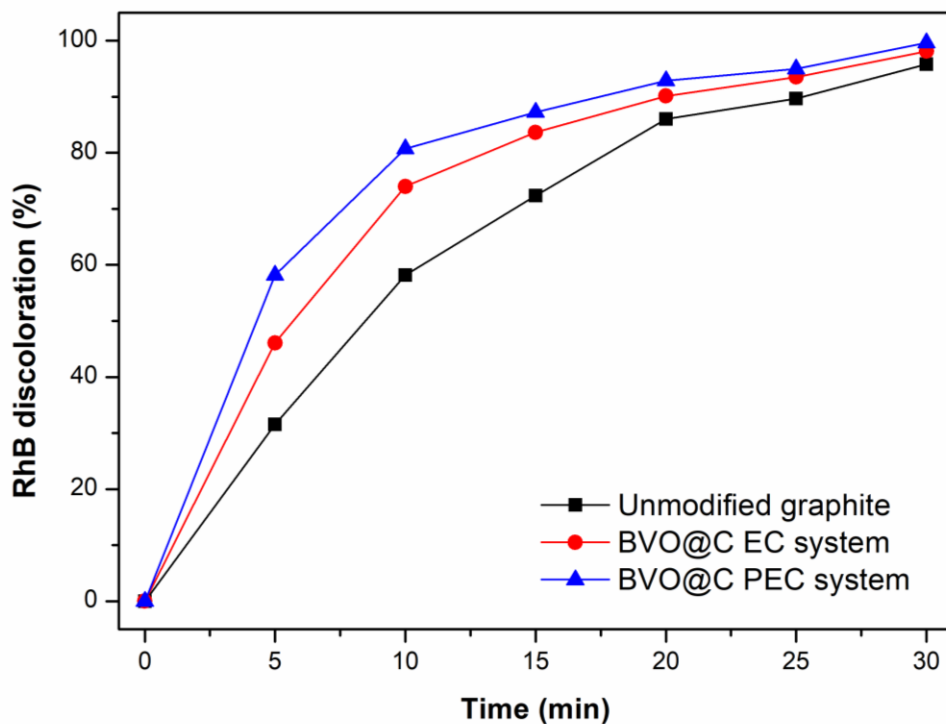


Figure 8. Electrochemical degradation of RhB solution (20 mg.L^{-1}) with Unmodified Graphite and BVO@C EC System and BVO@C PEC System in 30 min using NaCl as electrolytic support (0.05 mol.L^{-1}), pH of natural solution, room temperature.

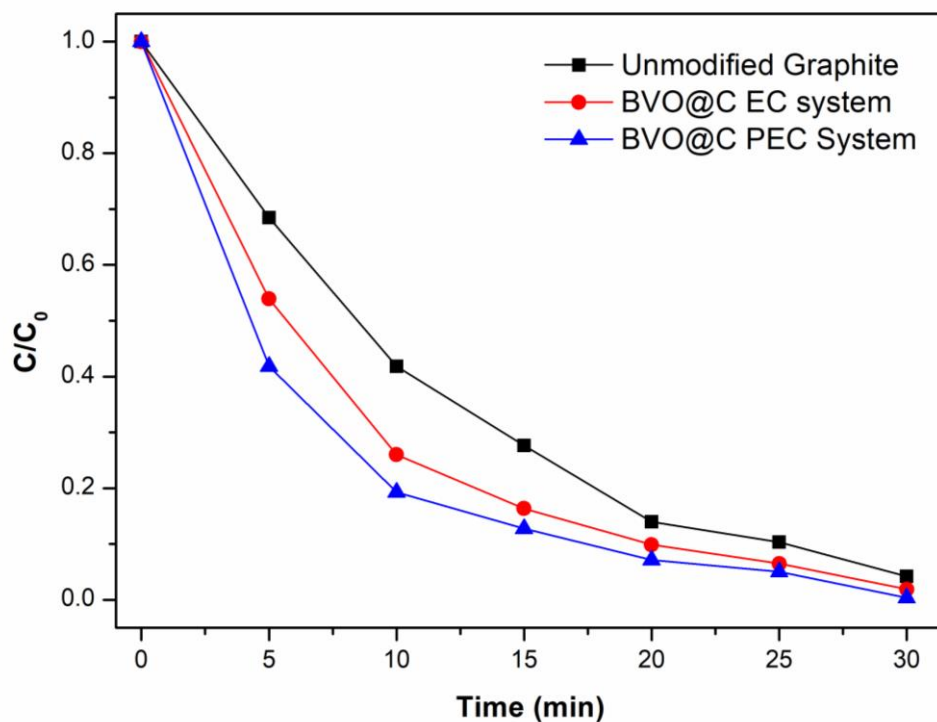


Figure 9. Degradation of pollutants during photoelectrocatalysis (PEC) and electrocatalysis (EC). Initial RhB concentration of 20 mg. L⁻¹, using NaCl as electrolytic support (0.05 mol. L⁻¹) pH of natural solution, room temperature.

Figure 8 and figure 9 shows that the discoloration percentages for unmodified graphite and BVO@C EC system, and BVO@C PEC system at 5 minutes of treatment were 31.53%, 46.09% and 58.17% respectively, reaching 95 and 98% and 99.64% in 30 minutes of treatment. The results found in this work showed superior values of RhB degradation efficiency in relation to others presented in the literature. [46-48].

This fact can be explained by the presence of BVO particles on the surface of the graphite, which favors electronic exchange on the active surface of the electrode, also significantly reducing the resistivity of the material. This can be explained by oxidation/reduction reactions that occur at the interface of the electrodes that make up the degradation system. These factors tend to increase the production of •OH• radicals and other radicals in the reaction medium. There is also the synergistic factor [21] between the semiconductor and the chosen substrate, which makes this result even more efficient.

Based on the experimental results found, a possible reaction mechanism can be proposed for the degradation of RhB via PEC and also the mechanism of interaction (holescavenger) between graphite impregnated with BVO in relation to the hydroxyl radical (•OH•) generation. Specifically, when the photoanode is under light irradiation (Visible light, wavelength of approx. 520 nm), the electrons (e⁻) present in the valence band (VB) of the BVO can be directed to the conduction band (CB), which leads to a greater number of holes (h⁺) in VB from BVO. Subsequently, the electrons that were transferred to the CB from BVO can be quickly pulled into the CB from BVO@C under the anodic bias potential. Then these electrons are transferred to the cathode through the external circuit in the PEC cell device, which decreases electron/hole pair recombination. Thus, the induced charge rapidly separation is managed in the interface between the BVO@C which can naturally strengthen the BVO photocatalytic performance when we have the BVO@C photoanode. Further studies are needed to identify with absolute clarity if there is a rational interaction mechanism between graphite and BVO in the generation of hydroxyl radical (•OH•) through the oxidation of the water molecule via PEC. BVO@C can act in photoelectrocatalytic and therefore, water molecules can be quickly oxidized in BVO@C, to form free radicals, which are the oxidizing agents of RhB. Graphite/BVO's step division and cooperation it is advantageous to accelerate the generation efficiency of hydroxyl radicals in the PEC system. In view of the results found, it is concluded that the attractive degradation presented in the PEC system could be attributed to the multiple synergistic effects of interaction between graphite and BVO particles. This synergism between the use of light and ddp was also observed in other studies, which noted greater efficiency in the treatment of PEC systems compared to EC and PC systems [49-51]. Thus, further studies are suggested to identify possible intermediates and identify mechanisms of RhB degradation.

The results for the application of BVO@C in the PEC system showed higher values than the BVO@C EC system. Photoelectrocatalysis combines the advantages of photocatalytic oxidation (PC) and electrocatalytic oxidation (EC). When the potential difference was applied, along with visible light illumination, the photogenerated electrons due to band-gap were attracted to the cathode steering the system through the electrical circuit. In this way, the photogenerated holes were left free on the anode surface to oxidize organic materials. Thus, the recombination of the electron/hole pair was effectively avoided. Some Studies [52,53] demonstrated that the sum of degradation rates for individual PC and EC systems were lower than PEC system at the same point, which indicates a synergistic effect on PEC system. The results are important since photoelectrochemistry technique can be applied on a large-scale using sunlight as energy

The kinetic study is an essential parameter in degradation studies. Therefore, this study was undertaken to predict the rate at which RhB is degraded from aqueous solution using the- two different electrodes in the EC and PEC processes. According to previous studies [54-57], the discoloration dynamics of the RhB can be described by a model pseudo-first order kinetics. The graph of $\ln(C_0/C)$ (Figure 10) as a function is shown in a straight line. Studying the slope of this line in linear regression corresponds to the apparent first order rate constant (K)

