UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

Síntese e Caracterização de Heteroestrutura $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e Estudo da Atividade Fotocatalítica do Corante Rodamina B sob Irradiação Visível.

Lincoln Fonseca de Souza

Itajubá, novembro de 2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

Síntese e Caracterização de Heteroestrutura $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e Estudo da Atividade Fotocatalítica do Corante Rodamina B sob Irradiação Visível.

Lincoln Fonseca de Souza

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Ambiental
Orientador: Prof. Dr. Flávio Soares Silva
Co-Orientador: Prof. Dr. Rossano Gimenes

Itajubá, novembro de 2024.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, Senhor de nossas vidas, pela capacidade, perseverança e força de poder ter estudado e chegar até aqui.

À minha família, minha mãe Lúcia, meu pai Luiz (*in memoriam*), que me ensinaram o valor do estudo e do crescimento pessoal sem perder valores morais, amo vocês e sempre serão a minha maior riqueza. Agradeço por todos os esforços que fizeram ao longo de suas vidas e que me possibilitaram a chegada até aqui. Ao meu irmão Leonardo que sempre foi um espelho de profissional e um grande amigo.

Aos meus demais familiares, tias, primos e amigos pelo incentivo e palavras de conforto nas horas de dificuldade.

A minha esposa, Alessandra, que sempre esteve ao meu lado, mesmo nos momentos mais difíceis, sempre sendo o meu porto seguro e com seu amor me impulsionava para frente, com palavras de carinho, amor e atenção, sempre em direção à vitória.

Agradeço ao meu orientador professor Dr. Flavio Soares Silva que sempre acreditou, confiou em mim e no momento mais difícil e decisivo sua presença e sua ajuda foi de extrema importância e relevância nesta conquista. Agradeço ao meu co-orientador, professor Dr. Rossano Gimenes, por todas as horas de discussão, interpretação e esclarecimentos sobre os temas abordados. Deixo aqui registrado toda minha gratidão.

Agradeço aos professores Dr. Fábio Lisboa e professor Dr. Frederico Barros de Sousa pelo suporte técnico, infraestrutura e disponibilidade dos laboratórios no momento que mais precisei, registro minha gratidão.

Agradeço de forma especial ao professor Dr. Marcos Roberto de Abreu Alves por todas as palavras de suporte, atenção e incentivo que não me deixaram desistir de buscar esse sonho, a você professor, minha gratidão.

Aos técnicos da UNIFEI, pelo suporte na pesquisa.

A Agência de fomento, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida e suporte financeiro.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UV	Ultravioleta
SC	Semicondutor
FH	Fotocatálise Heterogênea
POA's	Processos Oxidativos Avançados
ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio
RhB	Rodamina B
e^-	Elétrons
h^+	Buracos
$^{\cdot}O_2^-$	Radical superóxido
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
hv	Energia do fóton
E_g	Energia da banda proibida
FH	Fotocatálise heterogênea
SA e SB	Semicondutor A e Semicondutor B
SCS	Síntese por combustão em solução
DRX	Difração de Raio-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Raio-X por Energia Dispersiva
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raio X
ERD	Espectroscopia de Refletância Difusa
TOC	Carbono orgânico total
FL	Espectroscopia de Fotoluminescência
E_{BV}	Mínimo da Banda de Valência
E_{BC}	Máximo da Banda de Condução

RESUMO

O contínuo crescimento populacional atrelado aos desenvolvimentos social e econômico geram, como consequência, problemas ambientais que impactam a sociedade humana. Sem dúvida a água, é a mais atingida, e sua contaminação se deve, principalmente, às descargas excessivas de contaminantes orgânicos provenientes das mais diversas atividades industriais e contam ainda com muitos compostos que são incapazes de sofrer biodegradação se mostrando inertes aos tratamentos convencionais de água. A fotocatálise heterogênea (FH), uma variante dos processos oxidativos avançados, tem se mostrado uma abordagem eficiente no tratamento de águas dotadas de contaminantes orgânicos recalcitrantes, pois se baseia na geração de radicais livres com alto poder oxidante, sob ação de luz. Fotocatalisadores baseados em bismuto e outros elementos do bloco p apresentam atividade fotocatalítica sob ação de luz visível, que compõe cerca de 45 % do espectro solar. Materiais estruturados em camadas, como o oxiiodeto de bismuto, BiOI e as espécies com altos teores de bismuto, $Bi_4O_5I_2$ e Bi_5O_7I, se mostraram eficientes no processo degradativo do contaminante orgânico Rodamina B. Tais materiais obtidos de forma inédita nestre trabalho foram preparados via hidrólise e tratamento térmico (400°C por 3 horas) partindo de precursores simples e foram preparados heteroestruturas com a incorporação de NiO em 1,5 e 3,0 % (m/m). Os materiais mostraram alta pureza e boa cristalinidade, apresentando fases tetragonal, monoclínica e ortorrômbica para as amostras BiOI, $Bi_4O_5I_2$ e Bi_5O_7I, respectivamente. MEV/EDS mostrou morfologia do tipo micro-flora hierarquicamente construídas pelos empilhamentos de nanofolhas com espessuras variando de 250 – 140 nm. Os materiais apresentaram excelente absorção na faixa do visível, com borda de absorção na faixa de 650 – 514 nm. Os parâmetros de controle reacional foram 50 mg de fotocatalisador, solução de RhB 10 $mg.L^{-1}$ e pH natural da solução de RhB (pH = 4,42). As amostras BiOI, $Bi_4O_5I_2$, e 1,5% $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e e 3,0% $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I mostraram eficiência fotocatalítica de 65,14 %, 84,12 %, 87,37 e 90,3 %, respectivamente, onde foi demonstrado que o tratamento térmico aplicado somado à formação de heteroestruturas com a incorporação de NiO, foram obtidos melhores desempenhos. Os valores encontrados para o nível de TOC foi de 4,15 % revelando uma degradação de aproximadamente 96 % de eficiência na mineralização dos compostos para a amostra 3,0% $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I. Com o intuito de maximizar a eficiência fotocatalítica, o fotorreator foi internamente coberto com papel alumínio e o material e 3,0% $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I mostrou eficiência de 99,43 %. O material 3,0% $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I mostrou estabilidade e capacidade alta de reuso até o 5° ciclo consecutivo, mostrando ter uma boa habilidade em aplicação prática. Nos ensaios de supressores de radicais livres, o radical superóxido e buracos demonstraram dominância no processo degradativo. Portanto, este estudo foi capaz de sintetizar, de maneira inédita, em 2 etapas, materiais com capacidades superiores fotoativas sob influência de fontes de baixa demanda energética (LED) e com alta capacidade de reutilizações consecutivas se mostrando uma abordagem ambientalmente favorável, verde, e economicamente viável.

Palavras Chaves: Fotocatálise Heterogênea, heteroestrutura, $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I, LED visível, Rodamina B.

ABSTRACT

The continuous population growth linked to social and economic developments generate, as a consequence, environmental problems that impact human society. Without a doubt, water is the most affected, and its contamination is mainly due to excessive discharges of organic contaminants from the most diverse industrial activities and also have many compounds that are incapable to undergo biodegradation, being inert to conventional water treatments. Heterogeneous photocatalysis (HF), a variant of advanced oxidative processes, has been shown to be an efficient approach in the treatment of waters endowed with recalcitrant organic contaminants, it is based on the generation of free radicals with high oxidizing power, under the action of light. Photocatalysts based on bismuth and other p-block elements show photocatalytic activity under the action of visible light, which makes up about 45% of the solar spectrum. Materials structured in layers, such as bismuth oxyiodide, BiOI and species with high levels of bismuth, $Bi_4O_5I_2$, Bi_5O_7I were shown to be efficient in the degradation process of the organic contaminants Rhodamine B. New and unprecedented materials were obtained in this work and prepared via hydrolysis and heat treatment (400°C for 3 hours) starting from simple precursors and heterostructures were prepared with the incorporation of NiO at 1.5 and 3.0% (w/w). The materials showed high purity and good crystallinity, presenting tetragonal, monoclinic and orthorhombic phases for the BiOI, Bi4O5I2 and Bi5O7I samples, respectively. SEM/EDS showed micro-flora morphology hierarchically constructed by stacking nanosheets with thicknesses ranging from 250 – 140 nm. The materials showed excellent absorption in the visible range, with an absorption edge in the range of 650 – 514 nm. The reaction control parameters were 50 mg of photocatalyst, 10 $mg.L^{-1}$ RhB solution and natural pH of the RhB solution (pH = 4.42). The samples BiOI, $Bi_4O_5I_2$, 1.5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I and 3.0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I showed photocatalytic efficiency of 65.14%, 84.12 %, 87.37% and 90.3 % respectively, where it was demonstrated that the applied thermal treatment added to the formation of heterostructures with the incorporation of NiO, better performances were obtained. The values found for the TOC level were 4.15%, revealing a degradation of approximately 96% efficiency in the mineralization of the compounds for the 3.0% NiO/Bi4O5I2-Bi5O7I sample. In order to maximize photocatalytic efficiency, the photoreactor was internally covered with aluminum foil and the material 3.0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I showed na efficiency of 99.43 %. The 3.0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I material showed stability and high recyclability capacity up to the 5th consecutive cycle, showing good ability and advantage in practical applications. In free radical suppressor tests, the superoxide radical and holes demonstrated dominance in the degradative process. Therefore, this study was able to synthesize, new and unprecedented, in 2 steps, materials with superior photoactive capabilities under the influence of low energy demand sources (LED) and with a high capacity for consecutive reuse, proving to be an environmentally favorable, green, and economically viable approach.

Key Words: Heterogeneous Photocatalysis, heterostructure, NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I, Visible LED, Rhodamine B.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas de grupos funcionais cromóforos.....19

Figura 2. Estrutura geral de um corante xanteno.....20

Figura 3. Estrutura molecular do Corante Rodamina B (RhB).....21

Figura 4. Representação esquemática de um semicondutor fotocatalisador.....24

Figura 5. Representação esquemática da estrutura cristalina do BiOX.....27

Figura 6. Posições das bandas de BiOX e potenciais de redução de diferentes espécies.....29

Figura 7. Posições das bandas dos principais $Bi_xO_yX_z$ e seus potenciais.....31

Figura 8. Diferentes métodos de obtenção dos $Bi_xO_yX_z$.....33

Figura 9. Representação esquemática dos mecanismos de separação de e^-/h^+.....36

Figura 10. Esquema da síntese do NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.....42

Figura 11. Difratograma de raio X da amostra BiOI.....46

Figura 12. Difratograma de raio X da amostra $Bi_4O_5I_2$.....47

Figura 13. Difratograma de raio X da comparação da amostra BiOI x $Bi_4O_5I_2$.....48

Figura 14. Difratograma de raio X da amostra 1,5% NiO/$Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I.....49

Figura 15. Difratograma de raio X da amostra (3,0%) NiO/$Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I.....50

Figura 16. Difratograma de raio X mostrando as distorções das redes cristalinas.....51

Figura 17. (a) Comparação de $Bi_4O_5I_2$ e Bi_5O_7I com amostras experimentais.....52

Figura 17. (b) Alinhamento dos picos de Bi_5O_7I com (3,0 %) NiO/ $Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.....52

Figura 18. Imagens obtidas por MEV da amostra BiOI.....54

Figura 19. Imagens obtidas por MEV da amostra $Bi_4O_5I_2$.....55

Figura 20. Imagens obtidas por MEV da amostra (1,5 %) NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.....56

Figura 21. Imagens obtidas por MEV da amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I.....57

Figura 22. Mapeamento por EDS da amostra (3,0 %) NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.....58

Figura 23. Espectro *Survey* referente às amostras 3,0 % $NiO/Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I, 1,5 % $NiO/Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I e $Bi_4O_5I_2$.....59

Figura 24. Espectro XPS para Bi 4f 60

Figura 25. Espectro XPS para I 3d.....61

Figura 26. (a) Espectro XPS para O 1s.....62

Figura 26. (b) Espectro XPS para O 1s deconvoluto para a amostra 3,0 % $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.....62

