
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CARLOS HENRIQUE BATISTELA

CRIOMOAGEM COMO ESTRATÉGIA PARA
MELHORAR A EFICIÊNCIA
PIEZO-FOTOCATALÍTICA DE
NANOCATALISADORES DE BiFeO_3

Maringá, Março de 2026.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CARLOS HENRIQUE BATISTELA

CRIOMOAGEM COMO ESTRATÉGIA PARA
MELHORAR A EFICIÊNCIA
PIEZO-FOTOCATALÍTICA DE
NANOCATALISADORES DE BiFeO_3

*Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de
Maringá.*

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias

Maringá, Março de 2026.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central Maria Grazia Zolet - UEM, Maringá - PR, Brasil)

B333c

Batistela, Carlos Henrique

Criomoagem como estratégia para melhorar a eficiência piezo-fotocatalítica de nanocatalisadores de BiFeO₃ / Carlos Henrique Batistela. -- Maringá, PR, 2026.
111 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2026.

1. Nanocatalisadores. 2. Fotocatálise. 3. Piezocatálise. 4. Criomoagem. 5. Tratamento de efluentes têxteis. I. Dias, Gustavo Sanguino, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 530.41

Márcia Regina Paiva - CRB-9/1267

CARLOS HENRIQUE BATISTELA

**CRIOMOAGEM COMO ESTRATÉGIA PARA MELHORAR A EFICIÊNCIA PIEZO-
FOTOCATALÍTICA DE NANOCATALISADORES DE BIFEO₃**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 27 de março de 2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias – DFI/UEM
Orientador – Presidente

Prof. Dr. Daniel Eiras – UFPR
Membro Externo

Prof. Dr. Ivair Aparecido dos Santos – DFI/UEM
Membro Interno

Agradecimentos

Registra-se o agradecimento à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Novo Arranjo de Pesquisa e Inovação (NAPI), no qual este trabalho foi desenvolvido no âmbito do projeto Novo Arranjo de Pesquisa e Inovação - Energia Zero Carbono (NAPI-EZC), bem como, de forma especial, à Fundação Araucária (FA) pela concessão da bolsa de mestrado.

Resumo

Em decorrência do uso irregular e exacerbado dos recursos naturais, como a água, estima-se que mais de 2 bilhões de pessoas não tenham acesso à água potável. Entre os principais agentes responsáveis pela persistência desse problema destacam-se moléculas orgânicas complexas, como corantes, pesticidas e resíduos farmacêuticos, reconhecidas por sua alta estabilidade química e resistência aos métodos convencionais de tratamento. Nesse contexto, embora diversos semicondutores tenham sido amplamente investigados, ainda há limitações relacionadas à baixa eficiência sob luz visível e à rápida recombinação de pares elétron-buraco, o que restringe sua aplicação prática. Diante desse cenário, este trabalho propõe o aprimoramento da eficiência catalítica por meio do uso de nanocatalisadores de BiFeO₃ (ferrita de bismuto, BFO), escolhido devido à sua resposta na região do visível, propriedades multiferróicas e seu potencial de aplicação em processos piezo e fotocatalíticos, em comparação a materiais tradicionais como TiO₂ e ZnO. Os nanocatalisadores foram sintetizados a partir de Bi₂O₃ e Fe₂O₃ por moagem de alta energia seguida de sinterização rápida, resultando na formação predominante da fase desejada, com baixa concentração de fases secundárias, evidenciando a eficácia da rota de síntese. A nanoestruturação via criomoagem promoveu redução do tamanho de cristalito e aumento do *microstrain*. Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) confirmaram que o aumento do tempo de processamento a frio reduz os aglomerados e elevou a rugosidade superficial, criando uma alta densidade de defeitos morfológicos. A eficiência catalítica foi avaliada na degradação da solução aquosa de corante azul de metileno sob ativação mecânica (piezocatálise), luminosa (fotocatálise) e o acoplamento piezo-fotocatalítico. A cinética de degradação foi quantificada pela constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k), a qual descreve a taxa de reação proporcional à concentração do poluente. Os resultados quantitativos demonstram a melhora das amostras nanoestruturadas: na piezocatálise, a amostra criomoída por 45 min atingiu degradação total em 90 min ($k = 38 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), comparada a apenas 13% da amostra de referência ($k = 1,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Na fotocatálise, a amostra de 30 min alcançou degradação completa em 150 min ($k = 13,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). O regime sinérgico piezo-fotocatalítico apresentou o maior desempenho, com degradação total em 75 min ($k \approx 56 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), mostrando que a densidade de defeitos estruturais favorece a separação de portadores de carga. Estudos com capturadores de carga elucidaram o papel fundamental dos buracos (h^+) e revelaram que o uso de AgNO₃ (capturador de e^-) acelera drasticamente a cinética, indicando que a mitigação da recombinação de cargas é a chave para a eficiência do sistema. Conclui-se que o efeito piezoelétrico, aliado à engenharia de defeitos, otimiza o processo de degradação, posicionando o BFO criomoído como um agente promissor para o tratamento de efluentes têxteis.

Palavras-chave: Nanocatalisadores; BiFeO₃; Piezocatálise; Fotocatálise; Piezo-Fotocatálise;

Criomoagem; Sinterização rápida.

Abstract

Due to the irregular and excessive use of natural resources, such as water, it is estimated that more than 2 billion people lack access to safe drinking water. Among the primary factors responsible for the persistence of this issue are complex organic molecules, such as dyes, pesticides, and pharmaceutical residues, which are known for their high chemical stability and resistance to conventional treatment methods. In this context, although various semiconductors have been widely investigated, limitations remain regarding low efficiency under visible light and the rapid recombination of electron-hole pairs, which restrict their practical application. Given this scenario, this work proposes the enhancement of catalytic efficiency through the use of BiFeO₃ (bismuth ferrite, BFO) nanocatalysts. This material was chosen due to its response in the visible region, multiferroic properties, and its potential for application in piezo- and photocatalytic processes, compared to traditional materials such as TiO₂ and ZnO. The nanocatalysts were synthesised from Bi₂O₃ and Fe₂O₃ using high-energy milling followed by fast firing sintering, resulting in the predominant formation of the desired phase with a low concentration of secondary phases, which demonstrates the effectiveness of the synthesis route. Nanostructuring via cryomilling promoted a reduction in crystallite size and an increase in microstrain. Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses confirmed that increasing the cold processing time reduces agglomerates which increases surface roughness, creating a high density of morphological defects. The catalytic efficiency was evaluated through the degradation of an aqueous methylene blue dye solution under mechanical activation (piezocatalysis), light activation (photocatalysis), and coupled piezo-photocatalysis. The degradation kinetics were quantified by the pseudo-first-order rate constant (k), which describes the reaction rate as proportional to the pollutant concentration. Quantitative results demonstrate the improvement of the nanostructured samples: in piezocatalysis, the sample cryomilled for 45 min achieved total degradation within 90 min ($k = 38 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), compared to only 13% for the reference sample ($k = 1.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). In photocatalysis, the 30-minute sample reached complete degradation in 150 min ($k = 13.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). The synergistic piezo-photocatalytic regime showed the highest performance, with total degradation in 75 min ($k \approx 56 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), showing that the density of structural defects favours the separation of charge carriers. Scavenging studies elucidated the fundamental role of holes (h^+) and revealed that the use of AgNO₃ (an electron scavenger) drastically accelerates the kinetics, indicating that the mitigation of charge recombination is key to the system's efficiency. It is concluded that the piezoelectric effect, combined with defect engineering, optimises the degradation process, positioning cryomilled BFO as a promising agent for the treatment of textile effluents.

Keywords: Nanocatalysts; BiFeO₃; Piezocatalysis; Photocatalysis; Piezo-Photocatalysis; Cryomilling; Fast sintering.

Introdução	i
1 Fundamentação Teórica	1
1.1 Materiais cristalinos	1
1.1.1 Estrutura e rede cristalina	2
1.2 Ferroeletricidade	7
1.2.1 Piezoeletricidade	8
1.3 Catálises Heterogêneas	9
1.3.1 Fotocatálise	10
1.3.2 Piezocatálise	13
1.4 Tratamentos de Água e Efluentes da Indústria Têxtil	15
1.4.1 As características e uso do Azul de Metileno	16
1.4.2 Processos Oxidativos Avançados	17
1.5 BFO características e seu uso como catalisador	18
1.6 Objetivos	21
2 Métodos Experimentais	22
2.1 Moagem planetária em altas energias	22
2.2 Criomoagem	24
2.3 Difração de raios X de pó	25
2.4 Microscopia Eletrônica	28
2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	28
3 Procedimentos Experimentais	30
3.1 Preparação das Amostras	30

3.1.1	Moagem planetária em altas energias	30
3.1.2	Conformação e sinterização rápida	31
3.1.3	Criomoagem em altas energias	31
3.2	Espectroscopia UV-Vis	31
3.2.1	Solução de Azul de Metileno (A.M.)	31
3.2.2	Reflectância dos catalisadores	31
3.3	Difração de raios X	32
3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	32
3.5	Ensaio de degradação	33
3.5.1	Determinação do pH ideal	33
3.5.2	Piezocatálise	33
3.5.3	Fotocatálise	34
3.5.4	Piezo-Fotocatálise	34
3.5.5	Capturadores de cargas	35
4	Resultados e Discussões	37
4.1	Caracterizações estruturais	37
4.2	Análise Microestrutural	42
4.3	<i>Band-gap</i>	49
4.4	Ensaio de Degradação	51
4.4.1	Teste de pH	51
4.4.2	Piezocatálise	53
4.4.3	Fotocatálise	57
4.4.4	Piezo-Fotocatálise	59
4.4.5	Comparativo dos mecanismos de ativação dos processos de degradação	62
4.4.6	Capturadores de cargas	64
	Conclusões e Perspectivas	71
	Apêndice A Equação de Bragg	73
	Apêndice B Método de Scherrer	75
	Referências Bibliográficas	77

A água é um bem essencial para a sobrevivência dos animais, molda a sociedade e é um recurso finito. Um relatório recém publicado pela Organização Mundial da Saúde em parceria com o Fundo das Nações Unidas para a Infância, reporta que mais 2 bilhões de pessoas sofrem com a falta de água potável [2]. A água que temos ao abrir a torneira, advém de vários processos e uma cadeia de decisões complexas [3]. Onde uma parte desses tratamentos inclui o de efluentes que voltam para o meio ambiente depois de usados em indústrias, laboratórios e casas. Entre os compostos que mais desafiam os sistemas de tratamento estão os corantes sintéticos, resíduos farmacêuticos e agrotóxicos [4–6]. Por conta da complexidade dos compostos e ineficiência dos atuais processos de tratamentos, pode ocorrer acúmulos nos rios e alterar a intensidade de luz o que tem o potencial de interação com organismos aquáticos. Para contornar esses problemas, estudos estão sendo realizados utilizando processos físicos e biológicos bem definidos mais recentemente, técnicas avançadas que geram espécies químicas reativas [7].

Os sistemas atuais de tratamento aplicados em municípios e indústrias caracterizam-se por processos com múltiplas etapas que englobam tanto a água bruta destinada ao abastecimento quanto o esgoto reconduzido ao sistema, conforme ilustrado na Figura 1. O caminho da água para chegar no consumo humano deve seguir um fluxo que envolve a captação no rio, seguida de processamento em ETA (Estação de Tratamento de Água), tendo as etapas de remoção de sólidos grosseiros, coagulação e floculação para agregação de partículas finas, decantação para separação de sedimentos, filtração para retenção de materiais remanescentes e desinfecção para inativação microbiológica. Posteriormente, a água tratada permanece em reservatórios e é integrada na rede de distribuição por bombeamento. Para padrões de qualidade mais restritivos, como em aplicações de reúso, o arranjo inclui estágios adicionais de tratamento, tais como adsorção em carvão ativado, filtração por membranas e processos

¹O texto desta introdução foi adaptado a partir de um trabalho original desenvolvido pelo autor [1].

oxidativos avançados. Configurações combinadas, a exemplo de microfiltração associada à osmose reversa e desinfecção por radiação ultravioleta, encontram-se consolidadas em escala ampliada para atendimento a requisitos de elevada qualidade [8–12].

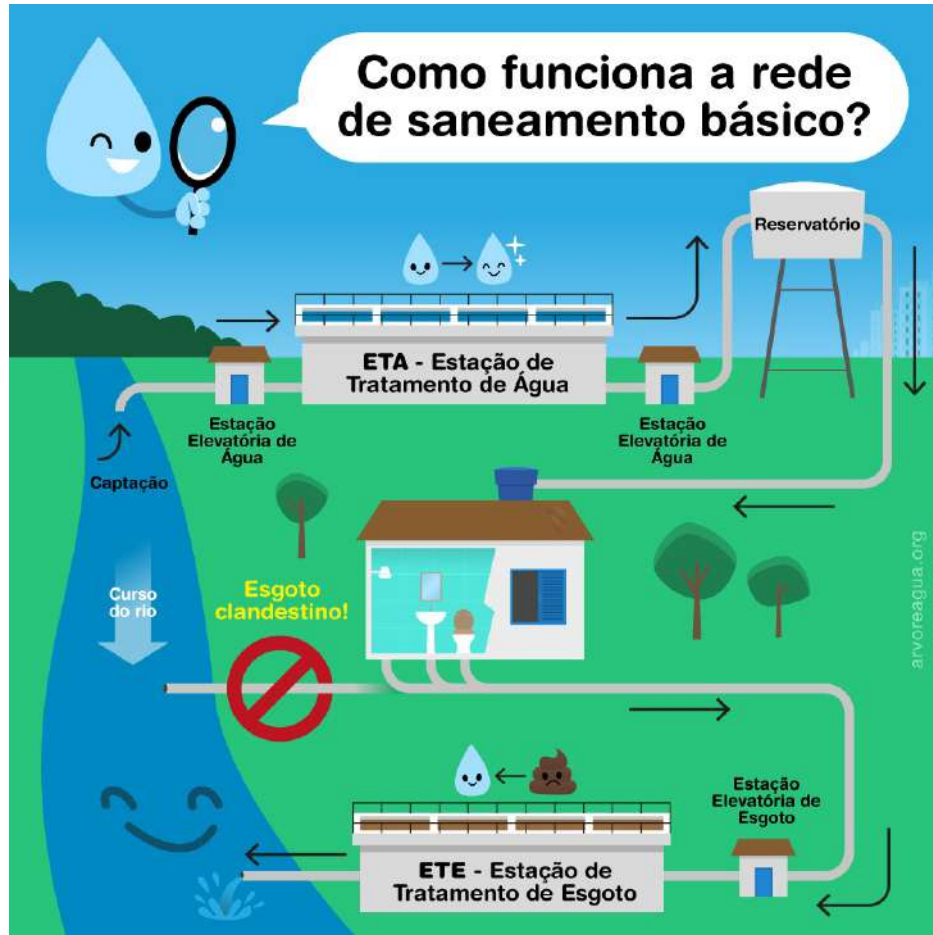


Figura 1: Esquema simplificado de um arranjo típico de tratamento de água e esgoto, com pré-tratamento para remoção de sólidos nas Estações de Tratamento de Água (ETA) e nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), etapa de pré-tratamento por coagulação e floculação na ETA, tratamento biológico no processo de ETE e estágios de polimento. Adaptado de [13].

A Figura 1 também mostra como é a coleta domiciliar onde ocorre o encaminhamento por coletores e, quando necessário, por estações elevatórias até a ETE (Estação de Tratamento de Esgoto). Nas ETEs, a configuração inicial envolve o gradeamento e remoção de areia e gorduras, seguido pelo tratamento primário por decantação para a separação de sólidos sedimentáveis e do tratamento secundário biológico, no qual microrganismos promovem a degradação da matéria orgânica; entre os métodos consolidados destacam-se os sistemas de lodos ativados e os reatores biológicos de membrana [14,15]. Após a etapa biológica, ocorre a decantação secundária para separação da biomassa do efluente tratado e, em diversos casos, uma etapa subsequente de desinfecção antes de realizar o despejo nos rios. Despejos

clandestinos diretamente em rios, à margem da rede de tratamento, resultam no aumento da poluição e uma maior complexidade operacional do sistema. Os resíduos gerados, em especial o lodo, requerem manejo específico, com alternativas que incluem espessamento, digestão e rotas de disposição final ou aproveitamento, quando tecnicamente viáveis [14].

A integração dessas rotas em plantas reais envolve a definição do ponto de inserção de tecnologias de polimento e um estudo do custo-benefício. Em operações já consolidadas, a sequência é composta pelo pré-tratamento, tratamento biológico e polimento que tem o potencial de redução da carga de poluentes e, quando necessário, à incorporação de reatores com catálise heterogênea para remoção dos compostos persistentes. Projetos que suplementam o sistema já existente de água indicam a aplicabilidade dessas técnicas de reuso de água em escala real e o seu potencial de recuperação de volumes significativos de água para diferentes finalidades, como irrigação controlada e reabastecimento de sistemas aquíferos, mediante concepção e operação adequadas [16].

A persistência de moléculas orgânicas complexas frente aos métodos de tratamento convencionais fundamenta a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados (POA) [7, 17, 18]. A base operacional desses sistemas reside na formação de espécies de radicais com elevado potencial de oxidação, com destaque para o radical hidroxila ($\bullet OH$). Tais espécies são responsáveis pela degradação e fragmentação de estruturas recalcitrantes em intermediários de menor massa molar e reduzido impacto ambiental. No escopo tecnológico atual, destacam-se a ozonização [19], a fotólise de peróxido de hidrogênio por radiação ultravioleta (UV/H_2O_2) [20], os sistemas Fenton, além de métodos eletroquímicos e fotocatalise heterogênea via semicondutores [21, 22]. Frequentemente, a configuração dos POA ocorre como estágio de polimento subsequente ao tratamento biológico, com o intuito de mitigação da toxicidade e incremento da biodegradabilidade do efluente final [23].

Dentre os diversos tipos de POA, um dos mais pesquisados é a fotocatalise e mais recentemente a piezocatalise. Um processo que está emergindo, piezocatalise, consiste em utilizar materiais piezoelétricos que geram pares elétron-buraco em resposta a um stress mecânico a que induz a um processo de oxirredução em cadeia [24–27]. Dado o contexto, a ferrita de bismuto ($BiFeO_3$, BFO) destaca-se pela convergência de propriedades físico-químicas favoráveis à remediação ambiental. Algumas das características do BFO incluem a absorção de radiação no espectro visível, comportamento piezoelétrico, e por não conter chumbo, o coloca como uma potencial alternativa [28–32]. Contudo, para que tais propriedades sejam exploradas, o aprimoramento de seu desempenho catalítico fundamenta-se na maximização da área superficial, no controle de defeitos estruturais e na síntese de heterojunções com outros semicondutores ou suportes [33–36]. Essas modificações visam, primordialmente, otimizar a separação dos portadores de carga (elétrons e buracos), estendendo o tempo de vida dessas espécies para a geração de radicais reativos.

A atividade catalítica do BFO compreende três estágios fundamentais: (I) adsorção das

moléculas do poluente na interface sólido-líquido; (II) geração de portadores de carga via excitação fotônica ou mecânica, seguida da reação com oxigênio e água dissolvidos para a formação de radicais hidroxila ($\bullet OH$), superóxido ($\bullet O_2^-$) e demais espécies oxidantes; e (III) degradação oxidativa das ligações químicas do adsorbato, com potencial de mineralização em CO_2 e H_2O . Sendo que a natureza heterogênea do sistema, exibe a possibilidade de recuperação da fase sólida e sua reutilização em ciclos subsequentes, fator relevante para a viabilidade em escala industrial [37, 38].

Em ensaios comparativos, a eficiência fotocatalítica é frequentemente avaliada via degradação de corantes modelo, tais como azul de metileno, alaranjado de metila e rodamina B [4]. A performance reacional é dependente da rota de síntese, do tamanho de grão e da presença de dopantes. Estratégias de engenharia de bandas e de defeitos, incluindo a dopagem elementar, a formação de heterojunções e a deposição de nanopartículas metálicas, promovem a ampliação da captação luminosa e a redução da taxa de recombinação de cargas [35]. Adicionalmente, a moagem criogênica constitui um método para a indução de defeitos cristalinos benéficos, diminuição do tamanho de partícula e do cristalito, além da mitigação da soldagem entre as partículas do material e preservando a integridade da superfície ativa [33, 39].

Tendo em vista as lacunas no conhecimento e as propriedades intrínsecas do BFO, a presente pesquisa fundamenta-se na síntese do BFO e sua subsequente submissão ao processamento por moagem de alta energia em temperaturas criogênicas. Este procedimento visa a nanoestruturação do material, a mitigação de aglomerados e como consequência o potencial incremento da área superficial específica. Posteriormente as caracterizações, os ensaios de catálise utilizando técnicas de oxidação avançadas do tipo fotocátalise, piezocátalise e a combinação de ambos, foram realizadas a fim de elucidar a potencial aplicação do material na degradação de compostos orgânicos.

1.1 Materiais cristalinos

No estudo da matéria condensada, especialmente no contexto de materiais, é essencial distinguir entre aqueles que apresentam estrutura cristalina e os que não apresentam. Um material é dito cristalino quando seus constituintes átomos, íons ou moléculas estão dispostos de forma ordenada, repetindo-se periodicamente em longas distâncias interatômicas no espaço tridimensional [40]. Em geral, essa organização resulta da formação do material a partir da adição contínua de blocos idênticos, que podem ser átomos isolados ou grupos específicos de átomos. Essa repetição regular dá origem a uma rede periódica ordenada, conhecida como rede cristalina. É importante observar que essa periodicidade pode apresentar variações locais devido à presença de imperfeições e impurezas inseridas durante a formação do material [41].

Em contraste, materiais amorfos como o vidro ou alguns polímeros não exibem ordenamento interatômico de longo alcance. Neles, a disposição dos constituintes é aleatória, embora possa existir alguma ordem de curto alcance. Essa diferença estrutural impacta significativamente as propriedades físicas dos materiais.

Historicamente, as primeiras evidências da periodicidade em cristais foram obtidas por mineralogistas, que observaram que as orientações das faces cristalinas podiam ser descritas por relações entre números inteiros, sugerindo um padrão interno ordenado. No entanto, foi apenas em 1912, com a descoberta da difração de raios X por Max von Laue, que se tornou possível evidenciar experimentalmente e documentar a estrutura interna dos cristais. Esse avanço marcou o início da cristalografia moderna, permitindo o estudo detalhado das redes periódicas e de suas implicações nas propriedades dos materiais [42].

A organização periódica dos átomos em um cristal não é apenas uma característica geométrica; ela é determinante para diversas propriedades físicas, como condutividade elétrica, resistência mecânica, anisotropia e comportamento óptico. Exemplos clássicos de materiais cristalinos incluem metais como ferro e alumínio, semicondutores como o silício, e compostos iônicos como o cloreto de sódio (NaCl) [40].

1.1.1 Estrutura e rede cristalina

A estrutura cristalina de um material é o que define algumas propriedades dos sólidos cristalinos, a maneira como os átomos, íons ou moléculas estão arranjadas espacialmente. Um cristal perfeito tem seu padrão repetido indefinidamente [40]. Contudo, para cristais reais encontrados na natureza, o padrão é frequentemente interrompido por conta de imperfeições conhecidos como defeitos que pode incluir vacâncias, em que falta apenas uma partícula [42, 43]. Esses defeitos são importantes para algumas propriedades dos cristais. A dimensionalidade das imperfeições dá um esquema conveniente para a classificação, que pode ser identificada como um dos grupos seguintes: imperfeições $0D$, defeitos pontuais; imperfeições $1D$, defeitos em linha; imperfeições $2D$, defeitos interfaciais; imperfeições $3D$, defeitos bulk [41, 44].

Antes de apresentar mais sobre os defeitos em materiais cristalinos, é necessário compreender o conceito de estrutura cristalina. Formalmente, a estrutura cristalina pode ser descrita como a combinação de dois elementos fundamentais: a rede cristalina e a base. A rede cristalina de uma célula primitiva é um conjunto infinito de pontos no espaço, dispostos de modo periódico, tal que o ambiente ao redor de cada ponto é indistinguível do ambiente ao redor de qualquer outro ponto quando observada a mesma orientação [40, 43, 45]. Esses pontos não representam necessariamente átomos, mas posições equivalentes do ponto de vista da simetria. Já a base consiste em um conjunto finito de átomos, íons ou moléculas associado a cada ponto da rede. A estrutura cristalina propriamente dita é obtida ao se posicionar a mesma base em todos os pontos da rede, preservando a periodicidade do sistema [45].

Como exemplo, na Figura 1.1 é apresentada a estrutura cúbica de face centrada (CFC). Nessa estrutura, a célula unitária convencional é representada por um cubo cujos pontos de rede estão localizados nos oito vértices e no centro de cada uma das seis faces. A célula unitária corresponde ao menor volume que, ao ser transladado segundo os vetores da rede, é capaz de reconstruir todo o cristal [40, 42]. Observa-se um arranjo altamente simétrico dos átomos, característico dessa rede de Bravais específica. Nesse caso, pode-se interpretar a estrutura como uma rede cúbica de face centrada associada a uma base formada por um único átomo. A repetição ordenada dessa base ao longo do espaço de rede dá origem ao sólido cristalino macroscópico, cuja simetria e propriedades físicas estão intimamente relacionadas a essa organização microscópica [41–43].

Imperfeições na estrutura do material podem ser de diversas formas, como dito anterior-

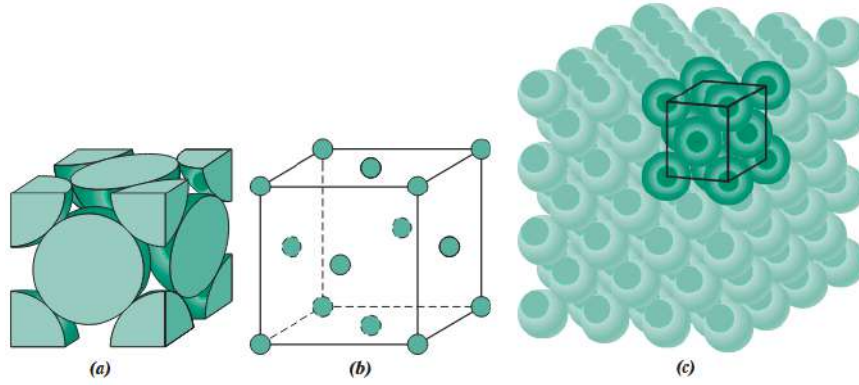


Figura 1.1: Estrutura de face centrada de um cristal cubico, (a) é a representação de uma célula unitária de esferas rígidas, (b) a forma reduzida de uma célula unitária, e (c) um agregado de vários átomos. Adaptado de [42]

mente, contudo, as regiões onde se encontram e o tipo de confinamento variam [46]. Os ditos defeitos pontuais, são definidos como desvios do arranjo perfeito localizada em regiões do cristal, sendo confinados em um volume aproximado de dimensões atômicas incluindo locais com vacância livre na rede, átomos estranhos, e elétrons faltantes ou extras como é possível observar na Figura 1.2.

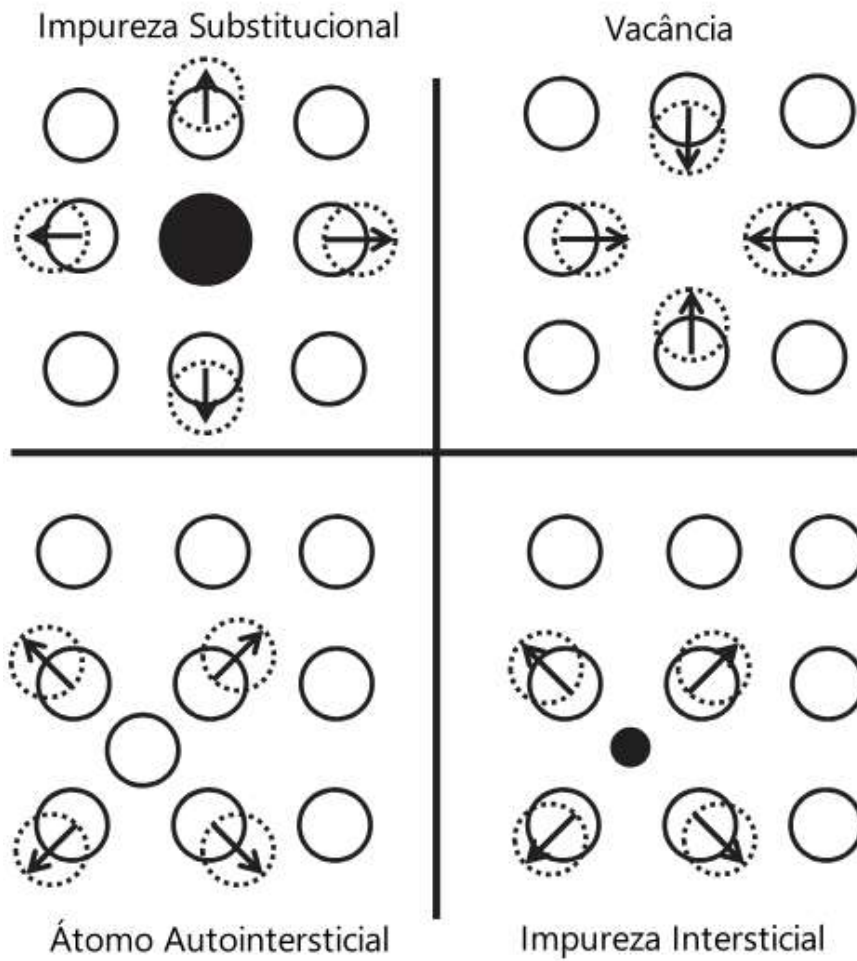


Figura 1.2: Ilustração de possíveis defeitos pontuais ($0D$) que podem ser encontrados em uma rede cristalina de um material. Adaptado de [46]

Imperfeições de linhas, também chamada de discordâncias, são regiões que envolvem grandes distorções a partir das posições médias ao longo de um caminho unidimensional e se estendendo para todo o cristal. O caminho unidimensional indica uma curva espacial, que não é necessariamente reta mas talvez curvada ou mesmo em uma volta de si como um *loop* [47]. A Figura 1.3 mostra uma evidência indireta de discordâncias que foram observadas com a ajuda de um microscópio eletrônico de alta resolução, onde é possível observar a micrografia com os discordâncias na amostra cerâmica de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$.

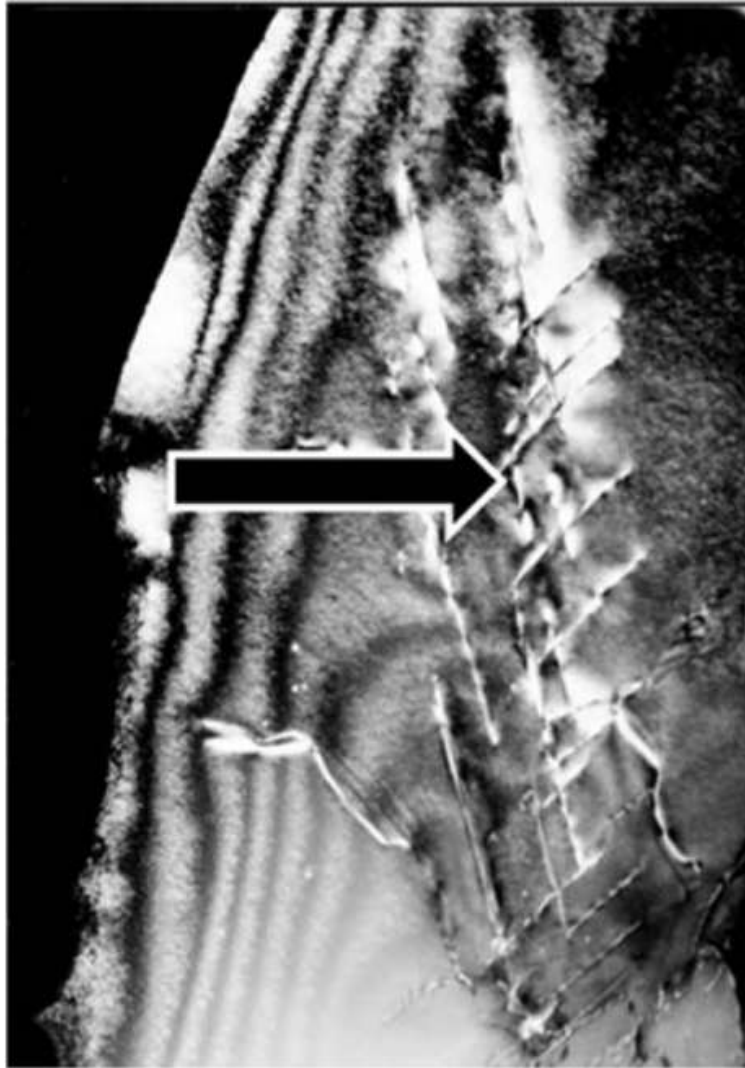


Figura 1.3: Micrografia eletrônica de alta resolução do metal, $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, evidenciando a presença de discordâncias. Adaptado de [47]

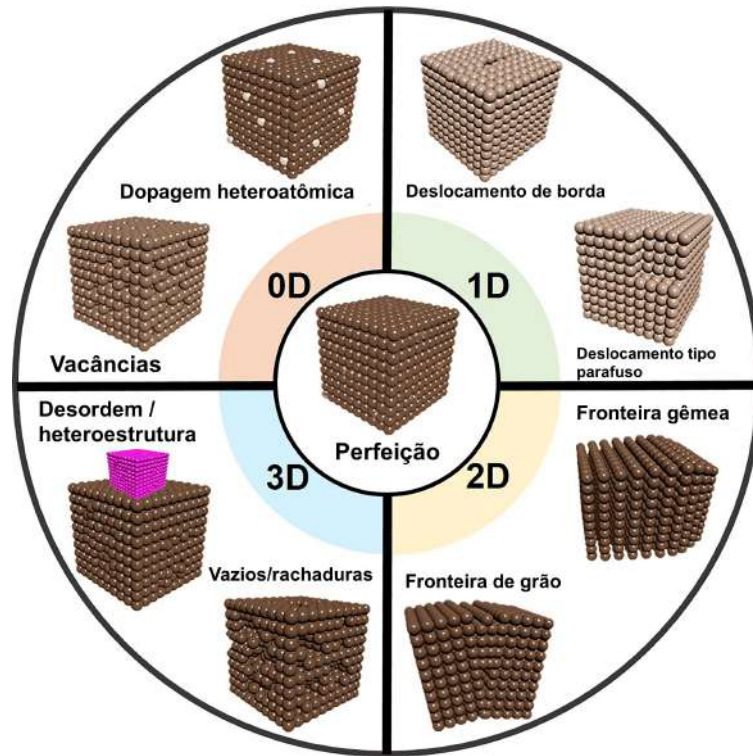


Figura 1.4: Classificação sistemática dos defeitos estruturais em redes cristalinas de acordo com sua dimensionalidade. A figura ilustra a transição do cristal ideal para estruturas contendo: (0D) defeitos pontuais; (1D) defeitos de linha; (2D) defeitos de plano e (3D) defeitos volumétricos. Adaptado de [48]

Os defeitos podem ser produzidos por plasma [48] e categorizados em quatro tipos principais [44, 49], conforme ilustrado na Figura 1.4. A classificação dos defeitos estruturais em redes cristalinas conforme sua dimensionalidade, estabelecendo a transição da rede perfeita, ou ideal, para configurações de maior desordem. No nível zero-dimensional (0D), destacam-se as vacâncias e a dopagem heteroatômica, que alteram localmente a densidade eletrônica do material. Os defeitos unidimensionais (1D) compreendem os discordâncias de borda e do tipo parafuso, fundamentais para a deformação plástica durante o processamento. Já os defeitos bidimensionais (2D), como fronteiras de grão e fronteiras gêmeas, delimitam interfaces de diferentes orientações cristalinas. Por fim, os defeitos tridimensionais (3D) englobam heteroestruturas, vazios, rachaduras e a desordem generalizada da rede. Em particular, a bainha de plasma pode influenciar o arranjo dos átomos em diferentes escalas de tempo e espaço, permitindo a construção de diversas nanomorfologias e heteroestruturas, por exemplo, a técnica de *sputtering* por plasma pode ser utilizada para preparar heterojunções [48]. Entre esses defeitos, destacam-se os defeitos interfaciais, também conhecidos como imperfeições de superfície, que correspondem a imperfeições bidimensionais caracterizadas pela quebra de simetria do estado de referência e pela presença de limites entre regiões ordenadas do cristal, podendo ocorrer tanto em superfícies externas (livres) quanto em interfaces internas [41]. Nessas regiões, a interface geralmente constitui uma zona de transição onde

a ordem cristalina é interrompida, podendo envolver alterações no estado magnético, no estado eletrônico ou na configuração do arranjo atômico. Além disso, defeitos em escala de volume (*bulk*) correspondem a imperfeições microscópicas ou macroscópicas que resultam em superfícies não homogêneas ou estruturas sólidas contendo vazios, rachaduras e outras descontinuidades estruturais [50]. A geração de defeitos tem um papel crucial em materiais aplicados a catálise, pois pode ocorrer grandes alterações na superfície reativa dos materiais [51].