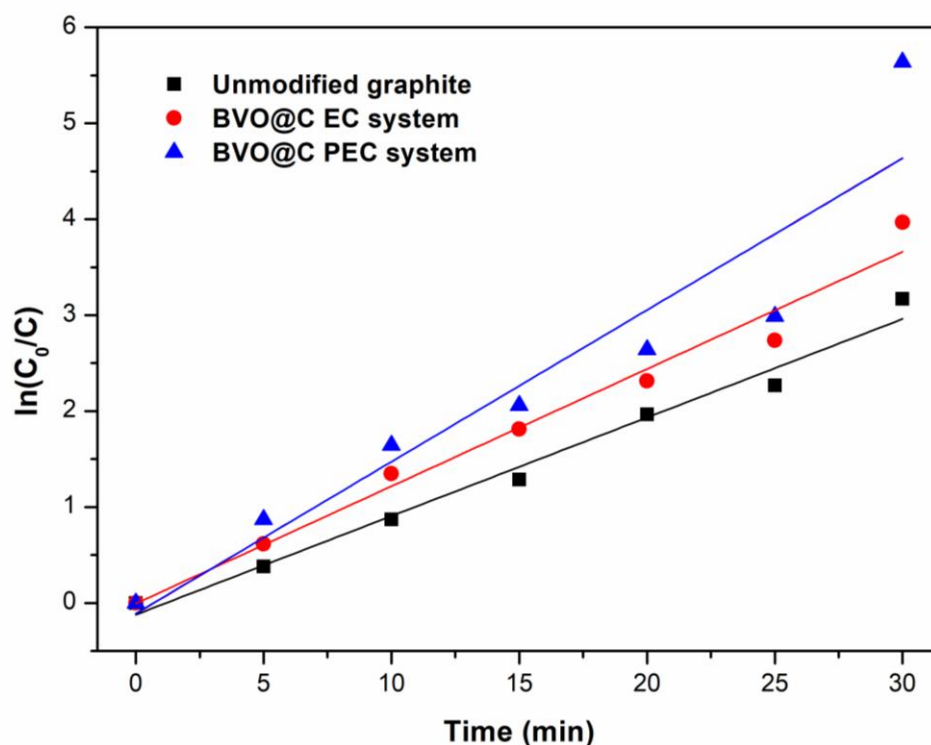


Figure 10. kinetic plots of apparent first-order linear transform $\ln(C_0/C)$ against time of irradiation (t) with Unmodified Graphite and BVO@C.

In EC reactions with unmodified graphite and with BVO@C, lower values of k (0.10272 and 0.12221 min⁻¹, respectively) in relation to the application of BVO@C in the PEC system (k= 0.15022 min⁻¹). This can be explained by the oxidation/reduction reactions that appear at the interface of the electrodes that compose the degradation system, a greater electronic exchange favored by the presence of the semiconductor BVO on the surface of the substrate can be associated with the higher values of K found for BVO@C.

The kinetics of the reactions is influenced by various parameters such as catalyst mass, oxygen pressure, and temperature pollutant concentration, which were not discussed because they are not described within the scope of the present work and can be evaluated in later work [55].

3.5. Reuse Cycles

The reuse of the electrode in subsequent experiments is one of the main advantages of using this type of material [58]. The reuse of the electrode is important in industrial scale operations, such as wastewater treatment. This characteristic configures a high application versatility and high treatment efficiency, thus reducing the operational costs related to the electrode. In addition, the reuse of electrodes meets the principles of green chemistry, considering the environment, this is increasingly important, as such recycling tends to minimize waste generation and save materials considered high

added value as BDD electrodes. The evaluation in relation to the reuse cycles of the BVO@C electrode was performed as a function of the degradation rate of Rhb in percentage during 30 min (Figure 11).

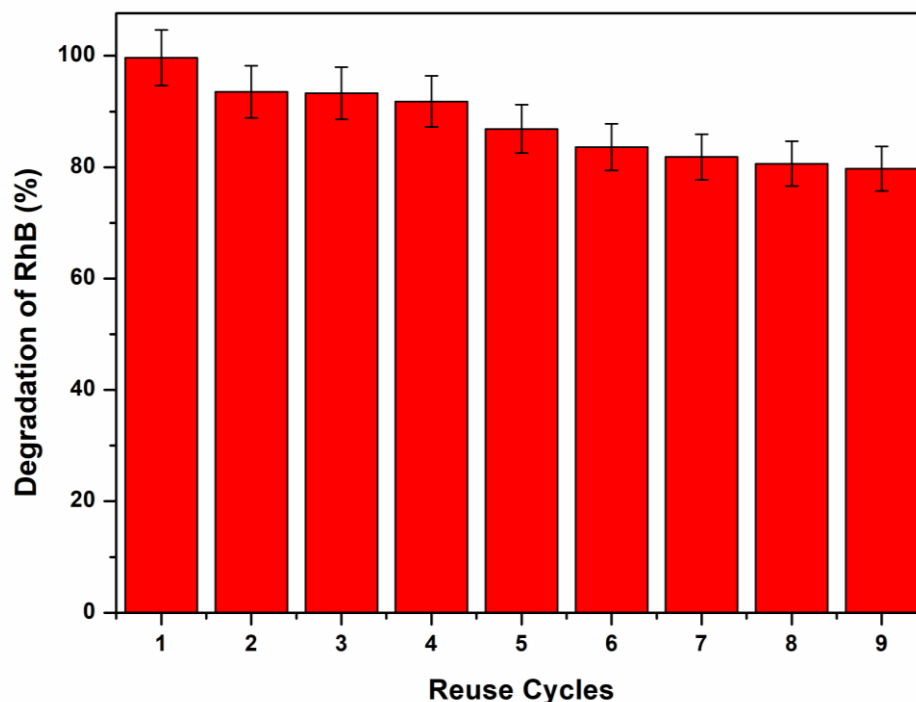


Figure 11. Effect of reuse cycles of the BVO@C electrode in PEC system on the removal of RhB in 30 min.

The evaluation in relation to the reuse cycles of the BVO@C electrode was performed as a function of the degradation rate of Rhb in percentage (Figure 11). The electrode presented a high rate of degradation of Rhb, with about 90% of the dye up to the 4th reuse cycle. After the 5th cycle, there was a slight decrease in the efficiency of the electrode, reaching approximately 90% of Rhb degradation and approximately 80% after the 9th cycle of use. One explanation for this phenomenon is to consider that organic molecules or reactive in-intermediates are adsorbed on the surface of the particle electrodes and the wear of the particles on the electrodes can be caused in the process of use. The reuse rates of working electrodes in PEC degradation change according to the material used as catalyst and the type of target compound, however, have excellent rates of organic compost degradation or inactivation of bacteria after several cycles of degradation [59,60].

4. Conclusions

A new electrode consisting of pencil graphite deposited with bismuth vanadate (BVO@C) particles was successfully synthesized by the deposition method. The results of the characterization step demonstrated the presence of BVO groups on the surface of pencil lead. In addition, it was possible to optimize the synthesis of the graphite electrode with BVO by varying the concentration of BVO and the contact time of the graphite with the BVO/water solution. Evaluating the response surface, we noticed two trends that seem to be antagonistic towards maximizing the efficiency of RhB degradation, with a shorter contact time of graphite with the solution and a higher concentration of BVO and a longer contact time of graphite with the solution. and with lower values of BVO concentration. As the contact time is considered high (24, 48, 72 h), we prefer to work with higher concentration values and shorter contact time with the solution.

According to the results obtained by SEM/EDS showed specific peaks referring to Bi, V and O, thus confirming the presence of BVO particles on the graphite electrode surface. In addition, different sizes of BVO particles were found on the surface, demonstrating that the distribution was not homogeneous, as well as there was not a complete coating of the graphite with the formation of a thin

homogeneous layer on the graphite surface. These results may be related to the PDI values found for the water/BVO solution found (0.456), meaning that the solution is not prone to the formation of agglomerates, which may be intrinsically linked to the difficulty of forming a homogeneous deposition on the surface of the electrode. In relation to the zeta potential, found in the BVO@C material, it was $\zeta = -22.2$ mV, indicating that the surface charge of the particles used to modify the graphite presented negative charges. This parameter is important, since, theoretically, electrodes with negative charges would present a greater degradation efficiency in relation to cationic compounds, as is the case of RhB.

The unmodified electrode and BVO@C were electrochemically characterized through EIS and CV, confirming that the electrodes modified with BVO nanoparticles presented better electrochemical performance than the electrode without modification. The BVO@C showed greater electroactive surface area, and lower electron transfer resistance, considerably increasing the electron transfer rate with a higher current gain than the unmodified electrode due to the higher conductivity of BVO, ensuring more excellent stability of the modifier layer on the electrode surface.

Degradation tests (EC and PEC) using the unmodified electrode and BVO@C confirmed that the synthesized modified electrode degraded the target compound (RhB) more efficiently than the unmodified electrode. The application of BVO@C in the PEC process showed better results than when the same electrode was applied in the EC process. The degradation percentages for unmodified graphite and BVO@C applied to EC and PEC at 5 minutes of treatment were 31.53% and 46.09%, and 58.17% reaching 95.98, 99.64% at 30 minutes of treatment. First-order apparent velocity constant values were determined (0.10272, 0.12221 and 0.15022 m^{-1} , respectively). The values found may be related to the presence of BVO on the electrode surface, which in theory would facilitate electronic exchange, facilitate the production of radicals ($\bullet\text{OH}\bullet$), thus increasing the degradation of the organic pollutant. In addition, the electrode showed good stability, with 9 reuse cycles and maintaining the degradation efficiency above 80%. This result is important, because the more stable the electrode, the lower the cost of manufacturing new electrodes.