Figura 27. Espectro XPS para Ni 2p deconvoluto para a amostra 3,0 % $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.....63

Figura 28. Espectro de absorção UV-vis ERD da amostra BiOI.....64

Figura 29. Gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus hν para amostra BiOI.....65

Figura 30. Espectro de absorção comparando as amostras BiOI e $Bi_4O_5I_2$.....66

Figura 31. Gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus hν para amostra $Bi_4O_5I_2$.....67

Figura 32. Espectro de absorção UV-vis ERD para amostra 1,5% $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.....68

Figura 33. Gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus hν para amostra 1,5% $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.....68

Figura 34. Espectro de absorção comparando as amostras BiOI, $Bi_4O_5I_2$, 1,5% $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e 3,0% $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.....69

Figura 35. Valores de band gap (eV) vs tamanho do cristalito.....72

Figura 36. Espectro de Fotoluminescência das amostras obtidas experimentalmente…73

Figura 37. Espectro de absorção do corante Rodamina B.....74

Figura 38. Curva de calibração das soluções de Rodamina B.....75

Figura 39. Curvas de remoção/degradação de RhB em função do tempo.....76

Figura 40. (a) Cinética de degradação de RhB dos fotocatalisadores.....78

Figura 40. (b) Valores calculados das constantes cinéticas de degradação.....78

Figura 41. (a) Espectro de absorção de RhB em função do tempo para amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I de 380-800 nm.....79

Figura 41. b) Espectro de absorção de RhB em função do tempo de 200 – 800 nm.....79

Figura 42. Comparação dos perfis de degradação após 120 minutos.....80

Figura 43. Mudança de coloração da solução RhB para a amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.....80

Figura 44. Câmara fotocatalítica e múltiplas reflexões.....81

Figura 45. Comparação das curvas de remoção / degradação vs experimento com fotorretator coberto com alumínio.....82

Figura 46. TOC para as amostras 1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.....83

Figura 47. Ensaios de reciclabilidade até 5° ciclo para amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$ Bi_5O_7I.....84

Figura 48. Ensaios de supressores de radicais livres com a amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.....86

Figura 49. Comparativo dos ensaios de supressores de radicais livres.....86

Figura 50. Proposta do mecanismo de ação do fotocatalisador para degradação de RhB.....88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potenciais-padrão de redução de espécies oxidantes..... 16

Tabela 2. Tamanho médio dos cristalitos calculados.....53

Tabela 3. Valores das espécies atômicas referentes à 1ª Energia de Ionização (E_I) em (eV), Afinidade Eletrônica (A_E) em (eV) e Eletronegatividade Absoluta em (eV)..... 71

Tabela 4. Valores estimados para E_g, E_{BV} e E_{BC}..... 71

Tabela 5. Valores dos parâmetros fotocatalíticos..... 74

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14

1.1. Objetivos..... 18

1.1.1 Objetivo Geral..... 18

1.1.2 Objetivos Específicos..... 18

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... 19

2.1 Corantes..... 19

2.1.1 Rodamina B (RhB)..... 20

2.2 Semicondutores e Fotocatálise..... 22

2.3 Materiais Baseados em Bismuto..... 25

2.3.1 Oxihaletos de Bismuto ricos em Bismuto - $Bi_xO_yX_z$.....30

2.4 Métodos de Sínteses Controladas.....32

2.4.1 Reação em Estado Sólido..... 33

2.4.2 Decomposição Térmica..... 34

2.4.3 Desalogenação por alcalização..... 34

2.5 Heteroestruturas.....35

3. METODOLOGIA.....41

3.1 Materiais e reagentes..... 41

3.2 Síntese do $NiO/Bi_4O_5I_2$.....41

3.2.1 Síntese do Oxiiodeto de Bismuto – BiOI.....41

3.2.2 Síntese do $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.....42

3.3 Caracterização do Material.....43

3.3.1 Difração de Raio –X (DRX).....43

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS).....43

3.3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).....43

3.3.4 Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD).....43

3.3.5 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL) 44

3.3.6 Espectroscopia de Absorção UV-Vis.....44

3.3.7 Avaliação da Atividade Fotocatalítica.....44

3.3.8 Avaliação de Reutilização do Fotocatalisador.....45

3.3.9 Ensaios de Supressores de Radicais Livres.....45

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....46

4.1 Caracterizações dos Materiais.....46

4.1.1 Difração de Raio –X (DRX).....46

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS).....54

4.1.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).....58

4.1.4 Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD).....64

4.1.5 Espectroscopia Fotoluminescência (FL).....72

4.1.6 Espectroscopia de Absorção UV-Vis.....74

4.1.7 Avaliação da Atividade Fotocatalítica.....74

4.1.8 Avaliação de Reutilização do Fotocatalisador.....83

4.1.9 Ensaios de Supressores de Radicais Livres.....84

5 – CONCLUSÕES.....89

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....91

1. INTRODUÇÃO

O contínuo crescimento acelerado da população mundial, somado às necessidades do desenvolvimento social e econômico, como consequência, têm gerado graves problemas ambientais, que impactam na sociedade e na vida humana, como a contaminação de águas potáveis por compostos orgânicos provenientes de efluentes urbanos, industriais e agrícolas (MENDONÇA, 2014).

Atividades industriais do ramo de pesticidas, petroquímicas, farmacêuticas, plásticos, papel e celulose e de corantes têxteis, são responsáveis pelo rápido desenvolvimento da sociedade humana, e juntamente com o progresso da sociedade e o desenvolvimento e demanda cada vez mais por produtos destas atividades industriais, vêm as descargas excessivas de efluentes industriais em corpos d'água e até mesmo em águas subterrâneas (JIANG et al, 2020).

A produção em massa e o uso contínuo de antibióticos, corantes, por exemplo, em diversas atividades industriais, são difíceis de evitar o lançamento dos resíduos industriais em corpos d´água, lagos, rios e mares. Além de serem solúveis em água, apresentam difícil degradação e fácil difusão em soluções aquosas, portanto, colocando em risco a segurança hídrica e a saúde dos seres humanos (LU, 2021; CHANG et al, 2023).

Muitos poluentes orgânicos presentes na água, mesmo em baixas concentrações, podem gerar efeitos adversos em animais e seres humanos, como toxicidade aguda, desregulação endócrina, podendo ainda aumentar a resistência de patógenos nocivos (TORRES, 2019), apresentar alta toxicidade, mutagenicidade, carcinogenicidade, tornando-se assim uma grande ameaça para o ecossistema (JIN et al, 2017).

Sabe-se que além destes poluentes, também seus possíveis intermediários secundários, se mostram incapazes de sofrer biodegradação e alguns são completamente inertes aos processos de degradação e tratamentos convencionais de água, o que logicamente, resulta em um ineficaz tratamento (TORRES, 2019).

As técnicas de tratamentos convencionais de águas, utilizadas desde décadas atrás, como, filtração, adsorção, sedimentação, tratamentos biológicos e químicos, osmose reversa, foram exaustivamente aplicadas, contudo, a eficácia dessas técnicas não é adequada,

ocasionando remoção e/ou degradação de forma incompleta e ineficaz, podendo ainda produzir outros subprodutos nocivos, além de transferir poluentes à uma fase secundária, necessitando, portanto, de um pós-tratamento (JIN et al, 2017; THEJASWINI, 2017; SHARMA et al, 2019).

Nas últimas décadas, porém, a comunidade científica tem se dedicado ao desenvolvimento de novas tecnologias e métodos de tratamento de águas contaminadas, que garantam uma maior segurança e eficiência em remoção e/ou degradação, ou ainda estratégias metodológicas que sejam capazes de converter substâncias nocivas, e altamente perigosas ao ecossistema e a sociedade humana, em substâncias menos danosas e sem poluição secundária.

Diferentes metodologias aplicadas no tratamento de águas residuais, dotadas de contaminantes orgânicos, de difícil remoção e/ou degradação, têm sido discutidas e desenvolvidas pela comunidade científica, sem dúvida, destacam-se os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA's), que consistem de técnicas com alta eficiência na degradação de diferentes tipos de contaminantes não biodegradáveis ou de alta persistência (MENDONÇA, 2014). Estes métodos, principalmente se baseiam, na geração de radicais livres com alto poder oxidante, destacando o radical hidroxila ($^{\cdot}OH$), com potencial de oxidação E ($^{\cdot}OH$ / H_2O) = 2.80 eV *vs* ENH, o qual é altamente capaz de oxidar e mineralizar, *in situ* de forma não seletiva vários contaminantes contendo carbono até moléculas de CO_2, H_2O e íons inorgânicos como produtos finais (SHARMA et al, 2019).

A Tabela 1 apresenta informações sobre outros agentes fortemente oxidantes, dando destaque ao radical hidroxila (em negrito), que possui um potencial de oxidação alto e apresenta boa cinética frente às demais espécies oxidantes.

Tabela 1. Potenciais-padrão de redução de espécies oxidantes.

Oxidantes	Semi-reações	Potencial padrão de redução (V)
Flúor (F_2)	$F_{2(g)} + 2H^+ + 2e- \rightarrow 2HF$	3.03
Radical hidroxila (HO·)	$\mathbf{HO^{\bullet} + H^+ + e- \rightarrow H_2O}$	**2.80**
Oxigênio atômico (O)	$O_{(g)} + 2H^+ + 2e- \rightarrow H_2O$	2.42
Ozônio (O_3)	$O_{3(g)} + 2H^+ + 2e- \rightarrow O_{2(g)} + H_2O$	2.07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	$H_2O_2 + 2H_+ + 2e- \rightarrow 2H_2O$	1.78
Permanganato (MnO^{4-})	$MnO_4 + 8H^+ + 5e- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.68
Dióxido de cloro (ClO_2)	$ClO_2^{\bullet} + H^+ + e- \rightarrow HClO_2$	1.57
A.Clorico (ClO^{3-})	$ClO^{3-}_{(aq)} + 6H^+ + 5e- \rightarrow Cl^{2+}_{(g)} + 4H_2O$	1.47
Cloro (Cl_2)	$Cl2_{(g)} + 2e- \rightarrow 2Cl^-_{(aq)}$	1.36
Cr (VI)	$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e- \rightarrow Cr_{(S)}$	1.33
Oxigênio (O_2)	$½O_{2(g)}\ 2H^+ + 2e- \rightarrow H_2O$	1.23
Iodo (I_2)	$I_{2(S)} + 2e- \rightarrow 2I^-$	0.54

O radical hidroxila ($HO^{\bullet}$), geralmente é ativado por meio de utilização de fontes altamente oxidantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e também pela utilização de ultrassom e irradiação por luz ultravioleta (UV).

Apesar do alto potencial de oxidação do radical hidroxila, sua vida útil em água é extremamente limitada e rapidamente desaparece do meio reacional. Para superar tais limitações, é comum, encontrar este método associado a outros, em combinações. As principais combinações são com: catalisadores, geralmente TiO_2 e ZnO; H_2O_2 sob irradiação UV (H_2O_2 / UV); fotocatálise de TiO_2 sob irradiação UV; ozônio e sistemas contendo ozônio com irradiação UV (O_3, O_3/UV, O_3/ H_2O_2, O_3/ H_2O_2/UV) (SHARMA et al, 2019). Contudo, os POA's convencionais, mesmo com as combinações mencionadas acima, possuem algumas desvantagens como: tempo de meia vida do ozônio, em casos onde há a utilização do mesmo, instrumentações tediosas, processos de custos elevados, e a utilização de radiação UV.

Conforme mencionado, uma das variantes dos POA's, a chamada fotocatálise heterogênea (FH), têm atraído muita atenção nas últimas décadas, devido ao seu caráter verde, ser economicamente viável, frente à outras variantes como sistemas contendo ozônio e possui boa repetitividade de processo (NAJAFIAN et al, 2019). Este método se baseia na geração de radicais oxidantes pela irradiação sobre um material catalisador, normalmente um semicondutor (SC).