1.2 Ferroeletricidade

A ferroeletricidade pode ser definida como a capacidade de um cristal polar apresentar reversibilidade, ao aplicar um campo externo, do sentido do dipolo elétrico sob a aplicação de um campo elétrico externo. Como esse fenômeno requer a existência de polarização elétrica permanente, ele só pode ocorrer em cristais piroelétricos. No entanto, a presença de um dipolo elétrico não garante que sua orientação possa ser revertida por um campo elétrico aplicado. Por exemplo, a turmalina e o CdS hexagonal são materiais piroelétricos, mas não ferroelétricos [52].

Todo material piroelétrico é necessariamente piezoelétrico; entretanto, a piroeletricidade e a piezoeletricidade correspondem a fenômenos distintos, uma vez que estão associadas a diferentes condições de simetria cristalina.

No estado ferroelétrico, o centro de carga positiva do cristal não coincide com o centro de carga negativa, resultando em uma polarização elétrica espontânea. Em geral, a ferroeletricidade desaparece quando a temperatura é elevada até atingir uma temperatura crítica de transição. Acima dessa temperatura, conhecida como temperatura de Curie (T_c), o cristal passa a se encontrar no estado paraelétrico.

A polarização resulta da soma vetorial dos momentos de dipolo elétrico presentes em cada célula unitária do agregado cristalino. Em uma cerâmica não polarizada, os momentos de dipolo com orientação aleatoriamente distribuídas se cancelam, resultando em uma polarização macroscópica nula. Em contraste, em uma cerâmica polarizada ou em um cristal constituído por um único domínio, existe uma polarização remanescente, denotada por P_r , conforme ilustrado na Figura 1.5.

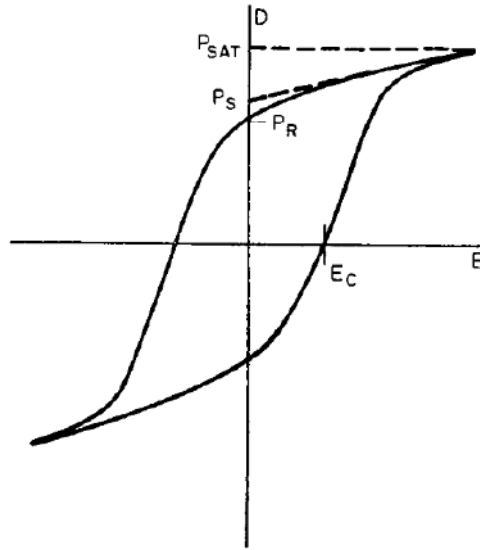


Figura 1.5: Ilustração do ciclo de histerese de um dielétrico, onde no eixo (D) representa o deslocamento e (E) o campo aplicado. Adaptado de [52]

A polarização espontânea, P_s , é determinada pela extrapolação da polarização em campos elétricos elevados, P_{sat} , até o campo elétrico nulo ao longo da tangente à curva de histerese. Em materiais cerâmicos, P_s é maior que P_r , enquanto em cristais essa diferença é desprezível, sendo P_s aproximadamente igual a P_r . O campo elétrico necessário para anular a polarização remanescente é denominado campo coercitivo, E_c . Este efeito é amplamente estudado em materiais do tipo perovskita, que têm uma estrutura cristalina altamente suscetível a distorções não centro simétricas, permitindo o surgimento de uma polarização espontânea reversível [53].

1.2.1 Piezoeletricidade

O efeito piezoelétrico é um fenômeno físico onde alguns materiais geram polarização elétrica, um campo elétrico interno, em resposta a um stress mecânico [54]. A descoberta deste efeito foi feita em 1880 por Pierre e Jacques Curie, aonde observaram que as cargas eram induzidas na superfície de materiais específicos em uma proporção direta à força física aplicada, como uma tensão, pressão ou vibração [55, 56]. Embora inicialmente fosse uma curiosidade de laboratório, esse efeito tornou-se um suporte para as tecnologias modernas, tendo presença em diversas frentes, desde sensores e transmissores sem fio de alta frequência até sistemas avançados de tratamento ambiental [57].

A capacidade de um material apresentar a piezoeletricidade é atribuída a estrutura interna atômica. A piezoeletricidade é exclusivamente encontrada em materiais com uma estrutura cristalina não centrossimétrica [55, 58]. Em seu estado natural, as cargas positivas e negativas estão balanceadas. Contudo, quando uma energia mecânica, como a compressão ou flexão, é aplicada, os átomos dentro da estrutura cristalina são deslocados [55]. Esse deslocamento

leva a um desalinhamento entre os centros dos íons positivos (cátions) e dos íons negativos (ânions), criando um momento dipolar inerente, também conhecido como polarização [59]. O alinhamento coletivo desses pequenos dipolos ao longo de todo o material, resulta em um campo elétrico interno macroscópico, frequentemente chamado de piezopotencial [55]. Este fenômeno é, geralmente, explicado através da teoria de energia de banda, onde um stress mecânico cria uma deformação, flexiona os níveis de energia do material, facilitando o movimento dos elétrons e a participação em reação, ou pelo efeito de carga de blindagem, onde a adsorção e a liberação de cargas externas na superfície do material tem papel central [55,60]. O efeito piezoelétrico pode ter dois tipos de funcionamentos distintos, o efeito direto e o indireto. O efeito piezoelétrico direto, ocorre quando um material gera uma carga elétrica ou voltagem em resposta à uma deformação física que foi causada por um stress mecânico, como pressão ou vibração [61]. Já o efeito indireto, é o processo inverso, em que um material tem uma deformação física ou uma tensão mecânica quando ele é exposto a um campo elétrico externo [62].

Em meados de 2010 começaram as pesquisas utilizando o efeito piezoelétrico para desencadear reações químicas afim de promover a degradação de poluentes orgânicos [57], o que agora é chamado de piezocatálise [55]. Ao converter energia mecânica em energia química com ondas ultrassônicas, fluxo de água de tubulações ou até mesmo os ventos, isso pode desencadear reações químicas de oxido-redução que promovem a degradação do poluente [63,64]. Os recentes avanços utilizando efeitos piezoelétricos estão levando a diversas aplicações como a da piezocatálise para degradação de corantes [38] e antibióticos [65], também na geração de energia verde, como a produção de hidrogênio [59], mais recentemente o uso sinérgico de piezo-fotocatálise, que tem o potencial de aceleração do tempo de reação, quando comparado apenas a fotocatalise [54, 55, 59].

1.3 Catálises Heterogêneas

O conceito de catálise, como conhecemos, foi inventado pela química Elizabeth Fulhame que está descrito em seu livro de 1794, sustentado pelo seu estudo de reações de oxido-redução [66,67]. Somente em 1835 que o termo de catálise foi usado por, Berzelius [68], para descrever reações que são aceleradas por substâncias que tem a capacidade de se manterem imutáveis após a reação.

O termo clássico que diferencia catálise heterogênea e homogênea, proposta por Ostwald [68], onde o catalisador pode ou não estar na mesma fase em que o substrato, mas não é inteiramente adequado para descrever a natureza do mecanismo catalítico. A definição de Ostwald pode ser considerada imprecisa para os padrões atuais visto que, mesmo nano partículas e coloides podem ser altamente dispersos em soluções, mesmo que formalmente haja a heterogeneidade entre a solução e o catalisador [69].

Schwartz introduziu uma nova definição que diferencia com base no mecanismo catalítico que está operante [70]. Pela sua definição, um catalisador homogêneo é aquele que tem um sítio ativo, e o heterogêneo tem múltiplos sítios ativos. Ao passo que, muitos autores, que não estudam a correlação entre solubilidade e tamanho de partícula, não possuem uma clara diferença entre as definições de Ostwald e Schwartz.

O processo de catálise homogênea é bem definido nos estudos de catálise, contudo, o catalisador permanece na solução após o término do processo de catálise homogênea. Com isso, a remoção do lodo ao final do tratamento de água torna-se necessário, e isso aumenta o custo de tratamento, pois grandes quantidades de agentes químicos e mão de obra são necessárias para isso. Essa desvantagem dos sistemas catalíticos homogêneos pode ser contornada utilizando a catálise heterogênea [71].

Em suma, a grande maioria dos catalisadores heterogêneos são sólidos que agem em meios líquidos ou gasosos [72]. Sendo que há diversos mecanismos de reação na superfície, dependendo de como a adsorção ocorre (Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal, and Mars-van Krevelen). A área superficial total do sólido tem um efeito crucial na reação, onde quanto menor for a partícula do catalisador, maior será sua área superficial para uma dada massa de partículas.

Os conceitos fundamentais que envolvem os sítios ativos na catálise heterogênea giram em torno da ideia de que as reações químicas não ocorrem uniformemente em toda a superfície de um catalisador, mas sim em locais específicos, muitas vezes esparsos, chamados sítios ativos ou catalíticos [72–74].

1.3.1 Fotocatálise

A fotocatálise fundamenta-se na ativação de um material semicondutor por meio da absorção de radiação eletromagnética, sendo considerada uma fronteira estratégica da fotoquímica [75]. Este processo ocorre quando a incidência de fótons com energia apropriada promove transformações físicas (transição eletrônica) sem que o catalisador seja consumido, apresentando um potencial disruptivo tanto na geração de combustíveis renováveis quanto na remediação ambiental [76]. Embora a definição terminológica seja amplamente discutida, a fotocatálise heterogênea é descrita como um processo onde a luz atua como o agente de ativação do semicondutor, o qual modifica a cinética reacional sem sofrer alterações químicas permanentes [77].

Historicamente, o interesse pelo campo intensificou-se após a demonstração da fotólise eletroquímica da água [78]. Atualmente, a técnica é amplamente aplicada na eliminação de contaminantes recalcitrantes, incluindo alcanos, fenóis, pesticidas e compostos aromáticos, visando a completa mineralização de moléculas orgânicas em substâncias inócuas como CO_2 e H_2O [79].

O mecanismo fundamental baseia-se na estrutura de bandas do semicondutor. Conforme

ilustrado na Figura 1.6, quando o material é irradiado com energia ($h\nu$) igual ou superior à sua energia de *bandgap* (E_g), ocorre a excitação de um elétron da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB). Este fenômeno resulta na formação do par elétron/buraco (e^-_{CB}/h^+_{VB}), onde o elétron na CB atua como agente redutor e o buraco na VB atua como um oxidante de alto potencial [80].

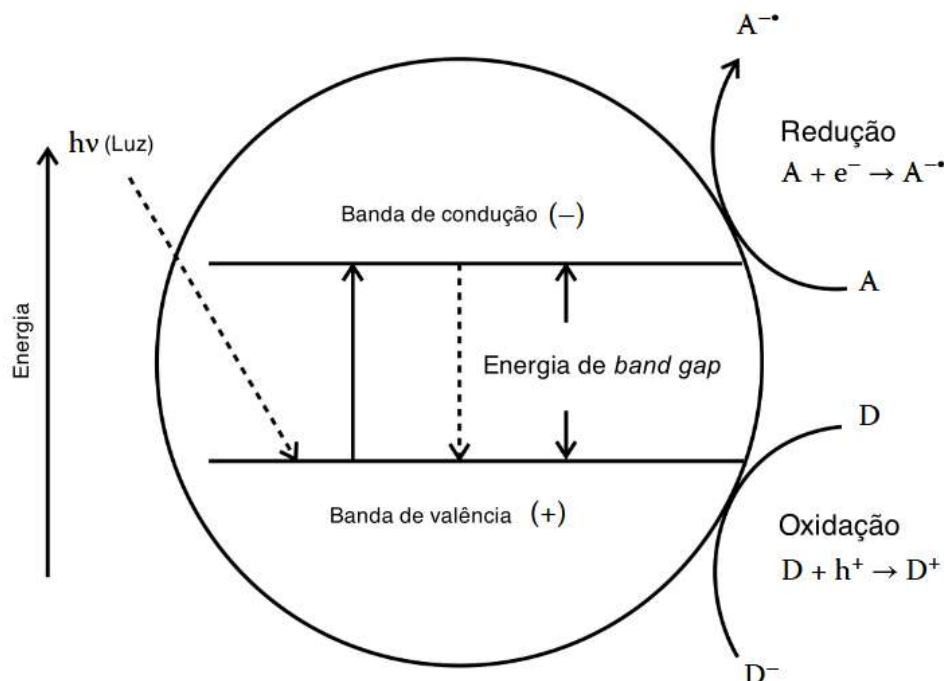


Figura 1.6: Mecanismo fundamental da fotocatalíse: geração do par elétron-buraco e processos redox de superfície. Adaptado de [71]

No âmbito da degradação fotocatalítica, os processos podem ser classificados em três mecanismos principais, dependendo da interação entre os portadores de carga e o substrato:

Oxidação Fotocatalítica: É o mecanismo preponderante na degradação de poluentes orgânicos. Os buracos positivos na VB podem oxidar diretamente o substrato ou reagir com moléculas de água/hidroxila para gerar radicais altamente reativos ($\bullet OH$) [81].

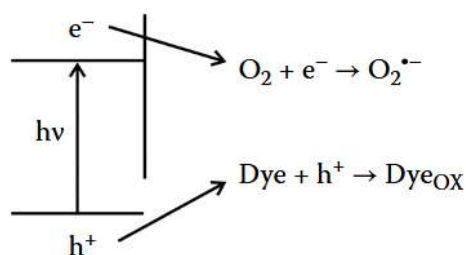


Figura 1.7: Esquematização do processo de oxidação. Adaptado de [71]

Injeção de Elétrons (Sensibilização): Refere-se à transferência de elétrons de uma

espécie excitada (como um corante) para a banda de condução do semicondutor, princípio frequentemente aplicado em sistemas fotovoltaicos e na degradação de corantes específicos [82].

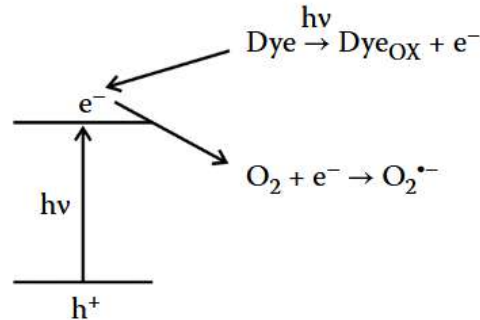


Figura 1.8: Mecanismo de injeção de elétrons via sensibilização. Adaptado de [71]

Reações de Oxirredução (Redox): Envolvem a transferência simultânea de carga, onde aceptores de elétrons (como o O_2 dissolvido) são reduzidos, suprimindo a recombinação indesejada entre o elétron e o buraco, o que eleva a eficiência quântica do sistema [80].

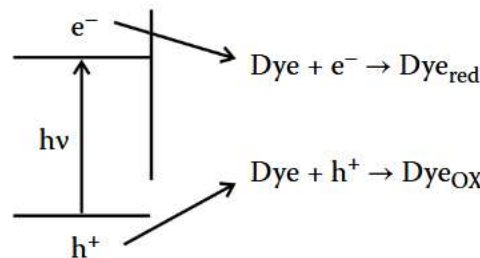


Figura 1.9: Sinergia redox para a inibição da recombinação do par elétron-buraco. Adaptado de [71]

Recentemente, o foco das investigações tem se deslocado para o desenvolvimento de fotocatalisadores ativos sob luz visível, que representa aproximadamente 45% do espectro solar [83]. Semicondutores convencionais, como o dióxido de titânio (TiO_2), possuem limitações devido ao valor de *bandgap* ($\sim 3,2$ eV), restringindo sua atividade à região do ultravioleta [80,81]. Para superar esse obstáculo, a literatura destaca o uso de semicondutores de banda estreita e o design de heterojunções para otimizar a separação de cargas [82].

Nesse contexto, a ferrita de bismuto ($BiFeO_3$) tem despertado interesse científico significativo. Trata-se de um óxido perovskita multiferróico com *bandgap* variando entre 2,0 e 2,7 eV, o que possibilita a ativação fotocatalítica em comprimentos de onda do visível. Além da absorção favorável, sua polarização ferroelétrica intrínseca promove uma separação espacial eficiente dos portadores de carga, minimizando a recombinação do par elétron-buraco e potencializando sua aplicação no tratamento de águas contaminadas [81].

Em suma, a fotocatalise heterogênea consolidou-se como uma tecnologia robusta para a degradação de contaminantes orgânicos persistentes, como fármacos e desreguladores endócrinos [81]. As vantagens inerentes, como a operação em condições ambientes e a possibilidade de acoplamento com a energia solar, posicionam materiais como o $BiFeO_3$ no centro das estratégias para o desenvolvimento de processos de oxidação avançada (POAs) mais sustentáveis.

1.3.2 Piezocatálise

O processo de piezocatálise pode ser definida como a conversão direta da energia mecânica, como a vibração de ultrassom ou movimento da água, em energia química [26,27]. Para que este processo ocorra, o material precisa ter uma estrutura cristalina não-centrossimétrica. Neste tipo de material, um *strain* mecânico causa nos centros das cargas positivas e negativas um deslocamento, o que cria um momento de dipolo resultante e um campo elétrico interno, conhecido como campo de despolarização [26, 59, 84].

A piezocatálise é usada e estudada em outros campos como a produção de hidrogênio [85, 86], polimerização [87] e até mesmo em clareamento dentário [31]. Mais recentemente está sendo pesquisada e aplicada para a degradação de compostos orgânicos como corantes [88], remédios [89] e desintegração de bactérias [90]. Com o avanço da piezocatálise, surgiu um debate sobre como é o mecanismo de ativação que, teoricamente, explica o gatilho para as reações químicas observadas experimentalmente.

A primeira teoria, energia de banda, nos diz que um estímulo mecânico cria um piezopotencial que inclina as bandas de condução e de valência do material [26, 60]. Essa alteração dos níveis de energia dá aos elétrons e buracos um potencial suficiente para atravessar a interface material-solução e participar na reação de redox [91]. A Figura 1.10 ilustra a teoria de banda com um modelo simplificado que demonstra o processo de piezocatálise com a formação de $\bullet O_2$ e $\bullet OH$.

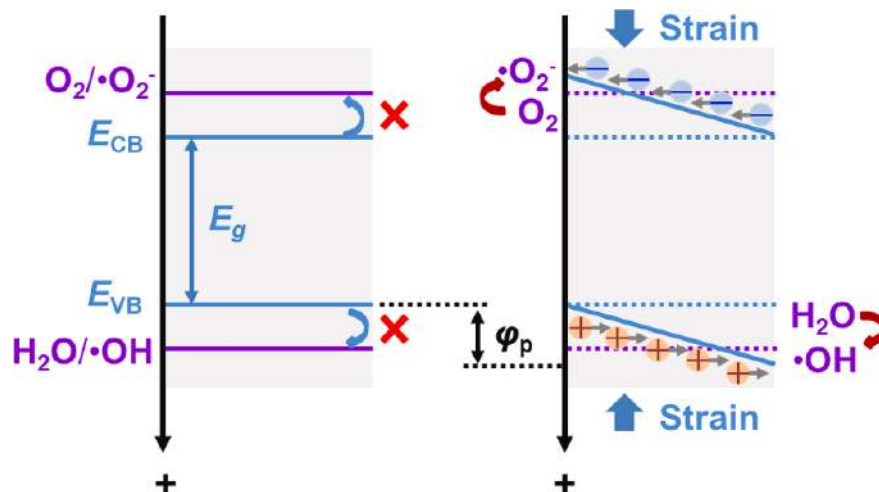


Figura 1.10: Uma ilustração esquemática da teoria de bandas de energia do mecanismo piezocatalítico, utilizando as reações de oxirredução de $O_2 + e^- \rightarrow \bullet O_2^-$ e $H_2O + h^+ \rightarrow \bullet OH + H^+$, onde E_{CB} e E_{VB} são as posições da banda de condução (CB) e da banda de valência (VB), respectivamente, e E_g e ϕ_P são o gap de energia e o piezopotencial, respectivamente. Adaptado de [26]

A segunda teoria, efeito de blindagem eletrônica, foca nas cargas superficiais do material [26,60]. Sendo que a presença de polarização em materiais piezoelétricos tem grande impacto nas propriedades elétricas da superfície do material. Existe a hipótese de que as cargas que participam nas reações de redox são cargas do tipo blindagem que estão adsorvidas na superfície, que advêm de uma fonte externa ao contrário da teoria de energia de banda [60].

Na Figura 1.11 temos uma ilustração que descreve o efeito de carga de blindagem, para a piezocatálise [31]. No estado inicial (Fig.1.11a), as cargas ligadas na superfície estão balanceadas pelas cargas de blindagem, garantindo a neutralidade eletrostática. Ao aplicar um stress mecânico externo, a concentração de cargas ligadas muda e há um movimento das cargas de blindagem na superfície (Fig.1.11b), as cargas então deixam a superfície e reage com o meio produzindo $\bullet O_2$ e $\bullet OH$. Antes de ocorrer um balanceamento eletrostático, as cargas de blindagem se modificam continuamente até atingir um *strain* máximo (Fig.1.11c). Concomitantemente ao aumento na densidade de cargas de blindagem, por conta do melhoramento da polarização quando sob stress, os portadores de cargas de oposta polarização participam da geração de $\bullet O_2$ e $\bullet OH$ (Fig.1.11d).

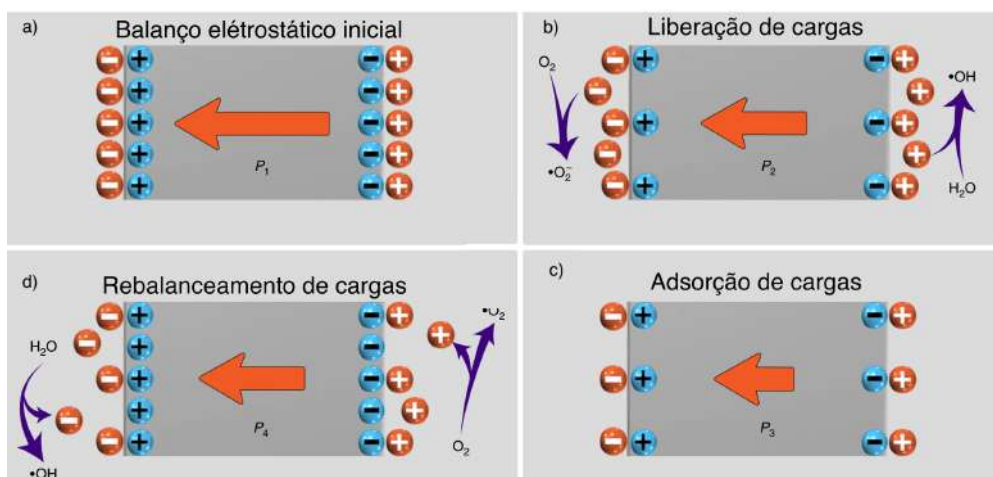


Figura 1.11: Ilustração do efeito de blindagem eletrônica: a) o estado de equilíbrio eletrostático original de um material piezoelétrico polarizado; b) a liberação de cargas de blindagem sob tensão compressiva, que se combinam com moléculas de água e produzem espécies reativas; c) o estado de re-equilíbrio eletrostático sob tensão compressiva máxima; d) a adsorção de cargas do eletrólito circundante sob tensão compressiva reduzida. Adaptado de [31]

Posto isso, a piezocatálise é um processo que está sendo estudado em diversas áreas, como visto anteriormente, e tem um grande potencial de aplicação na degradação de compostos orgânicos [84, 88, 90].

1.4 Tratamentos de Água e Efluentes da Indústria Têxtil

O tratamento de água envolve processos físicos, químicos e biológicos utilizados para remover partículas em suspensão, matéria orgânica, microrganismos e contaminantes dissolvidos. Os métodos tradicionais incluem coagulação e floculação, responsáveis pela desestabilização e agregação de partículas coloidais; decantação, que promove a separação gravitacional dos flocos formados; e filtração, normalmente realizada com meios granulares, como areia e carvão, para retenção de sólidos remanescentes [92]. A etapa final costuma envolver desinfecção com cloro ou compostos relacionados, com o objetivo de inativar microrganismos patogênicos antes da distribuição da água tratada [93]. Esse conjunto de processos é amplamente empregado em sistemas públicos de abastecimento devido à sua estabilidade operacional e eficiência consolidada.

Nas últimas décadas, técnicas avançadas vêm sendo incorporadas ao tratamento de água e efluentes industriais, principalmente para a remoção de contaminantes emergentes, espécies químicas recalcitrantes e compostos orgânicos persistentes. Entre essas técnicas destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), que utilizam espécies reativas de oxigênio, como radicais hidroxila, capazes de oxidar moléculas complexas e pouco biodegradáveis [94]. Tecnologias de separação por membranas, incluindo ultrafiltração, nanofiltração e osmose

reversa, têm sido aplicadas para remoção de microrganismos, íons e compostos orgânicos dissolvidos, desempenhando papel crescente em sistemas de polimento e reuso de água [95]. Métodos biológicos, como biorreatores de membrana e variações do processo de lodos ativados, ampliam a eficiência de degradação de matéria orgânica e nutrientes [96]. Outras técnicas em investigação incluem adsorção em materiais avançados, fotocatalise heterogênea e processos eletroquímicos, visando a atenuação de contaminantes em baixas concentrações [97].

A indústria têxtil constitui uma das principais geradoras de efluentes complexos, devido ao uso de corantes sintéticos e aditivos químicos empregados nas etapas de tingimento, lavagem e acabamento. Os corantes utilizados variam conforme o tipo de fibra e as condições de processamento. Entre os grupos mais comuns estão os corantes reativos, aplicados em fibras celulósicas; os corantes dispersos, usados principalmente em poliéster; os corantes diretos, que se fixam por interações físico-químicas; os corantes ácidos, aplicados em fibras proteicas e poliamidas; e os corantes básicos, utilizados sobretudo em fibras acrílicas [98]. A ampla utilização desses compostos gera efluentes com elevada carga cromática, elevada demanda química de oxigênio e presença de moléculas recalcitrantes.

Os tratamentos de efluentes têxteis incluem métodos físico-químicos convencionais, como coagulação, floculação, precipitação química e adsorção em carvão ativado, empregados na remoção de cor e redução da carga orgânica [99]. Métodos biológicos são utilizados para remoção de matéria orgânica biodegradável, embora apresentem limitações na degradação de corantes sintéticos devido à sua baixa biodegradabilidade [100]. Tecnologias mais recentes têm sido aplicadas para melhorar a eficiência dos tratamentos, entre elas os POA, que promovem degradação oxidativa de corantes [101], e processos com membranas, capazes de reter corantes de alta massa molar e compostos orgânicos dissolvidos [102]. Em aplicações industriais, combinações de tratamentos convencionais e avançados são frequentemente utilizadas para atender a padrões regulatórios, reduzindo o impacto ambiental das descargas líquidas provenientes das operações de tingimento.

A caracterização dos corantes empregados e o entendimento das tecnologias disponíveis para o tratamento de efluentes têxteis contribuem para a seleção de estratégias adequadas de remoção e para o aprimoramento dos sistemas de tratamento. Dessa forma, a integração entre métodos tradicionais e avançados é recorrente na gestão de águas e efluentes da indústria têxtil, considerando tanto a complexidade química dos efluentes quanto as exigências normativas de qualidade da água.

1.4.1 As características e uso do Azul de Metileno

O azul de metileno (A.M.) é um corante amplamente utilizado em diversos setores, principalmente na indústria têxtil [103] para o tingimento e coloração de seda, lã e algodão [104]. O uso desse corante na indústria têxtil é preferido devido sua alta capacidade de adesão

nas fibras do algodão, e encontrado nos efluentes industriais [105]. Globalmente é reportado a comercialização de mais de 100.000 tipos de corantes, o que representa um montante de aproximadamente 7×10^8 - 1×10^9 kg por ano [106].

O descarte irregular do corante A.M. em fontes de águas naturais representa um grave ameaça à saúde humana podendo causar problemas respiratórios, estomacais, digestivos, mentais e cegueira [107]. Também são reportados casos de náuseas, diarreia, cianose, necrose de tecidos e no aumento dos batimentos cardíacos, causando a morte prematura de células [105,108]. A presença do azul de metileno na água, mesmo em baixas concentrações, é um problema devido a conversão em subprodutos coloridos [105], além disso, este corante tem um alto coeficiente de absorção molar ($\pm 8,4 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹ em 664 nm), o que reduz a transmissão da luz solar, diminui a solubilidade do oxigênio e interrompe a atividade de fotossíntese da vida marinha [109,110].

Além disso, o azul de metileno é notoriamente não biodegradável e altamente estável sob condições de luz [111]. Devido à sua estrutura aromática complexa, a decomposição em moléculas menores utilizando métodos tradicionais é difícil [112]. Embora o emprego da fotólise é reportado, ela é altamente ineficiente, onde foi obtido uma degradação de apenas 7,9% após 10 horas de irradiação [113] e meramente 10% após 24 horas [114]. Do mesmo modo, na ausência de luz ou de um catalisador, o A.M. tem uma estabilidade em meios ácidos ou neutros [115].

As técnicas comuns para a degradação do A.M. incluem adsorção, biossorção [116], coagulação [117], ultrafiltração [118], entre outros. Com isso, o desenvolvimento de processos oxidativos avançados (POAs) surgiu para o tratamento de moléculas orgânicas, como o A.M., por meio de um processo redox utilizando radicais específicos gerados durante o processo e sem a geração de substâncias tóxicas [105,119].

1.4.2 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos de Oxidação Avançada (POA) constituem uma categoria de tecnologias aplicadas ao tratamento de água e solo, fundamentadas na geração *in situ* de agentes oxidantes de elevado potencial, prioritariamente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) [120]. Essas técnicas apresentam eficácia na degradação de uma vasta gama de micropoluentes orgânicos, como fármacos e contaminantes industriais, que frequentemente resistem aos tratamentos biológicos convencionais [121]. O princípio operacional reside na produção do radical hidroxila, espécie que possui um potencial de oxidação de 2,73 V, sendo caracterizada por uma vida útil curta e baixa seletividade [122]. Tais radicais reagem com moléculas orgânicas através de mecanismos de abstração de hidrogênio, adição a ligações insaturadas ou ataque a anéis aromáticos [123,124]. Embora a hidroxila seja o agente preponderante, certos processos utilizam espécies alternativas, como os radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), gerados em sistemas UV/persulfato, radicais de cloro em sistemas UV/cloro e espécies de balsa (ferril) em reações baseadas em

efeito tipo Fenton sob condições específicas [120].

A classificação das tecnologias de POA ocorre conforme o método empregado para a geração de radicais. Sistemas baseados em ozônio incluem a ozonização em pH elevado, o processo peroxone (O_3/H_2O_2) e a ozonização catalítica [125]. Já os métodos baseados em radiação ultravioleta combinam a luz UV com promotores como o peróxido de hidrogênio, persulfato ou cloro [122, 124]. No âmbito dos processos catalíticos, destaca-se a reação de Fenton, que utiliza íons de ferro para a ativação do H_2O_2 [126], as reações fotocatalíticas [127–129] e os processos de catálises por sonicação da água por ultrassom [129–131].

Apesar da capacidade de oxidação, a implementação dos POA enfrenta desafios relacionados à presença de sequestrantes de radicais, como a matéria orgânica natural e íons inorgânicos (bicarbonatos e haletos), que reduzem a eficiência do tratamento [122]. Existe ainda o risco de formação de subprodutos de oxidação incompletos, que podem apresentar toxicidade superior aos compostos parentais, ou a geração de subprodutos inorgânicos regulados, como o bromato [120]. Restrições operacionais, especialmente no processo Fenton, exigem controle rigoroso de pH e o manejo de resíduos sólidos, fatores que devem ser equilibrados para garantir a sustentabilidade técnica das intervenções em matrizes hídricas complexas [122].

1.5 BFO características e seu uso como catalisador

Na literatura científica dedicada à degradação de compostos orgânicos complexos é historicamente fundamentada no emprego de semicondutores convencionais, com destaque para o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO). Tais materiais são relevantes e têm um papel central em investigações sobre fotocatalise heterogênea [132] e no desenvolvimento de compósitos estruturados à base de carbono [133]. Contudo, a atual busca por estratégias de descarbonização e o interesse em processos sustentáveis está impulsionando a prospecção de materiais com uma melhor eficiência em piezocatalise, uma vertente promissora para a degradação de compostos orgânicos de efluentes de rejeitos da indústria têxtil [38].

Neste contexto, o BFO se sobressai como um material semicondutor de características singulares. Trata-se de um dos poucos multiferroicos que tem as propriedades multiferroicas à temperatura ambiente. Além disso, o BFO ainda apresenta ordenamento piezoelétrico [134] e com estabilidade da propriedade piezo em temperaturas de até 1100 K [135].

Essas características fazem o BFO ser um bom candidato para a aplicação piezocatalítica, mesmo que o seu coeficiente piezoelétrico seja relativamente baixo, em sua forma pura (sem dopagem), entre 15 e 69 mV^{-1} [136, 137]. Tendo aplicações em memória (FRAM) [138–140], na fotocatalise [141–144], devido ao *bandgap* na região do visível, entre 2,0 e 2,7 eV e estabilidade em meios aquosos [135]. Mais recentemente, está se desenvolvendo estudos utilizando o BFO em catálise de degradação de compostos orgânicos, explorando sua

propriedade piezoelétrica [37, 38, 84].

A obtenção do BFO pode ocorrer por meio de variadas rotas de síntese que visam sua obtenção na forma monofásica com simetria romboédrica pertencente ao grupo espacial $R3c$. A flexibilidade morfológica do sistema permite a confecção desde cerâmicas até filmes finos e *nanodots* [145]. A Figura 1.12 ilustra diferentes imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de várias formas de obtenção e aplicação do BFO, incluindo pós cerâmicos sintetizados por rota hidrotermal [146].