The development of a new modified electrode prepared with 2mm pencil graphite modified with BVO nanoparticles by the contact deposition method is considered an easy, fast, low cost and simple method, aiming at several electrochemical applications of clinical, pharmaceutical and environmental interest, was successfully performed. In summary, these results indicate the excellent performance of BVO@C for water remediation applications in the degradation of persistent contaminants like RhB. Furthermore, the ease of synthesis opens the door to future applications to cost-effectively degrade a wide range of contaminants considered emerging and other possible applications.

Author Contributions: “**Conceptualization, Isecke, B.G.; Gil, E.S. and Teixeira, F.G; methodology, Teixeira, F.G. and Isecke, B.G.; software, Macedo, I.Y.L.; formal analysis, Teixeira, F. G. ; investigation, Isecke, B.G.; Resources, Gil, E. S. ; writing—preparation of the original draft, Isecke, B. G. ; writing—review and editing, Teixeira, F. G.; supervision, Gil, E. S ; project management, Gil, E. S; funding acquisition, Gil, E. S**”. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: I Thanks to the Laboratory of Environmental Analysis (LAFAM), Laboratory of Synthesis and Laboratory of Bio-Electrocatalysis and Fuel Cells (LABEL-FC) of the Institute of Chemistry of the Faculty of Pharmacy of the Federal University of Goiás, to the Analytical Center of the Institute of Chemistry of the University Federal of Goiás. GFT is thankful for the scholarship provided by the Brazilian research agency CAPES grant number: 88882.306480/2018-1.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Wang, T., Li, C., Xie, X., Lu, B., He, Z., Liang, S., & Zhou, J. Anode materials for aqueous zinc ion batteries: mechanisms, properties, and perspectives. *ACS Nano*, **2020**, 14(12), 16321-16347.

2. Li, C., Zhang, B., & Liu, Q. N-eicosane/expanded graphite as composite phase change materials for electro-driven thermal energy storage. *J. Energy Storage*, **2020**, 29, 101339.
3. Lv, Yanrong, C. Han, Y. Zhu, T. Zhang, S. Yao, Z.X. He, L. Dai, L. Wang Nanostructured N-doped carbon materials for vanadium redox flow battery: Properties, structures, and perspectives. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2021**, 75, 96-109.
4. Cuerda-Correa EM, Alexandre-Franco MF, Fernández-González C. Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview. *Water*. **2020**; 12 (1):102.
5. Ruifeng, R.; Pengfei, T.; Lu Y.; Huanhuan Z.; Mingyuan Z.; Jiaoyang C.; Hele L.; Jun, P. Controlled fabrication of bismuth vanadate nanotubes for visible light photocatalysis. *Mater. Lett.*, **2022**, 324, 132742.
6. Akhter, P., Arshad, A., Saleem, A., & Hussain, M. (2022). Recent Development in Non-Metal-Doped Titanium Dioxide Photocatalysts for Different Dyes Degradation and the Study of Their Strategic Factors: A Review. *Catalysts*, **2022**, 12 (11), 1331.
7. Agrawal, A., Siddiqui, S. A., Soni, A., & Sharma, G. D. (2022). Advancements, frontiers and analysis of metal oxide semiconductor, dye, electrolyte and counter electrode of dye sensitized solar cell. *Sol Energy*, **2022**, 233, 378-407.
8. Arora, I., Chawla, H., Chandra, A., Sagadevan, S., & Garg, S. Advances in the strategies for enhancing the photocatalytic activity of TiO₂: Conversion from UV-light active to visible-light active photocatalyst. *Inorg. Chem. Commun.*, **2022**, 109700.
9. Vaya, D., Kaushik, B., & Surolia, P. K. Recent advances in graphitic carbon nitride semiconductor: Structure, synthesis and applications. *Mater. Sci. Semicond*, **2022**, 137, 106181.
10. MOH•aram, M. M., El Shazly, A. N., Anand, K. V., Rayan, D. E., MOH•ammed, M. K., Rashad, M. M., & Shalan, A. E. (2021). Semiconductors as effective electrodes for dye sensitized solar cell applications. *op. Curr. Chem*, **2021**, 379(3), 1-17.
11. Nayak, S., & Parida, K. Recent progress in LDH@ graphene and analogous heterostructures for highly active and stable photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem. Asian J*, **2021**, 16(16), 2211-2248.
12. Jana, S., Konar, S., Mitra, B. C., Mondal, A., & Mukhopadhyay, S. Fabrication of a new heterostructure Au/Pt/SnO₂: An excellent catalyst for fast reduction of para-nitrophenol and visible light assisted photodegradation of dyes. *Mater. Res. Bull.*, **2021**, 141, 111351.
13. Norizan, M. N., Abdullah, N., Halim, N. A., Demon, S. Z. N., & MOH•amad, I. S. Heterojunctions of rGO/Metal Oxide Nanocomposites as Promising Gas-Sensing Materials—A Review. *Nanomaterials*, **2022**, 12(13), 2278.
14. Kouvelis, K., Kampioti, A. A., Petala, A., & Frontistis, Z. Degradation of Sulfamethoxazole Using a Hybrid CuOx–BiVO₄/SPS/Solar System. *Catalysts*, **2022**, 12(8), 882.
15. Sun, H., Zou, C., & Tang, W. Designing double Z-scheme heterojunction of g-C₃N₄/Bi₂MoO₆/Bi₂WO₆ for efficient visible-light photocatalysis of organic pollutants. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp*, **2022**, 654, 130105.
16. Wang, Y., Tang, Y., Sun, J., Wu, X., Liang, H., Qu, Y., & Jing, L. BiFeO₃/Bi₂Fe₄O₉ S-scheme heterojunction hollow nanospheres for high-efficiency photocatalytic o-chlorophenol degradation. *Appl. Catal.*, **2022**, 319, 121893.
17. Luo, Y., Wang, K., Hu, T., & Liu, X. Controlled synthesis of palygorskite/Bi₂O₃ hybrid microspheres with high efficient photodegradation of antibiotics. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp*, **2021**, 616, 126225.
18. Wu, L., Yue, X., Chang, Y., Wang, K., Zhang, J., Sun, J., & Kowalska, E. Photocatalytic Degradation of Tetracycline under Visible Light Irradiation on BiVO₄ Microballs Modified with Noble Metals. *Catalysts*, **2022**, 12(11), 1293.
19. Fan, H., Yi, G., Zhang, Z., Zhang, X., Li, P., Zhang, C., & Sun, Q. Fabrication of Ag particles deposited BiVO₄ photoanode for significantly efficient visible-light driven photoelectrocatalytic degradation of β-naphthol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2022**, 10(2), 107221.
20. Lotfi, S., Ouardi, M. E., Ahsaine, H. A., & Assani, A. Recent progress on the synthesis, morphology and photocatalytic dye degradation of BiVO₄ photocatalysts: A review. *Catal Rev*, **2022**, 1-45.
21. Zhang, M., Shao, C., Li, X., Zhang, P., Sun, Y., Su, C., ... & Liu, Y. Carbon-modified BiVO₄ microtubes embedded with Ag nanoparticles have high photocatalytic activity under visible light. *Nanoscale*, **2012**, 4 (23), 7501-7508.
22. Ghazkoob, N., Shoushtari, M. Z., Kazeminezhad, I., & Baghal, S. L. Investigation of structural, magnetic, optical and photocatalytic properties of zinc ferrite nanowires/bismuth vanadate composite. *J. Alloys Compd.*, **2022**, 900, 163467.
23. Radoor, S., Karayil, J., Jayakumar, A., Nandi, D., Parameswaranpillai, J., Lee, J., & Siengchin, S. Adsorption of Cationic Dye onto ZSM-5 Zeolite-Based Bio Membrane: Characterizations, Kinetics and Adsorption Isotherm. *Journal of Polymers and the Environment*, **2022**, 1-14.
24. Ismail, M., Khan, M. I., Khan, S. B., Akhtar, K., Khan, M. A., & Asiri, A. M. Catalytic reduction of picric acid, nitrophenols and organic azo dyes via green synthesized plant supported Ag nanoparticles. *J. Mol. Liq.*, **2018**, 268, 87-101.