Em 1972, Fujishima e Honda (FUJISHIMA, 1972), de maneira inédita, conseguiram decompor a água em H_2 e O_2 por irradiação UV sob um anodo de TiO_2 conectado a um

catodo de platina. Desde então, intensas pesquisas têm se dedicado ao entendimento e desenvolvimento de processos fotocatalíticos envolvendo semicondutores.

A fotocatálise de semicondutores tem sido largamente usada em diferentes áreas de aplicação como decomposição da água, degradação/remoção de contaminantes orgânicos, esterilização, purificação de ar (KUDO, 2009; MAMBA, 2016; XUE et al, 2017). Dentre os semicondutores convencionais, o TiO_2 tem sido considerado o material mais popular devido à sua baixa toxicidade, custo-benefício, relativa alta atividade e estabilidade química. Contudo, semicondutores como TiO_2 e ZnO, possuem capacidade fotocatalítica somente sob influência de radiação ultravioleta (UV), correspondente somente em cerca de 3 - 5 % de todo espectro solar (LIU et al, 2018), devido à larga energia de banda ($E_g \cong 3{,}2$ eV), restringindo assim suas aplicações práticas do ponto de vista econômico, visto que a faixa visível do espectro solar compõe cerca de 45 %.

Portanto, é de extrema significância, além de desafiador, o trabalho de explorar a universalidade e eficiência de novos sistemas fotocatalisadores baseados em semicondutores com energias de bandas apropriadas, responsivos à luz visível, economicamente viável, com boa disponibilidade, de fácil obtenção, ambientalmente amigáveis e hábeis para aplicações em remoção de poluentes orgânicos diversos presentes em água.

1.1. Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Síntetizar e caracterizar o composto inédito heteroestruturado $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e avaliar a atividade fotocatalítica do corante Rodamina B sob irradiação visível.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I através do método hidrólise seguido de decomposição térmica e combustão em solução (SCS) com percentuais de NiO em 1,5 % (m/m) e 3,0 % (m/m);
- Caracterizar o $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I pelas técnicas de DRX, MEV/EDS e avaliar a fase obtida, estrutura cristalina e morfologia;
- Caracterizar os materiais obtidos por XPS para avaliação da composição elementar e estados químicos dos elementos na superfície;
- Avaliar as propriedades ópticas pelas técnicas UV-vis ERD, FL e determinar o *band-gap*;
- Estudar a atividade fotocatalítica do material na remoção / degradação do corante Rodamina B sob irradiação visível;
- Quantificar o teor de carbono orgânico total (TOC) para as amostras que mostrarem melhores desempenhos fotocatalíticos;
- Avaliar a reutilização em ciclos consecutivos do $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I;
- Identificar através de ensaios de supressores de radicais livres as espécies dominantes no processo fotocatalítico.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

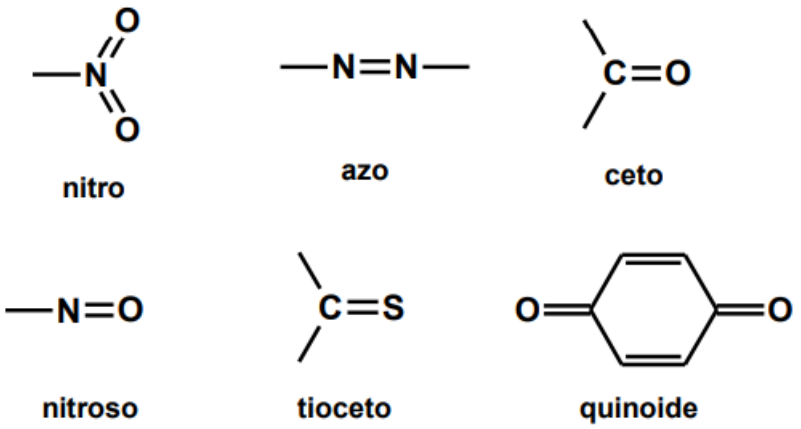
2.1 Corantes

Desde a antiguidade, em objetos, pinturas em cavernas e paredes são notadas as cores. A utilização de pigmentos e corantes pelo homem é datado de aproximadamente 4000 anos, sendo inicialmente obtidos de fontes naturais como folhas e raízes (GUARATINI, 2000). Willian Henry Perkin, um químico inglês, em 1856, registrou a síntese, pela primeira vez da mauveína, num experimento onde inicialmente tentava sintetizar a quinina, utilizada na época como substância antimalárica, sendo o primeiro corante sintético. Atualmente, 90 % dos corantes utilizados nos mais variados tipos de processos industriais são sintéticos (SOUZA, 2015).

Corantes são compostos químicos com finalidade de alterar a percepção das cores em diversos materiais, capazes de absorver radiação eletromagnética ou emitir fótons na faixa visível do espectro (350 – 700 nm) seletivamente (SELVARAJ et al, 2021), conferindo a essas substâncias cores específicas. Suas estruturas são formadas por diferentes grupamentos químicos, sendo geralmente composta de três partes funcionais, o cromóforo, auxocromo e cromógeno.

- O cromóforo, confere cor a substância, que são sistemas de elétrons deslocalizados com dupla ligação conjugada (SELVARAJ et al, 2021). A Figura 1 apresenta alguns exemplos de grupos cromóforos.

Figura 1. Estruturas de grupos funcionais cromóforos.



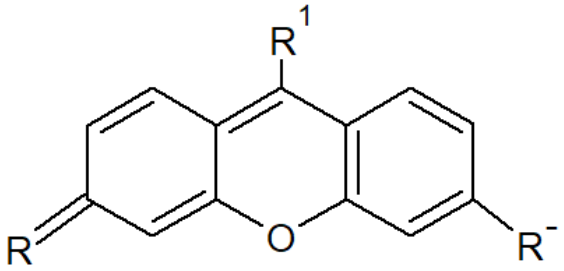
Fonte: Adaptado de MARTÍNEZ SUÁREZ, 2017.

- O auxocromo contém substituintes doadores ou aceptores de elétrons, como grupos aminas, hidroxilas, carboxilas, sulfonatos e são responsáveis pela solubilidade em água do corante e em conjunto com grupos cromóforos intensificam a cor, através da extensão do sistema eletrônico π conjugado. Podem ser divididos em dois grupos principais, os ácidos ($-SO_3H$, $-CO_2H$, -OH, etc) e básicos (aminas).

- O cromógeno é a própria estrutura, é o composto que pode ser colorido, ou pode-se ser substituído adequadamente para tal funcionalidade.

Uma das classes mais utilizadas dos corantes é dos xantenos. Corantes que possuem como grupamento cromóforo, estruturas semelhantes ao da Figura 2, são chamados de corantes xantenos.

Figura 2. Estrutura geral de um corante xanteno.



Fonte: O autor

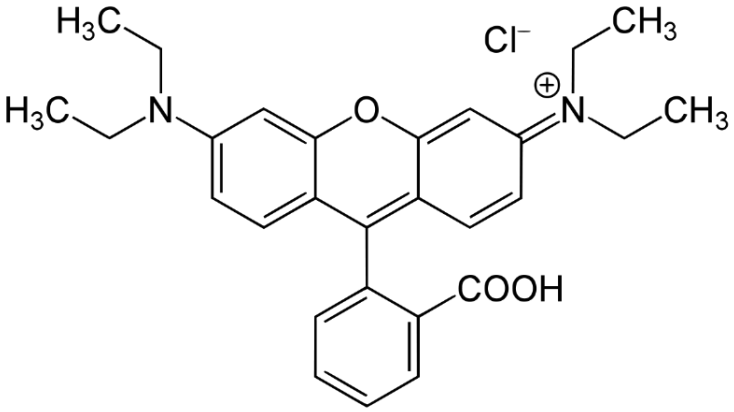
Dependendo dos grupos das extremidades, em particular o tipo e o número de grupos que constituem o radical R^1, o máximo da banda e absorção principal se encontra entre 480 a 580 nm. Os corantes principais derivados dos xantenos, conhecidos como rodaminas possuem o radical "R^1" substituído pelo grupo carboxifenil e os radicais "R" por aminas. Quando os radicais "R" são substituídos por funções cetonas e hidroxilas têm-se as fluorecescínas.

2.1.1 Rodamina B (RhB)

Classificado como um corante catiônico pertencente à família dos compostos orgânicos xantenos sua estrutura química é mostrada na Figura 3. A Rodamina B, de fórmula molecular ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$), possui característica fluorescente e caráter levemente ácido quando dissolvida em meio aquoso devido à ionização do grupamento carboxílico

(pKa ~ 3,8). Em sua estrutura estão presentes dois anéis aromáticos, um sal de amônio e as funções orgânicas amina, éter, alceno e ácido carboxílico (RICHARDSON, 2004).

Figura 3. Estrutura molecular do corante Rodamina B (RhB).



Fonte: o autor.

Como a maioria dos corantes, mesmo em baixas concentrações ainda é perceptível. É um dos mais explorados em estudos fotocatalíticos devido às suas cores bem vívidas caractetística esta, que facilita a observação do progresso das transformações por espectroscopia UV-Vis (JAKIMINSKA, 2022).

São utilizados nas indústrias de tingimento de papel, madeira e derivados de celulose, assim como em segmentos de produções têxteis, como algodão, seda e couro (SHAIKH, 2020). Mesmo diante de uma vasta aplicação em muitos setores, a RhB foi confirmada como agente cancerígeno e teratogênico, em especial para mulheres grávidas e crianças segundo (GUPTA, 2009). Também é nocivo se ingerida por seres humanos e animais e pode causar irritação a pele, olhos e trato respiratório.

Digno de nota, que normalmente o processamento têxtil libera uma carga de efluente altamente colorido com teores na faixa de 10 – 200 $mg.L^{-1}$ (O'NEILL et al, 1999), que causam graves problema ambientais, como bioacumulação, devido à alta persistência em meios naturais, resultado de uma estrutura foto e quimicamente estável. Também apresentam efeitos que podem afligir seres humanos como toxicidade por ingestão, irritações na pele, além de possuir caráter mutagênico e carcinógeno. A Rodamina B pode ainda, diminuir a transparência da água, interferir na dissuloção de O_2, agravar a eutrofização e hipóxia, além do risco à estabilidade do ecossistema aquático (CHATTERJEE, et al 2007).

Diante da exposição das características, malefícios e impactos ambientais e a saúde humana causados por tais compostos orgânicos, é imperativo a necessidade de desenvolver tecnologias ambientalmente seguras, verdes e com a finalidade de minimizar os impactos gerados. Umas das maneiras propostas é a utilização da fotocatálise heterogênea de semicondutores.

2.2 Semicondutores e Fotocatálise

Em contraste aos metais que possuem estados eletrônicos contínuos, os chamados materiais semicondutores apresentam uma região vazia em que não há níveis de energia acessível para a recombinação de elétrons (e^-) e buracos (h^+) fotoinduzidos. Esta região vazia, se estende desde o topo da banda de valência preenchida (BV) até o fundo da banda de condução vacante (BC), é chamado de *band gap* (abreviado geralmente por E_g). Portanto, a estrutura eletrônica de um semicondutor é caracterizada por uma BV preenchida e uma BC vazia (HOFFMANN et al, 1995). Quando um semicondutor é irradiado por um fóton de energia *hv*, sendo esta energia igual ou superior ao E_g, um elétron (e^-) é excitado e ejetado da BV para a BC, concomitantemente, deixando um buraco (h^+) na BV, conforme indicado na Equação 2.1. Estes elétrons excitados da BC e os buracos da BV podem:

i. Recombinar-se e serem desativados;
ii. Serem aprisionados em superfícies de estados metaestáveis;
iii. Reagir com espécies vizinhas.