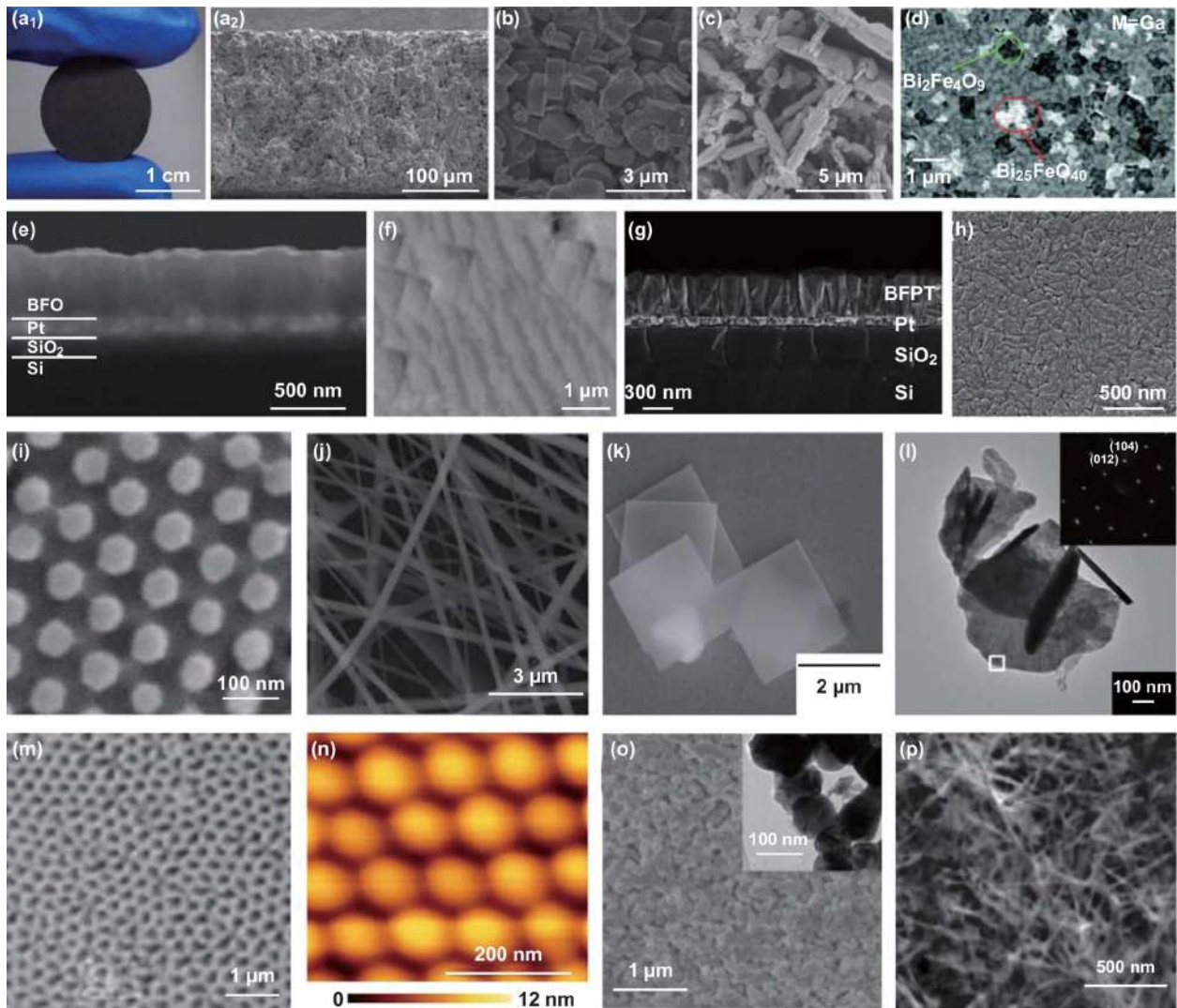


Figura 1.12: Diferentes formas de materiais nanométricos a base de BFO. a1) Filme de BFO utilizando pós cerâmicos em uma heteroestrutura de ITO/BFO/Ag e a2) - d) Imagens de MEV de BFO cerâmico em pó produzido pelo método hidrotermal [146–149], e) - h) Seções transversais e Imagens de superfícies de filmes com BFO [139, 150, 151]. Morfologias de diferentes nano estruturas contendo BFO i) *nanodots* [152], j) nano fibras [153], k) *nanosheets* [144], i) *nanoplates* [154], m) nanotubos [155], n) nano ilhas [140], o) nanopartículas [29] e p) nano fios [156]. Adaptado de [145]

Na Tabela 1.1 encontram-se reunidos alguns trabalhos reportados na literatura que abor-

dam a utilização de nanocatalisadores na degradação do corante azul de metileno, sob diferentes condições experimentais. A organização comparativa dos dados permite uma visualização mais clara das variáveis envolvidas, tais como a fonte de ativação externa, a concentração inicial do corante, a concentração de catalisador empregada, o tempo de reação e a constante cinética aparente (K). Observa-se que os estudos contemplam tanto processos piezocatalíticos, induzidos por ultrassom, quanto processos fotocatalíticos, ativados por radiação luminosa de diferentes potências.

Tabela 1.1: A tabela apresenta trabalhos publicados na literatura sobre a piezocatálise e fotocátálise do corante azul de metileno.

Catalisador	Fonte externa (W)	Conc. de A.M.	Conc. do cat. (g/L)	Tempo (min)	$K \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	Ref.
NaNbO ₃	Ultrassom (100)	10^{-5} M	0,4	180	1,0	[157]
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	Ultrassom (180)	5 mg/L	1	150	17,0	[158]
BiFeO ₃	Ultrassom (100)	10^{-5} M	1	-	36,8	[38]
BiFeO ₃ -g-GNS	Halogênea (300)	20 mg/L	1	60	22,4	[159]
BiFeO ₃ -Magnetita	Halogênea (500)	10 mg/L	0,5	80	-	[160]
BiFeO ₃ /Fe ₃ O ₄	Halogênea (500)	20 mg/L	0,5	40	-	[141]

Já a tabela 1.2, apresenta uma compilação da "performance" de degradação de diferentes corantes orgânicos, como o Rodamina B (RhB) e o Alaranjado de Metila (MO). É possível notar que a performance de materiais à base de BFO, particularmente na degradação de poluentes persistentes, pode ser otimizada com a mudança morfológica e construção de heterojunções.

Tabela 1.2: Comparação de parâmetros cinéticos e condições experimentais de diferentes materiais reportados na literatura.

Catalisador	Fonte externa (W)	Corante	Conc. do corante	Tempo (min)	$K \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	Ref.
CoOx/BFO	Ultrassom (120)	RhB	5 ppm	90	39	[161]
Ag/BiFeO ₃	Ultrassom (120)	RhB	10 ppm	90	16,0	[162]
BaTiO ₃ -PDMS	Ultrassom (400)	RhB	5 ppm	120	40	[163]
BiFeO ₃ /P(VDF-TrFE)	Ultrassom (100)	RhB	10^{-5} M	20	123	[38]
BiFeO ₃	Ultrassom (100)	RhB	10^{-5} M	30	138,1	[38]
BaTiO ₃	Ultrassom (80)	MO	5 ppm	160	17	[63]
0,5 BNT-0,5 BFO	Ultrassom (-)	MO	5 ppm	70	62	[164]
BiFeO ₃ -NW	Luz Xe (450)	RhB	4 mg L ⁻¹	180	5,1	[165]
BiFeO ₃ -NW	Luz Xe (450)	RhB	4 mg L ⁻¹	60	58,2	[165]
	Lâmpada Xe (300) + Ultrassom (80)					

Dentre os métodos disponíveis, o processamento por estado sólido com o auxílio de moa-

gem em altas energias, aliado à sinterização rápida, configura-se como uma alternativa eficaz para a mitigação de fases secundárias [166]. Este método em particular é favorável à introdução de defeitos estruturais, tanto morfológicos quanto cristalinos, o que tem o potencial de melhorar a catálise heterogênea [167, 168].

Além disso, estudos recentes demonstram que nanopartículas e pós cerâmicos de BFO apresentam desempenho significativo na degradação de corantes orgânicos e contaminantes [38, 169]. Uma das possíveis explicações, seria a área superficial do material ser maior quando comparada com pastilhados.

1.6 Objetivos

Dado os desafios, este trabalho tem como objetivo a síntese de BFO via reação de estado sólido com sinterização rápida e nanoestruturação por criomoagem. O material será aplicado na degradação de compostos orgânicos via processos oxidativos avançados (piezocatálise, fotocatálise e piezo-fotocatálise). Os objetivos podem ser elencados como:

- Obtenção do nanocatalisador BiFeO_3 por meio da moagem em altas energias e do método de sinterização rápida.
- Nano estruturação do nanocatalisador utilizando o processo de criomoagem em diferentes intervalos de tempo (15, 30 e 45 minutos).
- Caracterização estrutural e microestrutural do BFO obtido por sinterização rápida e criomoagem.
- Ensaios e análise de eficiência catalítica dos catalisadores na degradação do A.M. em ensaios de piezocatálise, fotocatálise e piezo-fotocatálise.
- Realizar ensaios com capturadores de cargas para compreender a resposta do comportamento catalítico do BFO.

Este capítulo apresenta as principais técnicas adotadas para a síntese e sinterização dos catalisadores heterogêneos de BFO. Discutindo o processo de nano estruturação e a geração de defeitos estruturais via criomoagem, seguidos pela fundamentação das técnicas de caracterização, Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura. Tendo a motivação de elucidar as propriedades morfológicas e estruturais dos nanocatalisadores.

2.1 Moagem planetária em altas energias

A moagem em altas energias (MAE) constitui uma técnica consolidada no processamento de materiais, especialmente empregada na síntese de ligas metálicas e compostos avançados. Essa metodologia foi inicialmente desenvolvida na década de 1960 por John Benjamin e colaboradores, no Laboratório de Pesquisa Paul D. Merica, no contexto de estudos voltados à produção de superligas de níquel para aplicações em turbinas a gás [170,171]. Desde então, a MAE tem sido amplamente explorada em diferentes campos da ciência dos materiais, notadamente no âmbito da mecanoquímica, área cunhada por Wilhelm Ostwald, em 1891, como o ramo da Química em que transformações químicas e físico-químicas são induzidas por ação mecânica [172,173].

O princípio fundamental da moagem em altas energias baseia-se na aplicação de energia mecânica intensa sobre uma mistura de pós precursores, a qual é submetida a ciclos repetitivos de deformação plástica, fratura e soldagem a frio [174,175]. O processo é realizado em um recipiente de moagem (cadinho ou vaso), geralmente confeccionado com materiais de elevada dureza e resistência ao desgaste, contendo esferas moedoras também de alta dureza. Esse sistema é submetido a movimentos mecânicos de alta intensidade, promovendo colisões

entre as esferas e as partículas de pó, o que desencadeia a modificação microestrutural do material, como está ilustrado na figura 2.1.

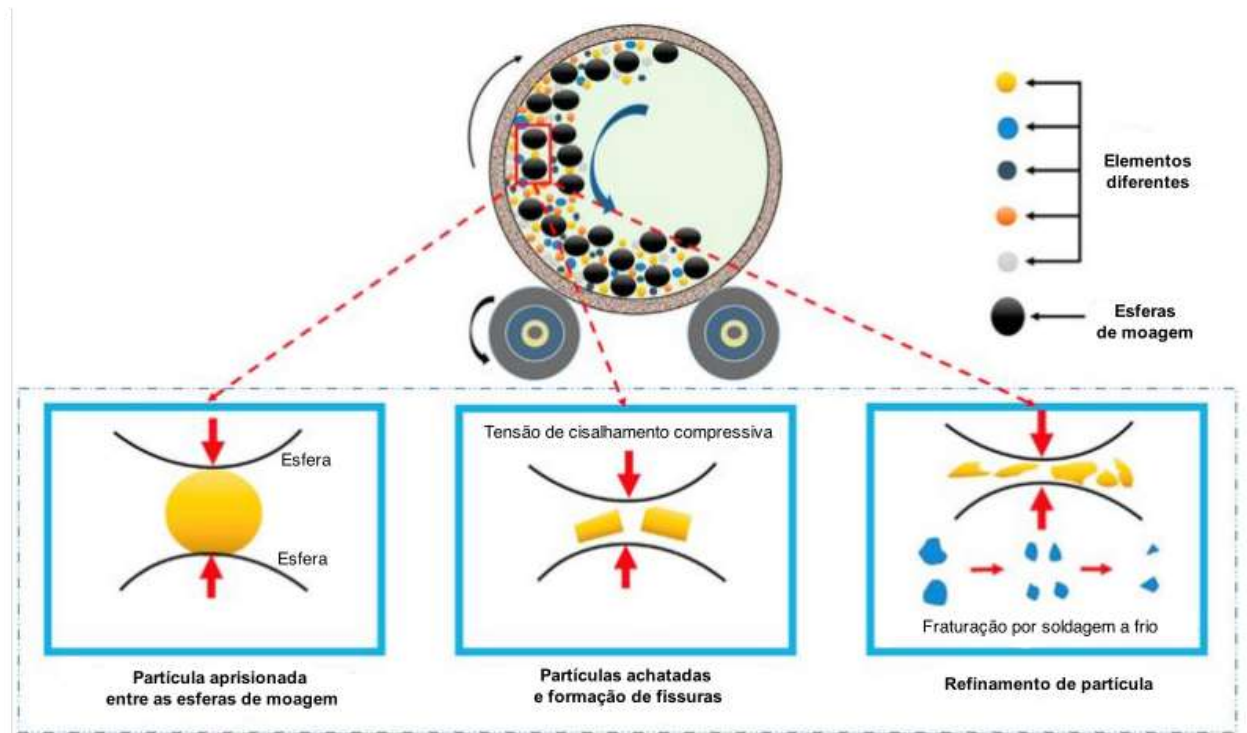


Figura 2.1: Representação de colisão do tipo esfera-pó-esfera durante o processo de moagem de alta energia, em diferentes estágios. Adaptado de [176,177]

Durante o processamento, observa-se inicialmente o predomínio dos mecanismos de soldagem, favorecidos pelo aquecimento localizado gerado nas interfaces de colisão [177,178]. À medida que o tempo de moagem se prolonga, as partículas tornam-se progressivamente encruadas, e os mecanismos de fratura passam a se sobressair em relação à soldagem. O sistema atinge um estado de equilíbrio quando as taxas de fratura e solda se aproximam, estabilizando o tamanho médio das partículas [176]. Nesse estágio, as partículas apresentam composição química homogênea, conforme a estequiometria da mistura inicial, aumento da dureza devido à acumulação de microdeformações internas (*microstrain*) e morfologia redefinida.

A moagem em altas energias pode ser realizada em diferentes tipos de moinhos, como ilustrado na Figura 2.2, dos quais se destacam os modelos do tipo shaker e planetário. O moinho shaker opera por meio de vibrações oscilatórias de alta frequência, enquanto o moinho planetário realiza um movimento rotacional composto, promovendo o impacto das esferas contra as paredes internas do recipiente de moagem [179]. Ambos os sistemas são capazes de fornecer a energia cinética necessária para viabilizar os processos de transformação estrutural e química durante a moagem.

Diferentemente da moagem convencional, que opera em regimes energéticos mais baixos

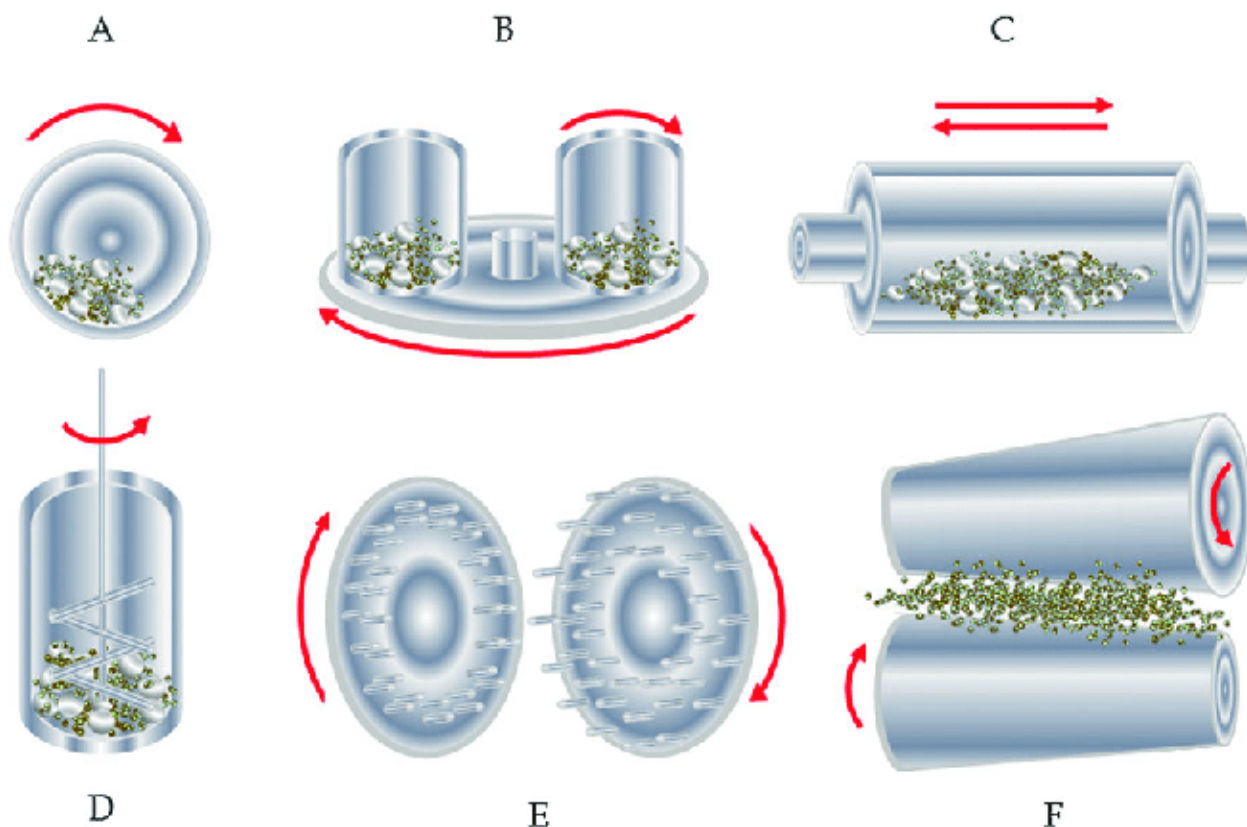


Figura 2.2: Tipos de moinhos para moagem de alta energia: A - moinho de bolas, B - moinho planetário, C - moinho do tipo shaker, D - moinho atritor, E - moinho de pinos, F - moinho de laminação. Adaptado de [179]

e muitas vezes com adição de líquidos ou surfactantes para mitigar os efeitos de solda a frio, a moagem em altas energias não utiliza agentes líquidos, sendo justamente o acoplamento dos mecanismos de deformação severa e soldagem um fator essencial para a formação de novas fases ou ligas metálicas [180].

Desse modo, a moagem em altas energias tem se mostrado uma técnica versátil e eficaz na obtenção de materiais com microestruturas controladas, sendo amplamente aplicada na fabricação de ligas metálicas, materiais compósitos, nanocristalinos e até mesmo amorfos, ampliando significativamente as possibilidades de síntese no campo da engenharia de materiais.

2.2 Criomoagem

O processo de criomoagem teve sua patente requerida em 1985 pela companhia Exxon Research and Engineering, tendo como inventora Ruzica Petkovic-Luton [181]. Essa primeira descrição referia-se à formação de uma liga metálica de ítrio, demonstrando que a moagem em meio criogênico, com nitrogênio líquido, permitia a obtenção de partículas com tamanho significativamente reduzido em menor tempo, além de limitar a recristalização dos grãos,

quando comparada à moagem em atmosferas de ar ou argônio. A criomoagem é realizada a temperaturas criogênicas, tipicamente em torno de 123 K [182]. Para alcançar essas condições, emprega-se predominantemente nitrogênio líquido (LN_2), embora o uso de argônio líquido (LAr) também seja relatado em certos casos.

Algumas diferenças entre a moagem em temperatura ambiente e temperatura criogênica, encontra-se na supressão do fenômeno de soldagem a frio, muito presente em temperatura ambiente, também a predominância de fraturas quando comparada com deformações plásticas, ainda diminuindo a recuperação e re-cristalinização, com baixa oxidação do material [183, 184]. Evidentemente que conforme ocorre os choques entre as esferas com o cadinho, localmente a temperatura do sistema aumenta, incluindo a amostra, o que é considerado um desafio no refino dos materiais [185].

Na literatura, é reportado que a criomoagem, utilizando nitrogênio líquido, consegue induzir um aumento na dissolução medicamentosa [186]. Bem como na redução da aglomeração de pequenas partículas de medicamentos devido ao tempo de moagem, o que pode levar a um aumento na razão entre volume e superfície e um melhoramento da nucleação devido ao aprimoramento da mobilidade molecular presentes na superfície da molécula [187, 188]. Esse processo pode alterar significativamente a estabilidade do material levando a partículas menores, quando comparado ao processo moagem em temperatura ambiente. E também, durante o processo de moagem, pode ocorrer uma deformação na rede cristalina do material [183].

Além disso, a criomoagem é capaz de induzir um aumento na dissolução de compostos e reduzir a aglomeração de partículas finas devido à otimização do tempo de moagem e ao aumento da área superficial [186, 187]. A energia transferida ao sistema promove o aprimoramento da mobilidade superficial e a formação de defeitos na rede cristalina [183, 188]. Tais modificações não apenas alteram a estabilidade do material, resultando em partículas menores e mais reativas, como também podem introduzir dispersões de segunda fase que atuam nos contornos de grão, conferindo ao material final uma resistência superior ao crescimento de grão durante processos térmicos [189].

2.3 Difração de raios X de pó

Em séculos de descobertas houve várias pessoas que contribuíram para métodos científicos que atualmente são utilizados em difração de pó e monocristal. O termo difração foi cunhado pelo Padre Jesuíta Francisco Maria Grimaldi que lhe é atribuído a descoberta e a primeira observação acurada da difração de luz. Apesar de Leonardo da Vinci ter notado a reconstituição da luz do sol a partir da luz colorida refratada, foi em 1665 em seu livro *Physico-Mathesis de Lumine, Coloribus et Iride* que Grimaldi pronunciou a teoria por de trás deste efeito da luz [190]. Isaac Newton, que tornou-se interessado em ótica como um

resultado deste trabalho, chamou o efeito de *inflexão*, mas o termo de Grimaldi se tornou o mais utilizado [191]. A partir dos experimentos de Grimaldi foi possível demonstrar que a passagem da luz não se alinhava com a ideia de que ela se movia em uma trajetória retilínea. Ao invés disso, a luz que passava por um orifício assumia a forma de um cone [192]. Posteriormente físicos utilizaram seu trabalho como evidência de que a luz era realmente uma onda, em especial o matemático Christiaan Huygens que em 1690 publicou o livro *Traité de la Lumière* explicando a teoria ondulatória da luz [193]. Apesar de que sua teoria foi inicialmente rejeitada em favor da teoria corpuscular da luz proposta por Isaac Newton. Até que, alguns séculos a frente, em 1821, Augustin-Jean Fresnel, adaptou os princípios de Huygens para dar uma ampla e completa explicação a respeito da propagação retilínea da luz e os efeitos de difração, que hoje é conhecido como princípio de Huygens-Fresnel [194].

Posteriormente, depois de várias elucidações feitas por diversos cientistas, Wilhelm Conrad Röntgen, em 1895 descobriu a radiação X enquanto realizava experimentos utilizando tubos de Crookes [195, 196]. Pouco tempo depois, em 1912, Max von Laue, Walter Friedrich e Paul Knipping, conduziram o famoso experimento de raios X em que provaram, pela primeira vez, dois princípios fundamentais da física: que um monocristal é composto por blocos regulares e que raios X são ondas com o comprimento na ordem da distância entre os blocos constituintes do cristal. Contudo, ainda neste período o tempo de exposição era curto e a qualidade do tubo era baixa para conseguir produzir padrões de difração. Após esta descoberta, no mesmo ano, William Lawrence Bragg, escreveu a famosa equação (2.1) pela primeira vez e que o levou a ganhar o prêmio Nobel em 1915 juntamente com seu pai, William Henry Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

Onde n representa a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é o espaçamento entre planos cristalinos, e θ é o ângulo de incidência da radiação sobre a amostra. Essa equação é válida para materiais cristalinos, nos quais a interferência destrutiva cancela a intensidade difratada em quase todas as direções, exceto aquelas que satisfazem a condição imposta pela equação 2.1¹. No entanto, para materiais amorfos ou desordenados, essa condição não se aplica de forma estrita, sendo comum a observação de *espalhamento difuso*, caracterizado por intensidades difratadas distribuídas em múltiplas direções, afastadas dos nós da rede recíproca [197]. Em ambos os casos, a intensidade difratada é geralmente tratada com base na aproximação de Fraunhofer, que considera o regime de difração em campo distante.

Após o estabelecimento da teoria ondulatória dos raios X e da formulação da equação de Bragg, tornou-se necessário o desenvolvimento de instrumentação apropriada para a investigação experimental dos padrões de difração. Nesse contexto, destaca-se o difratômetro de

¹A derivação detalhada da equação de Bragg pode ser consultada no Apêndice A.

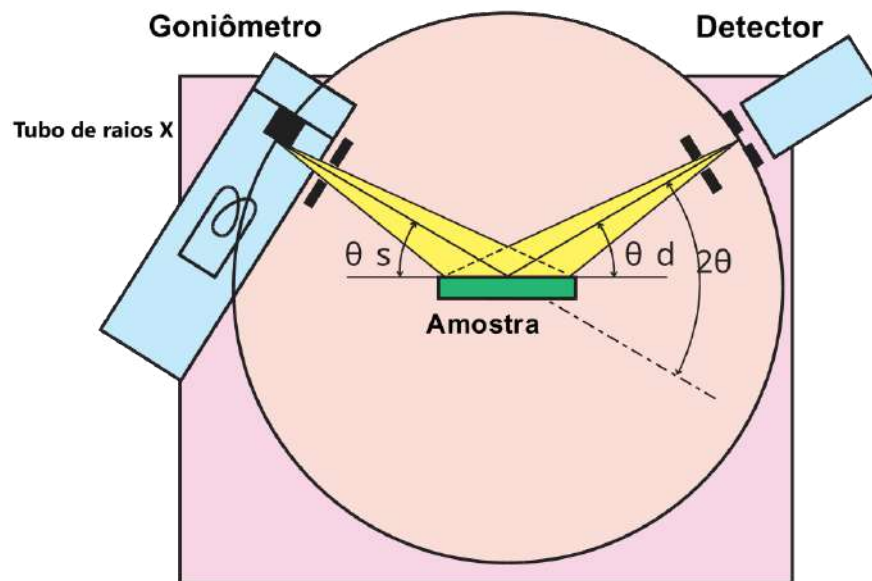


Figura 2.3: Esquema de um difratômetro de raios X na configuração θ - 2θ . Adaptado de [198]

raios X, especialmente na configuração geométrica denominada θ - 2θ .

A Figura 2.3 ilustra o funcionamento básico de um difratômetro de raios X em configuração θ - 2θ , evidenciando seus principais componentes: o tubo gerador de raios X, o goniômetro, a amostra e o detector. Nesta geometria, a amostra é posicionada no centro do círculo de difração e mantida fixa, enquanto tanto a fonte de radiação quanto o detector se movem ao redor dela de maneira sincronizada. O goniômetro é o mecanismo responsável pelo controle preciso dos ângulos de incidência (θ) e de detecção (2θ), sendo um dos componentes centrais do sistema. Durante um experimento típico de difração, a amostra é irradiada por um feixe de raios X monocromático colimado, e o detector realiza uma varredura angular em torno da amostra, registrando a intensidade dos feixes difratados à medida que diferentes ângulos satisfazem a condição de Bragg.

O padrão de difração resultante consiste em um gráfico da intensidade difratada em função do ângulo 2θ , refletindo características estruturais do material analisado, como o espaçamento interplanar (d), a simetria da rede cristalina, e eventuais imperfeições estruturais. A configuração θ - 2θ é particularmente eficaz na análise de amostras policristalinas ou em pó, nas quais a orientação aleatória dos cristais maximiza a probabilidade de que diversos conjuntos de planos satisfaçam simultaneamente a condição de Bragg. Isso resulta na formação de anéis de difração completos (quando se utiliza detecção bidimensional) ou em picos bem definidos no difratograma (intensidade vs. 2θ), típicos de detectores pontuais.

2.4 Microscopia Eletrônica

O desenvolvimento da microscopia eletrônica foi impulsionado pela constatação, feita por Ernst Abbe em 1878, de que a resolução da microscopia óptica seria inevitavelmente limitada pelo comprimento de onda da radiação utilizada [199]. Mesmo com o emprego de luz ultravioleta, detalhes estruturais abaixo de aproximadamente 100 nm permaneciam inacessíveis. A superação desse limite ocorreu apenas quando Louis de Broglie propôs, em 1924, a natureza ondulatória dos elétrons, seguida pela demonstração experimental de Hans Busch, em 1927, de que campos magnéticos poderiam atuar como lentes eletrônicas [200].

Esses avanços teóricos possibilitaram que Max Knoll e Ernst Ruska construíssem, em 1931, o primeiro protótipo de microscópio eletrônico, marcando o início de uma nova era na caracterização de materiais. Décadas mais tarde, por volta da década de 1960, Charles Oatley e sua equipe, na Universidade de Cambridge, desenvolveram os primeiros microscópios eletrônicos de varredura (MEV) passíveis de uso comercial [201]. Desde então, tanto o MEV quanto a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) tornaram-se ferramentas fundamentais em pesquisas envolvendo materiais avançados, especialmente aqueles em forma de pó.

2.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons focalizado que percorre a superfície da amostra, produzindo sinais decorrentes da interação entre os elétrons incidentes e o material. Esses sinais, como elétrons secundários e retroespalhados, permitem obter informações sobre topografia, morfologia e composição química superficial.

O desempenho do MEV está diretamente relacionado à qualidade do feixe eletrônico e ao ajuste apropriado dos elementos ópticos eletrônicos. Fatores como energia, corrente, diâmetro do feixe, distância de trabalho e abertura objetiva influenciam a resolução, o contraste e a profundidade de campo. Em termos operacionais, o ajuste adequado do foco e a correção do astigmatismo são essenciais para obter imagens estáveis e de alta qualidade. O astigmatismo, frequentemente causado por imperfeições no campo magnético ou sujeira nas aberturas, distorce o feixe e prejudica a nitidez da imagem, a Figura 2.4 ilustra como o feixe varia conforme é ajustado o foco e a consequente formação do efeito do astigmatismo.

O MEV pode operar em distintos modos, dependendo do objetivo da análise. Modos com maior profundidade de campo utilizam menor convergência do feixe, adequados para observação de topografia. Modos de alta corrente permitem melhor desempenho em análises químicas, como espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), ainda que com redução da resolução. Já o modo de alta resolução requer condições mais rígidas de estabilidade, menor distância de trabalho e ajustes refinados de foco e astigmatismo.

A análise de materiais particulados é uma das aplicações mais usuais do MEV. A técnica

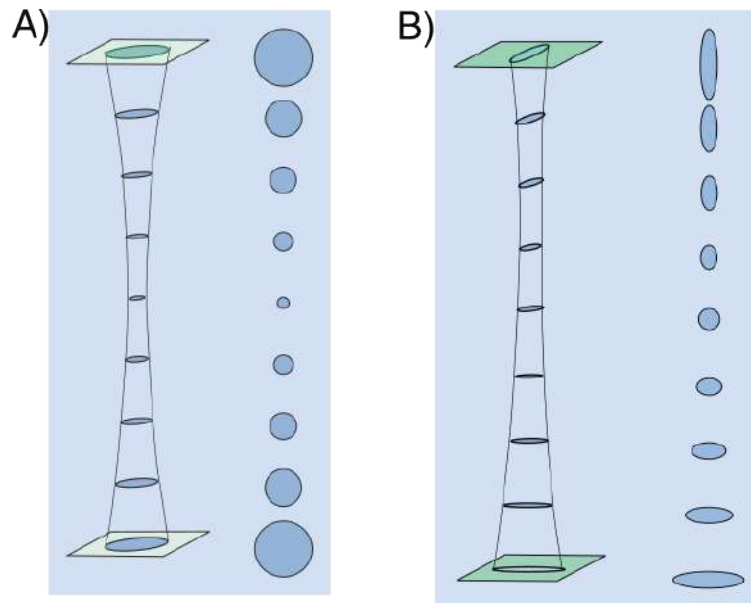


Figura 2.4: Efeito do astigmatismo no feixe eletrônico: a seção transversal do feixe varia entre formas elípticas e circulares conforme o ajuste do foco.

permite avaliar morfologia, tamanho e forma das partículas. Frequentemente é necessário aplicar um recobrimento metálico (ouro, platina ou carbono) para evitar o carregamento de materiais isolantes, garantindo maior estabilidade da imagem. O acoplamento com EDS possibilita ainda identificar fases e mapear a composição química, tornando o MEV uma ferramenta versátil para caracterização microestrutural.

Procedimentos Experimentais

Neste capítulo, serão apresentadas as técnicas e procedimentos experimentais que foram utilizados na preparação e caracterização dos materiais cerâmicos investigados. Inicialmente, será abordada a moagem planetária de alta energia, seguida pela criomoagem, ambas empregadas com o objetivo de promover a redução do tamanho de partícula e a ativação mecânica dos pós. Para a caracterização estrutural e morfológica, foram utilizadas técnicas como difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Tais análises permitiram avaliar a cristalinidade e a morfologia. Por fim, será investigada a eficiência dos catalisadores na degradação do A.M. nos processos de piezocatálise, fotocatálise e a combinação de ambos (piezo-fotocatálise), bem como os ensaios com capturadores de cargas, destacando seus princípios e potenciais efeitos nos materiais.

3.1 Preparação das Amostras

3.1.1 Moagem planetária em altas energias

As amostras de BFO ($BiFeO_3$) foram obtidas a partir de uma mistura estequiométrica dos óxidos de bismuto, Bi_2O_3 , (Alfa Aesar, com grau de pureza de 99,979%) e óxido de ferro, (Fe_2O_3), (Alfa Aesar, com grau de pureza de 99,945%). Esses precursores foram pesados em uma balança analítica (Shimadzu AUW220D) e posteriormente foram transferidos ao vaso de moagem (Fabricado em aço endurecido VC-131) juntamente com esferas de 10 mm de diâmetro de aço-cromo. A moagem ocorreu em um moinho planetário de alta energia da marca Retsch (Modelo PM - 100) com velocidade de rotação de 400 RPM por um período de 1 hora. A razão entre massa de esfera e de amostra foi de 31:1

3.1.2 Conformação e sinterização rápida

Posteriormente ao processo de moagem, o material resultante foi conformado uniaxialmente em forma de pastilhas de (6 mm) diâmetro. Para minimizar a criação de fases indesejadas e a volatilização do bismuto, foi utilizado o processo de sinterização rápida seguida de choque térmico com o aparato desenvolvido pelo Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Para tanto, a pastilha foi diretamente inserida em um forno resistivo do tipo tubular, de antemão aquecido a 900 °C. Por meio do sistema automatizado de controle do processo a amostra foi mantida em uma temperatura de 875 °C durante 1 minuto para na sequência ser submetida à um choque térmico à temperatura ambiente com sua rápida retirada do interior do forno. Após este processo, a amostra foi manualmente macerada em um almofariz de ágata.

3.1.3 Criomoagem em altas energias

O processo de criomoagem foi realizado em uma célula adaptada para o moinho de altas energias (Retsch PM - 100) elaborada pelo Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá (UEM). As amostras foram colocadas em um vaso de moagem de aço endurecido VC-131, juntamente com as esferas de moagem de aço cromo em uma razão entre massa de esfera e de amostra de 82:1. Após cerca de 30 minutos, para termalização, a criomoagem foi iniciada com velocidade de 250 RPM em ciclos de 7,5 minutos alternados com a reposição de nitrogênio. Foram realizados três processos de criomoagem adotando-se os tempos de 15, 30 e 45 minutos, sendo todos os outros parâmetros mantidos.

3.2 Espectroscopia UV-Vis

3.2.1 Solução de Azul de Metileno (A.M.)

As alíquotas de solução de A.M. coletadas durante os ensaios de catálise, foram submetidas a centrifugação por 15 minutos a uma velocidade de 4000 RPM, com o objetivo de remover partículas em suspensão do catalisador e evitar interferências nos resultados. Após este período, foi medido a absorbância do azul de metileno, da solução aquosa, utilizando espectrofotômetro (Shimadzu UV - 1900i) disponível no Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

3.2.2 Reflectância dos catalisadores

As amostras dos nanocatalisadores de BFO, não criomoídas e criomoídas por 15, 30 e 45 minutos, foram analisadas utilizando o método reflectância do espectrofotômetro (Shimadzu

UV - 3600i Plus) com o acessório para medida de reflectância de pós. O qual está disponível no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa na central de Análises Avançadas de Materiais da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-CAM-UEM)

3.3 Difração de raios X

A difratometria de raios X foi realizada utilizando um difratômetro de raios x (Shimadzu XRD - 7000) utilizando radiação $K\alpha$ ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$) do cobre. A aquisição dos dados de difração de raios X foi realizada com um detector de linha de 1200 pontos, capaz de varrer um intervalo angular de $13,3^\circ$ em uma única aquisição. Devido à geometria de ótica divergente do equipamento, as regiões mais centrais do detector apresentam menor suscetibilidade a distorções. Por esse motivo, apenas as 400 linhas centrais foram utilizadas nas análises. Para varrer o intervalo angular de interesse, o detector é posicionado em uma determinada posição angular, onde são coletados os dados das 400 linhas (separadas por aproximadamente $0,0104^\circ$) durante 5 segundos. Em seguida, o detector é deslocado por um intervalo angular correspondente a 20 linhas. Dessa forma, cada posição angular é registrada por 20 linhas diferentes do detector, cujas contribuições são posteriormente somadas para gerar o difratograma final, resultando em um tempo efetivo de exposição de cerca de 100 segundos por posição angular. Esse procedimento é adotado para reduzir variações entre pixels/linhas do detector e melhorar a qualidade estatística das medidas de difração.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises microestruturais das amostras foram realizadas utilizando microscópios eletrônicos de varredura Shimadzu SS-550 e Thermo Fisher FIB - SEM Scios, ambos disponíveis no Complexo de Apoio à Pesquisa na Central de Microscopia da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-CMI-UEM). Para a preparação das amostras, os pós cerâmicos foram inicialmente dispersos em álcool isopropílico com o auxílio de um banho de ultrassom por aproximadamente 10 minutos. A dispersão obtida foi então depositada sobre substratos metálicos recobertos com lâminas de mica, cuja superfície apresenta rugosidade a nível atômico. Após a secagem, os sistemas foram submetidos ao processo de metalização por sputtering, com a deposição de uma fina camada condutora de tungstênio, a fim de evitar o acúmulo de cargas e garantir a condutividade superficial necessária para a análise microscópica.