25. Lotfi, S., Ouardi, M. E., Ahsaine, H. A., & Assani, A. Recent progress on the synthesis, morphology and photocatalytic dye degradation of BiVO₄ photocatalysts: A review. *Catal Rev*, **2022**, 1-45.
26. Wu, L., Yue, X., Chang, Y., Wang, K., Zhang, J., Sun, J., & Kowalska, E. Photocatalytic Degradation of Tetracycline under Visible Light Irradiation on BiVO₄ Microballs Modified with Noble Metals. *Catalysts*, **2022**, 12(11), 1293.
27. Shen, X., Zhao, L., Fan, W., Ren, J., Wang, Q., Wang, A.; Zhu, W. Efficient photoelectrochemical water oxidation of cobalt phthalocyanine decorated BiVO₄ photoanode by improving kinetics. *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, 564, 150463.
28. Kadam, A. N., Babu, B., Lee, S. W., Kim, J., & Yoo, K. Morphological guided sphere to dendrite BiVO₄ for highly efficient organic pollutant removal and photoelectrochemical performance under solar light. *Chemosphere*, **2022**, 305, 135461.
29. Aguilera-Ruiz, E., Zambrano-Robledo, P., Vazquez-Arenas, J., Cruz-Ortiz, B., Peral, J., & García-Pérez, U. M. Photoactivity of nanostructured spheres of BiVO₄ synthesized by ultrasonic spray pyrolysis at low temperature. *Materials Research Bulletin*, **2021**, 143, 111447.
30. Rendeveski, S. J., Dyussenbekov, A. M., & Nurlanov, F. N. A practical lab on composite materials and sensors, enhanced with electrical percolation threshold theory. *Eur. J. Phys*, **2020**, 41(5), 055802.
31. Hartmann, L.A.; Silva, J.T. Technologies for the gem and mining sector. Porto Alegre, Brazil, **2010**, 320.
32. Internacional Centre for Diffraction Data. URL: <https://www.icdd.com/pdfsearch/>, 22, September, 2021.
33. Malashchonak, Mikalai; Streltsov, Eugene; Kuliomin, Dzianis; Kulak, Anatoly; Mazanik, Alexander. Monoclinic bismuth vanadate band gap determination by photoelectrochemical spectroscopy. *Mater. Chem. Phys.*, **2017**, 201, 189-193.
34. Wei, T., Jin, Z., Li, F., Sun, Z., & Xu, L. Solar water oxidation using TaON–BiVO₄ photoanodes functionalized with WO₃. *J. Chem. Soc., Dalton trans*, **2021**, 50(5), 1780-1787.
35. Neto, J. S.O., Lima, A. F., Limeira, Y. F. X.; Cruz, C.P.T. Characterization of historical mortar sin the 18th century house landmark:A case study.Brazilian Journal of Development, **2021**, v.7, n.3, p. 28270-28286.
36. H.Y. Park, M.S. Kim, T.S. Bae, J. Yuan, J.S. Yu, Fabrication of binder-free pencil trace electrode for lithium-ion battery: Simplicity and high performance, *Langmuir*, **2016**, 4415–4423,
37. Rani, P., Kumar, K. S., Pathak, A. D., & Sharma, C. S. Pyrolyzed pencil graphite coated cellulose paper as an interlayer: An effective approach for high-performance lithium-sulfur battery. *Appl. Surf. Sci*, **2020**, 533, 147483.
38. El-Katori, E. E., Kasim, E. A., & Ali, D. A. Sol–gel synthesis of mesoporous NiO/ZnO heterostructure nanocomposite for photocatalytic and anticorrosive applications in aqueous media. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2022**, 636, 128153.
39. A.K. Jana. Solar cells based on dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2000**, 132, 1–17.
40. Soltani, T., & Lee, B. K. (2020). Ag-doped BiVO₄/BiFeO₃ photoanode for highly efficient and stable photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Sci. Total Environ.*, **2020**, 736, 138640.
41. Liu, T., Zhang, X., Guan, J., Catlow, C. R. A., Walsh, A., Sokol, A. A., & Buckeridge, J. Insight into the Fergusonite–Scheelite Phase Transition of ABO₄-Type Oxides by Density Functional Theory: A Case Study of the Subtleties of the Ground State of BiVO₄. *Chem. Mater.*, **2022**.
42. Hebert, J., Wang, L., Wang, X., Baker, J., Rivera, N., Troedel, M., & Li, Z. Mechanisms of safranin O interaction with 1: 1 layered clay minerals. *Sep Sci Technol.*, **2021**, 56(12), 1985-1995.
43. Mascaro, L. H., Pockett, A., Mitchels, J. M., Peter, L. M., Cameron, P. J., Celorrio, V., Marken, F. One-step preparation of the BiVO₄ film photoelectrode. *J. Solid. State Electrochem*, **2015**, 19(1), 31-35.
44. Rullens, F., Laschewsky, A., Devillers, M. Bulk and thin films of bismuth vanadates prepared from hybrid materials made from an organic polymer and inorganic salts. *Chemistry of materials*, **2006**, 18(3), 771-777.
45. Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 70-80.
46. Du, L., Wu, J., & Hu, C. Electrochemical oxidation of rhodamine B on RuO₂–PdO–TiO₂/Ti electrode. *Electrochim. Acta*, **2012**, 68, 69-73.
47. Baddouh, A., Bessegato, G. G., Rguiti, M. M., El Ibrahim, B., Bazzi, L., Hilali, M., & Zanoni, M. V. B. Electrochemical decolorization of Rhodamine B dye: Influence of anode material, chloride concentration and current density. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2018**, 6(2), 2041-2047.
48. Honeychurch, K. C. Voltammetric Behaviour of Rhodamine B at a Screen-Printed Carbon Electrode and Its Trace Determination in Environmental Water Samples. *Sensors*, **2022**, 22 (12), 4631.
49. Lee, J., Liu, X., Kumar, A., Hwang, Y., Lee, E., Yu, J., Lee, H. Phase-selective active sites on ordered/disordered titanium dioxide enable exceptional photocatalytic ammonia synthesis. *Chem. Sci.*, **2021**, 12(28), 9619-9629.
50. Lyu, J., Liu, X., Chen, Y., Li, H., Li, R., Dong, X., Ma, H. Highly enhanced photoelectrocatalytic oxidation via cooperative effect of neighboring two different metal oxides for water purification. *J. Phys. Chem. C.*, **2020**, 124(21), 11525-11535.

51. Sathishkumar, K., Kannan, V. R., Alsalhi, M. S., Rajasekar, A., Devanesan, S., Narenkumar, J., Liu, X. Intimately coupled gC₃N₄ photocatalysis and mixed culture biofilm enhanced detoxification of sulfamethoxazole: Elucidating degradation mechanism and toxicity assessment. *Environ. Res.*, **2022**, 214, 113824.
52. Zhou, B., Qu, J., Zhao, X., & Liu, H. Fabrication and photoelectrocatalytic properties of nanocrystalline monoclinic BiVO₄ thin-film electrode. *J. Environ. Sci.*, **2011**, 23(1), 151-159.
53. Pelegrini, R., Peralta-Zamora, P., de Andrade, A. R., Reyes, J., & Durán, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Applied Catalysis*, **1999**, 22(2), 83-90.
54. Wang, N., Hu, Q., Du, X., Xu, H., & Hao, L. Study on decolorization of Rhodamine B by raw coal fly ash catalyzed Fenton-like process under microwave irradiation. *Adv. Powder Technol.*, **2019**, 30(10), 2369-2378.
55. Zhu, X., Zhang, L., Zou, G., Chen, Q., Guo, Y., Liang, S., ... & Xie, H. Carboxylcellulose hydrogel confined-Fe₃O₄ nanoparticles catalyst for Fenton-like degradation of Rhodamine B. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2021**, 180, 792-803.
56. Nguyen, L. H., Van, H. T., Ngo, Q. N., & Hai, N. T. T. Improving Fenton-like oxidation of Rhodamin B using a new catalyst based on magnetic/iron-containing waste slag composite. *Environ. Technol. Innov.*, **2021**, 23, 101582.
57. Xue-Fei, Sun; Shu-Guang Wang; Xian-Wei Liu; Wen-Xin Gong; Nan Bao; Bao-Yu Gao; Hua-Yong Zhang. Biosorption of Malachite Green from aqueous solutions onto aerobic granules: Kinetic and equilibrium studies. *Bioresource Technology*, **2008**, 99, 3475 – 3483.
58. Geraldino, H. C., Freitas, T. K., Manhóler, D. D., França, F., Oliveira, J. H., Volnistem, E. A., & Garcia, J. C. Electrochemical generation of H₂O₂ using gas diffusion electrode improved with rGO intensified with the Fe₃O₄/GO catalyst for degradation of textile wastewater. *J. Water Process. Eng.*, **2020**, 36, 101377.
59. Kumar, P. S., Selvakumar, M., Babu, S. G., Induja, S., & Karuthapandian, S. CuO/ZnO nanorods: an affordable efficient pn heterojunction and morphology dependent photocatalytic activity against organic contaminants. *J. Alloys Compd.*, **2017**, 701, 562-573.
60. Rao, M. P., Wu, J. J., Asiri, A. M., Anandan, S., & Ashokkumar, M. Photocatalytic properties of hierarchical CuO nanosheets synthesized by a solution phase method. *Res. J. Environ. Sci.*, **2018**, 69, 115-124.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um novo eletrodo constituído de grafite lápis de 2,0 mm 2B (Faber Castell®) depositado com partículas de vanadato de bismuto (BVO@C) foi sintetizado com sucesso pelo método de impregnação. Os resultados da etapa de caracterização demonstraram a presença de grupos BVO na superfície da grafite. Além disso, foi possível otimizar a síntese do eletrodo de grafite com BVO variando a concentração de BVO e o tempo de contato do grafite com a solução BVO/água. Avaliando a superfície de resposta, notamos duas tendências que parecem antagônicas para maximizar a eficiência da degradação de RhB, com menor tempo de contato do grafite com a solução e maior concentração de BVO e maior tempo de contato do grafite com a solução. e com menores valores de concentração de BVO. Como o tempo de contato é considerado alto (24, 48, 72 h), preferimos trabalhar com valores de concentração maiores e menor tempo de contato com a solução.