Quando na ausência de catadores, ou estado de defeito superficial, esses portadores de cargas (e^- / h^+) podem se recombinar e serem desativados, sofrendo decaimento de forma radiativa, liberando luz (fóton), ou de forma não radiativa, sob a forma de liberação de calor (Equação 2.2).

$$\text{Semicondutor} + hv \rightarrow h^+_{BV} + e^-_{BC} \quad (2.1)$$

$$h^+_{BV} + e^-_{BC} \rightarrow \text{Energia} \quad (2.2)$$

$$e^-_{BC} + O_{2\,(g)} \rightarrow O_2^{\bullet -} \quad (2.3)$$

Se existir um catador apropriado ou um estado de defeito superficial estiver disponível, pode ocorrer o aprisionamento de elétrons ou buracos, evitando assim a recombinação e,

portanto, os portadores de cargas podem reagir com espécies doadoras ou aceptoras de elétrons adsorvidas na superfície do semicondutor (GOŁĄBIEWSKA, 2018). Este mecanismo descrito é o que denominamos de fotocatálise.

A palavra fotocatálise é uma fusão entre a fotoquímica e a catálise. Derivado do grego, a palavra é composta de duas partes: (i) prefixo “foto” que significa luz e (ii) o sufixo “catálise” que é o processo onde uma substância se envolve na alteração da taxa de transformação química de reagentes sem ser alterado no final. A substância conhecida como catalisador aumenta a taxa de reação química por redução da energia de ativação.

Um processo fotocatalítico típico é basicamente composto de três etapas principais:

(i) A geração, por absorção de fótons, de portadores de cargas fotoinduzidos;

(ii) Transferência, transporte e separação destas cargas para a superfície do semicondutor;

(iii) A utilização e consumo dos portadores de cargas em reações redox na superfície.

A Figura 4 mostra uma representação esquemática do mecanismo de um semicondutor fotocatalisador. Os buracos formados na BV são fortemente oxidantes (+1,0 a +3,5 V *vs* ENH), e dependendo do semicondutor e do pH, os elétrons da BC bons redutores (+0,5 a -1,5 V *vs* ENH) (GOŁĄBIEWSKA, 2018). Normalmente, oxigênio molecular, adsorvido na superfície do catalisador, é reduzido, pelos elétrons da BC, gerando assim o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$) (Equação 2.3) que pode sofrer sucessivas reações e gerar o radical hidroxila ($HO^{\bullet}$), passando pela formação do radical hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$) (Equação 2.4, 2.5 e 2.6) (NURSAM, 2015).

$$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2^{\bullet} \quad (2.4)$$

$$2\ HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (2.5)$$

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow HO^{\bullet} + OH^- \quad (2.6)$$

$$h^+_{BV} + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + H^+ \quad (2.7)$$

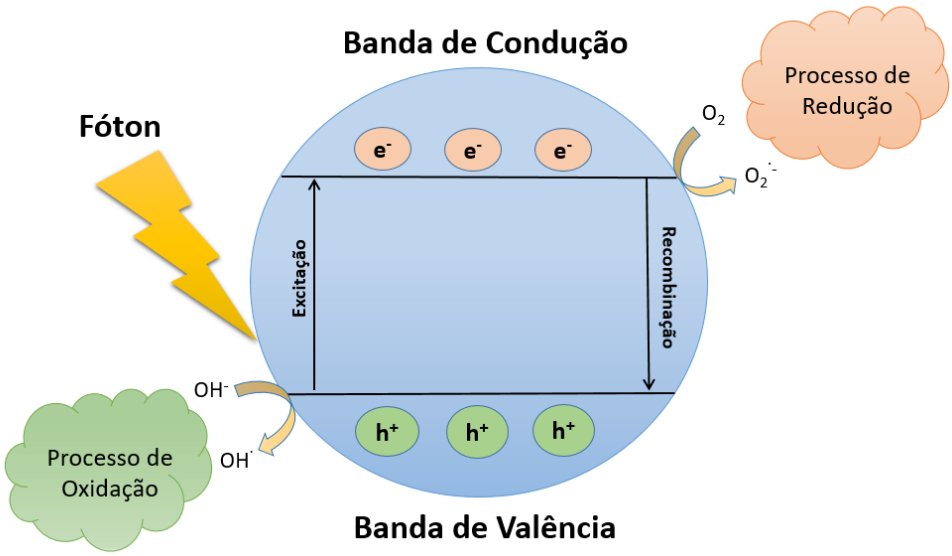
$$h^{+}_{BV} + HO^{-} \rightarrow HO^{\bullet} \quad (2.8)$$

Os buracos positivos podem oxidar OH^- ou H_2O adsorvidos na superfície do semicondutor e formar radical hidroxila ($HO^{\bullet}$) (Equação 2.7 e 2.8). Se o potencial de oxidação da BV do semicondutor não for suficiente para formar o radical $HO^{\bullet}$, o radical $O_2^{\bullet -}$ será então o oxidante dominante.

A recombinação dos pares fotogerados formados no semicondutor ocorre dentro de poucos nanosegundos, impossibilitando a migração das cargas para a superfície do semicondutor e posterior formação dos radiais oxidantes, o que reflete de forma negativa no desempenho da fotoatividade. A importância do O_2 se torna destacada neste contexto, uma vez que o oxigênio molecular é passível de redução capturando o e^- excitado na BC, inviabilizando o processo de recombinação. Para tornar isso possível, o potencial de redução da BC deve ser negativo o suficiente para reduzir o oxigênio molecular (O_2/ $O_2^{\cdot -}$ = - 0,33 V *vs* ENH) (TEOH, 2012).

Considerando o exposto, é digno de nota, que a aplicação de semicondutores em sistemas com baixa concentração de oxigênio molecular, assim como para altas temperaturas, devem ter sua eficiência comprometida pelo acréscimo na taxa de recombinação das cargas fotogeradas.

Figura 4. Representação esquemática de um semicondutor fotocatalisador.



Fonte: O autor

Um material ideal para aplicações utilizando o processo de fotocatálise é um semicondutor que possui alta atividade fotocatalítica, inércia biológica, estabilidade à fotocorrosão, boa absorção de luz, baixo custo de obtenção e operação e disponibilidade (TORRES, 2019).

Dentre os semicondutores fotocatalisadores convencionais, o TiO_2 e ZnO tem sido extensivamente utilizado em fotocatálise (KOHANSAL, 2021; ZHOU et al, 2020; STUCCHI et al, 2018; YOUSEFI-MOHAMMADI, 2018; DONG ZHU et al, 2018) devido à alta capacidade de degradação de compostos refratários. Contudo, apesar de apresentarem boas características fotocatalíticas, possuem uma limitação para aplicações práticas, em razão de seus altos valores de *band gap* ($E_g \cong 3{,}2$ eV), que por sua vez, somente podem ter seus elétrons excitados à BC sob irradiação ultravioleta, que compõe cerca de 3 – 5 % do espectro solar.

Muitos materiais semicondutores tradicionais, incluindo óxidos metálicos, sulfetos, nitretos e também misturas como soluções sólidas têm sido explorados como fotocatalisadores responsivos a luz UV e pequenas faixas do espectro visível. Contudo, suas aplicações geralmente são restringidas pela fotocorrosão, rápida recombinação dos pares e^- / h^+ fotogerados e principalmente pela ineficaz resposta a luz visível, que somados geram um pobre desempenho fotocatalítico (SUN et al, 2018).

Portanto, é imperativo, a necessidade de explorar novos materiais semicondutores que sejam ativos e sensíveis a luz visível, que compõe cerca de 45 % do espectro solar, com estabilidade química, boa disponibilidade, não-tóxico, e de obtenção por métodos rápidos e sustentáveis.

2.3 Materiais Baseados em Bismuto

Segundo KUDO (2009), fotocatalisadores constituídos de elementos do bloco p apresentam atividade fotocatalítica sob luz visível. Ainda segundo Kudo, certos metais do bloco p possuem a capacidade de hibridizar os orbitais p ou s-p. De maneira geral, semicondutores que contêm orbitais p e s-p hibridizados formando a BV e BC, apresentam *band gap* mais estreitos comparados aos semicondutores com elementos do bloco d, como TiO_2 e ZnO, resultando em uma melhoria na mobilidade dos portadores de carga fotogerados e aumentando a absorção de luz na faixa do visível.

Considerando as vantagens citadas, juntamente com abundância, estabilidade química, custo-benefício, não-toxicidade, materiais baseados em bismuto têm se destacado nesse campo, apresentando eficiente atividade fotocatalítica aplicados em diversas áreas como decomposição de água (do inglês *water splitting*) (geração de O_2 e H_2), redução de CO_2, oxidação de compostos orgânicos e remoção de poluentes persistentes (YANG et al, 2018).

Nos últimos anos, muitos materiais baseados em bismuto têm sido desenvolvidos como Bi_2O_3 (SOOD et al, 2016), Bi_2WO_6 (HUANG et al, 2017a), $BiVO_4$ (YU, 2006), Bi_2MoO_6 (SHI et al, 2020), $BiPO_4$ (GUO et al, 2018), $Bi_2Ti_2O_7$ (WANG et al, 2019a), $(BiO)_2CO_3$ (CHEN et al, 2018a), BiOCOOH (CHEN et al, 2018b) para aplicações em tratamentos e purificação de águas sob irradiação visível.

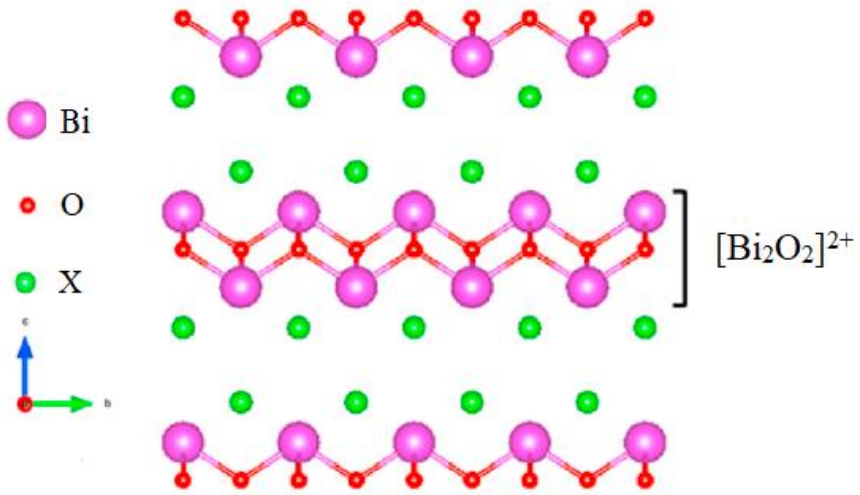
Materiais contendo Bi^{3+}, especialmente semicondutores, mostram altas atividades fotocatalíticas sob irradiação visível, decorrente de um *band gap* estreito e devido à BV hibridizada possui estrutura eletrônica composta por orbitais O 2p e Bi 6s, enquanto sua BC é formada por majoritariamente orbitais Bi 6p (HUANG et al, 2017b).

Materiais em camadas, tais como os dicalcogenetos de metais de transição, grafeno, nitreto de boro, geralmente possuem uma alta área superficial, uma maior proporção de átomos expostos em superfície e excelentes propriedades mecânicas e físicas (WANG et al, 2021b). Essa estruturação em camadas faz com que o material obtenha características singulares, extremamente atrativas em catálises, armazenamento de energia, campos optoeletrônicos, síntese orgânica, oxidação seletiva de álcool, tratamento e purificação de águas (WANG et al, 2021b).

Uma classe de compostos e seus derivados baseados em bismuto, estruturados em camadas, têm atraído muita atenção nos últimos anos, os chamados oxihaletos de bismuto, representados por BiOX (X = Cl, Br, I), onde pode-se variar o tipo de halogênio.

Semicondutores ternários das famílias V-VI-VII, oxihaletos de bismuto possuem estrutura cristalina aberta, do tipo tetragonal Matloquita (tipo - PbFCl) e grupo espacial *P4/nmm*, com camadas de oxigênio – bismuto $[Bi_2O_2]^{2+}$, fortemente ligadas por ligações covalentes, intercaladas com duas placas de átomos de halogênio, ligadas por interações do tipo Van de Waals, conforme Figura 5.