3.5 Ensaios de degradação

3.5.1 Determinação do pH ideal

Os ensaios de degradação do azul de metileno (A.M.), foram realizados após a otimização do valor de pH, testando os valores de 2,50, 2,25, 2,00, tendo o intuito da otimização da eficiência catalítica [115, 202]. Para os ensaios, foi preparada uma solução de A.M. em água destilada na concentração de 10 mg/L, permitindo uma comparação direta com dados previamente reportados na literatura [141–143, 203].

Em seguida, o pH da solução foi ajustado para os valores de 2,50, 2,25 e 2,00 por meio da adição de HCl (1 M), com o intuito de otimizar os processos de adsorção e interação entre as moléculas do corante e o catalisador. A reação foi conduzida em um béquer contendo 150 mL da solução de A.M., ao qual foram adicionados 75 mg (0,5 g/L) do catalisador criomoido de 15 minutos.

Posteriormente, a solução foi submetida à agitação mecânica por 30 minutos, em ambiente isento de luz, a fim de estabelecer o equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção superficial. Após o período de equilíbrio, a mistura foi submetida ao processo de sonicação utilizando um limpador ultrassônico (Granbo GW0202 - 120 W) durante 180 minutos. A cada intervalo de 15 minutos, alíquotas de 5 mL foram coletadas para posterior centrifugação, análise por espectroscopia UV-Vis e em seguida foi feita a identificação da concentração remanescente de A.M.

Após a determinação do valor ótimo de pH, 2,0, os experimentos por com seguinte foram conduzidos utilizando os mesmos parâmetros, com a finalidade de manter uma comparação direta.

3.5.2 Piezocatálise

A atividade piezocatalítica da ferrita de bismuto foi avaliada por meio da aplicação de sonicação ultrassônica, com o objetivo de investigar a influência da excitação mecânica na degradação do azul de metileno (A.M.) em diferentes tempos de criomoagem seguindo os parâmetros obtidos na verificação do pH.

Para isso, foi preparada uma solução de A.M. em água destilada na concentração de 10 mg/L em seguida 150 ml da solução teve o pH ajustado para 2,0 por meio da adição de HCL (1 M). Posteriormente, 75 mg (0,5 g/L) do piezocatalisador foi adicionado e submetido à agitação mecânica por 30 minutos, em ambiente controlado isento de luz, para promover o equilíbrio dos processos de adsorção e dessorção. Após este período, ocorreu o emprego de sonicação na amostra utilizando o limpador ultrassônico (Granbo GW0202 - 120 W) por 180 minutos. E, a cada 15 minutos, alíquotas de 5 ml foram coletadas, centrifugadas para análise por espectroscopia UV-Vis e posteriormente realizada a determinação da concentração

remanescente de A.M.

3.5.3 Fotocatálise

A ferrita de bismuto foi igualmente investigada em ensaios de fotocatálise, visando avaliar o tempo de reação necessário para a degradação do azul de metileno, em função das variações nos tempos de criomoagem das amostras. Para isso, preparou-se uma solução contendo A.M. em água destilada na concentração de 10 mg/L, escolhida com base em estudos previamente reportados na literatura [141–143, 203].

O ajuste do pH da solução foi realizado para os valores de 2,00, seguindo a constatação obtida dos ensaios de pH, por meio da adição controlada de HCl (1 M). O sistema catalítico, composto por 150 mL da solução, foi transferido para um béquer, ao qual foram incorporados 75 mg (0,5 g/L) do fotocatalisador.

A fim de estabelecer o equilíbrio de adsorção/dessorção, o sistema foi mantido sob agitação mecânica contínua por 30 minutos, na ausência da luz, evitando interferência de luz externa.

Concluída essa etapa, a irradiação da amostra foi realizada com o auxílio de uma lâmpada halógena de 500 W, posicionada a 30 cm de distância do béquer. Durante os 180 minutos de exposição luminosa, coletas de alíquotas de 5 mL foram realizadas a cada 15 minutos, para posterior análise em um espectrofotômetro UV-Vis, e consequentemente determinação da concentração remanescente de A.M.

3.5.4 Piezo-Fotocatálise

A etapa final dos ensaios teve como objetivo avaliar a eficácia do processo de piezo-fotocatálise, explorando a atuação sinérgica entre os efeitos fotoinduzidos e piezoelétricos na degradação do azul de metileno. Para isso, foram utilizadas as mesmas amostras de ferrita de bismuto (BFO) empregadas nos experimentos anteriores, a fim de assegurar a comparabilidade dos resultados.

A metodologia adotada seguiu os parâmetros previamente otimizados nos testes isolados de piezocatálise e fotocatálise. Inicialmente, foi preparada uma solução contendo A.M. em água destilada na concentração de 10 mg/L. O pH da solução foi ajustado para o valor de 2,00 por meio da adição de HCl (1 M), visando manter as mesmas condições que se mostraram mais eficazes nos experimentos anteriores.

Em seguida, 150 mL da solução preparada foram transferidos para um béquer de reação. A essa solução, foram adicionados 75 mg (0,5 g/L) do catalisador à base de BFO. O sistema foi então submetido à agitação mecânica na ausência da luz por 30 minutos, com o propósito de permitir o equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção, assegurando que quaisquer variações observadas posteriormente estivessem diretamente relacionadas à ação combinada

dos estímulos piezoelétrico e fotônico.

Após o tempo de equilíbrio, o sistema foi simultaneamente exposto à sonicação e irradiação luminosa. A sonicação foi realizada com o auxílio de um limpador ultrassônico (Granbo GW0202 - 120 W), enquanto a iluminação foi fornecida por uma lâmpada halógena de 500 W, posicionada a uma distância de 30 cm acima do béquer. A aplicação simultânea desses estímulos teve como objetivo acionar o efeito piezoelétrico no BFO por meio da pressão acústica, ao mesmo tempo em que excitava eletronicamente os portadores de carga através da luz visível.

Durante o processo de piezo-fotocatálise, com duração total de 180 minutos, foram coletadas alíquotas de 5 mL da solução a cada 15 minutos. As amostras coletadas foram imediatamente centrifugadas por 15 minutos para na sequência serem analisadas por espectroscopia UV-Vis, a fim de monitorar a redução da intensidade do pico característico do azul de metileno, possibilitando a quantificação da taxa de degradação ao longo do tempo.

3.5.5 Capturadores de cargas

Com a tentativa de elucidar as espécies reativas que fazem parte da reação de degradação do azul de metileno, como buracos, elétrons e radical livre $\bullet OH$, foram realizados ensaios de degradação com a adição de capturadores de cargas. A metodologia e os parâmetros empregados nos ensaios de piezocatálise, fotocatálise e na combinação de ambos foram mantidos nos experimentos com a adição de capturadores de carga, a fim de possibilitar a comparação direta dos resultados. Nessa etapa, foram realizados ensaios utilizando piezocatálise, fotocatálise e piezo-fotocatálise.

Inicialmente, foi preparada uma solução de azul de metileno (A.M.) em água destilada, na concentração de 10 mg/L. O pH da solução foi ajustado para 2,00 por meio da adição de HCl (1 M). Em seguida, 150 mL dessa solução foram transferidos para um béquer, aos quais foram adicionados 75 mg (0,5 g/L) do catalisador heterogêneo BFO criomoido por 45 minutos (BFO-45).

Para cada um dos meios de excitação (foto, piezo e piezofoto), realizou-se três ensaios com a adição de 1 mmol de capturadores de cargas, sendo eles o EDTA, $AgNO_3$ e C_3H_8O [141]. O EDTA foi empregado como capturador de buracos (h^+), o $AgNO_3$ como capturador de elétrons (e^-) e o C_3H_8O como capturador de radicais hidroxila ($\bullet OH$). A adição dessas espécies teve como finalidade identificar quais portadores de carga e espécies reativas desempenham papel predominante na degradação do corante.

Após a adição do catalisador, o sistema foi mantido sob agitação mecânica na ausência da luz por 30 minutos, permitindo o estabelecimento do equilíbrio de adsorção e dessorção. Posteriormente, foi adicionado o capturador de carga para que então de-se início ao processo de catálise.

Nos ensaios de piezocatálise, o sistema foi submetido à sonicação por meio de um limpador ultrassônico, nas mesmas condições anteriormente descritas. Já nos ensaios de piezofotocatálise, além da sonicação, o sistema foi simultaneamente irradiado com luz visível, utilizando a mesma fonte luminosa e a mesma distância em relação ao béquer, conforme adotado nos experimentos anteriores.

Durante o período total de reação, de 180 minutos, foram coletadas alíquotas de 5 mL a cada 15 minutos. As amostras foram analisadas por espectroscopia UV-Vis, monitorando-se a variação da intensidade do pico característico do azul de metileno. A comparação entre os ensaios realizados na presença e na ausência dos capturadores permitiu avaliar a contribuição relativa de elétrons, buracos e radicais hidroxila no mecanismo de degradação.

Resultados e Discussões

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das caracterizações estruturais, microestruturais e ópticas dos nanocatalisadores de BFO, pré e pós processo de criomoagem. Adicionalmente, foi investigada a propriedades óptica por meio da determinação do *band-gap*. Por fim, são apresentados os resultados dos ensaios de piezocatálise, fotocatálise e piezo-fotocatálise, bem como os estudos com capturadores de cargas. Para facilitar a identificação e a interpretação dos resultados ao longo deste capítulo, foi adotada uma nomenclatura específica para as amostras de nanocatalisadores de BFO, baseada no tempo de criomoagem ao qual foram submetidas. A Tabela 4.1 apresenta a descrição detalhada dessa nomenclatura.

Tabela 4.1: Descrição dos códigos das amostras

Código da Amostra	Descrição
BFO-0	Amostra sem criomoagem
BFO-15	Amostra criomoída por 15 minutos
BFO-30	Amostra criomoída por 30 minutos
BFO-45	Amostra criomoída por 45 minutos

4.1 Caracterizações estruturais

O processo de sinterização rápida [204], que consiste no aquecimento da amostra de BFO a altas temperaturas (tipicamente em torno de 875 °C), apresenta o potencial para a redução da formação de fases secundárias. Essa redução está associada à passagem abrupta pelas faixas de temperatura em que ocorre a formação das fases secundárias provenientes da calcinação

do BFO [166], o choque térmico dificulta a estabilização dessas fases. Como consequência, favorece a obtenção de uma amostra mais próxima do estado monofásico desejado.

Nesse contexto, a Figura 4.1 apresenta o padrão de difração de raios X da amostra sem criomoagem, que passou apenas pelo processo de sinterização rápida, correspondendo ao tempo zero (BFO-0). O difratograma obtido está em acordo com a ficha cristalográfica do banco de dados ICSD, cartão número 01-086-1518, associada ao grupo espacial romboédrico $R3c$, característico do BiFeO_3 . Embora seja possível identificar um vestígio de fase secundária, na posição angular de $35,75^\circ$, a relação entre a intensidade do pico principal do BFO e o pico correspondente à fase indesejada é bastante reduzida. Devido ao fato da pequena intensidade, em torno de 1,02%, não foi possível realizar a identificação da ficha correspondente a fase, utilizando "softwares" comumente usados no estudo de cristalografia.

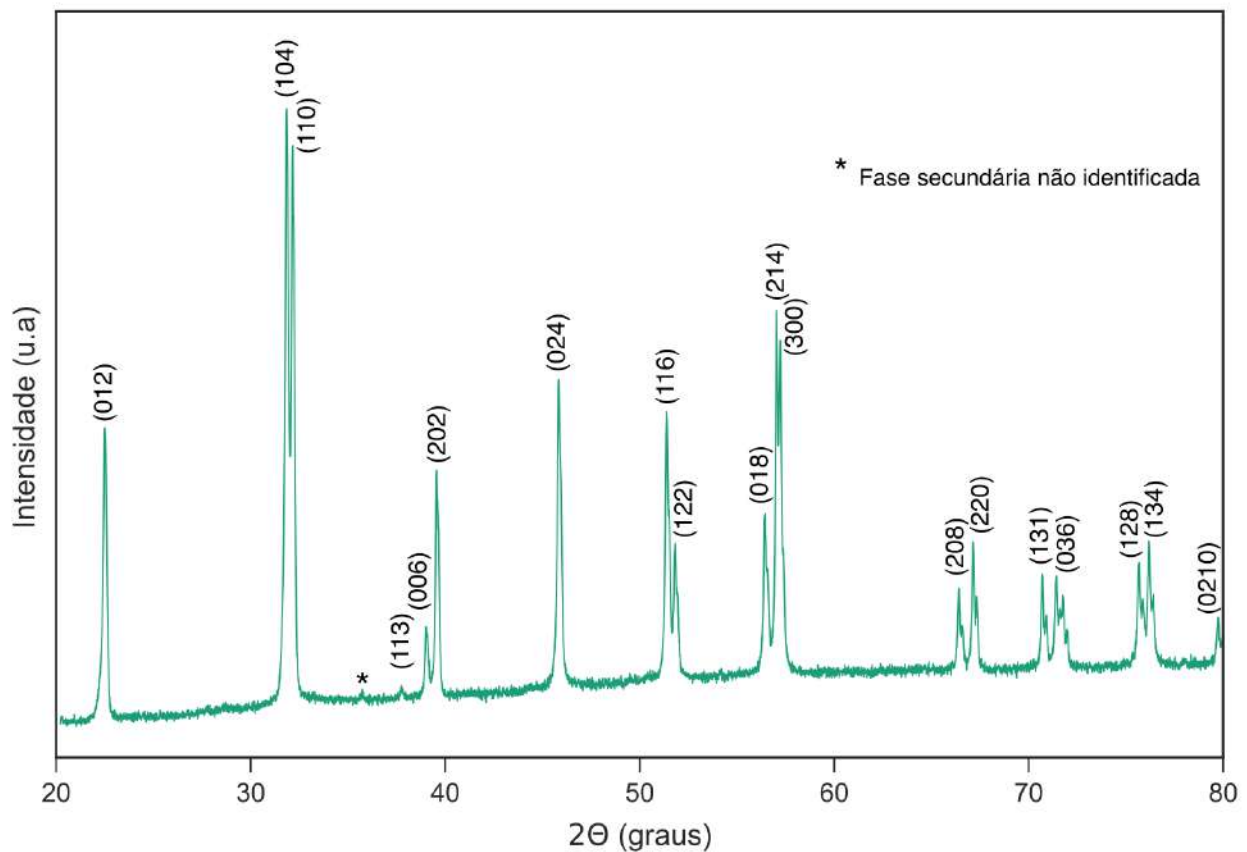


Figura 4.1: Difratograma de raios X da amostra BFO-0. Os picos de difração estão indexados de acordo com os planos cristalográficos (hkl) da fase principal, identificado com a ficha catalográfica ICSD 01-086-1518. O símbolo asterisco (*) indica a presença de uma fase secundária minoritária não identificada. A intensidade está expressa em unidades arbitrárias (u.a) em função do ângulo de difração 2θ .

Na sequência, a Figura 4.2 apresenta uma comparação entre os perfis de difração da amostra submetida a sinterização rápida e as amostras submetidas à criomoagem por diferentes tempos (15, 30 e 45 minutos), conforme indicado no gráfico. De modo geral, observa-se uma

modificação progressiva no padrão de difração à medida que o tempo de criomoagem aumenta, com uma possível presença de fases secundárias, onde não foi possível a identificação. Em particular, nota-se um alargamento sistemático dos picos de difração, que se torna mais pronunciado para os maiores tempos de processamento.

O alargamento dos picos em amostras criomoídas é reportado na literatura [205] e está relacionado a efeitos microestruturais, tais como a redução do tamanho médio de cristalito e o aumento do *microstrain* acumulado na rede cristalina. Esses efeitos são consistentes com a descrição fornecida pela equação de Williamson–Hall [206], na qual a contribuição conjunta do tamanho finito de cristalito e das deformações internas resulta em um aumento da largura à meia altura dos picos de difração. Consequentemente, esse comportamento sugere também uma diminuição do tamanho das partículas e um aumento da densidade de defeitos cristalinos induzidos pelo processo mecânico.

O efeito de alargamento dos picos é característico de processos de moagem de alta energia, nos quais a introdução contínua de defeitos e a fragmentação da rede cristalina podem levar à perda gradual da ordem de longo alcance [207, 208]. Assim, os resultados de difração corroboram com a influência da criomoagem sobre a estrutura cristalina do BFO, evidenciando a coexistência de uma fase cristalina nanométrica com regiões estruturalmente desordenadas para tempos mais longos de processamento. Em que, na região de 25° e 35° , é possível observar uma inclinação e aumento da linha de base, essa é uma característica de transição de um material cristalino para amorfo devido ao processo de criomoagem [209, 210].

Na Figura 4.3 observa-se o alargamento dos picos de difração (012), entre 20° e 25° , o qual pode ser associado, entre outros fatores, a mudança tamanho médio do cristalito [210], bem como a introdução de defeitos [209] o que ocasiona variações no *microstrain* do nanocatalisador. A amostra sem criomoagem, apresenta picos bem definidos e posicionados de forma consistente com uma estrutura cristalina com baixo nível de deformações internas, indicando a presença de *microstrain* reduzido, comparado às amostras criomoídas. Esse comportamento é típico de materiais submetidos apenas a tratamentos térmicos, como a calcinação, nos quais a rede cristalina tende a se reorganizar e minimizar tensões residuais, podendo mudar a densidade de discordâncias e até mesmo a área superficial [211].

As alterações na largura à meia altura, observadas na Figura 4.3, dos picos reforçam a interpretação de que a criomoagem não apenas reduz o tamanho de cristalito, mas também modifica de forma significativa o estado de deformação interna do material. Tal comportamento tem implicações diretas nas propriedades físicas do BFO, uma vez que a introdução do *microstrain* pode influenciar na atividade catalítica observada nos ensaios de degradação [211].

Apesar do método de Scherrer¹ não ser o melhor para estimar, com precisão o tamanho do cristalito, pois ignora o alargamento dos picos devido ao *microstrain* [212, 213], ainda

¹Veja o Apêndice B para referência da equação e suas limitações.

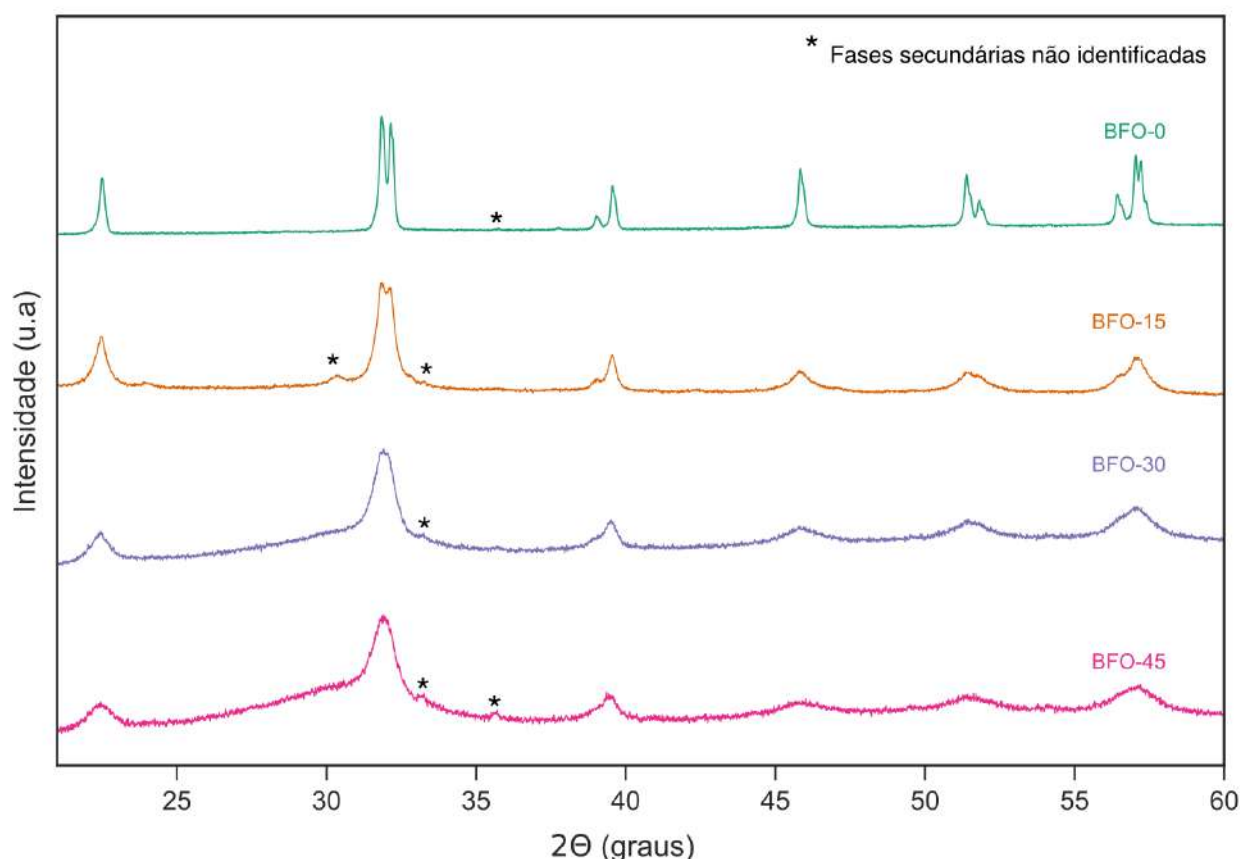


Figura 4.2: Comparação dos difratogramas, normalizados, de raios X do BFO monofásico (BFO-0) e das amostras submetidas à criomoagem por diferentes tempos.

é um método de estimativa bastante utilizado [214,215]. Para o cálculo do *strain* da rede cristalina, foi utilizado o método de Wilson [216]. A Tabela 4.2 apresenta o valor do tamanho do cristalito, utilizando o método de Scherrer e *strain* percentual. Podemos constatar que com o aumento do tempo de criomoagem, há uma diminuição do tamanho do cristalito da amostra, é mais uma evidência de que o processo promove a geração de defeitos [209,210].

Tabela 4.2: A tabela apresenta o cálculo do tamanho do cristalito utilizando o método de Scherrer e o percentual de *strain* pelo método de Wilson, aplicado para as amostras utilizando o pico (012)

Amostras	Cristalito (nm)	Strain (%)
BFO-0	79,1	0,379
BFO-15	23,3	0,969
BFO-30	15,2	1,403
BFO-45	10,7	1,926

A Figura 4.4 complementa essa análise ao evidenciar, de forma quantitativa, a correlação inversa entre o tamanho de cristalito e o *strain* em função do tempo de criomoagem. Observa-

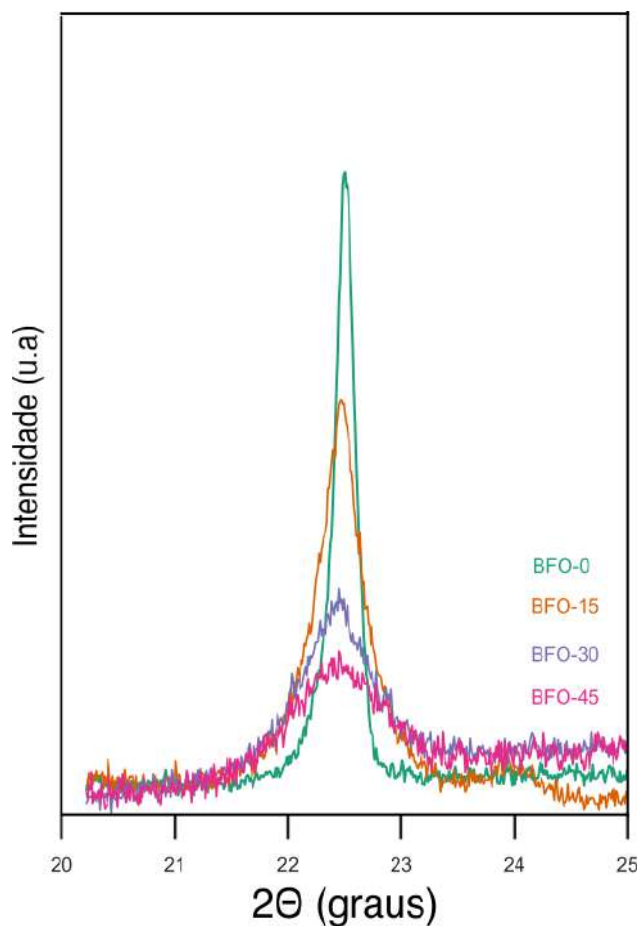


Figura 4.3: Ampliação do pico de difração (012) para as amostras de BiFeO₃ submetidas a diferentes tempos de criomoagem (0, 15, 30 e 45 minutos). Nota-se uma redução progressiva na largura à meia altura (FWHM), indicando a redução do tamanho médio do cristalito e a introdução de microdeformações estruturais decorrentes do processamento mecânico.

se que, à medida que o tempo de criomoagem aumenta de 0 para 45 minutos, o tamanho médio de cristalito sofre uma redução significativa, reduzindo de ~ 79 nm para ~ 10 nm, enquanto o *microstrain* apresenta um aumento contínuo. Esse comportamento reforça a hipótese de que a criomoagem induz não apenas a redução do tamanho do cristalito, mas também um incremento nas microdeformações.

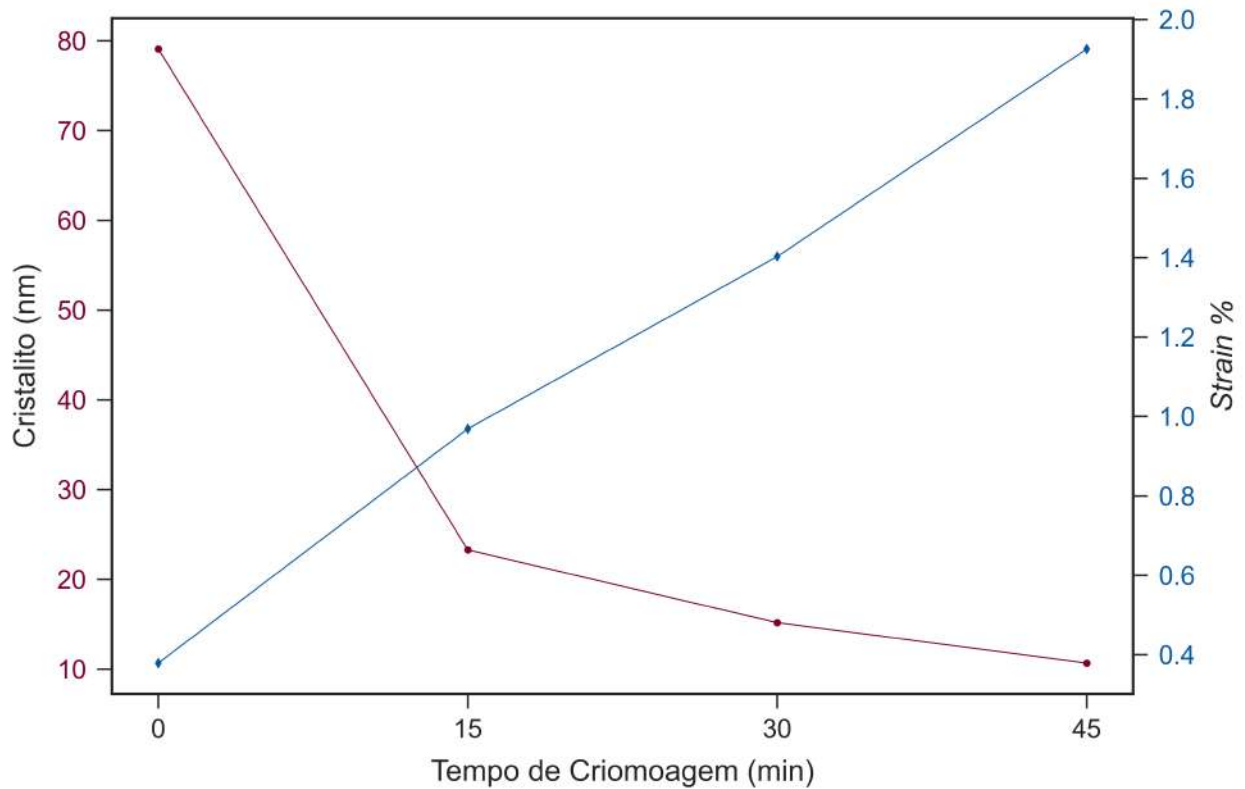


Figura 4.4: Variação do tamanho de cristalito (nm) e do microstrain percentual (%) em função do tempo de criomoagem (0, 15, 30 e 45 minutos). O gráfico ilustra a correlação inversa entre a redução das dimensões dos cristalitos (eixo esquerdo) e o incremento das deformações na rede cristalina (eixo direito), calculados pelos métodos de Scherrer e Wilson, respectivamente.

4.2 Análise Microestrutural

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alta resolução evidenciam as alterações microestruturais induzidas pelo processo de criomoagem, conforme apresentado na Figura 4.5. A amostra não criomoída (BFO-0) apresenta morfologia caracterizada por grandes aglomerados com superfícies predominantemente lisas, presença de vincos extensos e baixa densidade de deformações aparentes. Esse tipo de conformação é típica de materiais obtidos por rotas que envolvem calcinação, ou processos similares, como o caso da sinterização rápida.

À medida que o material é submetido à nanoestruturação por criomoagem, observa-se uma modificação progressiva da morfologia, evidenciado na Figura 4.5. As amostras BFO-15, BFO-30 e BFO-45 apresentam aglomerados gradualmente menores, com aumento significativo da rugosidade superficial, geometrias mais próximas de formas esféricas o que evidencia o aumento de defeitos morfológicos utilizando o processo de criomoagem. A Figura 4.6 evidencia os aglomerados da amostra BFO-0, formados pelo processo de sinterização rápida seguida de maceração; sob alta magnificação, observa-se uma superfície caracterizada por

baixa rugosidade, vincos extensos e morfologia predominantemente lisa, com baixa densidade de deformações aparentes. À medida que o material é submetido à nanoestruturação por criomoagem, observa-se uma modificação progressiva dessa estrutura. As Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 permitem comparar as micrografias em diferentes ampliações, revelando a fragmentação gradual dos aglomerados e o aumento significativo da rugosidade superficial. Essas características indicam um grau de fragmentação e reconfiguração das partículas, decorrente dos sucessivos impactos mecânicos durante o processo de moagem em baixas temperaturas [183]. Tais alterações morfológicas são particularmente relevantes para aplicações catalíticas, uma vez que superfícies mais rugosas e deformadas tendem a apresentar maior densidade de sítios ativos, favorecendo a adsorção de espécies reativas e, conseqüentemente, a eficiência dos processos catalíticos.

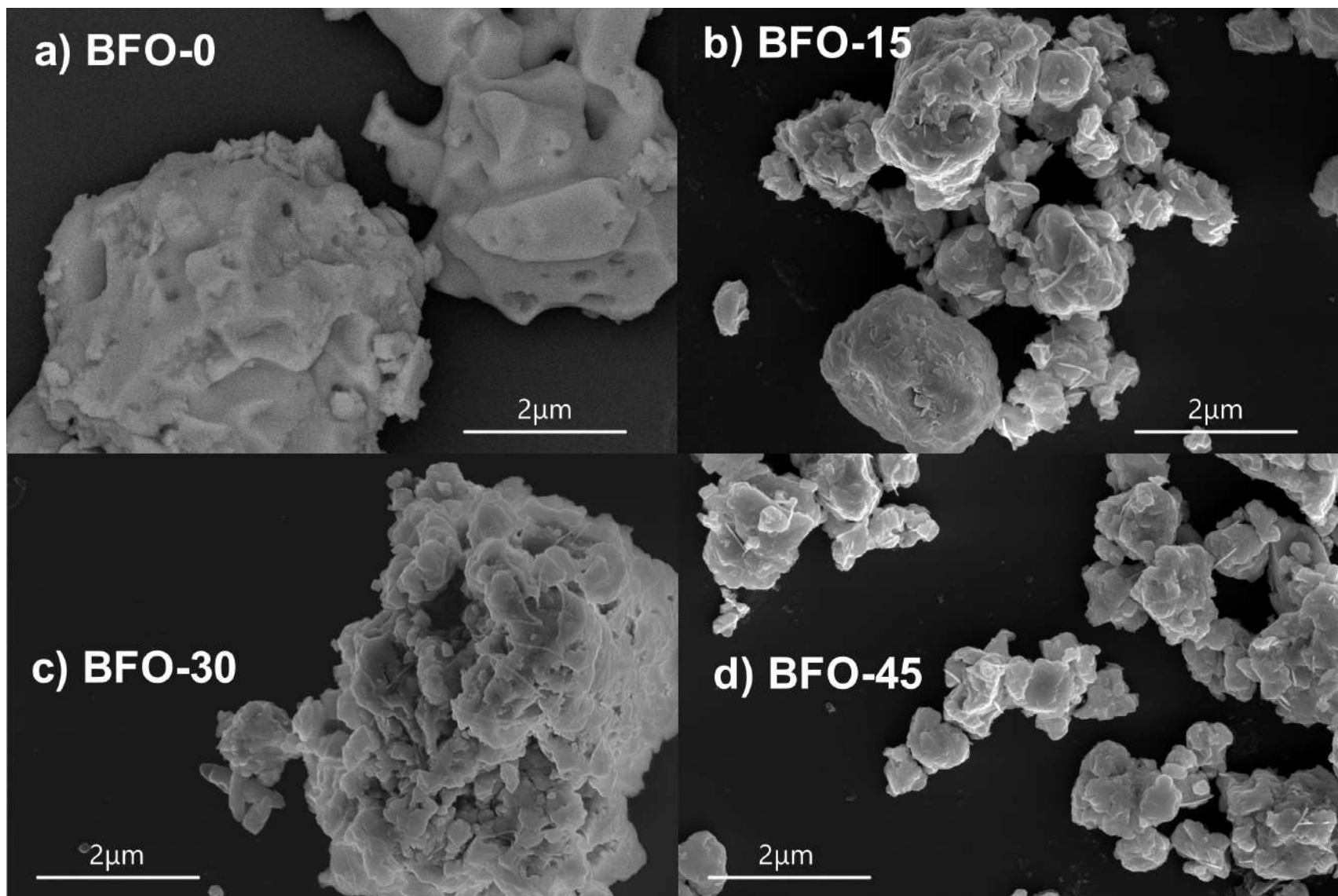


Figura 4.5: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução

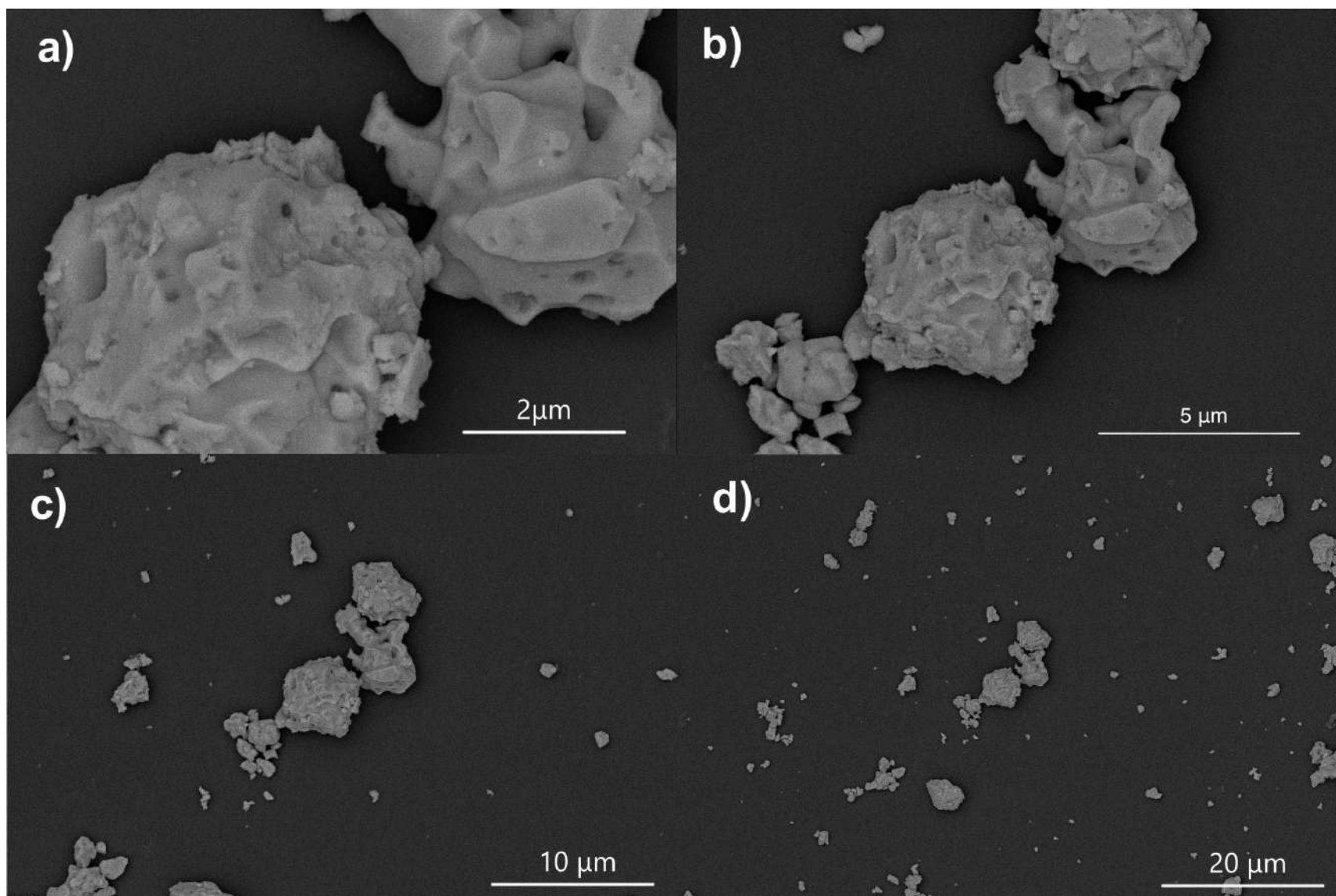


Figura 4.6: Micrografias de elétrons secundários (MEV-FEG) da amostra BFO-0 com diferentes ampliações: a) 50.000x, b) 25.000x, c) 10.000x e d) 2.500x.