De acordo com os resultados obtidos por MEV/EDS apresentaram picos específicos referentes a Bi, V e O, confirmando assim a presença de partículas de BVO na superfície do eletrodo de grafite. Além disso, diferentes tamanhos de partículas de BVO foram encontrados na superfície, demonstrando que a distribuição não foi homogênea, bem como não houve um revestimento completo do grafite com a formação de uma fina camada homogênea na superfície do grafite. Esses resultados podem estar relacionados aos valores de PDI encontrados para a solução água/BVO encontrada (0,456), significando que a solução não é propensa à formação de aglomerados, o que pode estar intrinsecamente ligado à dificuldade de formar uma deposição homogênea na superfície do eletrodo. Em relação ao potencial zeta, encontrado no material BVO@C, foi $\zeta = -22,2$ mV, indicando que a carga superficial das partículas utilizadas para modificar o grafite apresentou cargas negativas. Esse parâmetro é importante, pois, teoricamente, eletrodos com cargas negativas apresentariam maior eficiência de degradação em relação aos compostos catiônicos, como é o caso da RhB.

Testes de degradação (EC e PEC), aplicados apenas a RhB usando os eletrodos não modificados e modificados por BVO (BVO@C) confirmaram que o eletrodo modificado sintetizado degradou o composto alvo (RhB) de forma mais eficiente em relação ao eletrodo não modificado. Tais fatos podem estar relacionados a maior

transferencia de cargas na superfície do eletrodo e consequente diminuição da resistividade associada ao grafite. Observou-se que quando o BVO@C foi aplicado no processo PEC sem controle de temperatura, houve um melhor resultado de degradação, fato já esperado devido à maior temperatura associada à reação, este fato pode estar associado a um aumento do número de colisões de partículas no meio reacional.

Foi observada a degradação de cerca de 73% de Rodamina B isotiocianato em 5 min de tratamento, chegando a cerca de 99% de degradação em 30 min. O sistema utilizando grafite não modificado e EC (Oxidação Eletrocatalítica) apresentou menores valores de degradação do substrato em 5 min, em torno de 32% e 96%, e após 30 min atingindo uma taxa de degradação de 91% e 95%, respectivamente.

A degradação média de 99% (RhB) foi alcançada utilizando o grafite não modificado e (BVO@C) como eletrodo de trabalho, potencial de 0,5 V e lâmpada Osram de 30 w. Os eletrodos de BVO@C apresentaram uma boa média de reutilização após 9 ciclos, mantendo a taxa de degradação de RhB acima de 80%.

Através dos resultados explicados acima, podemos inferir que os eletrodos de BVO@C modificados sintetizados neste trabalho podem ser aplicados na degradação de compostos orgânicos persistentes através de sistemas de fotoeletrocatalise e eletrooxidação de determinadas maneiras, com taxas de degradação consideráveis. A utilização de grafite/BVO como eletrodo de trabalho permite a aplicação da luz solar como fonte de radiação, o que ajuda a reduzir os custos de aplicação do processo. Tais fatos expostos requerem mais estudos para possível aplicação em escalas maiores, bem como estudos mais aprofundados de toxicidade e dependência de fatores que influenciam as taxas de degradação.

7 REFERÊNCIAS

- AFONSO, R. et al. BiVO₄-Bi₂O₃/ITO electrodes prepared by layer-by-layer: Application in the determination of atenolol in pharmaceutical formulations and urine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 765, p. 30–36, 2016.
- AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 3-4, p. 1347–1361, 2005.
- ALHAMEDI, F. H., RAUF, M.A., ASHRAF, S. SALMAN. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂. *Desalination* 239, p. 159–166, 2009
- ALMEIDA, M. K. Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante Rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio. Dissertação de Mestrado, UNISC, Santa Cruz do Sul, RS, 2011.
- ALVES, N. A. Síntese e otimização do uso do fotoanodo FTO/BiVO₄ para aplicação em fotoeletrocatalise. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2018.
- ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R. Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery, *Catalysis Today*, v. 53, p. 51-59, 1999.
- AQUINO, S. F.; BRANDT, E. M. F.; CHERNICHARO, C. A. L. Engenharia Sanitária e Ambiental. *Química Nova*, v.18, n.3, pp.187-204, 2013.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos Oxidativos Avançados: Uma Revisão De Fundamentos e Aplicações no Tratamento de Águas Residuais Urbanas e Efluentes Industriais. *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 11, n. 2, pp. 387-401, 2016.

- AUGER, J.; KUNSTMANN, JM.; CZYGLIK, F. Jouannet P. Decline in semen quality among fertile men in Paris during the past 20 years. *N Engl J Med* 1995; v.332 p. 281 – 285, 1995.
- BAI, X.; MA, L.; DAI, Z.; SHI, H. Electrochemical synthesis of p-Cu₂O/n-TiO₂ heterojunction electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, V. 74, p. 319–328, 2018.
- BANAT, Ibrahim M. et al. Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review. *Bioresource technology*, v. 58, n. 3, p. 217-227, 1996.
- BERGAMINI, R. B. Degradação de corantes têxteis ácidos e reativos por fotocatalise heterogênea, usando TiO₂ como fotocatalisador. Dissertação de mestrado, UERJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- BISPO JUNIOR, N. J. Estudo cinético e modelagem de um reator fotocatalítico anular com TiO₂ imobilizado. Dissertação de mestrado em Engenharia Química COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 88p, 2005.
- BRUGNERA, M. F. Eletroanálise e oxidação fotoeletrocatalítica dos disruptores endócrinos bisfenol A e nonilfenol sobre eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂ autoorganizados Eletroanálise e oxidação fotoeletrocatalítica dos disruptores endócrinos bisfenol A e nonilfenol. p. 1–141, 2009.
- BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. *Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, n.3, v.1, p.36-47, 2012.
- BYRAPPA, K.; , SUBRAMANI, A. K.; ANANDA, S.; LOKANATHA RAI, K. M.; DINESH, R.; YOSHIMURA, M. Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 29, No. 5, pp. 433–438, 2006.
- CAMINADA, S. M. L. Avaliação da presença de fármacos em bio sólido compostado proveniente de estação de tratamento de esgoto. Tese (Doutorado em Saúde Pública da USP, São Paulo, 2022.

- CASTILLO, N. C., HEEL, A., GRAULE, T., PULGARIN, C. Flame-Assisted Synthesis of Nanoscale, Amorphous and Crystalline, Spherical BiVO₄ with Visible-Light Photocatalytic Activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 95, p. 335-347, 2010.
- CERRÓN-CALLE G.A.; AGUIRRE, A. J. A.; LUYO, C.; GARCIA-SEGURA, S.; ALARCÓN, H. Photoelectrocatalytic decolorization of azo dyes with nano-composite oxide layers of ZnO nanorods decorated with Ag nanoparticles. *Chemosphere*, 2018.
- CHANKHANITTHA, T., SOMAUDON, V., PHOTIWAT, T., HEMAVIBOOL, K., & NANAN, S. Preparation, characterization, and photocatalytic study of solvothermally grown CTAB-capped Bi₂WO₆ photocatalyst toward photodegradation of Rhodamine B dye. *Optical Materials*, 117, 111183, 2021.
- CHANG, X., WANG, T., ZHANG, P., ZHANG, J., LI, A., & GONG, J. Enhanced surface reaction kinetics and charge separation of p–n heterojunction Co₃O₄/BiVO₄ photoanodes. *Journal of the American Chemical Society*, 137(26), 8356-8359, 2015.
- CHANG, H. T., WU, N. M., & ZHU, F. A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst. *Water research*, 34(2), 407-416, 2000.
- CHEN, J.; OLLIS, D.F.; RULKENS, E.H.; BRUNING, H. Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part II: photocatalytic mechanisms. *Water Research*, v. 33, n^o. 3, p. 669-76, 1999.
- CHEN, S.H.; JIANG, Y.S.; LIN, H.Y. Easy Synthesis of BiVO₄ for Photocatalytic Overall Water Splitting. *ACS Omega* 2020, 5, 8927–8933, doi:10.1021/acsomega.0c00699.
- CHING, W. H.; LEUNG, M.; LEUNG, Y. C. Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol–gel TiO₂ thin film for enhancement of indoor air quality. *Solar Energy*. v. 77, p. 129–135, 2004.