Figura 5. Representação esquemática da estrutura cristalina do BiOX.



Fonte: Adaptado de WANG et al, 2021.

Uma vantagem desse tipo de estrutura está relacionada à não uniformidade de distribuição de cargas entre as camadas de $[Bi_2O_2]^{2+}$ e as placas de halogênio, formando assim, um campo elétrico interno perpendicular às placas de halogênio (LI, 2014). Este campo elétrico interno pode acelerar a separação e migração dos portadores de cargas fotogerados melhorando significativamente a eficiência fotocatalítica (YANG et al, 2018).

Semicondutores do tipo BiOX têm sido sintetizados por diferentes métodos envolvendo reações em estado sólido, hidrólise, precipitação, métodos hidro e solvotérmico, assistidos por micro-ondas e ultrassom, entre outros. Cloreto, brometo e iodeto são elementos pertencentes ao grupo 17, e, portanto, BiOCl, BiOBr e BiOI possuem propriedades similares. Os valores de E_g foram determinados experimentalmente para BiOCl, BiOBr e BiOI e assumiram os valores 3,22 eV, 2,64 eV e 1,77 eV, respectivamente. Os valores de E_g diminuem com o aumento do número atômico dos halogênios e seus comprimentos de onda de resposta vão da região UV para a região do visível (YANG et al, 2018).

BiOCl foi sintetizado pela primeira vez por ZHANG et al (2006), pelo método de hidrólise. Segundo ZHANG et al (2006), o BiOCl, apresentou melhores desempenhos fotocatalíticos que TiO_2 (P25) sob irradiação UV. Em 2008 ZHANG et al (2008a), através de método solvotérmico com utilização de etilenoglicol, como solvente, em uma etapa,

obtendo microesferas de BiOCl. Por alteração do pH do precursor da reação, microesferas hierárquicas foram facilmente obtidas por automontagem de nanofolhas (DING et al, 2015). Através do controle do pH, as microesferas de BiOCl foram obtidas com as nanofolhas variando de 2-50 nm de espessura e mostrando considerável atividade fotocatalítica para a degradação do corante rodamina B. Contudo, BiOCl, apesar de bons desempenhos e melhorias frente ao TiO_2, possui um *band gap* ($E_g \cong 3{,}2$ eV), que apresenta um baixo desempenho fotocatalítico sob irradiação visível.

O BiOBr apresenta um *band gap* relativamente mais estreito ($E_g \cong 2{,}6$ eV) o que lhe confere uma boa resposta à luz visível e tem sido muito relatado nos últimos anos. Obtido pela primeira vez por ZHANG et al (2008b), através de uma rota solvotérmica em uma etapa, empregando etilenoglicol como solvente, onde microesferas hierárquicas foram obtidas. Seu *band gap* mais estreito mostrou boa atividade fotocatalítica na degradação do corante alaranjado de metila.

Estruturas hierárquicas do tipo-flor, foram obtidas por JIA et al (2015), utilizando como solvente etanol e surfactante do tipo haleto de tetrabutilamônio, como fontes de halogênio, onde BiOBr mostrou atividades fotocatalíticas superiores na degradação do corante rodamina B e ácido salicílico.

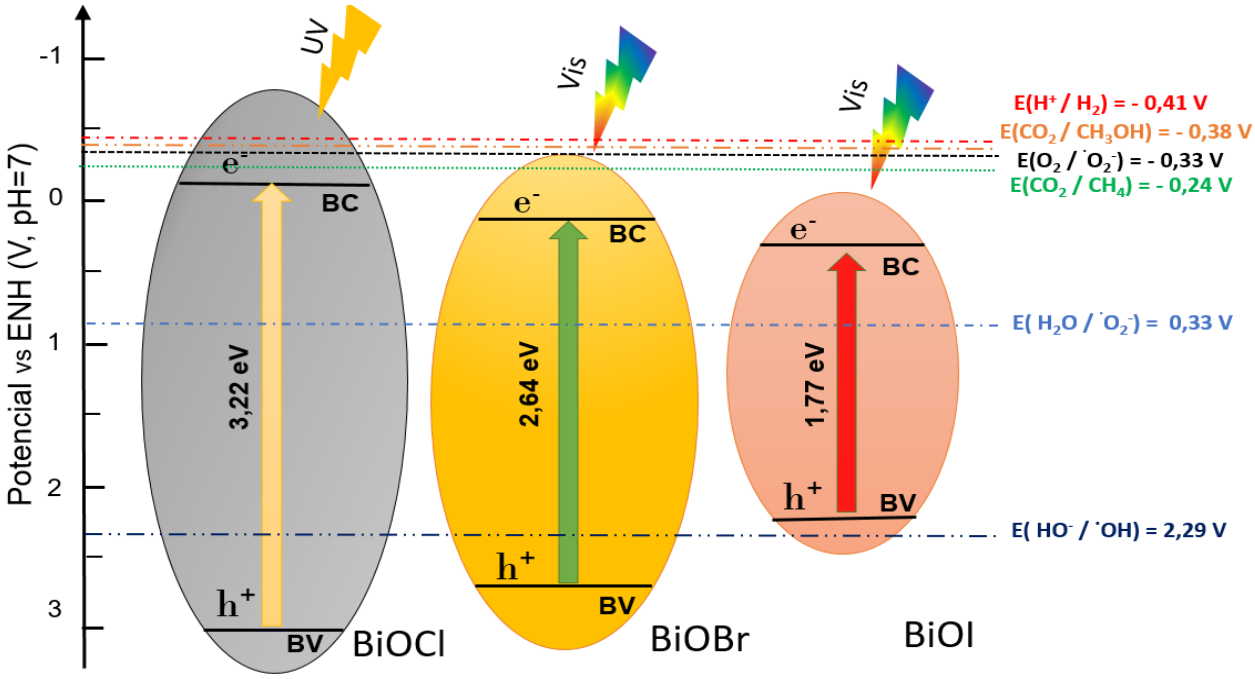
WU et al (2017), com sucesso, obtiveram nanofolhas de BiOBr com face do plano {001} dominante, por utilização via método hidrotérmico na presença de ácido nítrico. Segundo Wu e colaboradores, a concentração de HNO_3, regulou a espessura das nanofolhas obtidas e foram com sucesso aplicadas na fotoredução de CO_2 a CO.

Oxiiodeto de bismuto, BiOI, possui o *band gap* mais estreito (~ 1,7 eV) dentre os demais apresentados. Devido ao seu estreito E_g pode desempenhar capacidade superior de absorção de luz na região do visível. Contudo, ao ser aplicado na forma pura, possui uma rápida recombinação dos pares e^- / h^+ fotogerados, o que causa uma inibição e diminuição da eficiência fotocatalítica. LI et al (2015), obtiveram nanoesferas hierárquicas, com tamanho médio de 150 nm, composto de nanocristais de 5 nm de tamanho, onde o BiOI mostrou uma maior eficiência na adsorção, em torno de 57,4 %, do corante alaranjado de metila, contra 42,6 % de eficiência na degradação do mesmo analito. BiOI, na forma pura, é geralmente utilizado como material para estender a faixa de absorção de luz.

TIAN et al (2020) sintetizaram {001} BiOI / {002}g-C_3N_4 junção p-n por um simples método de precipitação. A formação do material acoplado, mostrou superior atividade fotocatalítica em comparação aos materiais na forma pura na região do visível. Confirmando a ação superior de BiOI como semicondutor útil e eficaz na absorção de luz visível.

Do exposto, sobre os BiOX parentais, é mostrado que apesar de boas características e um grande potencial para conversão de energia, purificação de águas, a maioria deles podem absorver somente luz solar de alta energia, o que restringe muito suas aplicações práticas. O BiOI, possui o menor valor de E_g, absorvendo assim, luz com comprimentos de onda na região do visível ($\lambda > 420$ nm), porém conforme mencionado, possui uma rápida recombinação dos pares fotogerados, limitando sua eficiência fotocatalítica. Além disso, as posições relativas da BV e BC não combinam com os potenciais de oxidação e redução de muitas reações, conforme Figura 6. Tais fatores explicam o motivo da baixa eficiência fotocatalítica (WANG et al, 2021b).

Figura 6. Posições das bandas de BiOX e potenciais de redução de diferentes espécies.



Fonte: Adaptado de YANG et al, 2018.

Sabe-se, hoje em dia, que os BiOX, possuem algumas desvantagens que limitam e restringem suas aplicações práticas como: (i) posições relativamente positivas das bandas

de condução, (ii) altas taxas de recombinação dos pares fotogerados e (iii) baixa eficiência de utilização de energia solar (*full spectrum*). Sendo assim, afim de otimizar o desempenho fotocatalítico dos BiOX sob irradiação solar, muitas estratégias têm sido utilizadas no ajuste das posições das bandas de energia, no impulso e melhoria da faixa de absorção de luz na faixa do visível, e na diminuição das taxas de recombinação dos pares elétron/buraco fotogerados. Estratégias como a formação de compostos oxihaletos ricos em bismuto e formação de heteroestruturas estão entre as principais e mais eficientes formas.

2.3.1 Oxihaletos de Bismuto ricos em Bismuto - $Bi_xO_yX_z$

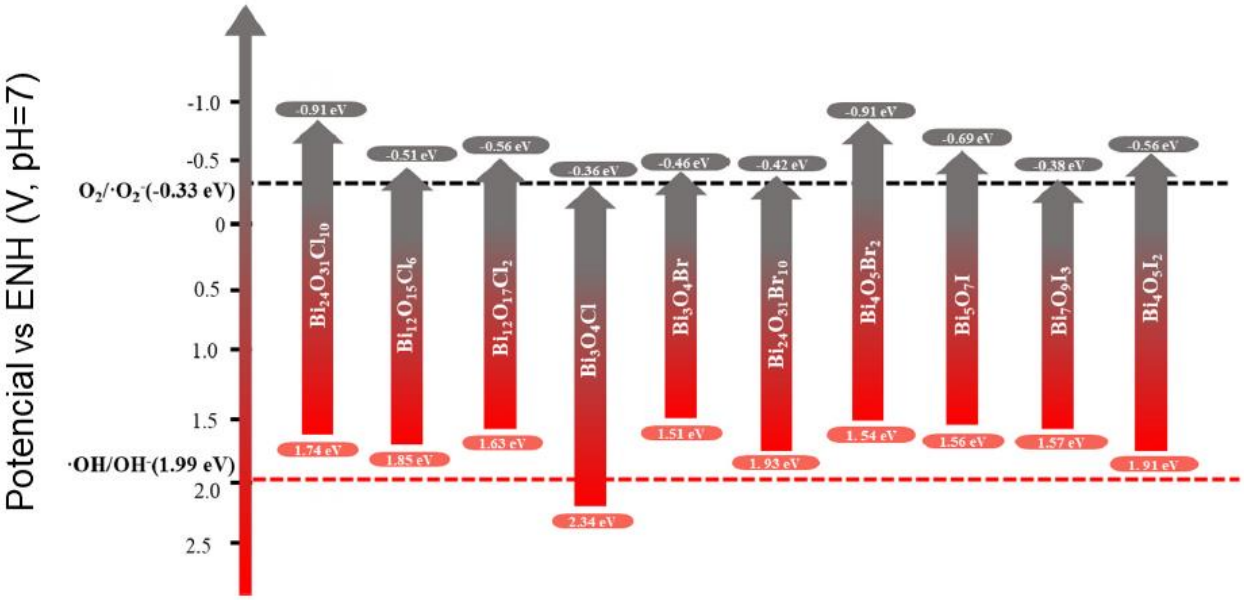
A habilidade redox fotocatalítica dos fotocatalisadores BiOX diretamente depende dos potenciais redox das bandas de valência (BV) e da banda de condução (BC). Quanto mais positiva a posição relativa da BV, mais forte será a habilidade de oxidação do h^+. Consequentemente, quanto mais negativa a posição relativa da BC, mais forte será a habilidade de redução dos e^-.