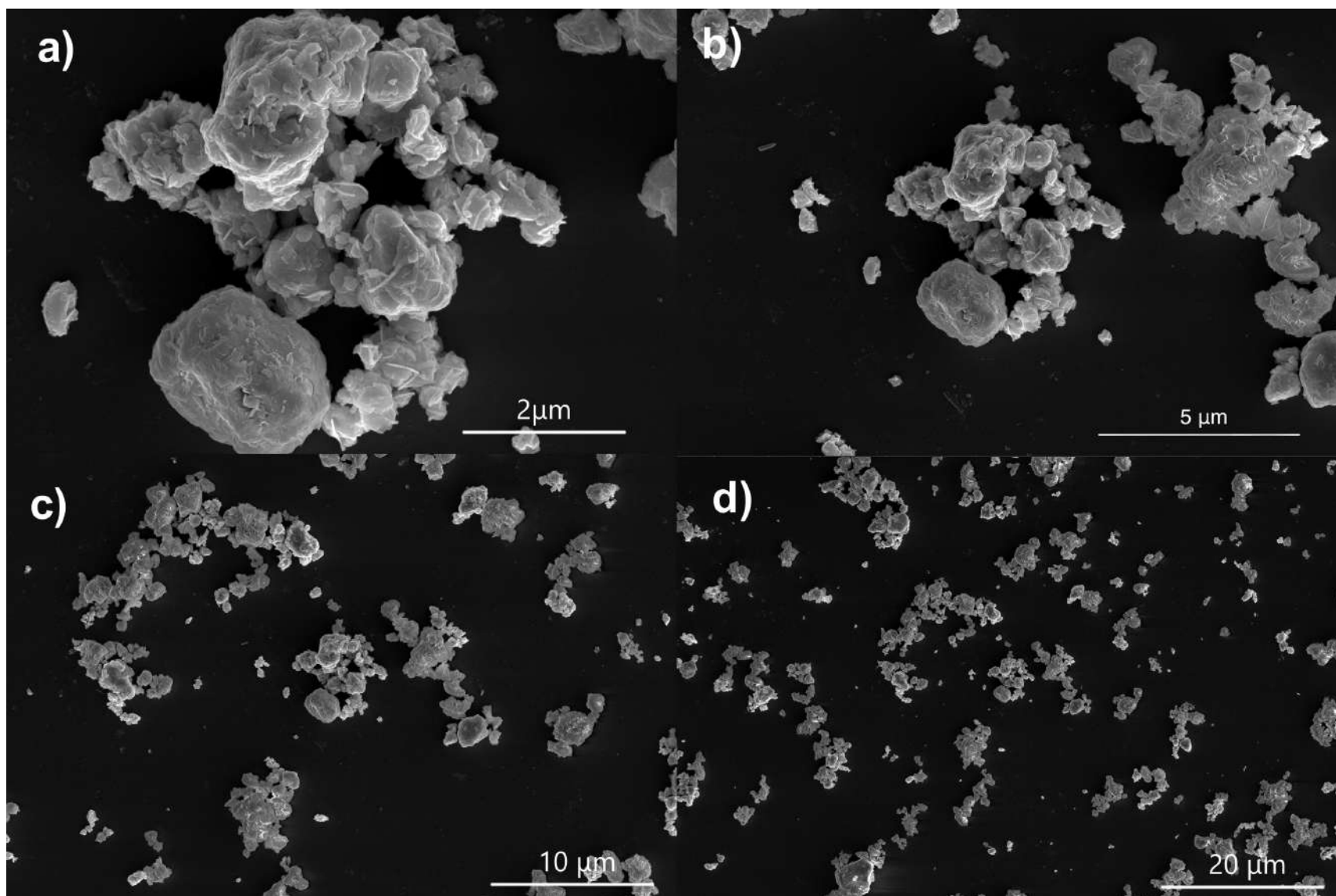


Figura 4.7: Micrografias de elétrons secundários (MEV-FEG) da amostra BFO-15 com diferentes ampliações: a) 50.000x, b) 25.000x, c) 10.000x e d) 2.500x.

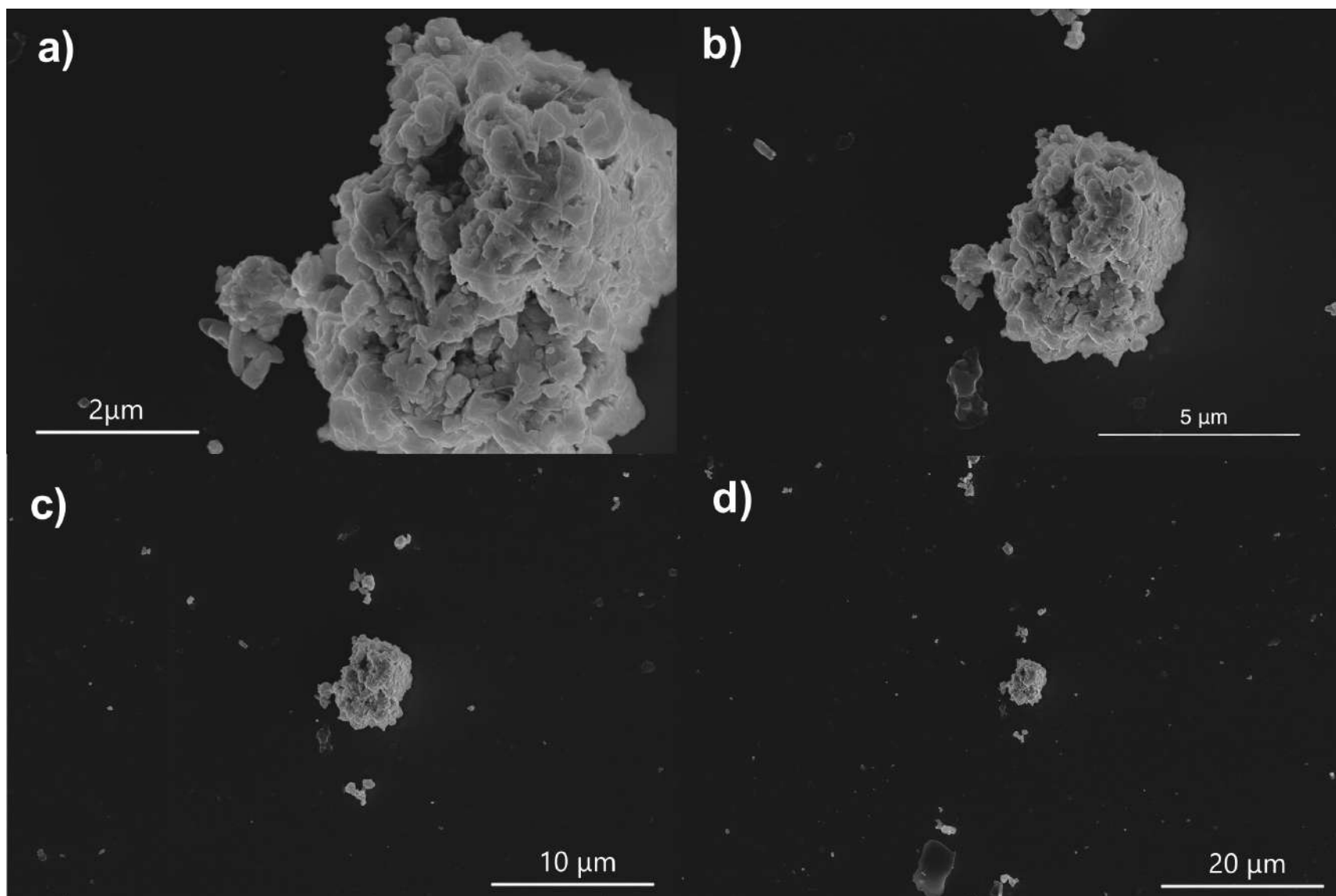


Figura 4.8: Micrografias de elétrons secundários (MEV-FEG) da amostra BFO-30 com diferentes ampliações: a) 50.000x, b) 25.000x, c) 10.000x e d) 2.500x.

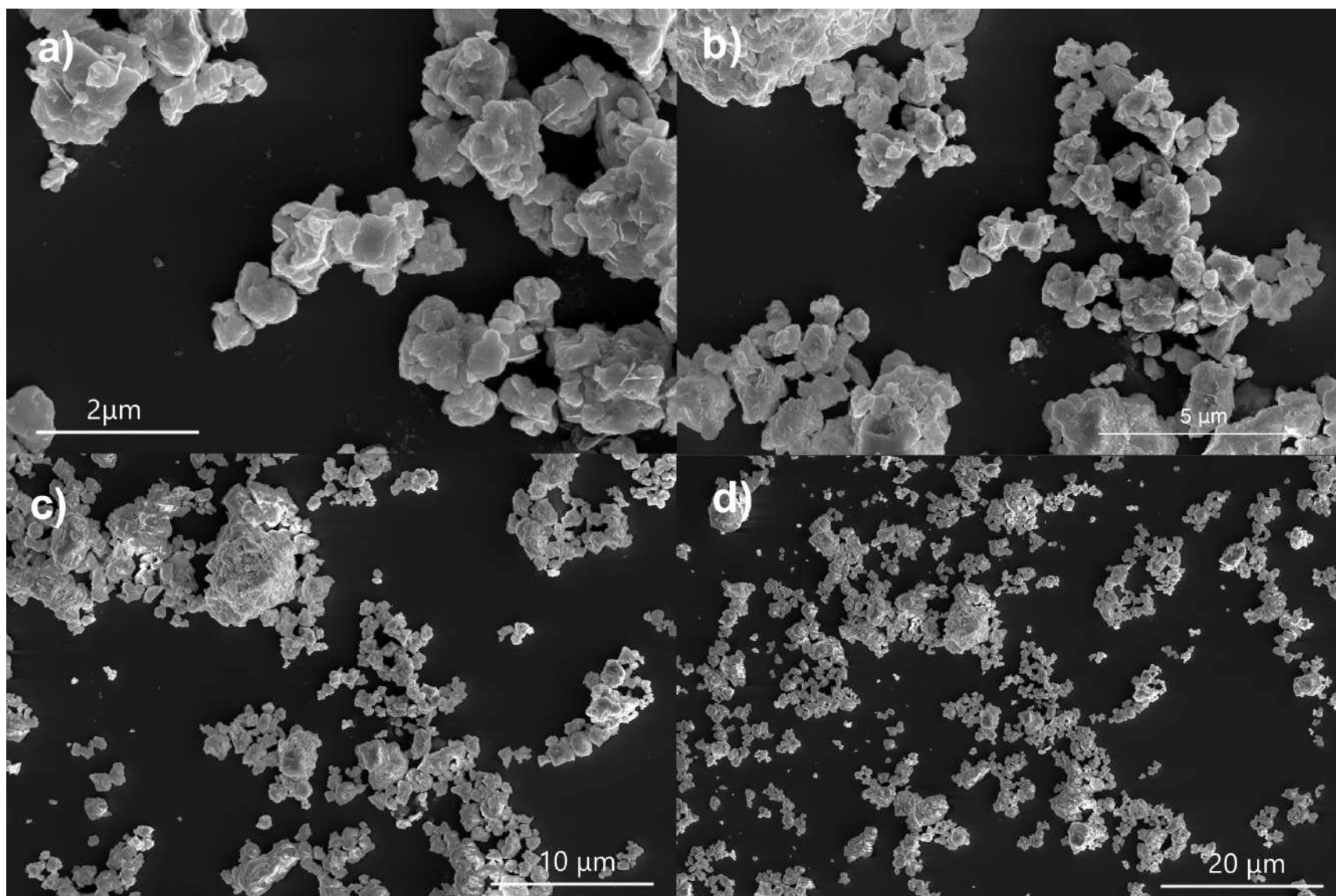


Figura 4.9: Micrografias de elétrons secundários (MEV-FEG) da amostra BFO-45 com diferentes ampliações: a) 50.000x, b) 25.000x, c) 10.000x e d) 2.500x.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução reforçam essa análise, evidenciando a transição de uma superfície com características típicas remanescentes do processo de sinterização rápida, composta por grandes aglomerados acoplados, para uma conformação mais heterogênea. Essa configuração microestrutural pode favorecer uma melhor dispersão do material em meio líquido, reduzindo a formação de sedimentos e aumentando a área efetivamente exposta ao meio reacional. Como consequência, espera-se uma interação mais eficiente entre o catalisador e as espécies químicas presentes na solução.

As modificações morfológicas induzidas pela criomoagem em materiais à base de BFO já foram reportadas na literatura e apresentam concordância com os resultados obtidos neste trabalho. Estudos realizados por Volnistem [217], Nasser [210] descrevem fenômenos semelhantes, associando a redução do tamanho de partícula, o aumento da rugosidade superficial e Santana [160] corrobora com a hipótese de introdução de defeitos estruturais, consequentemente, é esperado melhorias no desempenho catalítico desses materiais.

4.3 *Band-gap*

As propriedades ópticas das amostras foram investigadas por meio de espectrofotometria na região do UV-Vis-NIR, utilizando um acessório de reflectância universal. Para a determinação experimental do E_g , aplicou-se o método de Tauc, que estabelece uma relação de lei de potência entre o coeficiente de absorção (α) e a energia dos fótons incidentes ($h\nu$). Em materiais opacos, nos quais a medição direta da absorção é inviável, os dados de reflectância difusa (R_∞) foram transformados através da função de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$), expressa por $F(R_\infty) = K/S = (1 - R_\infty)^2/(2R_\infty)$ [218, 219], onde $R_\infty = R_{amostra}/R_{padrão}$ representa a reflectância de uma amostra com espessura infinita, enquanto K e S são os coeficientes de absorção e de dispersão, respectivamente.

Considerando que o ferrita de bismuto (BFO) apresenta uma transição do tipo direta permitida [220], a estimativa do *band gap* baseou-se na construção do gráfico de Tauc-K-M, relacionando $[F(R_\infty)h\nu]^2$ em função de $h\nu$. A extração do valor de Band Gap é obtido através da extrapolação do ajuste linear, da região linear do gráfico de Tauc-K-M. Sendo o ponto de intersecção da reta de ajuste com o eixo X ($y=0$) o valor do band gap [219].

Os valores de *band gap* podem ser observados na Figura 4.10, estão relativamente próximos aos relatados da literatura para o sistema bulk, entre 2,3 e 2,8 eV [135] e mais ainda quando comparado ao BFO obtido por moagem, 2,20 eV [141]. Vale notar que o tratamento por criomoagem não promoveu alterações significativas na energia de *band gap* do material. Tal estabilidade sugere que, embora o processamento mecânico possa modificar a morfologia ou o tamanho de partícula, a estrutura de bandas eletrônicas do BFO permaneceu preservada, mantendo sua capacidade de ativação por luz visível para fins de catálise.

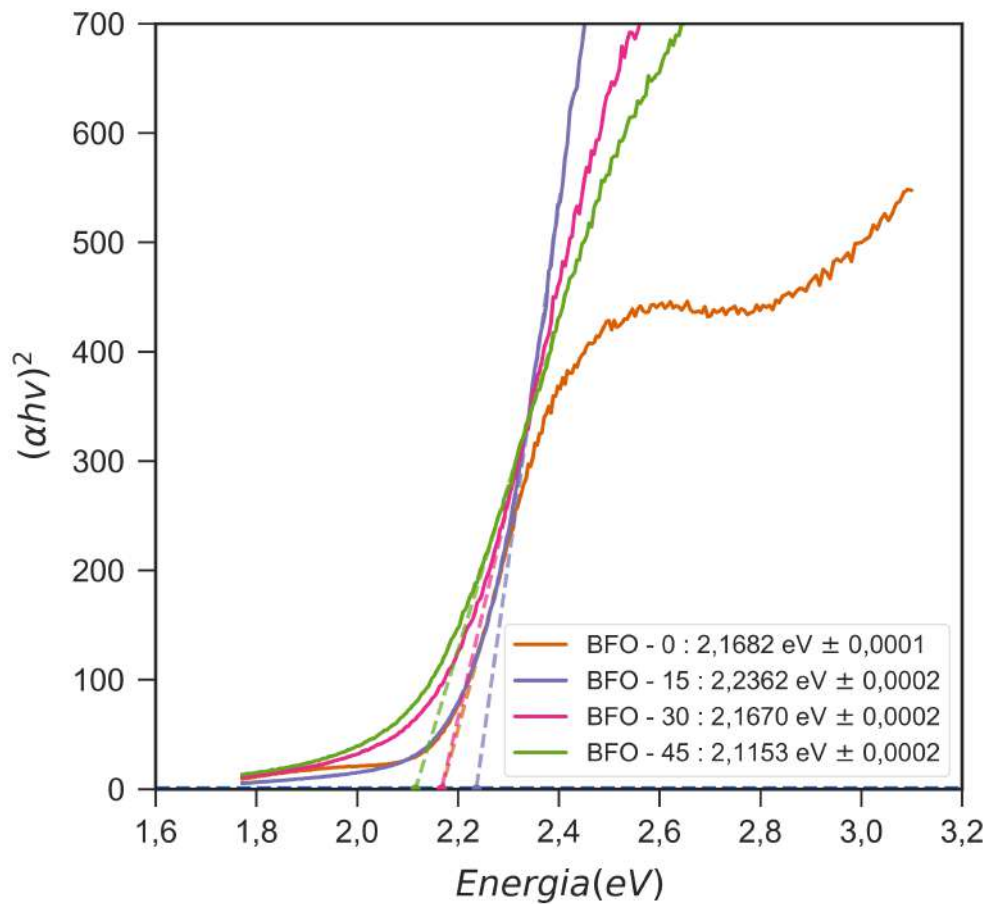


Figura 4.10: Determinação do bandgap óptico das amostras de BiFeO_3 através do método de Tauc. O gráfico apresenta a relação $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia do fóton, onde α é o coeficiente de absorção. A extrapolação da porção linear das curvas para o eixo das abscissas permite estimar o bandgap direto E_g de cada amostra. Observa-se que o processamento por criomoagem induz variações nos valores de E_g .

A Figura 4.11, mostra uma maior absorção no espectro do visível, principalmente na região de 400 até 550 nm, o que nos confirma que tem uma ótima absorção na região do visível, com potencial de geração de pares elétrons buracos. Para o nanocatalisadores obtidos pela criomoagem BFO-15, BFO-30 e BFO-45, tiveram um aumento de 20%, 11% e 9,5% na absorbância, em 400 nm, quando comparado a mesma região com o nanocatalisador sem criomoagem (BFO-0).

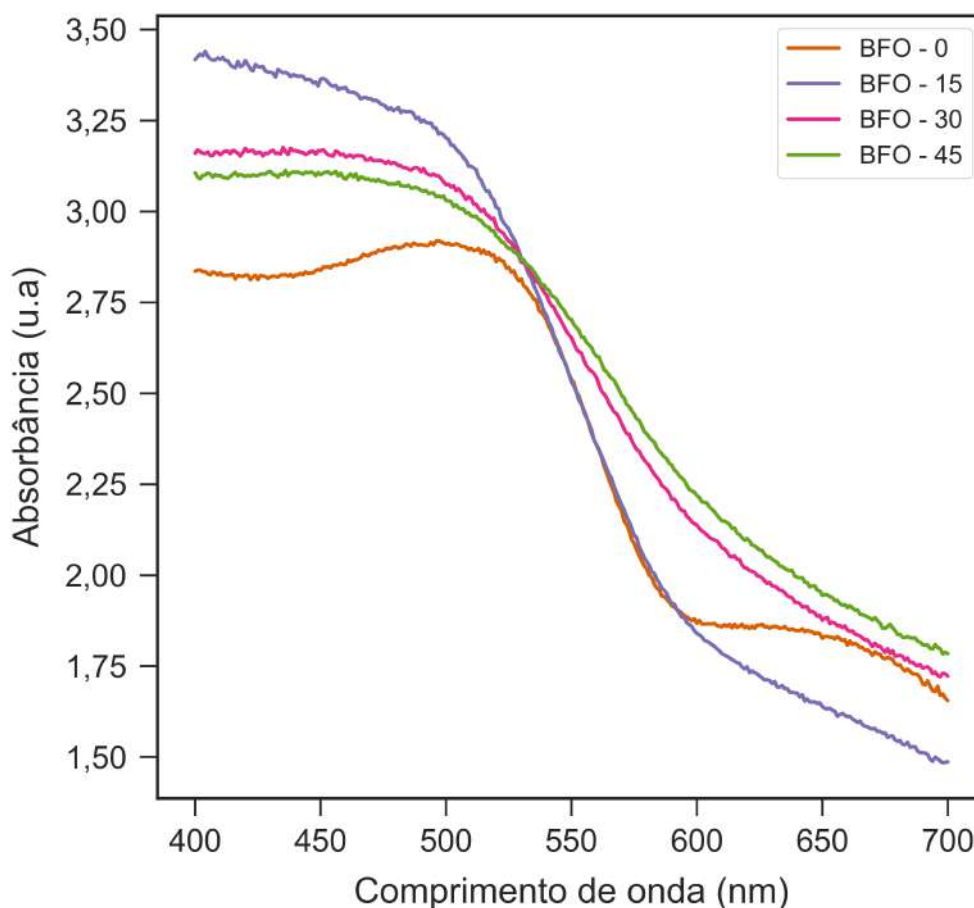


Figura 4.11: Espectros de absorbância comparativa das amostras de BiFeO_3 processadas por sinterização rápida, BFO-0, e criomoagem, BFO-15, BFO-30 e BFO-45. O gráfico ilustra o comportamento da absorção de fótons na região do espectro visível (400–700 nm). Observa-se que o processamento de nanoestruturação em baixas temperaturas induz variações significativas na absorção.

4.4 Ensaios de Degradação

4.4.1 Teste de pH

Os ensaios de degradação do azul de metileno (A.M.) foram conduzidos utilizando um béquer de 250 ml contendo 150 ml de solução de azul de metileno com concentração de 10 mg/L , e 75 mg do catalisador heterogêneo (0,5 g/L). As alíquotas que correspondem a zero minuto, foram retiradas antes da excitação e após o tempo, 30 minutos, de adsorção no escuro. Em todos os experimentos, foram coletadas alíquotas de 5 ml em intervalos de 15 minutos, e centrifugadas durante 15 minutos a 4000 RPM. Após isso, as alíquotas foram analisadas no UV-Vis para determinação da concentração de A.M.

Em 1993 Fox e seus colaboradores mostraram que o valor do pH pode influenciar no processo de adsorção [76], já Soltani e colaboradores demonstraram que na degradação do azul de metileno, utilizando nanocatalisadores de ferrita de bismuto, que o pH 2,5 foi o ideal

para que ocorresse uma boa adsorção no escuro e a total degradação do corante [115]. No entanto, em 2023, Nassereddine e colaboradores evidenciaram que o pH 2,0 era o ideal para que ocorresse a degradação mais eficiente [202]. Posto isso, um estudo da influência do valor do pH foi feito. Tendo em vista que o escopo desta pesquisa são as amostras criomoídas e sua influência nos processos de degradação utilizando os métodos de ativação mecânica por ultrassom e luz, apenas a amostra criomoída de 15 minutos foi avaliada na determinação do pH ideal utilizando a ativação por ultrassom.

Para este nanocatalisador (BFO-15), é possível observar na Figura 4.12, uma influência no processo de degradação devido ao valor de pH da solução. Onde o melhor desempenho foi observado em pH 2,0, que apresenta uma maior eficiência na redução da concentração do corante, em que obteve uma degradação total entorno de 105 minutos, em contraste as soluções com pH 2,25 e 2,5 teve uma concentração remanescente de 28% e 25%, respectivamente, no mesmo tempo de exposição. O comportamento observado para o valor de pH 2,0 ao longo do tempo, indica uma cinética de degradação mais estável e reprodutível [221]. Constatado a melhor desempenho do processo de catálise para o pH 2,0, adotou-se este como valor ideal de trabalho para os demais ensaios de catálise realizados ao longo de nosso estudo.

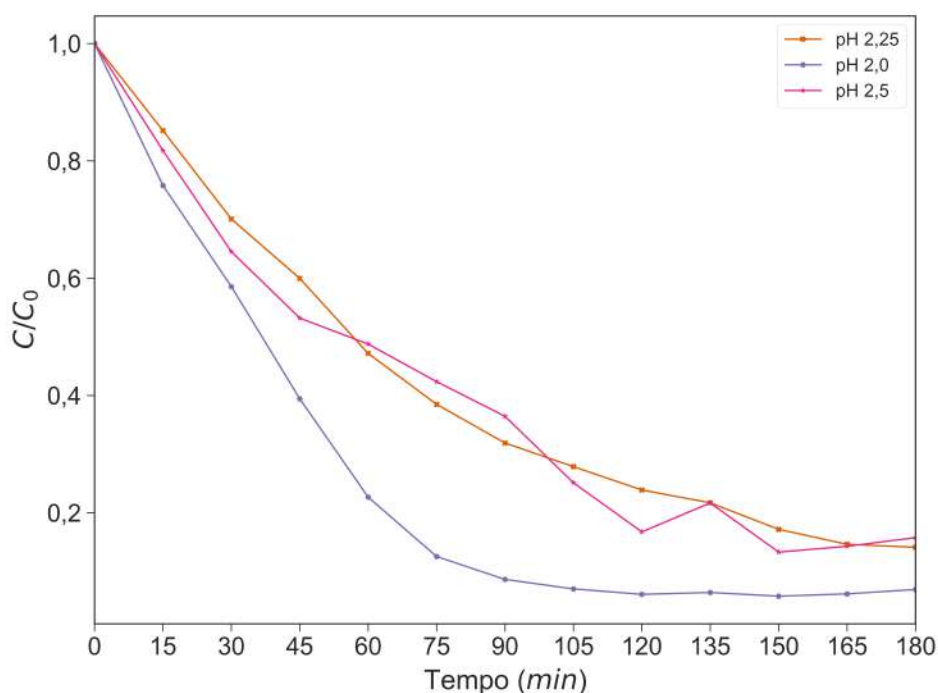


Figura 4.12: Estudo da influência do pH inicial da solução na eficiência de degradação da concentração relativa (C/C_0) do corante azul de metileno utilizando o nanocatalisador BFO-15. O gráfico apresenta o perfil cinético em uma faixa de acidez (pH 2,0; 2,25 e 2,5), evidenciando que o valor de pH 2,0 atua como a condição ótima para este sistema, proporcionando a redução mais acentuada da concentração entre 75 e 105 minutos de reação. Esse comportamento indica que pequenas variações no pH impactam significativamente na adsorção e degradação, sendo o meio mais ácido favorável à ativação dos mecanismos catalíticos.

4.4.2 Piezocatálise

Nos ensaios de piezocatálise, a variação do tempo de degradação do azul de metileno (A.M.) mostrou-se dependente do tratamento criogênico aplicado às amostras. Conforme observado na Figura 4.13, as amostras criomoídas apresentaram uma degradação praticamente completa do corante após algumas horas de reação, enquanto a amostra não criomoída exibiu um desempenho significativamente inferior, atingindo apenas uma pequena fração desse resultado no mesmo intervalo de tempo. Esse comportamento evidencia que a nanoestruturação do material exerce influência direta sobre a eficiência do processo de degradação piezocatalítica.

Dentre as amostras analisadas, a BFO-45 destacou-se por apresentar uma degradação próxima de 100% em aproximadamente 90 minutos, no mesmo tempo, as outras amostras, BFO-0, BFO-15 e BFO-30, tiveram um percentual remanescente da concentração de A.M. de 87%, 8% e 18%, respectivamente. A análise detalhada da Figura 4.13 permite observar que a degradação do A.M. ocorre após a adição do catalisador heterogêneo e o início da ativação ultrassônica, o que confirma o papel essencial dos nanocatalisadores em conjunto do estímulo mecânico para a geração do efeito piezoelétrico no material. A amostra BFO-0 apresentou o maior valor remanescente de azul de metileno, no tempo de 180 minutos, em torno de 80%, enquanto as amostras criomoídas BFO-15, BFO-30 e BFO-45 exibiram concentrações residuais de 7,2%, 7,1% e 0%, respectivamente. Este resultado nos mostra que a nanoestruturação com criomoagem é essencial para o melhoramento do desempenho catalítico na degradação da solução de azul de metileno. De modo geral, observa-se um decaimento mais acentuado da concentração do corante nos primeiros 75 a 90 minutos de reação, seguido por uma etapa de degradação mais lenta, que pode estar associada à diminuição da concentração do reagente no meio, evidenciando um comportamento exponencial da concentração do corante.

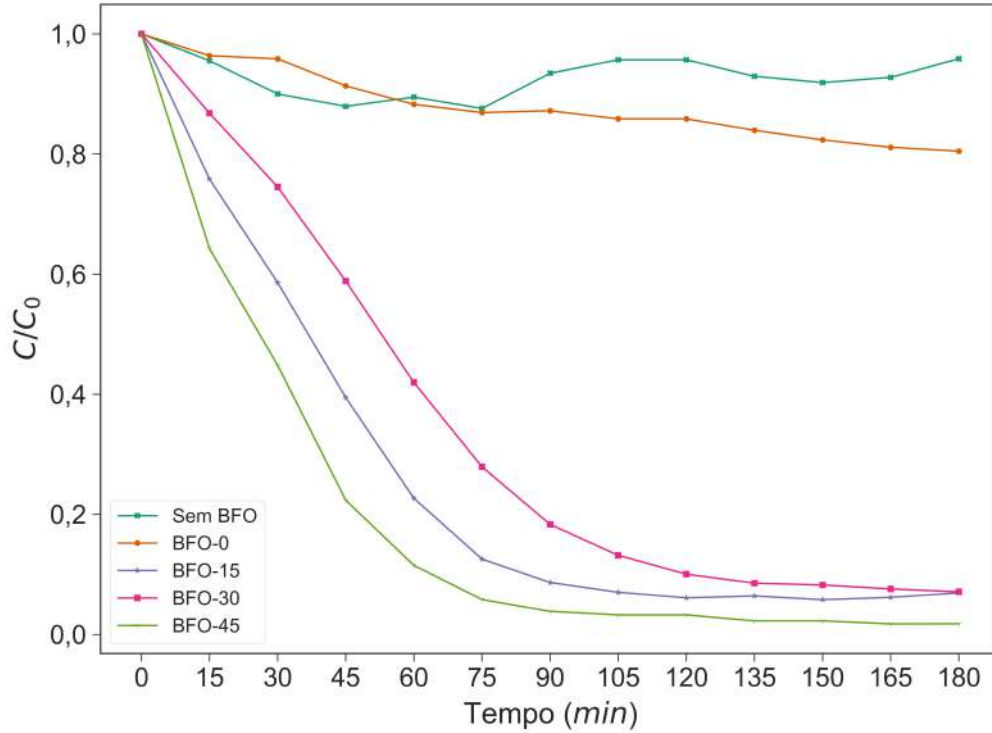


Figura 4.13: Avaliação da atividade piezocatalítica dos nanocatalisadores de BiFeO_3 na degradação do corante Azul de Metileno em função do tempo de exposição à vibração ultrassônica. O gráfico apresenta a variação da concentração relativa (C/C_0) ao longo de 180 minutos, comparando a catálise (Sem BFO), BFO de sinterização rápida e com amostras submetidas a criomoagem por 15, 30 e 45 minutos. Observa-se que o aumento do tempo de moagem potencializa a taxa de degradação, com a amostra BFO-45 atingindo a decomposição total do poluente.

Para avaliar a cinética da reação de degradação utilizando piezocatálise, assume-se que o processo pode ser descrito por um modelo de pseudo primeira ordem [222], pela Equação 4.1:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = Kt \quad (4.1)$$

Onde C_0 é a concentração inicial do A.M. e C é a concentração do A.M. em um tempo t , e K é a constante de reação, de acordo com a Equação 4.1 o gráfico de $\ln(C_0/C)$ pelo tempo (t) deve ser linear e os valores de K foram obtidos através da inclinação da reta. Esse modelo é amplamente utilizado em estudos de degradação de corantes em sistemas catalíticos heterogêneos, uma vez que considera a concentração do catalisador constante ao longo do tempo de reação. Na Tabela 4.3 temos os valores da constante de pseudo-primeira ordem, encontrados para os ensaios de piezocatálise. Nela é possível constatar que a amostra criomoída por 45 minutos tem um coeficiente até 34 vezes maior, comparado com a amostra BFO-0, como é possível observar na Figura 4.14. O que reforça a hipótese de que a amostra BFO-45 tem uma performance superior as outras, possivelmente por conta da geração de defeitos, aumento do *microstrain* da amostra, diminuição do tamanho do cristalito, diminuição do tamanho

de partícula e desagregação. Tudo isso pode gerar uma maior área superficial catalítica que resulta na melhor eficiência em degradar o A.M. Quando comparado à literatura, tomando como comparação os resultados expressivos obtidos por Amdouni e colaboradores [38], os resultados apresentados pela amostra BFO-45 apresenta ganhos significativos na degradação do AM. Enquanto Amdouni obteve uma constante de degradação de $36,8 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ e um tempo total de degradação de 120 min utilizando nanopartículas de BFO acopladas com o polímero P(VDF-TrFE), a amostra BFO-45 criomoída apresenta uma constante de pseudo-primeira ordem de $38,0 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$ e um tempo total de degradação de 90 minutos. Ou seja, temos uma melhora de 25%, e uma redução no tempo de degradação de 30 minutos, considerando a degradação total em 90 minutos.