- CHOI, W. Y.; HOFFMANN, M. R. Novel photocatalytic mechanisms for CHCl_3 , CHBr_3 , and $\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$ degradation and the fate of photogenerated trihalomethyl radicals on TiO_2 . *Environ. Sci. Technol.*, v.31, p.89-95, 1997.
- COSTA, L. L. Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- CRUZ, A. M., PÉREZ, U. M. G. Photocatalytic Properties of BiVO_4 Prepared by the Co-Precipitation Method: Degradation of Rhodamine B and Possible Reaction Mechanisms under Visible Irradiation. *Materials Research Bulletin*, v. 45, p.135-141, 2010.
- DA SILVA, M. R. et al. Photoelectrochemical properties of $\text{FTO}/m\text{-BiVO}_4$ electrode in different electrolytes solutions under visible light irradiation. *Ionics*, v. 20, n. 1, p. 105–113, 2014.
- DA SILVA LACERDA V., LÓPEZ-SOTELO J., CORREA-GUIMARÃES A., HERNÁNDEZ-NAVARRO S., SÁNCHEZ BÁSCONES M., NAVAS-GRACIA L., MARTÍN-RAMOS P., MARTÍN-GIL J. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. *Journal of Environmental Management*, 155, p.67-76, 2015.
- DE ARAÚJO, M.A.; COELHO, D.; MASCARO, L.H.; PEREIRA, E.C. The iron oxyhydroxide role in the mediation of charge transfer for water splitting using bismuth vanadate photoanodes. *J. Solid State Electrochem* v. 22, pp.1539–1548, 2018.
- DEEBASREE, J.P.; MAHESKUMAR, V.; VIDHYA, B. Investigation of the visible light photocatalytic activity of BiVO_4 prepared by sol gel method assisted by ultrasonication. *Ultrason. Sonochem.* 2018, 45, 123–132, doi:10.1016/j.ultsonch.2018.02.002.
- DOWNEY, E. F. One-Step Synthesis of Photoelectrochemically Active Vanadate Materials. *Bath.*, cap. 1, 2014.

- EDUARDO, A. C.; RODRIGUES, M. H; M.; MESQUITA, W.D.; W. D.GONÇALVES R. F.; GURGEL M. F. C.; GODINHO, M. J. Estudo da degradação do pesticida fipronil utilizando heteroestruturas de semicondutores de BiVO₄/CePO₄ e CePO₄/BiVO₄. Cerâmica, v. 67, n 384. p. 455 – 462, 2021.
- EGERTON, T. A.; PURNAMA, H.; PURWAJANTI, S; ZAFAR, M. "Decolouration of Dye Solutions Using Photoelectrocatalysis and Photocatalysis" Journal of Advanced Oxidation Technologies, vol. 9, no. 1, 2006, pp. 79-85, 2016.
- ELANDER, R. P. Industrial Production of Beta-Lactman Antibiotics. Applied Microbiology and Biotechnology, v. 6, n. 1, p. 385-392, 2003.
- FARAG, A. A. M.; YAHIA, I. S. Rectification and barrier height in homogeneous in rhodamine B based organic Schottky diode. Synthetic Metals, vol. 161, p. 32-39, 2011.
- FRAGA, T. M.; PEREYRA, I.; ALBERTIN, K. F. Production of TiO₂ nanotubes and nanoparticles. ECS Transactions, v. 39, n. 1, p. 131–136, 2011.
- FERRAZ, A.D.N., KATO, M.T., FLORENCIO, L., GAVAZZA, S. Textile effluent treatment in a UASB reactor followed by submerged aerated biofiltration. Water Sci. Technol. 64, 1581– 1589, 2011.
- FERRAZ, E. R A et al. Photoelectrocatalysis based on Ti/TiO₂ nanotubes removes toxic properties of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1 from aqueous chloride samples. Journal of Environmental Management, v. 124, p. 108-114, 2013.
- FERREIRA, M.G. Remoção da atividade estrogênica de 17β-estradiol e de 17α-etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃/H₂O₂. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Coordenação do Programa de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

- FONSECA, Y.V. P. Estudo sobre a ocorrência de poluentes emergentes na água do rio meia ponte na cidade de Goiânia-Go. Dissertação(Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia do Meio Ambiente, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.
- GARCÍA PÉREZ, U. M. et al. Photocatalytic activity of BiVO₄ nanospheres obtained by solution combustion synthesis using sodium carboxymethylcellulose. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 335, n. 1–2, p. 169–175, 2011.
- GARCÍA-PÉREZ, U. M. et al. Selective synthesis of monoclinic bismuth vanadate powders by surfactant-assisted co-precipitation method: Study of their electrochemical and photocatalytic properties. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, n. 10, p. 9622–9632, 2012
- GIL, E. S.; MATHIAS, R. O. Classificação e Riscos Associados aos Resíduos Químicos. *Revista Eletrônica de Farmácia*, v. 2 nº2, p.87-93, 2005.
- GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical Cells. *Nature*, v. 414, p. 338-344, 2001.
- GUERRA, W.; ALVES, F. E. & SILVA, K. C. C. “Elemento químico: bismuto”. *Química Nova na Escola*, v.33, nº3, p. 193, 2011.
- GUO, X.; ZHU, J.; WEI, H.; LEE, S. T.; LI, Y. & TANG, J. “Facile approaching hierarchical CdS films as electrode toward photoelectrochemical water splitting”. *Nanotechnology*, v.26: 1, 2015.
- GUPTA, V. K. Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal—A Review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p.2313-2342, 2009.
- HAYEYE, F.; SATTAR, M.; CHINPA, W.; SIRICHOTE, O. Kinetics and thermodynamics of Rhodamine B adsorption by gelatin/activated carbon composite beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 513, p. 259–266, 2017.

- HARTMANN, L.A. Strategic minerals from southern Brazil: Geology of amethyst and agate geodes. In Technology for the Gem, Jewelry and Mining Sector; Hartmann, L.A., da Silva, J.T., Eds.; Federal University of Rio Grande do Sul, Institute of Geosciences: Porto Alegre, Brazil, 2010; pp. 30–39.
- HELAL, A.; EL-SHEIKH, S.M.; YU, J.; EID, A.I.; EL-HAKA, S.A.; SAMRA, S.E. Novel synthesis of BiVO₄ using homogeneous precipitation and its enhanced photocatalytic activity. *J. Nanoparticle Res.* 2020, 22, doi:10.1007/s11051-020-04861-3.
- HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P. Treatment of TCE- and PCE contaminated groundwater using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation processes. *Wat. Sci. Tech.*, v.33, p.67-73, 1996.
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, v.95, p.69-96, 1995.
- HUA, Z.; DAI, Z.; BAI, X.; YE, Z.; WANG, P.; GU, H.; HUANG, X. Copper nanoparticles sensitized TiO₂ nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity for diclofenac degradation. *Chemical Engineering Journal*, V. 283, p. 514–523, 2016.
- Huo, R.; Yang, X.L.; Liu, Y.Q.; Xu, Y.H. Visible-light photocatalytic degradation of glyphosate over BiVO₄ prepared by different co-precipitation methods. *Mater. Res. Bull.* 2017, 88, 56–61, doi:10.1016/j.materresbull.2016.12.012.
- IARC. Overall Evaluations of Carcinogenicity: An updating of IARC monographs, vol. 1-42, (suppl.7), 1987.
- IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N. J.; EL-DIN, M. G. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone: Science and Engineering*, v. 28, n. 6, pp. 353-414, 2006.
- JABENA, B. N.; MOH•AN, R.; RAVICHANDRAN, K. Effect of solvent volume on the physical properties of aluminium doped nanocrystalline zinc oxide thin films

deposited using a simplified spray pyrolysis technique. *Superlattices and Microstructures*, v. 53, n. 1, p. 89–98, 2013.

JACOBS, L. C. V.; PERALTA-ZAMORA, P.G. Degradação fotoeletroquímica do corante azul QR 19 em solução aquosa. *Química Nova*, v. 35, n° 5, pp 895-899, 2012.

JU, S.; SEOK, H.J.; JUN, J.; HUH, D.; SON, S.; KIM, K.; KIM, W.; BAEK, S.; KIM, H.K.; LEE, H. Fully blossomed $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ structure obtained via active facet engineering of patterned FTO for highly efficient Water splitting. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.263, 2020.

KARUNAKARAN, C. et al. Electrical, optical and visible light-photocatalytic properties of monoclinic BiVO_4 nanoparticles synthesized hydrothermally at different pH. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 21, n. 1, p. 122–131, 2014.

Kshetri, Y.K.; Regmi, C.; Dhakal, D.R.; Kim, T.H.; Kim, S.H.; Kim, H.S.; Lee, S.W. Microwave hydrothermal synthesis and upconversion properties of BiVO_4 nanoparticles. *Nanotechnology* 31(24), 244001, 2020,

KUDO, A., OMORI, K., KATO, H. A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO_4 Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties. *Journal of the American Chemical Society*, v. 121, p. 11459-11467, 1999.

KUDO, A., MISEKI, Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chemical Society Reviews*, v. 38, 253-278, 2009.