Segundo XIAO et al (2012), cálculos obtidos por meio da Teoria do Funcional da Densidade (TFD), ajustando-se as quantidades de Bi, O e X é possível modificar as posições relativas das BV e BC dos fotocatalisadores BiOX resultando em melhoria das habilidades redox dos fotocatalisadores parentais. DI et al (2017), corroboram, com cálculos TFD, que o máximo da BV, nos $Bi_xO_yX_z$, são compostos por orbitais híbridos O 2p e orbitais X np (n= 3, 4 e 5 para X = Cl, Br, I), enquanto o mínimo da BC dos $Bi_xO_yX_z$, são principalmente constituídos por orbitais Bi 6p. Consequente, por meio dos ajustes dos teores atômicos, há também um controle sobre o espaçamento intra-camadas e o campo elétrico interno, portanto, também a separação dos portadores de cargas é favorecida. Tais compostos são denominados de espécies ricas em bismuto, representados normalmente por $Bi_xO_yX_z$ (X = Cl, Br, I).

Geralmente, aumentando a relação Bi/X ocasiona em melhoria na absorção óptica e fortalece a hibridização da banda de condução para favorecer a separação de elétrons e buracos, assim como a migração dos pares fotogerados (FAN et al, 2016). Os fotocatalisadores do tipo $Bi_xO_yX_z$, possuem banda de condução com posição relativa mais negativa que atende a maioria dos potenciais das reações desejadas em aplicações

fotocatalíticas (SHANG, et al, 2014). A Figura 7 mostra um diagrama com os principais fotocatalisadores do tipo $Bi_xO_yX_z$ e suas posições relativas das BV e BC em pH =7.

Figura 7: Posições das bandas dos principais $Bi_xO_yX_z$ e seus potenciais.



Fonte: Adaptado de GAO et al, 2021.

Pode-se observar que as posições das bandas de condução da maioria dos $Bi_xO_yX_z$ são adequadas para redução de CO_2, decomposição da água para produção de H_2 e ativação de oxigênio molecular (produção de radical superóxido). Quanto menor a posição da banda de valência, comparado ao potencial $^{\cdot}OH$ / OH^- (E = 1,99 eV), significa que será mais difícil para o sistema fotocatalítico gerar $^{\cdot}OH$ diretamente na superfície dos $Bi_xO_yX_z$.

Similarmente aos BiOX parentais, os $Bi_xO_yX_z$ também apresentam estruturas em camadas ligadas por fortes ligações covalentes e uma dupla camada de halogênios unidas por fracas interações do tipo van der Waals ((FAN et al, 2016).

LIN et al (2006), obtiveram pela primeira vez o Bi_3O_4Cl sintetizado usando método de reação no estado sólido, tendo o material uma alta resposta à luz visível na degradação do corante alaranjado de metila. Muitos outros compostos $Bi_xO_yX_z$ foram relatados na literatura incluindo $Bi_{12}O_{15}Cl_6$ (WANG et al., 2016), $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$ (JIN et al., 2015), Bi_3O_4Br (WANG, 2013), $Bi_4O_5Br_2$ (DI et al., 2015), Bi_5O_7Br (ZHANG et al., 2020), $Bi_4O_5I_2$ (XIA et al., 2017), Bi_5O_7I (SUN et al., 2009), $Bi_7O_9I_3$ (XIAO et al., 2012).

É notável a grande variedade de compostos que podem ser obtidos, assim como são grandes as diferenças morfológicas, tamanho do cristal obtido, e outras características que dependem do processo de síntese. Os métodos sintéticos de obtenção desses materiais são considerados pontos chaves nas características e propriedades finais dos produtos.

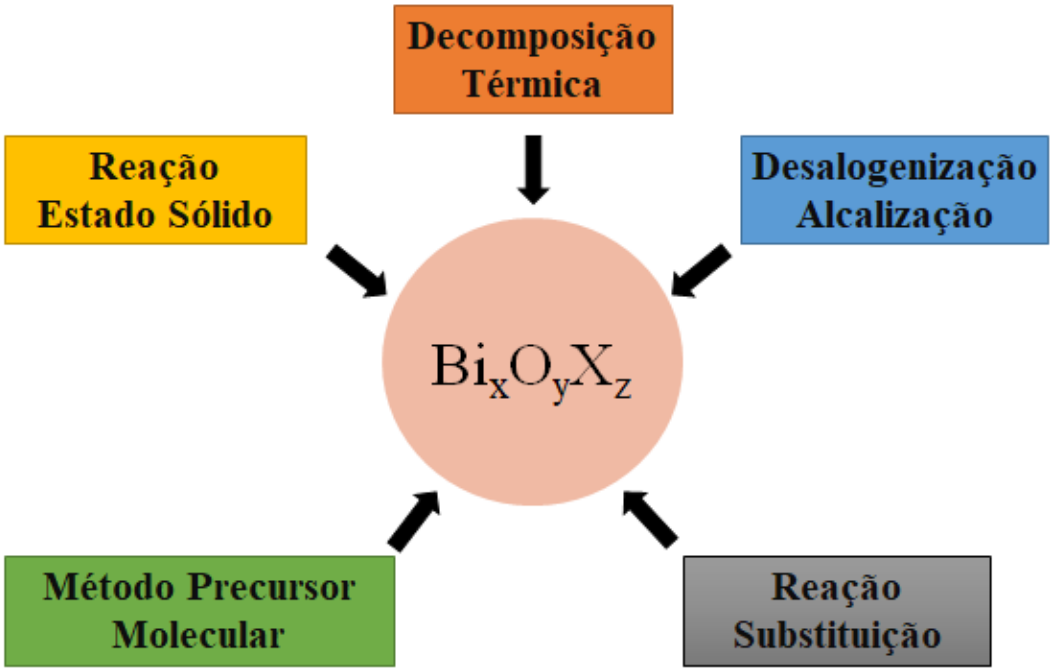
2.4 Métodos de Sínteses Controladas

Os fotocatalisadores $Bi_xO_yX_z$ mostram diferenças em relação aos seus precursores puros como: estrutura atômica local, estrutura eletrônica, propriedades ópticas e condutividade elétrica. Diferentes morfologias são obtidas para os compostos do tipo $Bi_xO_yX_z$, desde morfologias 1D como nanotubos, nanohastes, nanofios, 2D nanofolhas e 3D estruturas hierárquicas (tipo-flor) com nanoflocos 2D.

Nas sínteses de materiais baseados em BiOX e na obtenção dos $Bi_xO_yX_z$, as principais fontes de bismuto utilizadas são $Bi(NO_3)_3.5H_2O$, Bi_2O_3, $BiCl_3$, $BiBr_3$, BiI_3 e BiOX. As principais fontes de halogênios incluem geralmente KX, NaX, NH_4X, HX ou CTAX (X = Cl, Br, I). Outros parâmetros que podem afetar a composição, fase cristalina, morfologia e tamanho dos $Bi_xO_yX_z$ são pH do meio reacional, temperatura, tempos de reação, taxa molar dos reagentes, utilização de solventes (etanol, etilenoglicol, glicerol, etc) (JIN, et al 2017). O desenvolvimento de rotas sintéticas que procedam com economia de solventes ou ausência, precursores baratos, com eficiência energética e principalmente ambientalmente favorável, são essenciais para impulsionar a utilização destes materiais em processos fotocatalíticos. Além desses parâmetros, encurtar o tempo de reação, temperatura e pressão na síntese são quesitos altamente desejáveis hoje em dia.

Atualmente, destacam-se 5 métodos principais de obtenção de materiais do tipo $Bi_xO_yX_z$, onde serão descritos, de forma sucinta adiante, apenas 3 deles: reação no estado sólido; decomposição térmica e a desalogenação por alcalização. Na Figura 8 é mostrado os diferentes métodos aplicados na obtenção dos $Bi_xO_yX_z$.

Figura 8. Diferentes métodos de obtenção dos $Bi_xO_yX_z$.



Fonte: o autor.

2.4.1 Reação em Estado Sólido

A reação no estado sólido é o processo mais simples para preparar $Bi_xO_yX_z$ e ocorre em altas temperaturas. Ajustando as taxas estequiométricas corretamente dos elementos e precursores, após misturados, em altas temperaturas de tratamento o produto final é obtido. LIN et al (2006) obtiveram Bi_3O_4Cl misturando os precursores Bi_2O_3 e BiOCl em proporções estequiométricas e calcinou a 700 °C por 24 horas em ar. DI et al (2018) obtiveram $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ reagindo, de forma não estequiométrica, 5 mmol de Bi_2O_3 e 2 mmol de BiOCl, utilizando etanol como solvente. O pó foi calcinado à 650 ° C por 10 horas.

A reação no estado sólido é uma forma simples de obter materiais $Bi_xO_yX_z$, de fácil operação, porém, geralmente os produtos obtidos estão em níveis da escala micro, que limitam a eficiência fotocatalítica, sendo preferível em aplicações fotocatalíticas materiais na escala nano, pois apresentam melhores desempenhos quânticos.

2.4.2 Decomposição Térmica

A decomposição térmica é um método de tratamento empregado na preparação de $Bi_xO_yX_z$. Devido às fracas interações do tipo Van der Waals, entre halogênios nos BiOX, alterando-se as temperaturas de recozimento, irão resultar em diversos níveis de oxidação o que leva a transições de fase de BiOX para compostos com altos teores de bismuto ($Bi_xO_yX_z$).

Bi_5O_7I foi obtido via decomposição térmica do BiOI a 500 °C (WANG et al, 2019). Durante a decomposição térmica do BiOI, átomos de iodo são gradualmente substituídos por átomos de oxigênio. Como consequência da diminuição do teor de iodo, a banda de valência tornou-se mais positiva, consequentemente houve um aumento do *band-gap*, comparado ao BiOI tradicional, porém, os buracos da banda de valência aumentaram sua habilidade de oxidação, o que resultou numa melhoria considerável na degradação do corante alaranjado de metila. Quando o BiOI é tratado termicamente a temperaturas superiores, na faixa de 850-1000°C, há então a total decomposição do material, levando a formação do óxido de bismuto Bi_2O_3. Ji e coautores sintetizaram $Bi_4O_5I_2$ por decomposição térmica do BiOI a 400 °C e a morfologia de nanofolhas do BiOI foi mantida no produto final (JI et al, 2020).

2.4.3 Desalogenação por alcalização

Uma das estratégias mais utilizadas na preparação de nanomateriais do tipo $Bi_xO_yX_z$ é através de métodos de ajuste de alcalinidade acoplado ao tratamento hidrotérmico. Embora muito citado na literatura, este método depende de equipamentos específicos como um reator (autoclave) hidrotermal com camisa de teflon. Os $Bi_xO_yX_z$ podem ser preparados com diferentes teores de X (Cl, Br ou I). JIN et al (2015) sintetizaram o $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$ ajustando a alcalinidade (pH =10,3) e ao ajustar o pH para 13,4 foi obtido o $Bi_{12}O_{17}Cl_2$. $Bi_4O_5Br_2$ e Bi_4O_5Br foram obtidos ajustando o pH para valores pH =11(DI et al, 2015) e pH=11,5 (WANG, 2013), respectivamente. Em suma, quanto maior o pH do meio reacional menores os teores de X (halogênios) no $Bi_xO_yX_z$.

Tendo em mente a aplicação prática dos fotocatalisadores a base de $Bi_xO_yX_z$ convém buscarmos uma rota sintética de baixo custo, fácil operação, ambientalmente favorável e com eficiência energética. Além disso, é essencial, a busca por rotas que demandem menores tempos reacionais e valores de temperatura e pressão.