Tabela 4.3: A tabela apresenta os valores da constante de pseudo-primeira ordem para os ensaios de piezocatálise

Amostras	K ($\times 10^{-3} \text{min}^{-1}$)	Velocidade de Reação Relativa
BFO-0	$1,1 \pm 0,1$	1
BFO-15	$28,3 \pm 1,8$	25,73
BFO-30	20 ± 1	18,23
BFO-45	$38,0 \pm 1,6$	34,55

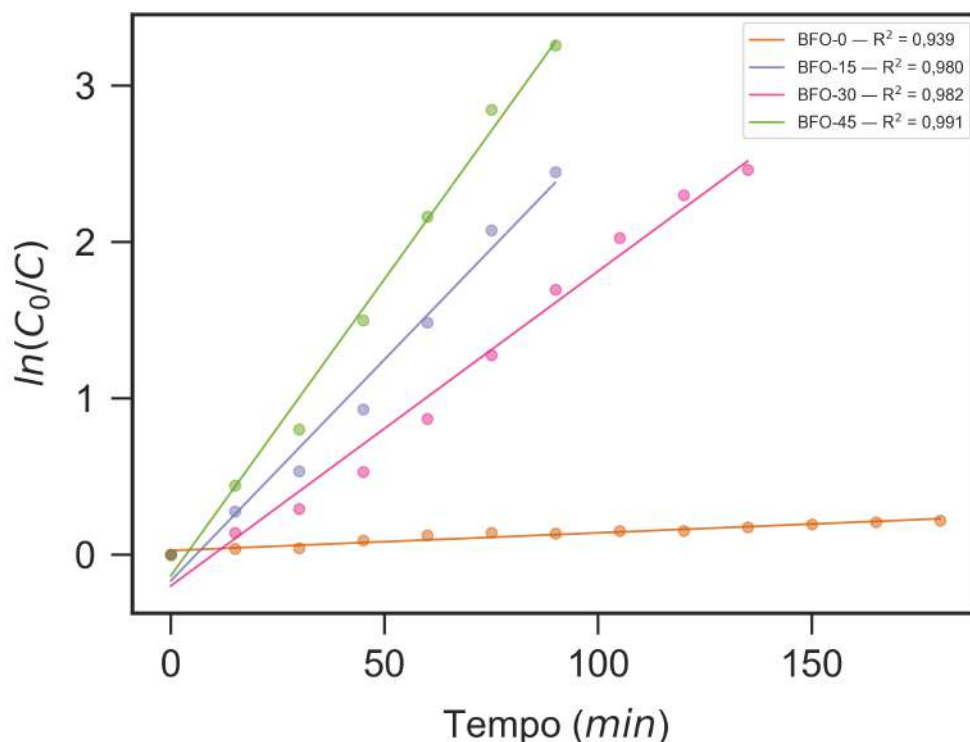


Figura 4.14: Estudo cinético de pseudo-primeira ordem para a degradação piezocatalítica do corante utilizando nanocatalisadores de BiFeO_3 . O gráfico apresenta o ajuste linear da razão de concentrações ($\ln(C_0/C)$) em função do tempo de reação. As inclinações das retas representam as constantes de velocidade K , onde os coeficientes de determinação ($R^2 > 0,93$) confirmam a adequação do modelo para todas as amostras. Os resultados demonstram um aumento progressivo na constante de velocidade, aumento da inclinação da reta, conforme o tempo de moagem é estendido, com a amostra BFO-45 exibindo a maior reatividade cinética do sistema.

O melhor desempenho da amostra BFO-45 pode estar associado a uma combinação de fatores estruturais induzidos pelo processo de criomoagem, tais como a geração de defeitos cristalinos, o aumento do *microstrain*, a redução do tamanho médio dos cristalitos e das partículas, além da desagregação de aglomerados. Essas modificações estruturais e microestruturais tendem a aumentar a área superficial específica do material, bem como a densidade de sítios ativos disponíveis para a reação. Ademais, a presença de defeitos pode favorecer a separação e o transporte de cargas geradas pelo efeito piezoelétrico sob excitação ultrassônica, reduzindo a recombinação elétron-buraco e, conseqüentemente, aumentando a eficiência do processo de degradação do A.M [223].

Dessa forma, os resultados obtidos demonstram que é possível explorar de maneira eficiente a propriedade piezoelétrica do semiconductor BFO em processos catalíticos, evidenciando o potencial desse material para aplicações em tratamento de efluentes e remediação ambiental, especialmente quando submetido a estratégias de engenharia estrutural como a criomoagem.

4.4.3 Fotocatálise

Os ensaios de fotocatalise foram conduzidos utilizando os mesmos parâmetros experimentais adotados nos experimentos anteriores, incluindo o valor de pH da solução, de modo a permitir uma comparação direta entre os diferentes mecanismos catalíticos investigados. A principal modificação experimental consistiu na utilização de uma lâmpada halógena de 500 W, posicionada a uma distância de 30 cm da solução, atuando como fonte de ativação do catalisador heterogêneo. Considerando que o valor do *band-gap* do BFO se encontra na região do visível [135], tornou-se pertinente a realização de um estudo para avaliar os efeitos da excitação luminosa na degradação do azul de metileno.

A partir dos resultados apresentados na Figura 4.15, observa-se que, assim como nos ensaios de piezocatálise, as amostras submetidas à criomoagem apresentaram desempenho superior quando comparadas à amostra não criomoída. Esse comportamento reforça a importância da nanoestruturação do material para a obtenção de melhores eficiências na degradação de compostos orgânicos. A amostra BFO-0 apresentou uma concentração remanescente de corante superior a 95% após 180 minutos de reação, indicando uma atividade fotocatalítica limitada. Em contraste, as amostras BFO-15, BFO-30 e BFO-45 exibiram concentrações residuais de aproximadamente 52%, 0% e 41%, respectivamente.

Dentre as amostras analisadas, a BFO-30 destacou-se de forma significativa, apresentando a maior taxa de degradação sob irradiação luminosa, onde foi observado uma degradação total em 150 minutos, neste mesmo tempo, as amostras BFO-0, BFO-15 e BFO-45, apresentavam uma concentração remanescente de A.M. de 96%, 58% e 48%, respectivamente. Esse resultado pode estar relacionado a uma condição ótima de nanoestruturação, na qual o equilíbrio entre tamanho de partícula, densidade de defeitos e propriedades eletrônicas favorece a absorção da luz visível e a geração eficiente de pares elétron-buraco.

A partir da comparação entre os resultados obtidos nos ensaios de fotocatalise e piezocatálise, torna-se evidente que a performance associada ao efeito piezoelétrico é superior àquela obtida exclusivamente por ativação luminosa. Tal diferença pode ser atribuída ao mecanismo adicional de separação de cargas induzido pela deformação mecânica do material, inexistente nos ensaios puramente fotocatalíticos. Os valores das constantes cinéticas de pseudo primeira ordem, obtidos para os ensaios de fotocatalise, encontram-se apresentados na Tabela 4.4.

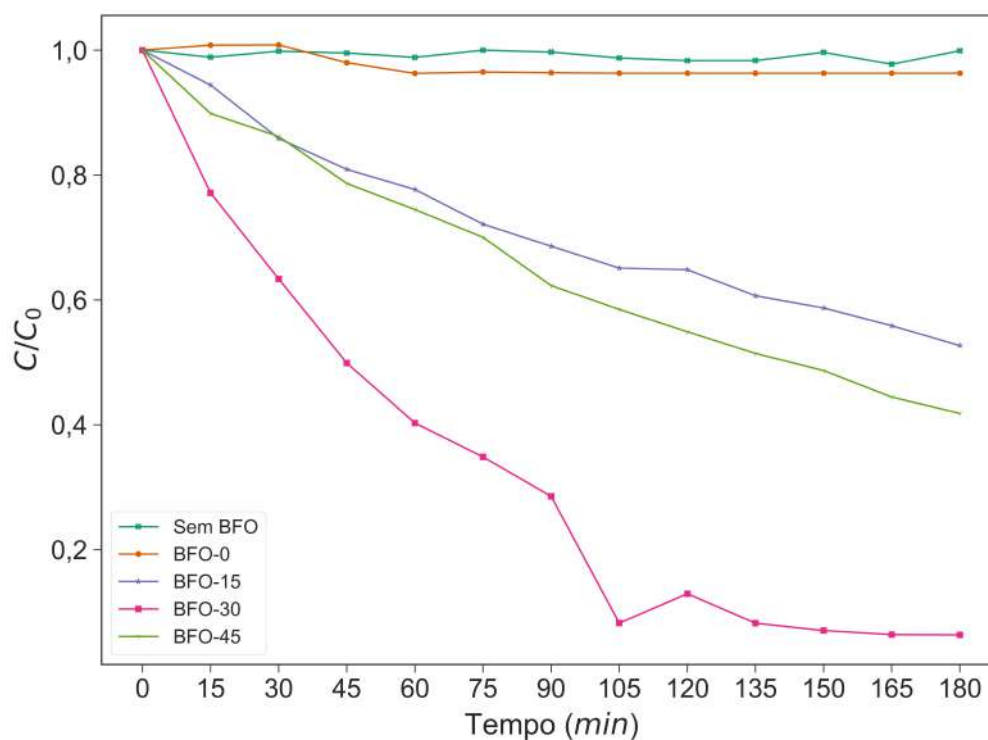


Figura 4.15: Avaliação da atividade fotocatalítica dos nanocatalisadores de BiFeO_3 na degradação do corante Azul de Metileno em função do tempo de exposição a luz. O gráfico apresenta a variação da concentração relativa (C/C_0) ao longo de 180 minutos, comparando a catálise sem nanocatalisador, BFO de sinterização rápida e com amostras submetidas a criomoagem por 15, 30 e 45 minutos. Observa-se que o aumento do tempo de moagem potencializa a taxa de degradação, com a amostra BFO-30 atingindo a decomposição total do corante.

Tabela 4.4: A tabela apresenta os valores de reação de primeira ordem para os ensaios de fotocatalise

Amostras	K ($\times 10^{-3} \text{min}^{-1}$)	Velocidade de Reação Relativa
BFO-0	$0,3 \pm 0,1$	1
BFO-15	$3,3 \pm 0,1$	11
BFO-30	$13,8 \pm 0,4$	46
BFO-45	$4,8 \pm 0,1$	16

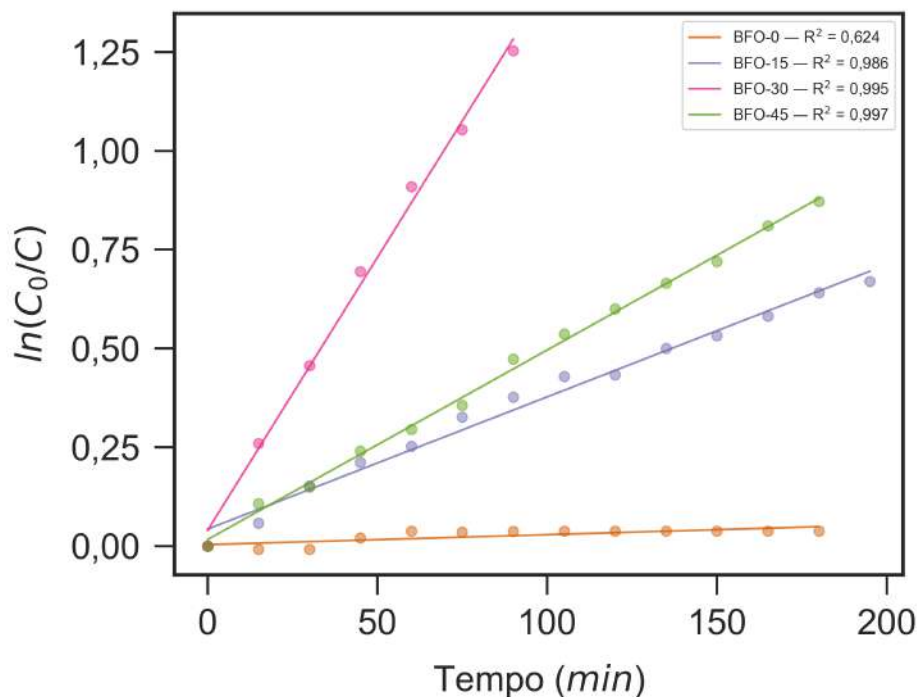


Figura 4.16: Estudo cinético de pseudo-primeira ordem para a degradação fotocatalítica do corante utilizando nanocatalisadores de BiFeO_3 . O gráfico apresenta o ajuste linear da razão de concentrações ($\ln(C_0/C)$) em função do tempo de reação. As inclinações das retas representam as constantes de velocidade k , onde os coeficientes de determinação ($R^2 > 0,93$) confirmam a adequação do modelo para todas as amostras. Os resultados demonstram um aumento progressivo na constante de velocidade conforme o tempo de moagem é estendido, com a amostra BFO-30 exibindo a maior reatividade cinética do sistema.

A amostra BFO-30 apresentou a maior velocidade de reação dentre os ensaios fotocatalíticos, sendo, portanto, considerada a mais eficiente quando apenas a luz é utilizada como agente de ativação, como é possível constatar na Figura 4.16. Esse comportamento, observado nas amostras criomoídas, sugere que o grau de nanoestruturação, combinado com a mudança na intensidade de absorção da região do visível e à presença de defeitos estruturais introduzidos durante a criomoagem, desempenha um papel fundamental na modulação da atividade fotocatalítica do material. Ainda é possível observar que, o nanocatalisador criomoido por 30 minutos, tem uma velocidade relativa de reação 46 vezes maior do que a amostra sem criomoagem, onde apenas a amostra criomoída apresentou degradação total da solução de A.M.

4.4.4 Piezo-Fotocatálise

Após a realização dos ensaios individuais de piezocatálise e fotocatalise, o acoplamento dessas duas técnicas é tido como um caminho natural deste estudo, uma vez que ambas exploram mecanismos distintos, porém potencialmente sinérgicos, de ativação catalítica. Assim,

foram conduzidos ensaios de piezo-fotocatálise com o objetivo de verificar se a atuação simultânea da excitação mecânica, via ultrassom, e da irradiação luminosa promove uma melhoria adicional na eficiência de degradação do azul de metileno para todas as amostras analisadas.

Conforme apresentado na Figura 4.17, observa-se novamente que as amostras submetidas à criomoagem apresentam tempos de degradação significativamente menores quando comparadas à amostra não criomoída (BFO-0). Entre elas, as amostras BFO-30 e BFO-45 destacam-se como as mais eficientes, promovendo a degradação total do corante em aproximadamente 75 minutos, enquanto as amostras BFO-0 e BFO-15 apresentam uma concentração remanescente de A.M. de 52% e 26%. Esse resultado evidencia que o processo de criomoagem contribui para o desempenho catalítico também no regime combinado de piezo-fotocatálise.

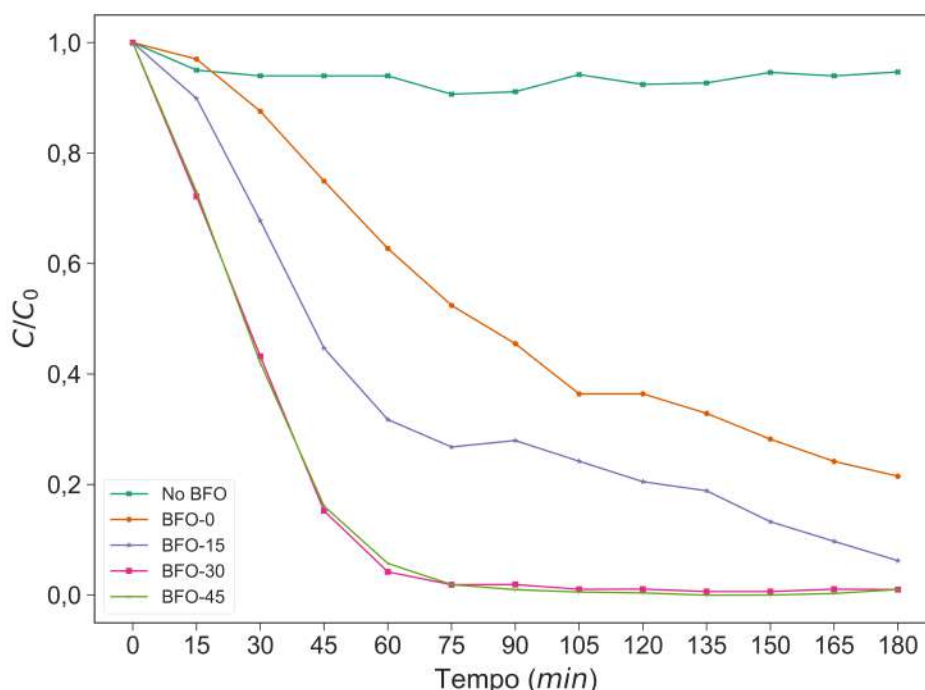


Figura 4.17: Avaliação da atividade piezo-fotocatalítica dos nanocatalisadores de BiFeO_3 na degradação do corante Azul de Metileno em função do tempo de exposição à vibração ultrassônica e a luz. O gráfico apresenta a variação da concentração relativa (C/C_0) ao longo de 180 minutos, comparando a catálise (Sem BFO), BFO de sinterização rápida e com amostras submetidas a criomoagem por 15, 30 e 45 minutos. Observa-se que o aumento do tempo de moagem potencializa a taxa de degradação, com as amostras BFO-45 e BFO-30 atingindo a decomposição total do corante.

A Tabela 4.5 apresenta as constantes cinéticas obtidas a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo de pseudo-primeira ordem. Observa-se que as amostras criomoídas, BFO-30 e BFO-45, apresentam os maiores valores da constante de velocidade. Onde os nanocatalisadores, BFO-30 e BFO-45, apresentam a constante de velocidade de reação 6 vezes maior do que a amostra sem criomoagem.

Tabela 4.5: A tabela apresenta os valores de reação de primeira ordem para os ensaios de piezo-fotocatálise

Amostras	K ($\times 10^{-3} \text{min}^{-1}$)	Velocidade de Reação Relativa
BFO-0	$9,0 \pm 0,3$	1
BFO-15	$13,9 \pm 0,9$	1,54
BFO-30	$56 \pm 5,7$	6,24
BFO-45	$54 \pm 5,7$	6,02

Alinhado com isso, temos a Figura 4.18, onde é possível observar que nos ensaios de piezo-fotocatálise, com exceção do BFO-15, que os nanocatalisadores tem uma melhora substancial de velocidade de reação. O que reafirma que o processo ocorre sem competição.

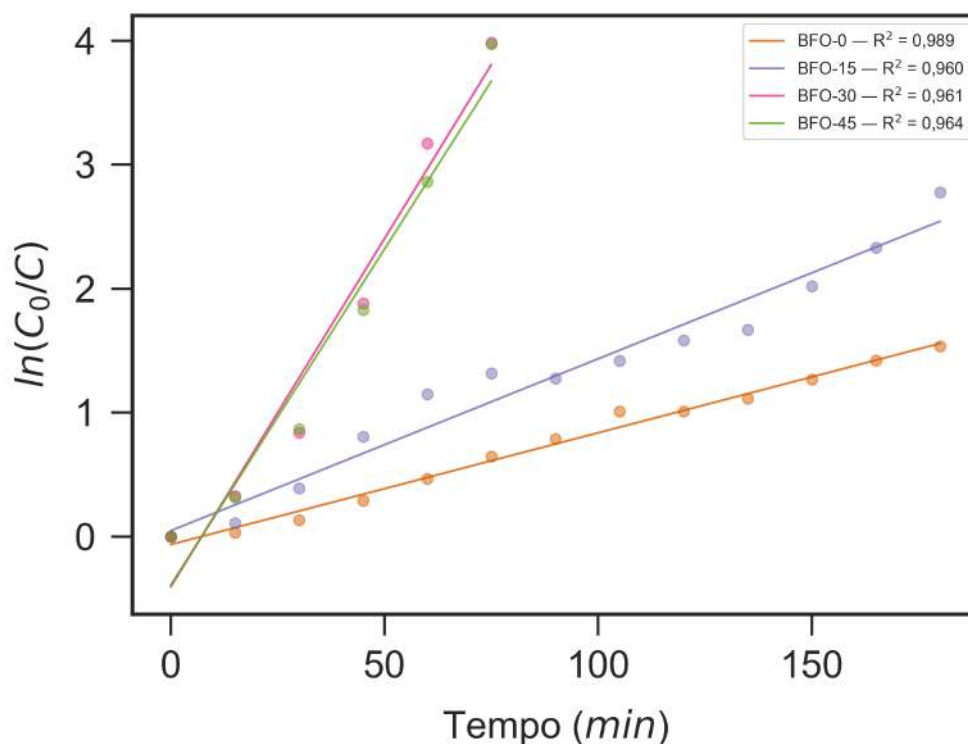


Figura 4.18: Estudo cinético de pseudo-primeira ordem para a degradação piezofotocatalítica do corante utilizando nanocatalisadores de BiFeO_3 . O gráfico apresenta o ajuste linear da razão de concentrações ($\ln(C_0/C)$) em função do tempo de reação. As inclinações das retas representam as constantes de velocidade k , onde os coeficientes de determinação ($R^2 > 0,96$) confirmam a adequação do modelo para todas as amostras. Os resultados demonstram um aumento progressivo na constante de velocidade conforme o aumento do tempo de criomoagem, com nanocatalisadores BFO-30 e BFO-45 exibindo as maiores reatividade cinética do sistema.

4.4.5 Comparativo dos mecanismos de ativação dos processos de degradação

Analisando os métodos de degradação em conjunto, temos uma percepção da melhora promovida na degradação ao adicionar o catalisador e a utilização da piezo-fotocatálise. A análise dos perfis de degradação dos melhores nanocatalisadores em diferentes meios de ativação, acrescido da amostra BFO-0 piezo-foto, a Figura 4.19 sugere que não há competição entre os mecanismos piezoelétrico e fotocatalítico. Pelo contrário, observa-se um efeito de complementação entre ambos. Aonde a amostra BFO-45, quando submetida a piezo-fotocatálise, degradou totalmente o corante em aproximadamente 75 minutos, enquanto que por ativação piezo degradou totalmente em 90 minutos, uma melhora de 16,7%. Comparado com o nanocatalisador BFO-30, utilizado na fotocatalálise, foi possível obter uma redução de tempo de degradação expressiva de 150 minutos para 75 minutos (BFO-45 piezo-foto), isso representa uma melhora de 50%. Comparando o resultado de melhora temporal com o encontrado na literatura, tendo como comparativo os resultados obtidos por Liu e colaboradores [224] que obteve a degradação total do corante laranja de metila em 80 minutos, utilizando nanofios de titanato de bário (BaTiO_3). Apesar das diferenças, corante e catalisador, os meios de ativação utilizados foram os mesmos, e o melhoramento expressivo também foi observado quando utiliza a piezo-fotocatálise. A superposição dos meios de ativação favorece a separação e o transporte dos portadores de carga, reduzindo a taxa de recombinação elétron-buraco e intensificando a formação de espécies reativas na superfície do catalisador [224]. Esse efeito sinérgico tem sido reportado na literatura para sistemas piezo-fotocatalíticos, nos quais o campo elétrico interno atua como um agente adicional de polarização, potencializando a eficiência do processo fotocatalítico convencional [91,169,225].

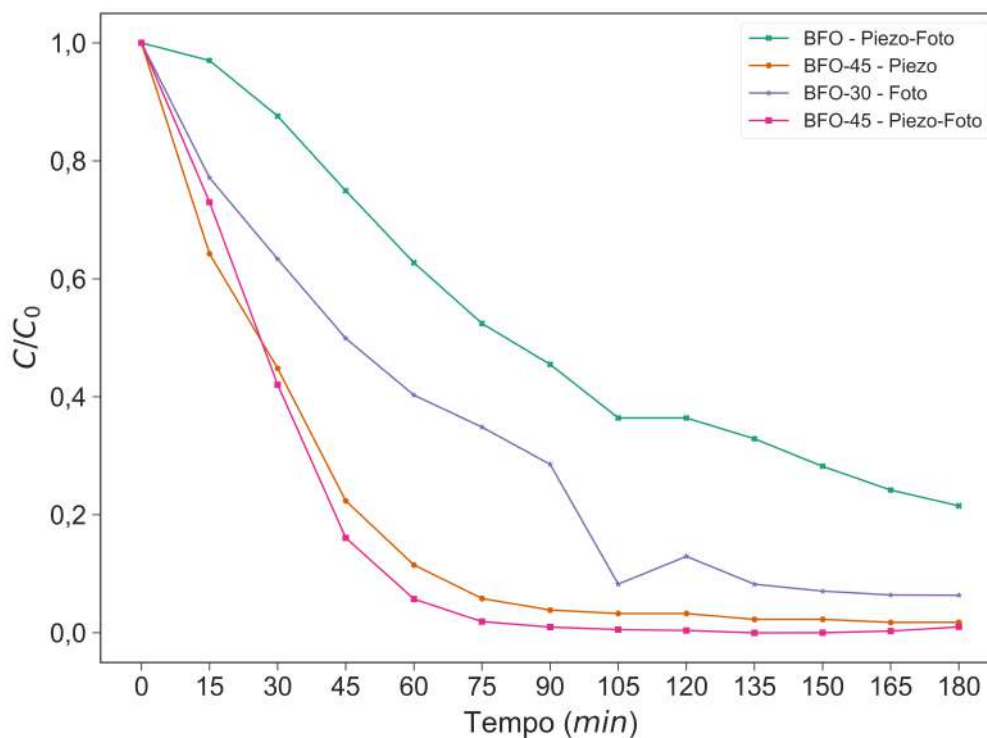


Figura 4.19: Comparação da eficiência de degradação da concentração relativa (C/C_0) do corante azul de metileno em função do tempo, consolidando os melhores desempenhos obtidos para cada método de ativação. O gráfico contrasta a atividade fotocatalítica (BFO-30 - Foto), piezocatalítica (BFO-45 - Piezo) e piezofotocatalítica (BFO-45 - Piezo-Foto), utilizando como referência a amostra sem criomoagem sob efeito combinado (BFO - Piezo-Foto). Os resultados evidenciam que o acoplamento sinérgico entre vibração mecânica e radiação luminosa na amostra criomoída por 45 minutos resulta na cinética de degradação mais acelerada, superando a eficiência dos métodos isolados e demonstrando o impacto positivo da engenharia de defeitos induzida pela moagem de alta energia à baixas temperaturas.

A comparação da constante de degradação de todos os meios de degradação e amostras, vide Tabela 4.6, podemos observar, novamente, que ao realizar o acoplamento das técnicas temos um aumento significativo na constante de reação. Onde o nanocatalisador BFO-0 sob ativação piezo-foto teve uma melhora de 30 vezes, quando comparado apenas foto e 8 vezes em relação a piezo. É possível constatar ainda que, a nanoestruturação dos catalisadores utilizando criomoagem, foi primordial para o melhoramento da performance catalítica. E as amostras criomoídas BFO-30 e BFO-45, nos ensaios de piezo-foto, tiveram um aumento, da constante de velocidade de reação, de 179% e 42%, quando comparadas apenas aos ensaios de piezo. Na literatura é possível encontrar trabalhos que correlacionam o melhoramento catalítico com a inserção de defeitos, An e colaboradores mostraram que é possível melhorar a performance piezocatalítica do BaTiO_3 ao adicionar defeitos [226]. Ma e colaboradores, realizaram a inserção de defeitos estruturais e obtiveram uma resposta fotocatalítica na produção de hidrogênio (H_2), ao utilizar redes metalorgânicas (MOFs) [227]. Enquanto Mani

e colaboradores, mostraram que o acoplamento de piezocatálise e fotocatálise resulta em uma melhora na eficiência catalítica na degradação do azul de metileno utilizando nanotubos de $\text{Bi}_{0,9}\text{Gd}_{0,07}\text{La}_{0,03}\text{FeO}_3$ com defeitos superficiais [228]. Esses estudos reforçam que a engenharia de defeitos, aplicada a nanocatalisadores, é uma técnica promissora para se obter o melhoramento piezocatalítico, fotocatalítico e agora temos mais uma constatação do melhoramento na combinação de ambos os métodos de ativação.

Tabela 4.6: Valores da constante de velocidade de primeira ordem para os ensaios de piezo, foto e piezo-fotocatálise, feitos até 180 minutos.

Amostras	Foto		Piezo		Piezo-Foto	
	K $\times 10^{-3} \text{min}^{-1}$	Tempo (min)	K $\times 10^{-3} \text{min}^{-1}$	Tempo (min)	K $\times 10^{-3} \text{min}^{-1}$	Tempo (min)
BFO-0	0,3	-	1,1	-	9,0	-
BFO-15	3,3	-	28,3	-	13,9	-
BFO-30	13,8	150	20,1	-	56,2	75
BFO-45	4,8	-	38,0	90	54,2	75

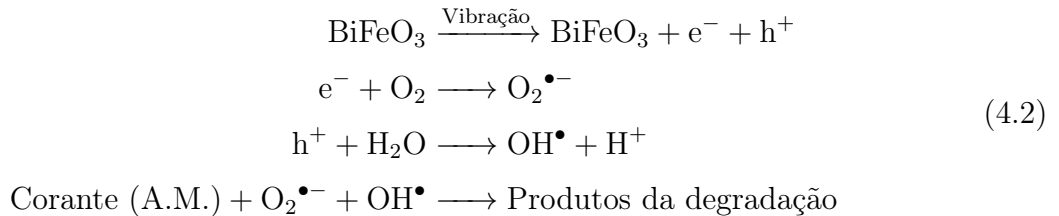
4.4.6 Capturadores de cargas

Nos processos de degradação expostos anteriormente, é razoável pensar que alguma espécie reativa é formada. E um fator que influencia os mecanismos de ativação, piezo, foto e piezo-foto, envolve as reações de redox na superfície dos nanocatalisadores, em que moléculas orgânicas poderiam ser eventualmente decompostas pelos métodos de ativação por algumas espécies reativas [229]. Para elucidar a influencia das espécies reativas na degradação, ensaios utilizando capturadores de cargas EDTA [141,229], AgNO_3 [141,144,229] e Isopropanol [141,230], foram realizados. Os quais são responsáveis por capturar os buracos da superfície, elétrons e radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), respectivamente. Os testes foram realizados, utilizando a amostra BFO-45 a qual apresentou uma ótima eficiência na degradação do A.M.

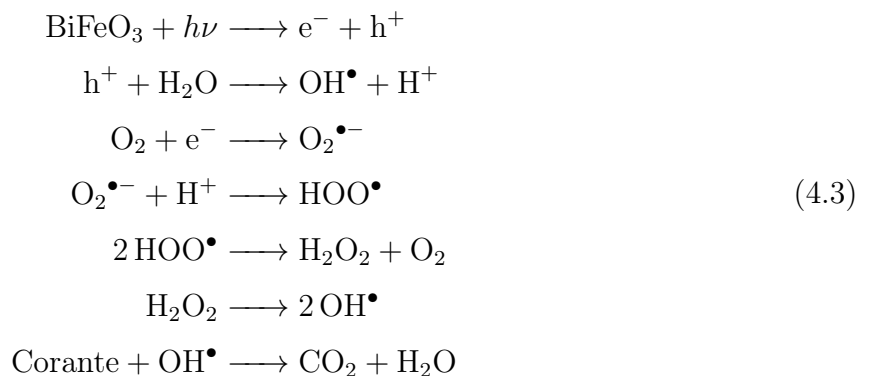
Os pontos de normalização observado nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22, são frutos dos ensaios de degradação. A metodologia empregada foi a de após a correção do pH da solução de azul de metileno uma aliquota de 5 ml foi retirada e analisada no UV-Vis, contudo, não foi realizada para todos os experimentos, em especial os experimentos de EDTA, posto isso, foi utilizado um valor médio de cada ensaio para a normalização e utilizado para elucidar os comportamentos observados nos experimentos.

Apesar do mecanismo de ativação piezo não ser inteiramente compreendido, o processo de degradação pode ser atribuído a um piezopotencial que é gerado por forças mecânicas advindas do colapso das bolhas que são formadas na solução [38]. Na equação 4.2, esse piezopotencial faz a separação dos elétrons e^- e buracos h^+ termicamente gerados e são

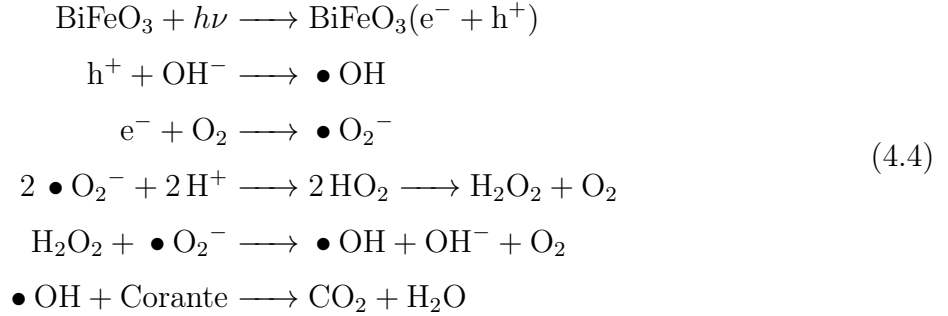
direcionados para a superfície do nanocatalisador, uma vez que atigem a superfície eles interagem com as moléculas da solução e promovem a reação. Essa reação de degradação do corante utilizando BiFeO₃, para o método de ativação piezo [38,231], pode ser expressa da seguinte forma:



O mecanismo de fotodegradação de corante utilizando a perovskita BiFeO₃ [141,232], é aceito como uma reação que se inicia com os elétrons presentes na superfície do nanocatalisador BiFeO₃ e quando na presença de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ocorre a produção de radicais hidroxilas •OH⁻. Ao mesmo tempo, os buracos do catalisador podem reagir com H₂O adsorvido e produzir mais radicais •OH⁻. Onde a produção do ion de superóxido O₂⁻ que forma radical hidroperoxilo HOO^{*}, isso desencadeia a formação de peróxido de hidrogênio H₂O₂ o que se dissocia em radicais hidroxilas •OH⁻. Por fim, esses radicais altamente reativos promovem a degradação do corante presente na solução e resulta em produtos mais estáveis. A reação que reje o mecanismo, pode ser expressa por:



Apesar do acoplamento dos mecanismos piezo-fotocatalítico ser recente, o mecanismo de degradação pode ser dado a ação de um piezopotencial, onde os elétrons (e^-) e buracos (h^+) se deslocam para a superfície do nanocatalisador [233]. E lá, os elétrons podem reagir com as moléculas de O₂ para produzir o ânion superóxido •O₂⁻, em seguida é transformado em radicais hidroxilas •OH, expresso na Equação 4.4. É esperado que os buracos reagem com hidroxila, formando •OH, onde os corantes podem ser oxidados e formarem CO₂ e H₂O [234]. As reações fisico-químicas podem ser expressas como:



Analisando as Figuras 4.20, 4.21 e 4.22, podemos notar que ao adicionar o capturador de buracos (h^+) EDTA, com concentração de 1 mmol, resulta em uma inicial supressão da degradação do corante azul de metileno [229] e posteriormente, a partir da ativação do nanocatalisador, uma possível dissociação do corante presente no catalisador criomoldado de 45 minutos. Esse efeito sugere que os portadores de cargas gerados h^+ são os principais envolvidos nos meios de degradação da solução de azul de metileno [89, 229]. Sendo ainda que os buracos podem ter participação direta na reação de degradação, $h^+ + \text{A.M.} \longrightarrow$ produtos da degradação, ou podem reagir com a água e produzir radical hidroxila $\bullet\text{OH}$, $h^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \bullet\text{OH}$ [144].