Kumar, K.V.; Porkodi, K.; Rocha, F. Langmuir–Hinshelwood kinetics—A theoretical study. *Catal. Commun*, v. 9, 82–84, 2008.

LANG, W., SIRISANSANEEYAKUL, S., NGIWSARA, L., MENDES, S., MARTINS, L. O., OKUYAMA, M., & KIMURA, A. Characterization of a new oxygen-insensitive azoreductase from *Brevibacillus laterosporus* TISTR1911: Toward dye decolorization

using a packed-bed metal affinity reactor. *Bioresource technology*, 150, 298-306, 2013.

LI, F.; CHEN, Y.; HUANG, H.; CAO, W.; LI, T. Removal of rhodamine B and Cr (VI) from aqueous solutions by a polyoxometalate adsorbent. *Chemical Engineering Research and Design*, 100, p. 192–202, 2015.

LIN, Y.; LU, C.; WEI, C. Microstructure and photocatalytic performance of BiVO₄ prepared by hydrothermal method. *J. Alloys Compd.* 2019, 781, 56–63, 2018.

LIN, Y.; CAI, H.; CHEN, H.; LUO, H. One-pot synthesis of Bi₄V₂O₁₁/BiVO₄ heterostructure with enhanced photocatalytic activity for dye degradation. *Applied Surface Science*, 544, 148921, 2021.

LIU, W., CAO, L., SU, G., LIU, H., WANG, X., ZHANG, L. Ultrasound Assisted Synthesis of Monoclinic Structured Spindle BiVO₄ Particles with Hollow Structure and its Photocatalytic Property. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 17, p. 669-674, 2010.

LIU, S.; JIANG, X.; WATERHOUSE, G. I. N; ZHANG, Z. M.; YU, L. M. Efficient photoelectrocatalytic degradation of azo-dyes over polypyrrole/titanium oxide/reduced graphene oxide electrodes under visible light: Performance evaluation and mechanism insights. *Chemosphere* v.288 pp. 132509, 2022.

LIU, S. Q., FENG, L. R., XU, N., CHEN, Z. G., WAN, X. M. Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous Photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid, *Chemical Engineering Journal*, 203, p. 432–439, 2012.

LIU, X.; ZHANG, H.; LIU, C.; CHEN, J.; LI G.; AN, T.; WONG, P-K.; ZHAO, H. UV and visible light photoelectrocatalytic bactericidal performance of 100% {1 1 1} faceted rutile TiO₂ photoanode. *Catalysis Today*, V. 224, p. 77–82, 2014.

LOPES, O.F.; CARVALHO, K.T.G.; MACEDO, G.K.; DE MENDONÇA, V.R.; AVANSI, W.; RIBEIRO, C. Synthesis of BiVO₄ via oxidant peroxo-method: Insights into the

photocatalytic performance and degradation mechanism of pollutants. *New J. Chem*, v.39, pp. 6231–6237,2015.

MA, Q.; WANG, H.; ZHANG, H.; CHENG, X.; XIE, M.; CHENG, Q. Fabrication of MnO₂/TiO₂ nano-tube arrays photoelectrode and its enhanced visible light photoelectrocatalytic performance and mechanism. *Separation and Purification Technology*, V. 189, p. 193–203, 2017.

MACEDO, E.R. *Fotofísica das Rodaminas B e 6G: processos fotocatalíticos e engrandecimento da fluorescência*, UNIVASF, Juazeiro, BA, Brasil, 2012.

MARINHO, B. A. *Estudo da Potencialidade da Fotocatálise Heterogênea e dos Processos Fenton para a Degradação de Micropoluentes em Águas Residuárias (Esgoto Tratado)*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, 2012.

MASCARO, L.H.; POCKETT, A.; MITCHELS, J.M.; PETER, L.M.; CAMERON, P.J.; CELORRIO, V.; FERMIN, D.J.; SAGU, J.S.; WIJAYANTHA, K.G.U.; KOCIOK-KÖHN, G. One-step preparation of the BVO film photoelectrode. *J. Solid State Electrochem.* 2014.

MELO, S.; SANTOS, A. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MENG, X.; ZHANG, L.; DAI, H.; ZHAO, Z.; ZHANG, R.; LIU, Y.; *Mater. Chem. Phys.* 2011, 125, 59.

MEROUAI, S., HAMDAR, O., SAOUDI, F., CHINA, M. Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives. *Chemical Engineering Journal (Lausanne)*, v. 158, p. 550-557, 2010.

MIRANDA, M. P. et al. Use of fluorine-doped tin oxide electrodes for lipoic acid determination in dietary supplements. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 668, p. 1–6, 2012.

- MISHRA, M. & CHUN, D. M. "α-Fe₂O₃ as a photocatalytic material: a review". Appl. Catal. A-Gen., 498: 126, 2015.
- MONTAGNERA, C.C.; VIDALA, C.; ACAYABAB, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. Quimica Nova, Vol. 40, No. 9, 1094-1110, 2017
- MORAIS, R. L. Remoção de hormônios sexuais sintéticos por carbonização hidrotermal e por fungos de decomposição branca. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia do Meio Ambiente, Universidade Federal de Goiás, 2012.
- MU, J.; MIAO, H.; LIU, E.; CHEN, L.; FENG, J.; HAN, T.; GAO, Y.; FAN, J.; HU, X. Using Al₂O₃ defect levels to enhance the photoelectrocatalytic activity of SnS₂ nanosheets. Ceramics International, V. 43, p. 4992–5001, 2017.
- NAREEJUN, W., & PONCHIO, C. Novel photoelectrocatalytic/solar cell improvement for organic dye degradation based on simple dip coating WO₃/BiVO₄ photoanode electrode. Solar Energy Materials and Solar Cells, 212, 110556, 2020.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental. Química Nova, v.21, n.1, p.69-72, 1998.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. Da; VILLA, R. D. fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. Química Nova, v.30, n.2, p.400-408, 2007.
- OLIVEIRA, C. M. R. Aplicabilidade de sistemas simplificados para estações de tratamento de esgoto de cidades de pequeno porte. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Juiz de Fora, 2014.
- PAPAGIANNIS, I.; KOUTSIKOU, G.; FRONTISTIS, Z.; KONSTANTINOU, J.; AVGOUROPOULOS, G.; MANTZAVINOS, D.; LIANOS, P. Photoelectrocatalytic vs. Photocatalytic Degradation of Organic Water Born Pollutants. Catalysts, V. 8, PP. 455 -465, 2018.

- PASCHOALINO, F. C. S. Aplicação de Processos Oxidativos Avançados para Substâncias de Alta Relevância Ambiental ou Comercial. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Instituto de Química, UNICAMP, 85 p., 2013.
- PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M.A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 47, p. 219-256, 2004.
- PIRKANNIEME, K.; SILLANPAA; M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, v. 48, p 1047-1060, 2002.
- PIZZOLATO, T.M.; CARISSIMI, E.; MACHADO, E. L.; SCHNEIDER, I. A. H. Color removal with NaOCl of dye wastewater from a agate-processing plant in Rio Grande do Sul. *International Journal of Mineral Processing*, V. 65, p.203-211, 2002.
- PONTES, J. P. S. D. Avaliação do tratamento eletroquímico (direto e indireto) como alternativa de degradação do corante azul de metileno. Tese (Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.
- POZZO, R. L.; BALTANÁS, M. A.; CASSANO, A. E. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. *Catalysis Today*. V. 39, p 219-231, 1997.
- PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis - The degradation of trichloroethylene in water. *Journal Catalysis*, v.83, n.2, p.404-417, 1983a.
- PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. *Environmental Science and Technology*, v.17, n.10, p.628-631, 1983b.
- PHUGARE, S. S., KALYANI, D. C., PATIL, A. V., & JADHAV, J. P. Textile dye degradation by bacterial consortium and subsequent toxicological analysis of dye and dye metabolites using cytotoxicity, genotoxicity and oxidative stress studies. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 713-723, 2011.

- PUPO, M. M. S.; COSTA, L. S.; FIGUEIREDO, A.C. F; DA SILVA, R.S.; CUNHA, F. G. C.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Photoelectrocatalytic degradation of indanthrene blue dye using Ti/Ru-based electrodes prepared by a modified Pechini method. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 24, No. 3, 459-472, 2013.
- PURWANTO, A.; WIDIYANDARI, H.; JUMARI, A. Fabrication of high-performance fluorine doped-tin oxide film using flame-assisted spray deposition. *Thin Solid Films*, v. 520, n. 6, p. 2092–2095, 2012.
- RAVIDHAS, C.; JULIAT JOSEPHINE, A.; SUDHAGAR, P.; DEVADOSS, A.; TERASHIMA, C.; NAKATA, K.; FUJISHIMA, A.; MOSES EZHIL RAJ, A.; SANJEEVIRAJA, C. Facile synthesis of nanostructured monoclinic bismuth vanadate by a co-precipitation method: Structural, optical and photocatalytic properties. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015, 30, 343–351.
- REIS FILHO, R. W. Hormônios estrógenos no Rio do Monjolinho, São Carlos – SP: Uma Avaliação da Problemática do Desreguladores Endócrinos Ambientais. Tese (Doutorado em Ciências da Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- RICHARDSON, S.D.; WILSON, C. S., RUSH, K.A. Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. *Ground Water*, V. 42, p. 678-688, 2004.
- RODRIGUES, M.M. Preparação e Caracterização de fotocatalisadores imobilizados em vidro. Dissertação de Mestrado apresentados ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2007.
- RODRIGUES, A.C. Tratamento de efluente do tingimento de ágatas por processo oxidativo avançado– técnica Fenton para degradação de Rodamina B. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 43 pp. 2015.

- SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. *Water Research.*, v.31, p.787-798, 1997.
- SANTOS, C.R. Integração dos processos fenton e adsorção para o tratamento de efluentes do tingimento de ágatas contendo o corante rodamina b. Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), UFRS, RS, 2017.
- SAROJ, S., DUBEY, S., AGARWAL, P., PRASAD, R., & SINGH, R. P. Evaluation of the efficacy of a fungal consortium for degradation of azo dyes and simulated textile dye effluents. *Sustainable Water Resources Management*, 1, 233-243, 2015.
- SEABOLD, J. A. & CHOI, K. S. "Efficient and stable photo-oxidation of water by a bismuth vanadate photoanode coupled with an iron oxyhydroxide oxygen evolution catalyst". *Journal. Am. Chem. Soc.*, 134: 2186, 2012.
- SECCO, M.R. Descoloração de solução aquosa contendo Rodamina B via processos oxidativos (UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton e Foto-Fenton) Dissertação de Mestrado Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- SENTHILKUMAR, M. et al. Treatment of textile dyeing wastewater using two-phase pilot plant UASB reactor with sago wastewater as co-substrate. *Chemical Engineering Journal*, v. 166, n. 1, p. 10-14, 2011.
- SETAC – SOCIETY OF ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY- Endocrine disruptors and modulators, Technical Issue Paper (TIP), 2005.
- SHIMADA, T.; YAMAZAKI, H.; MIMURA, M.; INUI, Y.; GUENGERICH, F P. 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. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, v.270, p. 414-423, 1994

- SILVA, L. P. Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea. 2007. 115f. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, USP, 2007.
- SILVA, M. R. DA. Investigação das propriedades elétricas, ópticas e eletroquímicas, eletroquímicas de filmes finos semicondutores de BiVO₄ e NiO para aplicação em fotoeletrocatalise. [S.I.] Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru., 2012.
- SILVA, R.A., PETTER, C.O., SCHNEIDER, I.A.H. Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas. Revista Escola de Minas 60 (3), 477-482, 2007.
- SINGH, T.; MÜLLER, R.; SINGH, J. & MATHUR, S. "Tailoring surface states in WO₃ photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting". Applied Surface Science v.347: 448-453, 2015.
- SIVAKUMAR, M., PANDIT, A.B. Ultrasound enhanced degradation of Rhodamine B: optimization with power density. Ultrasonic Sonochemistry, v.8, p. 233-240, 2001.
- SOARES, B. L. Preparação, caracterização e uso de eletrodos nanoestruturados de TiO₂ dopados com ZnO para aplicações em fotoeletrocatalise. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Inovação da Faculdade de Tecnologia (FT) da UNICAMP, Limeira, 2018.
- SOUZA, S. J. O.; LOBO, T. M.; SABINO, A. L. O.; OLIVEIRA, S. B.; COSTA, O. S. Decomposição dos antirretrovirais lamivudina e zidovudina pelo processo fotofenton assistido no efluente de indústria farmoquímica. Revista Processos Químicos, v.4, n.7, p.59-67, 2010.
- TAYEB, M.; LEE, B.K. Recent advances in BVO semiconductor materials for hydrogen production using photoelectrochemical water splitting. Renewable and Sustainable Energy Reviews., v.111.

- TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos. Caderno Temático, v.3. Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, ago. 2004. Disponível em: Acesso em 13 jun. 2017.
- TELPANDE, H. D. & PARWATE, D. V. Stability testing of non-toxic bismuth vanadate according to pharmaceutical criteria. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, 4: 5350, 2015.
- TERNES, T. A. Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers. Water Research, V. 32, n. 11, pp. 3245-3260, 1998.
- TERNES, T. A.; STUMPF, U, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R.-D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. The Science of the Total Environment, v. 225, p. 81-90, 1999.
- VIGNESH, R.; MATHY, V.P.B.; GEETHA, G. V.; SIVAKUMAR, R.; SANJEEVIRAJA, C. Temperature induced thermochromism of m-BiVO₄ thin films prepared by sol-gel spin coating technique. Mater. Lett., v. 285, pp.129-200, 2021.
- VINODGOPAL, K.; PELLER, J.; MAKOGON, O.; KAMAT, P.V., Ultrasonic mineralization of reactive textile azo dye, Remazol Black B. Water Research, v.32, p.3646-3650, 1998.
- XU, Y., LANGFORD, C. H. Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 133, 67-71, 2000.
- WALSH, A., YAN, Y., HUDA, M. N., AL-JASSIM, M. M., WEI, S-H. Band Edge Electronic Structure of BiVO₄: Elucidating the Role of the Bi s and V d Orbitals. Chemistry of Materials, v. 21, p. 547-551, 2009.

- WANG, Q.; YUAN, Q.; LIU, Z.; JIN, R.; CUI, Y.; GAO, S. Ultrasound-assisted synthesis and solar-light-driven photoelectrocatalytic activity of CdS sensitized TiO₂ nanotube array photocatalysts. *Separation and Purification Technology*, V. 194, p. 216–221, 2018b.
- WANG, W. Y.; YANG, M. L.; KU, Y. Photoelectrocatalytic decomposition of dye in aqueous solution using Nafion as an electrolyte. *Chemical Engineering Journal*, v. 165, pp 273-280, 2010.
- YAO, X.; ZHAO, X.; HU, J.; XIE, H.; WANG, D.; CAO, X.; ZHANG, Z.; HUANG, Y.; CHEN, Z.; SRITHARAN, T. The Self-Passivation Mechanism in Degradation of BiVO₄ Photoanode. *iScience*, v.19, pp. 976–985, 2019.
- YAZAWA, T.; MACHIDA, F.; KUBO, N.; JIN, T. Photocatalytic activity of transparent porous glass supported TiO₂. *Ceramics International*. 35, p. 3321–3325, 2009.
- YIN, Y.; LI, J.; WANG, Y.; WAN, J.; DU, X.; HU, X.; LIU, E.; FAN, J. Constructing ZnSe and Au co-sensitized TiO₂ nanotube arrays for high-efficiency photoelectrocatalytic activities. *Materials Research Bulletin*, V. 88, p. 33–40, 2017b.
- YU, X.; HAN, X.; ZHAO, Z.; ZHANG, J.; GUO, W.; PAN, C.; LI, A.; LIU, H.; WNAG, Z. L. Hierarchical TiO₂ nanowire/graphite fiber photoelectrocatalysis setup powered by a wind-driven nanogenerator: A highly efficient photoelectrocatalytic device entirely based on renewable energy. *Nano Energy*, V. 11, p. 19–27, 2015.
- ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A.; O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*. v. 9, n. 174, p. 61-64, agosto 2001.
- ZHANG, A.; ZHANG, J.; Characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalysts synthesized via a surfactante- assisted hydrothermal method. *Spectrochimica. Acta, Part*, v.73, pp. 336-341, 2009.

- ZHANG, X.; AI, Z.; JIA, F.; ZHANG, L.; FAN, X.; ZOU, Z. Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO₄ with different crystalline phases. *Mater. Chem. Phys.* v. 103, p. 162-167, 2007.
- ZHANG, J., REN, F., DENG, M., & WANG, Y. Enhanced visible-light photocatalytic activity of a gC₃N₄/BiVO₄ nanocomposite: a first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(15), 10218-10226, 2015.
- ZHENG, Z.; NG, Y.H.; TANG, Y.; LI, Y.; CHEN, W.; WANG, J.; LI, X.; LI, L. Visible-light-driven photoelectrocatalytic activation of chloride by nanoporous MoS₂@BiVO₄ photoanode for enhanced degradation of bisphenol A. *Chemosphere*, v.263, 2021.
- ZHOU, X.; ZHENG, Y.; ZHOU, J.; ZHOU, S. Degradation Kinetics of Photoelectrocatalysis on Landfill Leachate Using Codoped TiO₂/Ti Photoelectrodes. *Journal of Nanomaterials*, v. 25, pp 1-11, 2015.
- ZLAMAL, M.; MACAK, J.M.; SCHMUKI, P.; KRYŠA, J. Electrochemically assisted photocatalysis on self-organized TiO₂ nanotubes. *Electrochemistry Communications*, v. 9, pp. 2822–2826, 2007.
- ZULKIFILI, A.N.; FUJIKI, A.; KIMIJIMA, S. Flower-like BiVO₄ microspheres and their visible light-driven photocatalytic activity. *Appl. Sci.* 2018.