2.5 Heteroestruturas

Apesar de todos esforços desenvolvidos em relação aos BiOX e posterior formação dos $Bi_xO_yX_z$ ricos em bismuto e com posições relativamente melhoradas das BV e BC, ainda existem algumas desvantagens em relação às aplicações práticas de tais materiais de maneira individual. Tais desvantagens se apresentam principalmente em relação à rápida taxa de recombinação dos pares fotogerados elétron-buraco (JIANG et al, 2020).

Muitas estratégias têm sido extensivamente estudadas e desenvolvidas para contornar esse efeito não desejado. Entre as principais estratégias estão: controle seletivo da orientação de crescimento de cristal (CUI et al, 2018), dopagem com metais nobres (JIANG et al, 2018; HAGHIGHI et al, 2021; NIYATI, 2020), dopagem com elementos (GUO et al, 2019; YAN et al, 2021; JIA, et al, 2021) e a construção de heteroestruturas.

A construção de heteroestruturas (ZAREZADEH, 2020; HEIDARI, 2020; JIANG, 2020; ABASSI ASL, 2019; ZHANG, 2018; LI, et al, 2019), tem sido considerada uma das mais eficazes estratégias, massivamente relatadas em pesquisas, devido à drástica diminuição das taxas de recombinação dos portadores de cargas fotogerados, que interfere na eficiência de degradação fotocatalítica. Tais estruturas foram o tema dos trabalhos do alemão H. Kroemer e do russo Z. I. Alferov, laureados com o prêmio Nobel de Física de 2000.

Heteroestruturas ou também chamados de compostos por heterojunção, são sistemas no qual materiais de naturezas diferentes ou diferentes composições, ou ainda estruturas, no estado sólido, compartilham a mesma interface. Esse sistema heteroestruturado permite o controle de diversos parâmetros fundamentais como *band-gap*, separação e mobilidade dos portadores de carga, entre outros (BUENO et al, 2019).

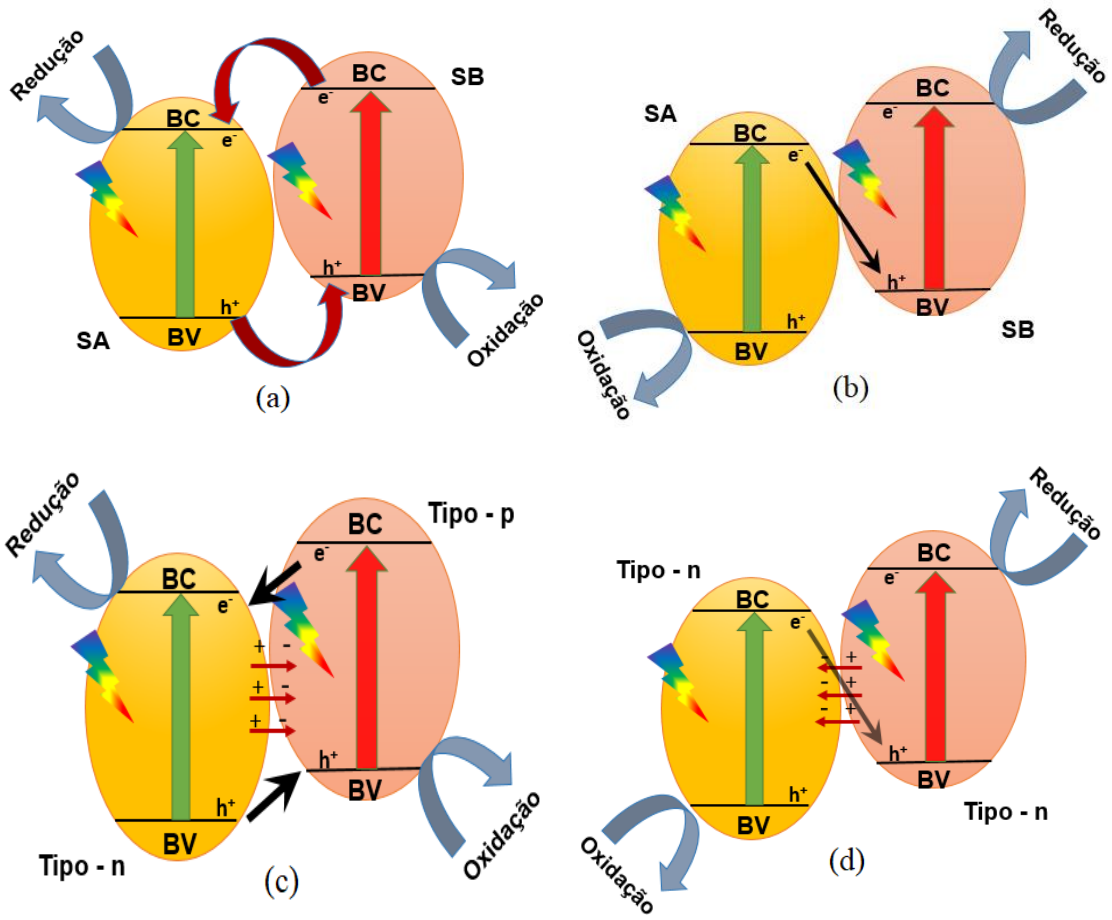
O acoplamento de dois ou mais semicondutores com diferentes energias de *band-gap* podem combinar-se aumentando o tempo de vida útil dos portadores de cargas fotogerados, e consequentemente aumentando a disponibilidade dos pares e^-/h^+ de formarem espécies reativas e participarem de reações redox na superfície do material. Portanto, esta estratégia permite que elétrons e buracos fotoexcitados, possam ser espacialmente separados na banda de condução de um semicondutor e na banda de valência de outro semicondutor, respectivamente (LI, et al, 2019).

A depender do tipo de separação e migração dos pares elétron-buraco, as heterojunções são classificadas em 4 tipos:

i. Heterojunção convencional do Tipo - II;
ii. Heterojunção em Esquema - Z;
iii. Heterojunção p - n;
iv. Heterojunção em Esquema - S;

A Figura 9 mostra um diagrama do mecanismo de transferência de carga nos diferentes tipos de heterojunções.

Figura 9: Representação esquemática dos mecanismos de separação de e^- / h^+. (a) Heterojunção Tipo – II, (b) Heterojunção Esquema – Z, (c) Heterojunção p –n, (d) Heterojunção Esquema - S



Fonte: Adaptado de GAO et al, 2021.

(i) Heterojunção convencional do Tipo- II de fotocatalisadores baseados em BiOX ou $Bi_xO_yX_z$ induz uma separação dos portadores de cargas fotogerados. Fotoelétrons do

semicondutor B (SB), situados em uma BC mais negativa, são transferidos à BC, mais positiva, do semicondutor A (SA), consequentemente, os buracos (h^+) sofrem uma transferência reversa, sendo transferidos da BV do SA para a BV do SB. Portanto, os fotoelétrons são acomodados na BC do SA para reações de redução e os buracos se acumularão na BV do SB para reações de oxidação (VINOTH, 2021). Contudo, embora haja uma separação dos pares fotogerados, heteroestruturas do Tipo - II, fornecem uma fraca habilidade redox dos pares fotogerados, que não favorece um bom desempenho fotocatalítico. Isso é descrito principalmente por duas razões: (I) a oxidação ocorrerá em menores potenciais de oxidação da BV do SB e as reações de redução ocorrerão em potenciais de redução maiores da BC do SA, reduzindo assim a habilidade redox; (II) as transferências de elétrons fotoexcitados e buracos são dificultadas devido às fortes repulsões eletrostáticas.

(ii) A Heterojunção em Esquema-Z, por outro lado, os elétrons fotoexcitados da BC do SA podem ser transferidos e recombinam com os buracos da BV do SB. Portanto, as reações de oxidação ocorrerão na BV do SA, com maiores potenciais de oxidação, e as reações de redução ocorrerão na BC do SB, com menores potenciais de redução, melhorando suas capacidades redox (QIN et al, 2020; JIANG et al, 2019).

(iii) A Heterojunção p-n é considerado uma forma avançada em relação ao Tipo - II convencional. Próximo a interface p - n, os fotoelétrons no semicondutor do Tipo - n tendem a se difundir para o semicondutor do Tipo – p, deixando uma espécie positivamente carregada. Os buracos do semicondutor do Tipo – p difundem para o semicondutor do Tipo – n, deixando uma carga negativamente carregada. Então, um campo elétrico interno (CEI) será formado na interface dos semicondutores p – n. Este CEI acelerará a migração dos pares e^- / h^+, desempenhando assim uma menor taxa de recombinação dos pares fotogerados comparados à heterojunção convencional do Tipo II (HUANG et al, 2020).

(iv) A Heterojunção em Esquema-S, tem sido proposta como um novo tipo de heterojunção (JIA et al, 2020; LI et al., 2020a, LI et al., 2020b). Formado através do acoplamento entre dois semicondutores do Tipo – n, sendo um fotocatalisador de oxidação (FO) e outro fotocatalisador de redução (FR), baseados em suas posições relativas das BV e BC. Quando em contato, elétrons do fotocatalisador de redução, espontaneamente, difundem para o fotocatalisador de oxidação, criando uma camada de

depleção de elétrons e uma camada de acúmulo de elétrons, próximo à interface nos fotocatalisadores de redução e oxidação, respectivamente. Assim, o fotocatalisador de oxidação fica negativamente carregado e o fotocatalisador de redução positivamente carregado. Simultaneamente, um campo elétrico interno (CEI) direcionado do fotocatalisador de redução para o fotocatalisador de oxidação é formado. Este CEI acelera a transferência de elétrons fotogerados do fotocatalisador de oxidação para o fotocatalisador de redução. Então, quando o FO e FR são postos em contato, suas energias de Fermi se alinham em um mesmo nível, e isso leva a um aumento e diminuição dos níveis de Fermi dos FO e FR, respectivamente. Esta curvatura das bandas, estimula os elétrons fotogerados na CB do FO e buracos na BV do FR a se recombinarem na região de interface, devido às fortes interações de Coulomb. Tais fatores, somados simultaneamente, resultam em recombinação de e^- da BC do FO e h^+ da BV do FR. Consequentemente, elétrons situados na BC do FR e buracos da BV do FO, possuem altos potenciais de redução e oxidação, respectivamente, onde participam de reações fotocatalíticas.

A construção de heteroestruturas é uma estratégia poderosa, visto que comparado aos componentes individuais, as heterojunções possuem desempenho fotocatalítico superior, em decorrência de uma melhor separação dos portadores de carga e diminuição das taxas de recombinações (YANG et al, 2017). A associação com diferentes semicondutores é uma abordagem muito relatada na literatura e considera-se que a junção com semicondutores de diferentes *band gap* melhora a separação e o tempo de vida dos portadores de carga, modifica as posições relativas das bandas de condução e valência e consequentemente, a eficiência fotocatalítica é otimizada (NAJAFIAN et al, 2019).

BiOI e outros compostos ricos em bismuto como $Bi_4O_5I_2$, da família dos oxiiodetos de bismuto, são conhecidamente sensíveis à luz visível, com boas absorções de fótons, devido ao estreito valor de *bang gap*, em torno de 1,90 e 2,5 eV, para BiOI e $Bi_4O_5I_2$, respectivamente (XIAO et al, 2014). Contudo, devido às rápidas recombinações dos portadores de carga fotogerados, suas aplicações práticas são limitadas e a construção de heteroestruturas com outro semicondutor é uma boa abordagem para superar tais limitações.

BiOI e $Bi_xO_yI_z$ (oxiiodetos ricos em bismuto), assim, como outros compostos BiOX e $Bi_xO_yX_z$, são semicondutores do tipo-p e normalmente são acoplados com

semicondutores do tipo – n (doadores de elétrons), como $BiOI/Bi_2O_3$ (HAN et al, 2015) que se mostram eficazes, sendo as melhorias, e aumento no desempenho fotocatalítico, explicadas segundo a heterojunção p-n. Contudo, poucos relatos são encontrados na literatura referentes à obtenção de heteroestruturas do tipo p-p com semicondutores distintos, com excessão aos materiais heteroestruturado obtidos pelas combinações de compostos da família BiOX e $Bi_xO_yX_z$, que combinam suas estruturas de bandas e formam heteroestruturas em esquema-Z (HEIDARI, 2020; JIANG et al, 2020).