No caso do isopropanol, empregado como capturador de radicais $\bullet\text{OH}$ na quantidade absoluta de 1 mmol, verifica-se, de modo geral, o incremento no desempenho catalítico. Tal resultado contrasta com parte da literatura, na qual o isopropanol apresenta atuação eficiente na supressão de radicais hidroxila [141, 235, 236]. Esse comportamento pode estar associado a fatores como o pH da solução [237] e a concentração utilizada do capturador [238], variáveis que influenciam tanto a estabilidade das espécies reativas quanto a dinâmica das reações superficiais. Dito isso, é possível conjecturar que ao adicionar o capturador de $\bullet\text{OH}$, pode ocorrer uma prevenção na recombinação de cargas [237] e isso levar a ter mais elétrons livres para reagirem com oxigênio, formar superóxido e eventualmente podem gerar peróxido de hidrogênio, esse fenômeno potencializa o processo de degradação [141]. Contudo, Ding e colaboradores questionam o quão confiável é o uso de álcool como capturador de carga [239], mostrando que há uma variação na reprodutibilidade devido a baixas concentrações de álcool que não conseguem suprimir reações entre os radicais hidroxilas $\bullet\text{OH}$ e o contaminante, onde que altas concentrações de álcool pode gerar uma grande quantidade de peróxido de hidrogênio H_2O_2 , o que pode reagir e se transformar em $\bullet\text{OH}$ ou ânion superóxido $\bullet\text{O}_2^-$, o que é altamente reativos nas reações de degradação e pode levar a má interpretação dos resultados obtidos.

Quando é adicionado AgNO_3 , capturador de elétrons, é possível observar que a eficiência na degradação da solução de A.M. é drasticamente aumentada em todos os processos. Uma das explicações para esse comportamento é a de que o capturador de elétrons (e^-) favorece

o consumo dos elétrons gerados pelas reações, contribuindo na separação dos pares elétrons-buracos, $h^+ + e^-$, isso diminui o processo de recombinação e, conseqüentemente, gera uma maior disponibilidade de buracos ativos na superfície do nanocatalisador [229], o que aumenta o tempo da presença dos elétrons/buracos [144], ou esse comportamento pode ser devido a deposição de partículas de prata [240]. Os resultados de $AgNO_3$ apontam que há ainda uma grande ocorrência de processo de recombinação de cargas, assim abre-se a possibilidade de se melhorar o desempenho destes nanocatalisadores promovendo uma melhor separação das cargas. Um dos mecanismos para ser explorado que promovem uma melhora na separação dos pares elétrons-buracos, é por meio de heterojunções, Li e colaboradores, mostraram que houve uma melhora da eficiência fotocatalítica na degradação de composto orgânico utilizando a heterojunção de $BiFeO_3/Ag/g-C_3N_4$ [241]. Já Liu e companhia, mostrou que ocorreu um melhoramento do desempenho na degradação de corante violeta de metila, com a heterojunção do $BiFeO_3$ com TiO_2 (dióxido de titânio) [242].

De maneira geral, os resultados obtidos com os capturadores EDTA, isopropanol e $AgNO_3$ indicam que as espécies reativas predominantes no processo de degradação do azul de metileno apresentam dependência da disponibilidade de buracos, evidenciada pela supressão sistemática da degradação na presença de EDTA. Na ativação combinada piezo-foto, o aumento de eficiência observado com a adição do capturador de elétrons aponta para um cenário favorável à intensificação da separação de cargas.

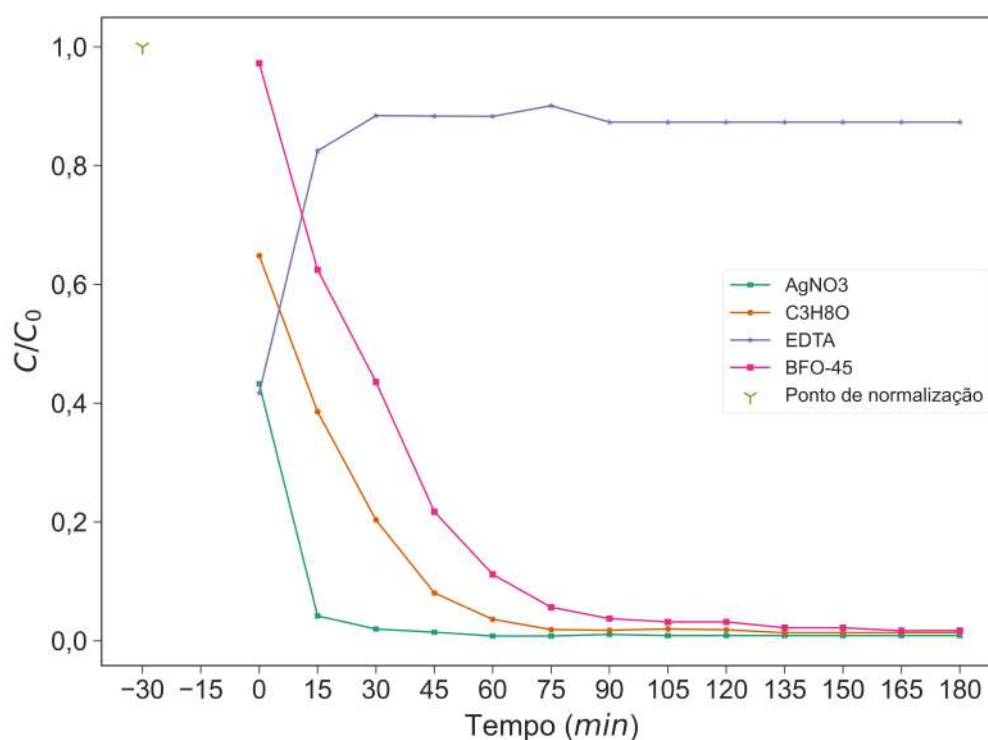


Figura 4.20: Estudo do mecanismo piezocatalítico da amostra BFO-45 por meio de ensaios com sequestrantes de espécies reativas na degradação do A.M. O gráfico ilustra a variação da concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de vibração mecânica na presença de EDTA (sequestrante de buracos fotogerados, h^+), C_3H_8O (isopropanol, sequestrante de radicais $\bullet OH$) e $AgNO_3$ (nitrato de prata, sequestrante de elétrons, e^-).

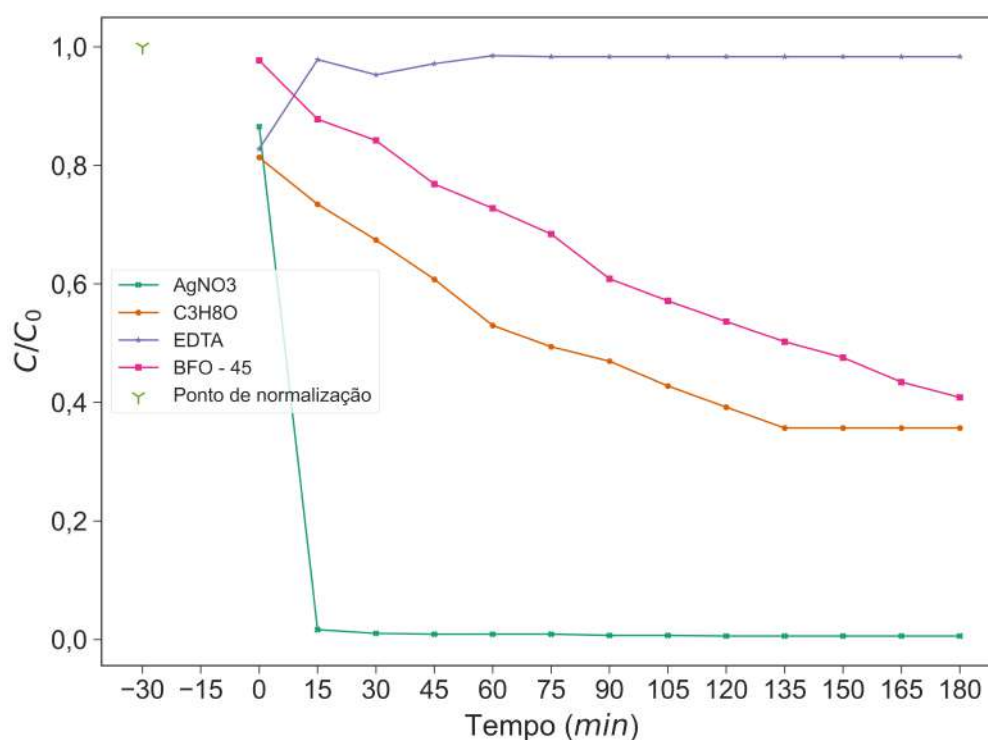


Figura 4.21: Estudo do mecanismo fotocatalítico da amostra BFO-45 por meio de ensaios com sequestrantes de espécies reativas na degradação do A.M. O gráfico ilustra a variação da concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de vibração mecânica na presença de EDTA (sequestrante de buracos fotogerados, h^+), C_3H_8O (isopropanol, sequestrante de radicais $\bullet OH$) e $AgNO_3$ (nitrato de prata, sequestrante de elétrons, e^-).

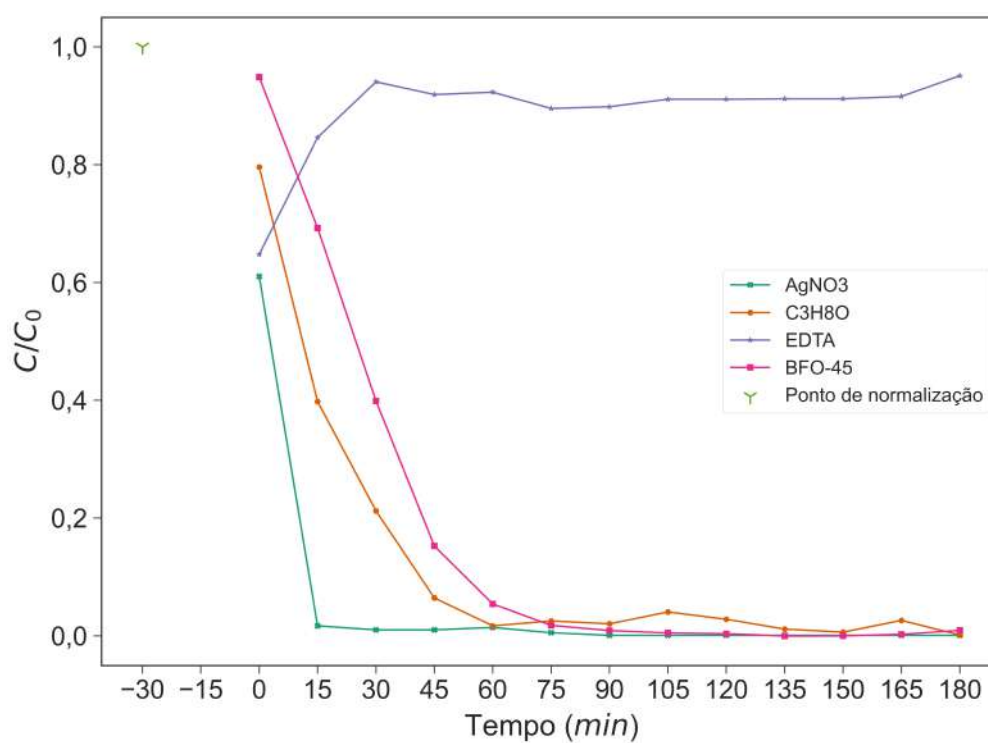


Figura 4.22: Estudo do mecanismo piezo-fotocatalítico da amostra BFO-45 por meio de ensaios com sequestrantes de espécies reativas na degradação do A.M. O gráfico ilustra a variação da concentração relativa (C/C_0) em função do tempo de vibração mecânica na presença de EDTA (sequestrante de buracos fotogerados, h^+), C_3H_8O (isopropanol, sequestrante de radicais $\bullet OH$) e $AgNO_3$ (nitrato de prata, sequestrante de elétrons, e^-).

Conclusões e Perspectivas

A obtenção dos catalisadores de BiFeO_3 por meio da moagem em altas energias e do método de sinterização rápida mostrou-se eficaz, conforme constatado pela análise do padrão de difração de raios X. Além disso, essas análises evidenciaram uma redução no tamanho do cristalito e uma maior variação da porcentagem de *microstrain* em decorrência do processo de criomoagem. O processo de nanoestruturação do catalisador, utilizando o método de criomoagem com intervalos de 15, 30 e 45 minutos, resultou em amostras com alterações morfológicas. As análises de micrografia, realizadas com microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, confirmam que o aumento do tempo de criomoagem promove a diminuição do tamanho dos aglomerados e o aumento da rugosidade superficial, resultando em catalisadores com maior variação da porcentagem de *microstrain*.

O objetivo central deste trabalho, o melhoramento catalítico do BFO na degradação do corante azul de metileno por meio de processos oxidativos avançados, foi alcançado a partir da análise dos resultados experimentais obtidos nos ensaios de piezocatálise, fotocatálise e piezo-fotocatálise. O método de ativação mecânica, baseado no efeito piezoelétrico, mostrou-se eficiente para promover a degradação da solução de A.M., sendo que o nanocatalisador criomoído por 45 minutos apresentou o melhor desempenho piezocatalítico. No método de ativação por luz, o catalisador criomoído por 30 minutos foi o que apresentou maior desempenho catalítico. Já na combinação dos métodos, piezo-fotocatálise, a amostra criomoída por 30 minutos apresentou o maior coeficiente de degradação. Dessa forma, observa-se que as amostras com maior geração de defeitos, decorrentes do processo de criomoagem, resultaram em melhoramento catalítico. Essa observação, abre um potencial de aplicação da engenharia de defeitos no desenvolvimento e melhoramento dos nanocatalisadores aplicados a degradação e tratamentos de água de rejeito. Nos estudos com capturadores de cargas, foi possível obter uma compreensão do comportamento catalítico do sistema.

Em termos quantitativos, na piezocatálise observou-se degradação total do corante em 90 minutos utilizando a amostra criomoída por 45 minutos, com constante de degradação de

$38 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, enquanto a amostra de referência atingiu apenas 13% de degradação no mesmo período, com $K = 1,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Na fotocatalise, a amostra criomoída por 30 minutos promoveu degradação completa em 150 minutos, com $K = 13,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, ao passo que a amostra não tratada apresentou apenas 5% de degradação e $K = 0,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Já na piezo-fotocatalise, as amostras criomoídas por 30 e 45 minutos proporcionaram degradação total em 75 minutos, com constante aproximada de $56 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, enquanto a amostra de referência ainda apresentava 56% de corante remanescente e $K = 9,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, evidenciando a relevância da moagem em baixas temperaturas para a melhoria do desempenho catalítico. De modo geral, verificou-se que o aumento na densidade de defeitos estruturais, induzido pelo processo de criomoagem, contribuiu significativamente para o aprimoramento da atividade catalítica. Esse resultado evidencia o potencial da engenharia de defeitos como estratégia promissora para o desenvolvimento e otimização de nanocatalisadores aplicados à degradação de poluentes e ao tratamento de águas residuais.

Os estudos envolvendo capturadores de carga permitiram aprofundar a compreensão do comportamento do sistema, indicando o papel essencial dos buracos, h^+ , no processo de degradação. Adicionalmente, observou-se uma redução significativa no tempo de degradação na presença de AgNO_3 , atuando como capturador de e^- , o que evidencia o potencial de aprimoramento do sistema por meio da captura de elétrons ou da mitigação dos processos de recombinação de cargas. Esse comportamento também contribui para explicar o melhor desempenho observado na piezocatalise, uma vez que o campo elétrico interno favorece a separação mais eficiente dos portadores de carga, sugerindo uma rota promissora para futuras melhorias no desempenho do nanocatalisador.

Em conclusão, os resultados obtidos indicam o potencial de aplicação do nanocatalisador de BiFeO_3 criomoído na degradação de compostos orgânicos como o azul de metileno. Algumas análises adicionais podem contribuir para melhor elucidação do tamanho do cristalito e *strain*, como a realização de experimentos em centros de pesquisa com fonte de síncrotron ou com monocromador de raios X. Além disso, há potencial para estudos mais aprofundados sobre os diferentes defeitos morfológicos e estruturais, que podem ser investigados por meio de técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. O comportamento observado com os capturadores de cargas EDTA e AgNO_3 nos ensaios de piezo-fotocatalise sugere potencial para pesquisas voltadas ao desenvolvimento de estratégias que promovam maior geração e preservação de elétrons e buracos fotogerados, ampliando a eficiência do sistema catalítico. Adicionalmente, a utilização de outros corantes, como rodamina B e alaranjado de metila, torna-se relevante para comparação com estudos presentes na literatura e para a verificação do potencial de degradação do nanocatalisador frente a diferentes compostos orgânicos.

Equação de Bragg

A difração de Bragg, ocorre quando uma radiação eletromagnética, usualmente raios x, que tem tamanho comparável ao espaçamento atômico do material, incide em uma amostra cristalina. O feixe então é difratado pelos átomos no sistema e é submetido a interferência construtiva que está de acordo com a lei de Bragg.

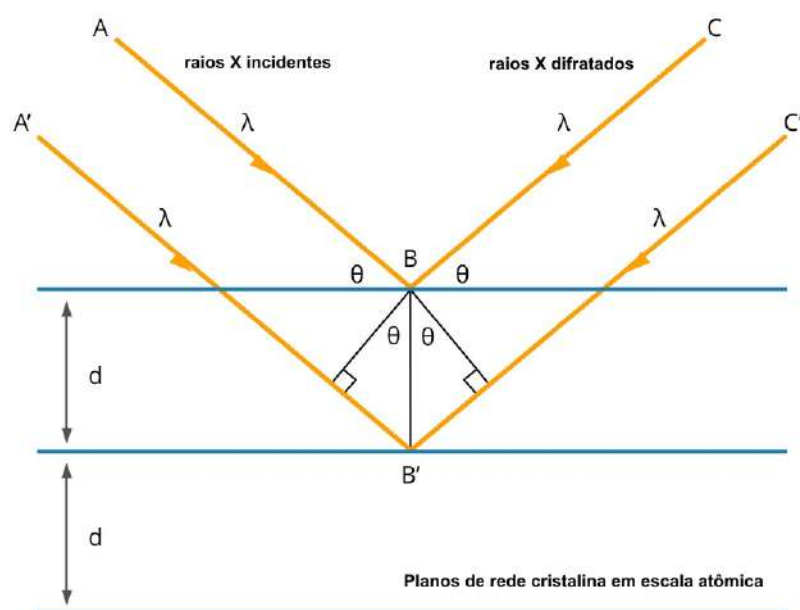


Figura A.1: Feixe incidente e difratado nos planos cristalinos

Considere as condições necessárias para que as fases dos feixes coincidam quando o ângulo de incidência for igual ao ângulo de reflexão. Os raios do feixe incidente estão sempre em

fase e paralelos até o ponto em que o feixe superior atinge a camada superior no átomo B. O segundo feixe continua para a próxima camada, onde é espalhado pelo átomo B'. O segundo feixe deve percorrer a distância extra $AB' + B'C$ para que os dois feixes continuem viajando adjacentes e paralelos. Essa distância extra deve ser um múltiplo inteiro (n) do comprimento de onda (λ) para que as fases dos dois feixes sejam iguais:

$$n\lambda = AB' + B'C$$

Sendo d a hipotenusa do triângulo retângulo ABB' , podemos usar trigonometria para relacionar d e (θ) à distância $(AB' + B'C)$. A distância AB' é oposta a (θ) , portanto,

$$AB' = d\sin(\theta)$$

Como $AB' = B'C$, então

$$2AB' = n\lambda$$

Substituindo temos,

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

APÊNDICE B

Método de Scherrer

O método de Scherrer, não chamar erroneamente de Debye-Scherrer [243], fundamenta-se na análise de difração de raios X (DRX) para a estimativa do tamanho médio de cristalitos em materiais nanocristalinos [244]. No conjunto de técnicas interpretativas de DRX, esta abordagem destaca-se por sua simplicidade, sendo frequentemente utilizada para o cálculo do tamanho de cristalito [213]. Diferente da análise qualitativa de fases, que utiliza a posição dos picos, o método de Scherrer permite uma análise quantitativa das propriedades físicas. O princípio baseia-se na observação do alargamento dos picos de difração: quanto menor o domínio cristalino, maior será a largura à meia altura (FWHM *Full Width at Half Maximum*) do pico correspondente [214]. A relação matemática é expressa pela Equação de Scherrer:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Na equação acima, a variável D define o tamanho médio do cristalito. O parâmetro K refere-se ao fator de forma, também conhecido como constante de Scherrer, cujo valor é frequentemente adotado como 0,9 quando se assume uma geometria esférica ou na ausência de informações morfológicas precisas sobre o material [216]. A radiação incidente é representada pelo comprimento de onda λ , que para equipamentos com anodo de cobre (Cu-K α), tem-se o valor de 0,15406 nm.

A sensibilidade do método reside no parâmetro β , que corresponde à largura à meia altura do pico de difração FWHM. Por fim, θ indica o ângulo de Bragg, que indica a posição angular do pico no espectro. Comparativamente a outros modelos, a equação de Scherrer possui limitações específicas. Uma das principais está no fato de atribuir todo o alargamento do pico exclusivamente ao tamanho do cristalito, desconsiderando a contribuição de tensões

internas na rede (microdeformações, defeitos ou contornos de grão) [212]. Modelos mais completos, como o método de Williamson-Hall, permitem a deconvolução dessas contribuições, separando o efeito do tamanho daquele provocado pela deformação da rede [206]. Contudo, em geral, é necessário um padrão de difração que tenha separado $k\alpha$ de $k\beta$.

Para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos via Scherrer, é necessário subtrair a contribuição instrumental, da largura medida na amostra, utilizando um padrão microcristalino de referência [216, 244]. Além disso, a técnica é eficaz para cristalitos na faixa de até 100~200 nm, pois, acima deste limite, o estreitamento dos picos torna difícil a distinção entre o efeito de tamanho e as incertezas experimentais [216].

Cabe ressaltar que a estimativa do tamanho determinado por este método refere-se estritamente ao cristalito, que pode ser consideravelmente menor do que o tamanho de partícula observado em microscopia eletrônica (MEV/MET), visto que uma única partícula pode ser policristalina [213, 214].

Referências Bibliográficas

- [1] Batistela, C. H. & Dias, G. S. O futuro da água: Tecnologias que tornam a purificação mais eficiente (2025).
- [2] World Health Organization (WHO) & United Nations Children's Fund (UNICEF). Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000–2024: Special focus on inequalities. Tech. Rep., World Health Organization (WHO) and United Nations Children's Fund (UNICEF), Geneva (2025). Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
- [3] Postel, S. L. Entering an era of water scarcity: The challenges ahead. *Ecological Applications* **10**, 941–948 (2000).
- [4] Maheshwari, K., Agrawal, M. & Gupta, A. B. *Dye Pollution in Water and Wastewater*, 1–25 (Springer Singapore, Singapore, 2021).
- [5] Miranda, E. C., Prado, P. G. & León-Velarde, C. A systematic review of polluting processes produced by the textile industry and proposals for abatement methods. *Textile & Leather Review* **7**, 103 (2024).
- [6] Zhang, H. & outros. A review on progresses in reactive dye-containing wastewater treatment. *Water Practice & Technology* **19**, 2712–2735 (2024).
- [7] Hübner, U., Spahr, S., Lutze, H., Wieland, A., Rüting, S., Gernjak, W. & Wenk, J. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - guidance for systematic future research. *Heliyon* **10**, e30402 (2024).
- [8] Zhang, Y. & colaboradores. Wastewater treatment using membrane bioreactor technologies. *Polymers* **16**, 443 (2024).

- [9] Shinwari, A. & outros. The use of coagulation–flocculation for industrial colored wastewater. *Applied Sciences* **14**, 2184 (2024).
- [10] Liu, X. & colaboradores. Recent advances on sustainable adsorbents for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **11**, 110097 (2023).
- [11] Pendergast, M. M. & Hoek, E. M. A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy Environ. Sci.* **4**, 1946–1971 (2011).
- [12] Orange County Water District (OCWD). The gwrs process: Microfiltration, reverse osmosis and ultraviolet treatment. <https://www.ocwd.com/gwrs/the-process/> (2024).
- [13] arvoreagua. Imagem explicativa de ETA e ETE. <https://arvoreagua.org/saneamento/eta-e-ete> (2023).
- [14] Singh, A., Kumar, P., Mishra, R. & Sharma, S. A comprehensive review on comparison among effluent treatment methods and modern methods of treatment of industrial wastewater effluent from different sources. *Applied Water Science* **12**, 125 (2022).
- [15] Eddy, M. ., Tchobanoglous, G., Stensel, H. D., Tsuchihashi, R. & Burton, F. L. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery* (McGraw-Hill Education, 2020), 5 edn.
- [16] Orange County Water District (OCWD). Groundwater replenishment system: 2024 annual report. Tech. Rep., Orange County Water District (2024). URL <https://www.ocwd.com/wp-content/uploads/2024-GWRS-Annual-Report.pdf>.
- [17] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. & Saint, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* **44**, 2997–3027 (2010).
- [18] Waclawek, S., Lutze, H. V., Grübel, K., Padil, V. V., Černík, M. & Dionysiou, D. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal* **330**, 44–62 (2017).
- [19] Kasiri, M. B., Modirshahla, N. & Mansouri, H. Decolorization of organic dye solution by ozonation; optimization with response surface methodology. *International Journal of Industrial Chemistry* **4**, 1–10 (2013).
- [20] Georgiou, D. N., Melidis, P., Aivasidis, A. & Gimouhopoulos, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes and Pigments* **52**, 69–78 (2002).

- [21] Bokare, A. D. & Choi, W. Review of iron-free fenton-like systems for activating h₂o₂ in advanced oxidation processes. *Journal of hazardous materials* **275**, 121–35 (2014).
- [22] Al-Mamun, M. R., Kader, S., Islam, M. S. & Khan, M. Photocatalytic activity improvement and application of uv-tio₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2019).
- [23] Kathing, C. & Saini, G. A review of various treatment methods for the removal of dyes from textile effluent. *Recent Progress in Materials* **4**, 1–15 (2022).
- [24] Bell, A. J., Comyn, T. P. & Stevenson, T. J. Expanding the application space for piezoelectric materials. *APL Materials* **9**, 010901 (2021).
- [25] Krašný, M. J. & Bowen, C. R. A system for characterisation of piezoelectric materials and associated electronics for vibration powered energy harvesting devices. *Measurement* **168**, 108285 (2021).
- [26] Meng, N., Liu, W., Jiang, R., Zhang, Y., Dunn, S., Wu, J. & Yan, H. Fundamentals, advances and perspectives of piezocatalysis: A marriage of solid-state physics and catalytic chemistry. *Progress in Materials Science* **138**, 101161 (2023).
- [27] Hong, K.-S., Xu, H., Konishi, H. & Li, X. Direct water splitting through vibrating piezoelectric microfibers in water. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 997–1002 (2010).
- [28] Safi, R. & Shokrollahi, H. Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (bifeo₃) as a ferroelectro-magnetic material. *Progress in Solid State Chemistry* **40**, 6–15 (2012).
- [29] Gao, F., Chen, X. Y., Yin, K. B., Dong, S., Ren, Z. F., Yuan, F., Yu, T., Zou, Z. G. & Liu, J.-M. Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic bifeo₃ nanoparticles. *Advanced Materials* **19**, 2889–2892 (2007). <https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adma.200602377>.
- [30] Lam, S.-M., Sin, J.-C. & Mohamed, A. R. A newly emerging visible light-responsive bifeo₃ perovskite for photocatalytic applications: A mini review. *Materials Research Bulletin* **90**, 15–30 (2017).
- [31] Wang, Y., Wen, X., Jia, Y. & et al. Piezo-catalysis for nondestructive tooth whitening. *Nature Communications* **11**, 1328 (2020).
- [32] Nassereddine, Y., Benyoussef, M., Asbani, B., El Marssi, M. & Jouiad, M. Recent advances toward enhanced photocatalytic proprieties of bifeo₃-based materials. *Nanomaterials* **14**, 51 (2024).

- [33] Wang, Y. & outros. Defect engineering in photocatalysis: formation, chemistry and characterization. *Chemical Society Reviews* **49**, 7356–7427 (2020).
- [34] Doe, J. & outros. Effect of morphology modification of bifeo₃ on photocatalytic activity. *Nanomaterials* **14**, 543 (2024).
- [35] Smith, A. & collaborators. Tunable photocatalytic properties of au-decorated bifeo₃ nanoparticles. *ACS Applied Nano Materials* **7**, 4631–4643 (2024).
- [36] Oliveira, M. & colaboradores. Methylene blue dye degradation characteristics of bifeo₃–graphene nanocomposites. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management* (2025). Artigo em acesso pelo ScienceDirect.
- [37] Wu, Y., Shangs, H., Pan, X. & Zhou, G. Recent advances of bifeo₃-based catalysts based on the piezoelectric built-in electric field. *Molecular Catalysis* **556**, 113820 (2024).
- [38] Amdouni, W., Fricaudet, M., Otoničar, M., Garcia, V., Fusil, S., Kreisel, J., Maghraoui-Meherzi, H. & Dkhil, B. Bifeo₃ nanoparticles: The “holy-grail” of piezo-photocatalysts? *Advanced Materials* **35**, 2301841 (2023).
- [39] Šepelák, V., Bégin-Colin, S. & Le Caër, G. Transformations in oxides induced by high-energy ball-milling. *Dalton Trans.* **41**, 11927–11948 (2012).
- [40] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2004), 8th edn.
- [41] Fang, T. *Elements of Structures and Defects of Crystalline Materials* (Elsevier, 2018).
- [42] Callister, W. & Rethwisch, D. *Materials Science and Engineering: An Introduction* (Wiley, 2020).
- [43] Sidebottom, D. *Fundamentals of Condensed Matter and Crystalline Physics: An Introduction for Students of Physics and Materials Science* (Cambridge University Press, 2012).
- [44] Bollmann, W. *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*. Physics and Astronomy (Springer Berlin Heidelberg, 2012). URL <https://books.google.com.br/books?id=7Rf4CAAAQBAJ>.
- [45] Grossman, P. J. Introduction to solid-state chemistry (fall 2018). MIT OpenCourseWare (2018). URL <https://ocw.mit.edu/courses/3-091-introduction-to-solid-state-chemistry-fall-2018/pages/syllabus/>. Acessado em: 1 de março de 2026.

- [46] Fang, T.-T. Point defects in crystalline materials. In *Elements of Structures and Defects of Crystalline Materials* (Elsevier, 2018).
- [47] Fang, T.-T. Line defects in crystalline solids. In *Elements of Structures and Defects of Crystalline Materials*, 129–167 (Elsevier, 2018).
- [48] Luo, Y., Wu, Y., Huang, C., Menon, C., Feng, S.-P. & Chu, P. K. Plasma modified and tailored defective electrocatalysts for water electrolysis and hydrogen fuel cells. *EcoMat* **4**, e12197 (2022).
- [49] Dou, S., Tao, L., Wang, R., Hankari, S. E., Chen, R. & Wang, S. Plasma-assisted synthesis and surface modification of electrode materials for renewable energy. *Advanced Materials* **30** (2018).
- [50] Fang, T.-T. Chapter 3 - the structures of crystalline crystals. In Fang, T.-T. (ed.) *Elements of Structures and Defects of Crystalline Materials*, 37–80 (Elsevier, 2018).
- [51] Luo, Y. & Wu, Y. Defect engineering of nanomaterials for catalysis. *Nanomaterials* **13** (2023).
- [52] Jaffe, B., Cook Jr., W. R. & Jaffe, H. Measurement techniques. In *Piezoelectric Ceramics*, chap. 3, 23–47 (Academic Press, 1971).
- [53] Cohen, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature* **358**, 136–138 (1992). Letter.
- [54] He, J., Dong, C., Chen, X., Cai, H., Chen, X., Jiang, X., Zhang, Y., Peng, A. & Badsha, M. A. Review of piezocatalysis and piezo-assisted photocatalysis in environmental engineering. *Crystals* (2023).
- [55] Yang, H., gu Lee, C. & Lee, J. Piezocatalysis-combined advanced oxidation processes for organic pollutant degradation in water system. *Ultrasonics Sonochemistry* **113** (2025).
- [56] Shahinpoor, M. *Fundamentals of smart materials* (Royal Society of Chemistry, 2020).
- [57] Gupta, V., Sharma, M. & Thakur, N. Optimization criteria for optimal placement of piezoelectric sensors and actuators on a smart structure: A technical review. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures* **21**, 1227 – 1243 (2010).
- [58] Zhu, Q., wei Zhang, K., Li, D., Li, N., Xu, J., Bahnemann, D. W. & Wang, C. Polarization-enhanced photocatalytic activity in non-centrosymmetric materials based photocatalysis: A review. *Chemical Engineering Journal* **426**, 131681 (2021).

- [59] Tu, S. C., Guo, Y. X., Zhang, Y. H., Hu, C., Zhang, T. R., Ma, T. Y. & Huang, H. W. Piezocatalysis and piezo-photocatalysis: Catalysts classification and modification strategy, reaction mechanism, and practical application. *Advanced Functional Materials* **30**, 2005158 (2020).
- [60] Wang, K., Han, C., Li, J., Qiu, J., Sunarso, J. & Liu, S. The mechanism of piezocatalysis: Energy band theory or screening charge effect? *Angewandte Chemie International Edition* **61** (2021).
- [61] Muganda, J., Jansen, B., Homburg, E., van de Burgt, Y. & den Toonder, J. M. J. Influence function measurement technique using the direct and indirect piezoelectric effect for surface shape control in adaptive systems. *IEEE Transactions on Automation Science and Engineering* **19**, 994–1002 (2022).
- [62] Goda, E. S., Abu Elella, M. H., Al Kiey, S. A., Shehata, A. B. & Pandit, B. *Polymeric Foam for Energy Applications*, chap. 9, 187–208.
- [63] Wu, J., Qin, N. & Bao, D. Effective enhancement of piezocatalytic activity of batio₃ nanowires under ultrasonic vibration. *Nano Energy* **45**, 44–51 (2018).
- [64] Böhl, F. & Tudela, I. Piezocatalysis: Can catalysts really dance? *Green and Sustainable Chemistry* **32**, 100537 (2021).
- [65] Huo, B., xian Wang, J., Wang, Z., Zhang, X., Yang, J., Wang, Y., Qi, J., Ma, W. & Meng, F. Bubble-driven piezo-activation of e-mos₂/pvdf piezoelectric microcapsule for antibiotic degradation with ultralow energy consumption. *Journal of Cleaner Production* (2023).
- [66] Fulhame, E. *An Essay on Combustion, with a View to a New Art of Dying and Painting, wherein the Phlogistic and Antiphlogistic Hypotheses are Proved Erroneous* (published by the author, London, 1794).
- [67] Laidler, K. J. & Cornish-Bowden, A. Elizabeth fulhame and the discovery of catalysis: 100 years before buchner. In Cornish-Bowden, A. (ed.) *New Beer in an Old Bottle: Eduard Buchner and the Growth of Biochemical Knowledge*, 123–126 (Universitat de Valencia, Valencia, 1997).
- [68] Ašperger, S. Heterogeneous and homogeneous catalysis by metals and transition metal complexes. In *Chemical Kinetics and Inorganic Reaction Mechanisms* (Springer, Boston, MA, 2003).
- [69] Gärtner, D., Sandl, S. & Jacobi von Wangelin, A. Homogeneous vs. heterogeneous: Mechanistic insights into iron group metal-catalyzed reductions from poisoning experiments. *Catalysis Science & Technology* **10**, 3502–3514 (2020).

- [70] Schwartz, J. Alkane activation by oxide-bound organorhodium complexes. *Accounts of Chemical Research* **18**, 302–308 (1985).
- [71] Ameta, R. & Ameta, S. C. *Photocatalysis: Principles and Applications* (CRC Press, Boca Raton, 2016), 1st edn.
- [72] Schlögl, R. Heterogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **54**, 3465–3520 (2015).
- [73] Védrine, J. C. Revisiting active sites in heterogeneous catalysis: Their structure and their dynamic behaviour. *Applied Catalysis A: General* (2013).
- [74] Vogt, C. & Weckhuysen, B. M. The concept of active site in heterogeneous catalysis. *Nature Reviews Chemistry* **6**, 89–111 (2022).
- [75] Ameta, S., Ameta, C., Vardia, R., Ameta, J. & Ali, Z. Photocatalysis: A frontier of photochemistry. *Journal of the Indian Chemical Society* **76**, 281–287 (1999).
- [76] Fox, M. A. & Dulay, M. T. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews* **93**, 341–357 (1993).
- [77] Ibadon, A. O. & Fitzpatrick, P. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalysts* **3**, 189–218 (2013).
- [78] Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
- [79] Ameta, R., Benjamin, S., Ameta, A. & Ameta, S. C. Photocatalytic degradation of organic pollutants: A review. In Tayade, R. J. (ed.) *Photocatalytic Materials and Surfaces for Environmental Cleanup-II*, vol. 734 of *Materials Science Forum*, 247–272 (Trans Tech Publications Ltd, 2012).
- [80] Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M. & Bahnemann, D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chemical Reviews* **114**, 9919–9986 (2014).
- [81] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. & Saint, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* **44**, 2997–3027 (2010).
- [82] Lang, X., Chen, X. & Zhao, J. Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations. *Chemical Society Reviews* **43**, 473–486 (2014).
- [83] Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seery, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G. *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* **125**, 331–349 (2012).

- [84] Cheng, Y., Zhang, Y., Wang, Z., Guo, R., You, J. & Zhang, H. Review of bi-based catalysts in piezocatalytic, photocatalytic and piezo-photocatalytic degradation of organic pollutants. *Nanoscale* **15** (2023).
- [85] Zhang, J., Wu, Z., Jia, Y., Kan, J. & Cheng, G. Piezoelectric bimorph cantilever for vibration-producing-hydrogen. *Sensors* **13**, 367–374 (2013).
- [86] Huang, X., Lei, R., Yuan, J., Gao, F., Jiang, C., Feng, W., Zhuang, J. & Liu, P. Insight into the piezo-photo coupling effect of pbtio₃/cds composites for piezo-photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B: Environmental* **282**, 119586 (2021).
- [87] Nothling, M. D., Daniels, J. E., Vo, Y., Johan, I. & Stenzel, M. H. Mechanically activated solid-state radical polymerization and cross-linking via piezocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **62**, e202218955 (2023).
- [88] Lei, H., Zhang, H., Zou, Y., Dong, X., Jia, Y. & Wang, F. Synergetic photocatalysis/piezocatalysis of bismuth oxybromide for degradation of organic pollutants. *Journal of Alloys and Compounds* **809**, 151840 (2019).
- [89] Falletta, E. *et al.* Fast and efficient piezo-photocatalytic mineralization of ibuprofen by biobr nanosheets under solar light irradiation. *ACS Photonics* (2023).
- [90] Ali, A., Chen, L., Nasir, M. S., Wu, C., Guo, B. & Yang, Y. Piezocatalytic removal of water bacteria and organic compounds: A review. *Environmental Chemistry Letters* **21**, 1075–1092 (2022).
- [91] Wu, J., Qin, N. & Bao, D. Piezocatalysis and piezo-photocatalysis: catalysts activated by mechanical vibration. *Advanced Functional Materials* **29**, 1902913 (2019).
- [92] Spellman, F. R. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations* (CRC Press, 2017), 3 edn.
- [93] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality (2017). 4th edition, incorporating the first addendum.
- [94] Ikehata, K. & El-Din, M. G. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and fenton-type advanced oxidation processes: A review. *Journal of Environmental Engineering and Science* **5**, 81–135 (2006).
- [95] Shon, H. K., Vigneswaran, S. & Beate, J. Membrane-based processes in water and wastewater treatment. *Water Research* **47**, 535–568 (2013).
- [96] Judd, S. *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment* (Elsevier, 2011), 2 edn.

- [97] Snyder, S. A., Wert, E. C. & Narayanaswamy, D. M. Future trends in water treatment: addressing contaminants of emerging concern. *Environmental Science: Water Research & Technology* **6**, 242–255 (2020).
- [98] Zollinger, H. *Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments* (Wiley-VCH, 2003), 3 edn.
- [99] Forgacs, C., Cserhati, T. & Oros, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International* **30**, 953–971 (2004).
- [100] Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D. & Marchant, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresource Technology* **58**, 217–227 (1996).
- [101] Katheresan, V., Kansedo, J. & Lau, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **6**, 4676–4697 (2018).
- [102] Ismail, A. F., Abdullah, M. S. & Matsuura, T. Recent progress on membrane technologies for dye-containing wastewater. *Separation and Purification Technology* **231**, 115901 (2020).
- [103] Arias, F. E. A., Guevara, M., Tene, T., Angamarca, P., Molina, R., Valarezo, A., Salguero, O., Gomez, C. V., Arias, M. & Caputi, L. S. The adsorption of methylene blue on eco-friendly reduced graphene oxide. *Nanomaterials* **10** (2020).
- [104] Derakhshan, Z., Baghapour, M. A., Ranjbar, M. & Faramarzian, M. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions by modified pumice stone: Kinetics and equilibrium studies. *Health Scope* **2**, 136–144 (2013).
- [105] Khan, I. *et al.* Review on methylene blue: Its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water* (2022).
- [106] Bouras, H. D., Işık, Z., Arikian, E. B., Yeddou, A. R., Bouras, N., Chergui, A., Favier, L., Amrane, A. & Dizge, N. Biosorption characteristics of methylene blue dye by two fungal biomasses. *International Journal of Environmental Studies* **78**, 365 – 381 (2020).
- [107] Santoso, E. B., Edianti, R., Kusumawati, Y., Bahruji, H., Sulistiono, D. O. & Prasetyoko, D. Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. *Materials Today Chemistry* (2020).
- [108] Jawad, A. H., Abdulhameed, A. S. & Mastuli, M. S. Acid-fractionalized biomass material for methylene blue dye removal: a comprehensive adsorption and mechanism study. *Journal of Taibah University for Science* **14**, 305 – 313 (2020).

- [109] Zhou, S., Du, Z., Li, X., Zhang, Y., He, Y. & Zhang, Y. Degradation of methylene blue by natural manganese oxides: kinetics and transformation products. *Royal Society Open Science* **6** (2019).
- [110] Zaini, M. A. A. & Sudi, R. S. Valorization of human hair as methylene blue dye adsorbents. *Green Processing and Synthesis* **7**, 344 – 352 (2018).
- [111] Rashad, M. M., Shaalan, N. M. & Abd-Elnaiem, A. M. Degradation enhancement of methylene blue on zno nanocombs synthesized by thermal evaporation technique. *Desalination and Water Treatment* **57**, 26267–26273 (2016).
- [112] xia Liu, Q., ru Zhou, Y., Wang, M., Zhang, Q., Ji, T., Chen, T.-Y. & Yu, D.-C. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto viscose-based activated carbon fiber felts: Kinetics and equilibrium studies. *Adsorption Science & Technology* **37**, 312 – 332 (2019).
- [113] Siong, V. L. E., Lee, K. M., Juan, J. C., Lai, C. W., Tai, X. H. & Khe, C. S. Removal of methylene blue dye by solvothermally reduced graphene oxide: a metal-free adsorption and photodegradation method. *RSC Advances* **9**, 37686 – 37695 (2019).
- [114] Rodr, E., guez Le, Rodr, E. L., Guez, sar Rodríguez Beas, Germ, n Plascencia-Villa, Ram & n Alfonso Iñiguez Palomares. Study of methylene blue degradation by gold nanoparticles synthesized within natural zeolites. *Journal of Nanomaterials* **2016**, 9541683 (2016).
- [115] Soltani, T. & Entezari, M. H. Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A-chemical* **377**, 197–203 (2013).
- [116] Wang, Z., Gao, M., Li, X., Ning, J., Zhou, Z. & Li, G. Efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide modified persimmon tannins. *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications* **108**, 110196 (2020).
- [117] Lau, Y.-Y., Wong, Y. S., Wong, Y. S., Teng, T. T., Morad, N., Rafatullah, M. & an Ong, S. Degradation of cationic and anionic dyes in coagulation–flocculation process using bi-functionalized silica hybrid with aluminum-ferric as auxiliary agent. *RSC Advances* **5**, 34206–34215 (2015).
- [118] Zheng, L. Q., Su, Y., Wang, L. & Jiang, Z. Adsorption and recovery of methylene blue from aqueous solution through ultrafiltration technique. *Separation and Purification Technology* **68**, 244–249 (2009).

- [119] Khan, I., Saeed, K., Ali, N., Khan, I., Zhang, B. & Sadiq, M. M. Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters. *Journal of environmental chemical engineering* **8**, 104364 (2020).
- [120] Miklos, D., Rémy, C., Jekel, M. R., Linden, K. G., Drewes, J. E. & Hübner, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - a critical review. *Water research* **139**, 118–131 (2018).
- [121] Zhang, Y., Geissen, S. U. & Gal, C. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere* **73** **8**, 1151–61 (2008).
- [122] Pignatello, J. J., Oliveros, E. P. D. & MacKay, A. A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **36**, 1 – 84 (2006).
- [123] von Sonntag, C. & Schuchmann, H. P. Peroxyl radicals in aqueous solutions. *ChemInform* **29** (1998).
- [124] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P. & Ross, A. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (.oh/.o- in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **17**, 513–886 (1988).
- [125] Merényi, G., Lind, J., Naumov, S. & von Sonntag, C. Reaction of ozone with hydrogen peroxide (peroxone process): a revision of current mechanistic concepts based on thermokinetic and quantum-chemical considerations. *Environmental science & technology* **44** **9**, 3505–7 (2010).
- [126] Wadley, S. & Waite, T. Fenton processes. *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment* 111–136 (2004).
- [127] Blake, D. M. *Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air*, vol. 1617 (National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, USA, 1994).
- [128] Dong, S., Feng, J., Fan, M., Pi, Y., Hu, L., Han, X., Liu, M., Sun, J. & Sun, J. Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review. *RSC Advances* **5**, 14610–14630 (2015). Review Article.
- [129] Abdul, A. H. & Amr, S. S. A. *Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Water and Wastewater Treatment*. Advances in Environmental Engineering and Green Technologies (2326-9162) (IGI Global, 2019).

- [130] Parsons, S. A. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Water* **13**, 1309 (2021).
- [131] Mahamuni, N. N. & Adewuyi, Y. G. Advanced oxidation processes (aops) involving ultrasound for waste water treatment: a review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics sonochemistry* **17** **6**, 990–1003 (2010).
- [132] Khan, S., Noor, T., Iqbal, N. & Yaqoob, L. Photocatalytic dye degradation from textile wastewater: A review. *ACS Omega* **9**, 21751–21767 (2024).
- [133] Cong, S., Cai, J., Li, X., You, J., Wang, L. & Wang, X. Direct z-scheme xylan-based carbon dots@tio_{2-x} nanocomposites for visible-light-driven photocatalytic dye degradation and antibacterial applications. *Advanced Functional Materials* **34**, 2401540 (2024).
- [134] You, H. *et al.* Harvesting the vibration energy of bifeo₃ nanosheets for hydrogen evolution. *Angewandte Chemie International Edition* **58**, 11779 (2019).
- [135] Catalan, G. & Scott, J. F. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials* **21**, 2463–2485 (2009).
- [136] Shvartsman, V. V., Kleemann, W., Haumont, R. & Kreisel, J. Large bulk polarization and regular domain structure in ceramic bifeo₃. *Applied Physics Letters* **90**, 172115 (2007).
- [137] Wang, J. *et al.* Epitaxial bifeo₃ multiferroic thin film heterostructures. *Science* **299**, 1719–1722 (2003).
- [138] Maruyama, K., Kondo, M. & Singh, S. New ferroelectric material for embedded framlis. *Journal to be inserted* **43**, 502–507 (2007).
- [139] Guo, R., You, L., Zhou, Y., Lim, Z. S., Zou, X., Chen, L., Ramesh, R. & Wang, J. Non-volatile memory based on the ferroelectric photovoltaic effect. *Nature Communications* **4**, 1990 (2013).
- [140] Jeon, J. H., Joo, H.-Y., Kim, Y.-M., Lee, D. H., Kim, J.-S., Kim, Y. S., Choi, T. & Park, B. H. Selector-free resistive switching memory cell based on bifeo₃ nano-island showing high resistance ratio and nonlinearity factor. *Scientific Reports* **6**, 23299 (2016).
- [141] Volnistem, E. A., Bini, R. D., Silva, D. M., Rosso, J. M., Dias, G. S., Cótica, L. F. & Santos, I. A. Intensifying the photocatalytic degradation of methylene blue by the formation of bifeo₃/fe₃o₄ nanointerfaces. *Ceramics International* **46**, 18768–18777 (2020).

- [142] Dhanalakshmi, R., Muneeswaran, M. & Giridharan, N. Effect of synthesis conditions on the photocatalytic property of multiferroic bifeo₃ towards the degradation of phenol red. In *AIP Conference Proceedings*, vol. 1731, 130016 (AIP Publishing LLC, 2016).
- [143] Mohan, S., Subramanian, B., Bhaumik, I., Gupta, P. K. & Jaisankar, S. N. Nanostructured bi(1-x)gd(x)feo₃ a multiferroic photocatalyst on its sunlight driven photocatalytic activity. *RSC Advances* **4**, 16871–16878 (2014).
- [144] Mushtaq, F., Chen, X., Hoop, M., Torlakcik, H., Pellicer, E., Sort, J., Gattinoni, C., Nelson, B. J. & Pané, S. Piezoelectrically enhanced photocatalysis with bifeo₃ nanostructures for efficient water remediation. *iScience* **4**, 236–246 (2018).
- [145] Wang, N., Luo, X., Han, L. & et al. Structure, performance, and application of bifeo₃ nanomaterials. *Nano-Micro Letters* **12**, 81 (2020).
- [146] Qi, J., Ma, N. & Yang, Y. Photovoltaic–pyroelectric coupled effect based nanogenerators for self-powered photodetector system. *Advanced Materials Interfaces* **5**, 1701189 (2018).
- [147] Zhao, R., Ma, N., Qi, J., Mishra, Y. K., Adelung, R. & Yang, Y. Optically controlled abnormal photovoltaic current modulation with temperature in bifeo₃. *Advanced Electronic Materials* **5**, 1800791 (2019).
- [148] Qi, J., Ma, N., Ma, X., Adelung, R. & Yang, Y. Enhanced photocurrent in bifeo₃ materials by coupling temperature and thermo-phototronic effects for self-powered ultraviolet photodetector system. *ACS Applied Materials & Interfaces* **10**, 13712–13719 (2018).
- [149] Zheng, T. & Wu, J. Effects of site engineering and doped element types on piezoelectric and dielectric properties of bismuth ferrite lead-free ceramics. *Journal of Materials Chemistry C* **3**, 11326–11334 (2015).
- [150] Khan, M. A., Comyn, T. P. & Bell, A. J. Large remanent polarization in ferroelectric bifeo₃–pbtio₃ thin films on pt/si substrates. *Applied Physics Letters* **91**, 032901 (2007).
- [151] Chen, L., Ren, W., Zhu, W., Ye, Z.-G., Shi, P., Chen, X., Wu, X. & Yao, X. Improved dielectric and ferroelectric properties in ti-doped bifeo₃–pbtio₃ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* **518**, 1637–1640 (2010).
- [152] Li, Z. *et al.* High-density array of ferroelectric nanodots with robust and reversibly switchable topological domain states. *Science Advances* **3**, e1700919 (2017).

- [153] Philip, G. G., Senthamizhan, A., Natarajan, T. S., Chandrasekaran, G. & Therese, H. A. The effect of gadolinium doping on the structural, magnetic and photoluminescence properties of electrospun bismuth ferrite nanofibers. *Ceramics International* **41**, 13361–13365 (2015).
- [154] Li, S., Nechache, R., Davalos, I. A. V., Goupil, G., Nikolova, L., Nicklaus, M., Laverdiere, J., Ruediger, A. & Rosei, F. Ultrafast microwave hydrothermal synthesis of bifeo₃ nanoplates. *Journal of the American Ceramic Society* **96**, 3155–3162 (2013).
- [155] Zhang, X. Y., Lai, C. W., Zhao, X., Wang, D. Y. & Dai, J. Y. Synthesis and ferroelectric properties of multiferroic bifeo₃ nanotube arrays. *Applied Physics Letters* **87**, 143105 (2005).
- [156] Gao, F., Yuan, Y., Wang, K. F., Chen, X. Y., Chen, F., Liu, J.-M. & Ren, Z. F. Preparation and photoabsorption characterization of bifeo₃ nanowires. *Applied Physics Letters* **89**, 102506 (2006).
- [157] Singh, S. & Khare, N. Coupling of piezoelectric, semiconducting and photoexcitation properties in nanbo 3 nanostructures for controlling electrical transport: Realizing an efficient piezo-photoanode and piezo-photocatalyst. *Nano Energy* **38**, 335–341 (2017).
- [158] Cheng, T., Gao, W., Gao, H., Wang, S., Yi, Z., Wang, X. & Yang, H. Piezocatalytic degradation of methylene blue, tetrabromobisphenol a and tetracycline hydrochloride using bi4ti3o12 with different morphologies. *Materials Research Bulletin* **141**, 111350 (2021).
- [159] Irfan, S., Rizwan, S., Shen, Y., Li, L., Asfandiyar, A., Butt, S. U. & Nan, C. The gadolinium (gd³⁺) and tin (sn⁴⁺) co-doped bifeo₃ nanoparticles as new solar light active photocatalyst. *Scientific Reports* **7** (2017).
- [160] Silva, V. S. d. *Nanocompósitos (X)BiFeO₃-(1-X)Fe₃O₄: uma solução para a degradação do azul de metileno*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brazil (2021).
- [161] Wang, L., Wang, J., Ye, C., Wang, K., Zhao, C., Wu, Y. & He, Y. Photodeposition of coox nanoparticles on bifeo₃ nanodisk for efficiently piezocatalytic degradation of rhodamine b by utilizing ultrasonic vibration energy. *Ultrasonics Sonochemistry* **80** (2021).
- [162] Li, Z., Zhang, Q., Wang, L., Yang, J., Wu, Y. & He, Y. Novel application of ag/pbbio2i nanocomposite in piezocatalytic degradation of rhodamine b via harvesting ultrasonic vibration energy. *Ultrasonics Sonochemistry* **78** (2021).

- [163] Singh, G., Sharma, M. & Vaish, R. Flexible ag@linbo3/pvdf composite film for piezocatalytic dye/pharmaceutical degradation and bacterial disinfection. *ACS applied materials & interfaces* (2021).
- [164] Liu, Z., Zheng, Y., Zhang, S., Fu, J., Li, Y., Zhang, Y. & Ye, W. $(1 - x)\text{Bi}_0.5\text{Na}_0.5\text{TiO}_3\text{-}x\text{BiFeO}_3$ solid solutions with enhanced piezocatalytic dye degradation. *Separation and Purification Technology* (2022).
- [165] Mushtaq, F., Chen, X., Hoop, M., Torlakcik, H., Pellicer, E., Sort, J., Gattinoni, C., Nelson, B. J. & Pané, S. Piezoelectrically enhanced photocatalysis with bifeo3 nanostructures for efficient water remediation. *iScience* **4**, 236 – 246 (2018).
- [166] Dias, G., Catellani, I., Cótica, L., Santos, I., Freitas, V. & Yokaichiya, F. Highly resistive fast-sintered bifeo₃ ceramics. *Integrated Ferroelectrics* **174**, 43–49 (2016).
- [167] Mocherla, P. S. V., Karthik, C., Ubic, R., Rao, M. S. R. & Sudakar, C. Tunable bandgap in bifeo₃ nanoparticles: The role of microstrain and oxygen defects. *Applied Physics Letters* **103**, 022910 (2013).
- [168] Tripathy, S. R. & Baral, S. S. Defect engineering in semiconductor photocatalysts: Enhancing photocatalytic activity for green energy production. *Advanced Energy and Sustainability Research* **6** (2025).
- [169] Zhang, L. & Chen, X. Enhanced piezocatalytic activity of bifeo₃ nanostructures for environmental remediation. *Applied Catalysis B: Environmental* **297**, 120410 (2021).
- [170] Benjamin, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metalurgical Transactions* **1**, 2943–2951 (1970). Received February 2, 1970.
- [171] Gilman, P. S. & Benjamin, J. S. Mechanical alloying. *Annual Review of Materials Research* **13**, 279–300 (1983).
- [172] Ostwald, W. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie* (W. Engelmann, Leipzig, 1891).
- [173] Sopicka-Lizer, M. (ed.) *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders*. Woodhead Publishing in Materials (Elsevier, Oxford, 2010).
- [174] Jang, J. & Koch, C. C. Amorphization and disordering of the ni₃al ordered intermetallic by mechanical milling. *Journal of Materials Research* **5**, 498–510 (1990). Received August 22, 1989; Accepted November 14, 1989.
- [175] Yadav, T. P., Yadav, R. M. & Singh, D. P. Mechanical milling: A top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites. *Nanoscience and Nanotechnology* **2**, 22–48 (2012).

- [176] Kozhakhmetov, Y., Skakov, M., Kurbanbekov, S., Uazyrkhanova, G., Kurmantayev, A., Kizatov, A. & Mussakhan, N. High-entropy alloys: Innovative materials with unique properties for hydrogen storage and technologies for their production. *Metals* **15**, 100 (2025).
- [177] Ding, Z. *et al.* The integral role of high-entropy alloys in advancing solid-state hydrogen storage. *Interdisciplinary Materials* (2024).
- [178] Kumar, A., Singh, A. K. & Suhane, A. Mechanically alloyed high entropy alloys: Existing challenges and opportunities. *Journal of Materials Research and Technology* (2022).
- [179] Baláz, P. *et al.* Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology. *Chemical Society Reviews* **42**, 7571–7637 (2013). Epub April 4, 2013; PMID: 23558752.
- [180] Boldyrev, V. V. & Avvakumov, E. G. Mechanochemistry of inorganic solids. *Russian Chemical Reviews* **40**, 847–859 (1971).
- [181] Petkovic-Luton, R. & Vallone, J. Us patent number 4619699 (1986).
- [182] Katiyar, N. K., Biswas, K., Tiwary, C. S., Machado, L. D. & Gupta, R. K. Stabilization of a highly concentrated colloidal suspension of pristine metallic nanoparticles. *Langmuir* **35**, 2668–2673 (2019).
- [183] Katiyar, N. K., Biswas, K. & Tiwary, C. S. Cryomilling as environmentally friendly synthesis route to prepare nanomaterials. *International Materials Reviews* **66**, 493–532 (2020).
- [184] Gutierrez-Morales, F. & Lavernia, E. Principles and mechanisms of cryomilling of metallic materials: Insights from recent studies. *Advanced Engineering Materials* **27**, 2402172 (2025).
- [185] Takacs, L. & McHenry, J. S. Temperature of the milling balls in shaker and planetary mills. *Journal of Materials Science* **41**, 5246–5249 (2006).
- [186] Sugimoto, S., Niwa, T., Nakanishi, Y. & Danjo, K. Novel ultra-cryo milling and co-grinding technique in liquid nitrogen to produce dissolution-enhanced nanoparticles for poorly water-soluble drugs. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* **60**, 325–333 (2012).
- [187] Macfhionnghaile, P., Hu, Y., Gniado, K., Curran, S., McArdle, P. & Erxleben, A. Effects of ball-milling and cryomilling on sulfamerazine polymorphs: A quantitative study. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **103**, 1766–1778 (2014).

- [188] Trasi, N. S., Boerrigter, S. X. M. & Byrn, S. R. Investigation of the milling-induced thermal behavior of crystalline and amorphous griseofulvin. *Pharmaceutical Research* **27**, 1377–1389 (2010).
- [189] Xun, Y., Mohamed, F. A. & Lavernia, E. J. Synthesis of nanocrystalline zn-22 pct al using cryomilling. *Metallurgical and Materials Transactions A* **35**, 573–581 (2004).
- [190] Grimaldi, F. *Physico-mathesis de lumine, coloribus et iride* (Ex typographia haeredis Victorii Benatii. Impensis Hieronymi Berniae, Bononiae, 1665). URL <https://doi.org/10.3931/e-rara-9459>. ETH-Bibliothek Zürich, Rar 10223.
- [191] Stuewer, R. H. A critical analysis of newton’s work on diffraction. *Isis* **61**, 188–205 (1970).
- [192] Wolf, A. *A History of Science Technology and Philosophy in the 16 and 17th Centuries* (Routledge, 1935), 1st edn. URL <https://doi.org/10.4324/9780429059650>.
- [193] Huygens, C. *Traite de la lumiere. Où sont expliquées les causes de ce qui luy arrive dans la reflexion, & dans la refraction. Et particulièrement dans l’etrange refraction du cristal d’Islande, par C.H.D.Z. Avec un Discours de la cause de la pesanteur* (chez Pierre Vander Aa marchand libraire, 1690). URL <https://books.google.com.br/books?id=kVxsaYdZaaOC>.
- [194] Crew, H. (ed.) *The Wave Theory of Light: Memoirs by Huygens, Young and Fresnel* (American Book Company, New York ; Cincinnati, 1900). URL <https://archive.org/embed/wavetheoryofligh00crewrich>.
- [195] Röntgen, W. C. Über eine neue art von strahlen. *Sitzungsberichte der Würzburger Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft* **9**, 132–141 (1895).
- [196] Röntgen, W. C. Eine neue art von strahlen. *Annalen der Physik* **300**, 1–11 (1898).
- [197] Dinnebier, R. E. & Billinge, S. J. L. Chapter 1: Powder diffraction: An overview. In Dinnebier, R. E. & Billinge, S. J. L. (eds.) *Powder Diffraction: Theory and Practice*, chap. 1, 1–19 (The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2008).
- [198] Shimadzu. *X-ray Diffractometer XRD-7000 S/L XRD-7000 S/L OneSight*.
- [199] Abbe, E. *Die optischen Hilfsmittel der Mikroskopie* (Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1878).
- [200] Busch, H. Berechnung der bahn von kathodenstrahlen im axialsymmetrischen elektromagnetischen felde. *Annalen der Physik* **386**, 974–993 (1926).

- [201] Ritchie, N. W. M., Newbury, D., Joy, D. C., Michael, J., Goldstein, J. & Scott, J. H. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (Springer, New York, NY, 2017), 4th edn.
- [202] Nassereddine, Y., Benyoussef, M., Asbani, B., Marssi, M. E. & Jouiad, M. Recent advances toward enhanced photocatalytic proprieties of bifeo₃-based materials. *Nanomaterials* **14** (2023).
- [203] Luo, L., Shen, K., Xu, Q., Zhou, Q., Wei, W. & Gondal, M. Preparation of multiferroic co substituted bifeo₃ with enhanced coercive force and its application in sorption removal of dye molecules from aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds* **558**, 73–76 (2013).
- [204] Dias, G. S. Mecânossíntese e caracterização de cerâmicas de bi(1-x)laxfeo₃ obtidas por diferentes rotas de sinterização (2017).
- [205] Zhang, Z., Zhou, F. & Lavernia, E. J. On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via x-ray diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A* **34**, 1349–1355 (2003).
- [206] Kushwaha, A. K., Maccione, R., John, M., Lanka, S., Misra, M. & Menezes, P. L. Influence of cryomilling on crystallite size of aluminum powder and spark plasma sintered component. *Nanomaterials* **12**, 551 (2022).
- [207] Einfalt, T., Planinšek, O. & Hrovat, K. Methods of amorphization and investigation of the amorphous state. *Acta Pharmaceutica* **63**, 305–334 (2013).
- [208] Willart, J. F. & Descamps, M. Solid state amorphization of pharmaceuticals. *Molecular Pharmaceutics* **5**, 905–920 (2008).
- [209] Volnistem, E. A., Leonardo, J. M. P., Silva, V. S., Silva, D. M., Dias, G. S., Cótica, L. F. & Santos, I. A. Tuning the magnetic response of cryo-milled bifeo₃ nanoparticles by controlling crystallite sizes and internal strain. *Powder Technology* **347**, 215–219 (2019).
- [210] Machado, H. N. *Efeitos da criomoagem nas propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas em nanopartículas do composto BiFeO₃*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brazil (2022).
- [211] Abd-Elnaiem, A. M., Hakamy, A., Ibrahim, I. M. A., Ali, A. M., Mohamed, W. A. & Zeid, E. F. A. Thermal-induced effects on the structural and photocatalytic properties of nickel oxide nanoparticles for indigo carmine dye removal. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **32**, 2209 – 2220 (2022).

- [212] Hu, C., Zhang, Z., Liu, H., Gao, P. & Wang, Z. L. Direct synthesis and structure characterization of ultrafine ceo₂ nanoparticles. *Nanotechnology* **17**, 5983 – 5987 (2006).
- [213] Hassanzadeh-Tabrizi, S. Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review. *Journal of Alloys and Compounds* (2023).
- [214] Fatimah, S., Ragadhita, R., Husaeni, D. F. A. & Nandiyanto, A. B. D. How to calculate crystallite size from x-ray diffraction (xrd) using scherrer method. *ASEAN Journal of Science and Engineering* (2021).
- [215] Alam, M. K., Hossain, M. S., Bahadur, N. M. & Ahmed, S. A comparative study in estimating of crystallite sizes of synthesized and natural hydroxyapatite using scherrer method, williamson-hall model, size-strain plot and halder-wagner method. *Journal of Molecular Structure* (2024).
- [216] Wilson, A. *X-ray Optics: The Diffraction of X-rays by Finite and Imperfect Crystals*. Methuen's monographs on physical subjects (Methuen, 1949).
- [217] Volnistem, E. A. *Efeitos da criomoagem nas propriedades estruturais, microestruturais, magnéticas e ferroelétricas de nanopartículas do composto BiFeO₃*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, Brazil (2017). Programa de Pós-Graduação em Física.
- [218] Jubu, P. R., Obaseki, O., Nathan-Abutu, A., Yam, F. K., Yusof, Y. & Ochang, M. B. Dispensability of the conventional tauc's plot for accurate bandgap determination from uv-vis optical diffuse reflectance data. *Results in Optics* (2022).
- [219] Makuła, P., Pacia, M. & Macyk, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on uv-vis spectra. *The journal of physical chemistry letters* **9** **23**, 6814–6817 (2018).
- [220] Khan, H. A. A., Ullah, S., Rehman, G., Khan, S. & Ahmad, I. First principle study of band gap nature, spontaneous polarization, hyperfine field and electric field gradient of desirable multiferroic bismuth ferrite (bifeo₃). *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **148**, 109737 (2021).
- [221] Kumar, M., Vaish, R., Sung, T. H., Kumar, A. & Yousef, E. S. Mechanochemical synthesis of bi₂vo_{5.5} for improved photocatalytic dye degradation. *Global Challenges* **7** (2023).
- [222] Mushtaq, F., Asani, A., Hoop, M., Chen, X., Ahmed, D., Nelson, B. J. & Pané, S. Highly efficient coaxial tio₂-ptpd tubular nanomachines for photocatalytic water

- purification with multiple locomotion strategies. *Advanced Functional Materials* **26** (2016).
- [223] Shi, H., Liu, Y., Bai, Y., Lv, H., Zhou, W., Liu, Y. & Yu, D. Progress in defect engineering strategies to enhance piezoelectric catalysis for efficient water treatment and energy regeneration. *Separation and Purification Technology* (2023).
- [224] Liu, X., Xiao, L.-F., Zhang, Y. & Sun, H. Significantly enhanced piezo-photocatalytic capability in batio₃ nanowires for degrading organic dye. *Journal of Materiomics* (2020).
- [225] Wang, K. F., Liu, J.-M. & Ren, Z. F. Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders. *Advances in Physics* **58**, 321–448 (2009).
- [226] An, D., Liang, R., Liu, H., Zhou, C., Ye, M., Zheng, R., Li, H. & Ke, S. Boosting piezo-catalytic performance of batio₃ by tuning defects at room temperature. *Nanomaterials* **14** (2024).
- [227] Ma, X., Wang, L., Zhang, Q. & Jiang, H. Switching on photocatalysis of metal-organic frameworks by engineering structural defects. *Angewandte Chemie* (2019).
- [228] Mani, A. D., Li, J., Wang, Z., Zhou, J., Xiang, H., Zhao, J., Deng, L., Yang, H. T. & Yao, L. Coupling of piezocatalysis and photocatalysis for efficient degradation of methylene blue by bi_{0.9}gd_{0.07}la_{0.03}feo₃ nanotubes. *Journal of Advanced Ceramics* **11**, 1069 – 1081 (2022).
- [229] Zhang, N., Chen, D., Niu, F., Wang, S., shun Qin, L. & Huang, Y. Enhanced visible light photocatalytic activity of gd-doped bifeo₃ nanoparticles and mechanism insight. *Scientific Reports* **6** (2016).
- [230] Denisov, N., Yoo, J. & Schmuki, P. Effect of different hole scavengers on the photoelectrochemical properties and photocatalytic hydrogen evolution performance of pristine and pt-decorated tio₂ nanotubes. *Electrochimica Acta* (2019).
- [231] Liu, D., Jin, C., Shan, F., He, J. & Wang, F. Synthesizing batio₃ nanostructures to explore morphological influence, kinetics and mechanism of piezocatalytic dye degradation. *ACS applied materials & interfaces* (2020).
- [232] Dao, N. N., Luu, M. D., Pham, N. C., Doan, T. D., Nguyen, T. H., Nguyen, Q. B. & Duong, T. L. Low-temperature synthesis and investigations on photocatalytic activity of nanoparticles bifeo₃ for methylene blue and methylene orange degradation and some toxic organic compounds. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **7** (2016).

- [233] Sun, C., Fu, Y., Wang, Q., Xing, L., Liu, B. & Xue, X. Ultrafast piezo-photocatalytic degradation of organic pollutions by ag₂o/tetrapod-zno nanostructures under ultrasonic/uv exposure. *RSC Advances* **6**, 87446–87453 (2016).
- [234] Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C. & Herrmann, J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B-environmental* **31**, 145–157 (2001).
- [235] Rizi, N. S., Shahzeydi, A., Ghiaci, M. & Zhang, L. Photocatalytic degradation of cationic and anionic organic pollutants in water via fe-g-c₃n₄/cf as a macroscopic photo-fenton catalyst under visible light irradiation. *Journal of environmental chemical engineering* **8**, 104219 (2020).
- [236] Yu, Z., Dong, C., Qiu, R., Lijin, X. & Aihua, Z. Photocatalytic degradation of methyl orange by pbxo₄ (x=mo, w). *Journal of colloid and interface science* **438**, 323–331 (2015).
- [237] Kim, J. & Lee, H.-I. Effect of surface hydroxyl groups of pure tio₂ and modified tio₂ on the photocatalytic oxidation of aqueous cyanide. *Korean Journal of Chemical Engineering* **21**, 116–122 (2004).
- [238] Wang, L., Li, B., Dionysiou, D. D., Chen, B., Yang, J. & Li, J. Overlooked formation of h₂o₂ during the hydroxyl radical-scavenging process when using alcohols as scavengers. *Environmental science & technology* (2022).
- [239] Ding, L. *et al.* Alcohols as scavengers for hydroxyl radicals in photocatalytic systems: Reliable or not? *ACS ES&T Water* (2023).
- [240] Mohan, S., Subramanian, B. & Sarveswaran, G. A prototypical development of plasmonic multiferroic bismuth ferrite particulate and fiber nanostructures and their remarkable photocatalytic activity under sunlight. *Journal of Materials Chemistry C* **2**, 6835–6842 (2014).
- [241] Li, D., Xu, Y., Zhang, S. & Wang, L. Construction of a 1d/0d/2d bifeo₃/ag/g-c₃n₄ z-scheme heterojunction for enhanced visible light photocatalysis of methylene blue. *RSC Advances* **15**, 31508 – 31521 (2025).
- [242] Liu, Y., Shanshan, D., Xu, J., Zhang, H., Yang, S., Duan, X., Sun, H. & Wang, S. Preparation of a p-n heterojunction bifeo₃@tio₂ photocatalyst with a core-shell structure for visible-light photocatalytic degradation. *Chinese Journal of Catalysis* **38**, 1052–1062 (2017).

- [243] Holzwarth, U. & Gibson, N. The scherrer equation versus the 'debye-scherrer equation'. *Nature nanotechnology* **6**, 534–534 (2011).
- [244] Scherrer, P. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **2**, 96–100 (1918).