Dentre os possíveis semicondutores apropriados para tais formações híbridas, o semicondutor óxido de níquel (NiO), tem atraído muita atenção devido às suas excelentes propriedades e aplicações em catálise, sensores de gás, conversão de energia e principalmente fotocatálise (NAJAFIAN et al, 2019; YANG et al, 2017; HU et al, 2020). NiO é semicondutor do tipo – p (atua como aceptor de elétrons), possui um largo *band-gap* (E_g = 3,55 eV), especificamente apropriado para processos fotocatalíticos, pois suas posições relativas da BV e BC possuem bons potenciais de oxidação e redução, respectivamente.

Individualmente, o NiO não apresenta fotoatividade, porém, ao se combinar com espécies sensíveis a luz visível, pode ampliar as capacidades redox, otimizando assim, o desempenho fotocatalítico. Segundo SUN et al (2018) NiO em dimensões nanométricas demonstram melhores eficiências fotocatalíticas que o TiO_2 na degradação do fenol sob irradiação de luz em 266 nm. As propriedades do NiO nanoestruturado são bem distintas quando comparado ao NiO *bulk* (KHAN et al, 2021). NiO é de simples aquisição, abundante, baixa toxicidade, possue alta estabilidade e fortes eficiências em degradação de compostos orgânicos (AKBARI et al, 2020).

A heteroestrutura nano-NiO/BiOCl foi obtido pelo método de hidrólise e foi relatado que as nanoestruturas de NiO desempenharam um papel essencial na degradação fotocatalítica do alaranjado de metila sob irradiação visível. Os métodos de obtenção de NiO nanoparticulado mais citados na literatura incluem: sol-gel, hidrotérmico, solvotérmico, por precipitação, microemulsão e síntese por combustão em solução (SCS).

A SCS é um método rápido, eficiente para preparação de nanomateriais, especialmente óxidos metálicos de alta pureza (KHAN et al, 2021). Tais processos envolvem uma reação exotérmica de nitratos metálicos (agentes oxidantes) e combustíveis orgânicos que

servem como fonte de Carbono e hidrogênio (CARLOS et al, 2020). A utilização de ácido cítrico como combustível orgânico é preferível, pois gera uma maior quantidade de gases e auxilia na formação de óxidos em pó. Além disso, a utilização de nitratos hidratados, como $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, é uma boa escolha, pois somado ao alto poder oxidante, devido às cargas negativas, baixo custo, boa disponibilidade e baixa temperatura de decomposição.

Portanto, diante de todo o contexto apresentado, este presente trabalho visa a obtenção inédita do material heteroestruturado $NiO/Bi_4O_5I_2/Bi_5O_7I$ sintetizado via rota simplificada em 2 etapas rápidas, a partir de precursores de baixo custo e fácil aquisição, sem a utilização de solventes orgânicos. É esperado uma boa sinergia entre os níveis eletrônicos dos materiais e consequentemente uma melhoria no desempenho fotocatalítico, comparado com os componentes individuais. É digno de nota, que não há relatos na literatura, portanto há uma oportunidade de expansão do conhecimento e construção de novos sistemas fotocatalisadores.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais e reagentes.

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico e usados sem maiores purificações. Os materiais utilizados foram vidrarias comuns de laboratórios como béquers, erlenmeyer, micropipeta, pipeta, balão volumétrico, papel de filtro, funil de buchner, vidro de relógio, cadinho de porcelana de capacidade de 50 mL. Nitrato de bismuto pentahidratado ($Bi(NO_3)_3.5H_2O$) P.A; iodeto de potássio (KI) P.A; nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) P.A e ácido cítrico anidro ($C_6H_8O_7$) P.A, nitrato de prata P.A ($AgNO_3$), álcool etílico absoluto 99,8 % P.A e álcool isopropílico P.A (C_3H_8O) foram adquiridos da NEON . Rodamina B P.A ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$), Etilenodiamino tetracético (EDTA-2Na) ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2.2H_2O$) adquirido da SYNTH. Benzoquinona P.A ($C_6H_4O_2$) adquirido da DINÂMICA e água ultrapura.

3.2 Síntese do $NiO/Bi_4O_5I_2$

Os fotocatalisadores foram sintetizados pelo método de hidrólise adaptado de NAVALE et al (2020) seguido de calcinação e combustão em solução. Foram realizadas duas etapas, sendo a primeira a síntese do oxiiodeto de bismuto, e a segunda a decomposição térmica juntamente com a formação do óxido de níquel.

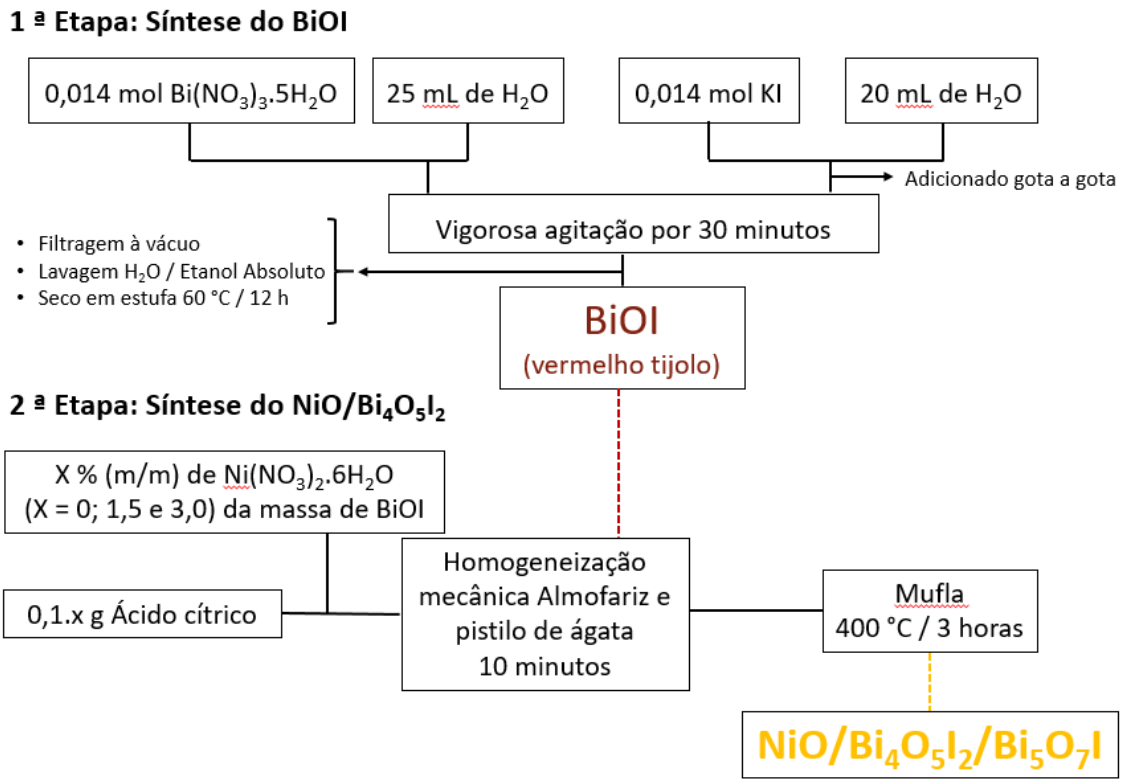
3.2.1 Síntese do Oxiiodeto de Bismuto - BiOI

Primeiramente foram pesados, em balança analítica, 0,014 mol de $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ e adicionados à 25 mL de H_2O deionizada seguidos de vigorosa agitação para completa solubilização. Juntamente, 0,014 mol de KI, foram tomados e misturados à 20 mL de H_2O deionizada e seguido de vigorosa agitação até a solubilização completa. Então a solução de KI foi adicionada à solução de $Bi(NO_3)_3.5H_2O$, lentamente gota a gota, sob vigorosa agitação por 30 minutos à temperatura ambiente. No momento da adição da solução de KI sobre a solução de $Bi(NO_3)_3.5H_2O$, um precipitado vermelho tijolo foi observado. Passados 30 minutos, o precipitado foi filtrado a vácuo, e lavado rigorosas vezes com água destilada e etanol. O material obtido, BiOI, foi então coletado e seco em estufa a 60 °C por 12 horas.

3.2.2 Síntese do $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I

Diferentes teores de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ foram tomados em x % (x = 0; 1,5 e 3,0) (m/m) da quantidade utilizada de BiOI e transferidos para um almofariz de ágata com pistilo. Em seguida, foram pesados 10 % da quantidade de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, em massa de ácido cítrico, transferidos para o almofariz contendo níquel e posterior homogeneização mecânica por 10 minutos. Em seguida, o BiOI foi adicionado ao almofariz e homogeneizados mecanicamente por mais 10 minutos e transferidos para uma mufla. A programação de aquecimento da mufla consistiu de 25 – 150 °C (5°C/minuto) mantidos por 5 minutos e 150 – 400 °C (5°C/minutos) mantidos por 3 horas para calcinação dos materiais e eventuais transformações de fase do BiOI e formação do NiO. Um esquema da rota sintética é mostrado conforme a Figura 10.

Figura 10. Esquema da síntese do $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.



Fonte: o autor.

3.3 Caracterização do Material

3.3.1 Difração de Raio –X (DRX)

Para identificação das fases presentes foram realizados ensaios de difração de Raio – X nos pós obtidos. O equipamento utilizado foi um difratômetro da marca PANanalytical, modelo X'pert Pro. Os parâmetros utilizados foram: tensão 40 kV e corrente de 40 mA, com range de varredura de 10 a 80°, com passo de 0,05 ° e tempo de coleta de 1,0 s/passo e radiação feita por meio de tudo de cobalto. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE, da Universidade Federal de Itajubá.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

A avaliação da morfologia dos pós obtidos foi realizada através do microscópico eletrônico de varredura. A confirmação da presença e distribuição dos elementos foi realizada através do detector EDS. Foi utilizado um equipamento da marca ZEISS, modelo EVO MA15, com EDS da marca Bruker, modelo XFlash, localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE, da Universidade Federal de Itajubá.

3.3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (sigla em inglês XPS) fornece evidências detalhadas dos estados de valências e ligação química dos elementos presentes no fotocatalisador.

Os espectros obtidos foram adquiridos de um sistema K-alpha da *Thermo Scientific*, localizado no Laboratório de Plasmas, Filmes e Superfícies do CCT – Universidade do Estado de Santa Catarina. Os raios X foram produzidos com a linha K_α do alumínio (1486,6 eV) com ângulos de emissão dos fotoelétrons de 60 ° em relação à normal da superfície. Os espectos exploratórios (*survey spectra*) foram obtidos de 0,00 eV até 1000,00 eV a partir da média de 10 varreduras com passo de 0,05 eV.

3.3.4 Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro UV-2600 da marca Shimadzu, no modo refletância difusa submetido a uma velocidade de varredura média

em uma região espectral de 190 nm a 1400 nm para obtenção dos espectros. As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados, LIMAV, da Universidade Federal de Itajubá, campus Itabira.

3.3.5 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

As medidas espectrosfluorimétricas foram realizadas por um espectrômetro de luminescência Perkin – Elmer modelo LS-55 equipado com uma lâmpada de descarga de xenônio (20kW, 8μs), dois monocromadores Monk-Gillieson, um fotomultiplicador Hamamatso, um fotodiodo de refência, um acessório de fibra ótica e uma placa ELISA para compartimento das amostras em pó. As leituras de emissão fotoluminescentes foram realizadas em intervalo de comprimento de onda de 450 nm a 550 nm.

3.4 Espectroscopia de Absorção UV-Vis

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível das soluções contendo o corante RhB foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Varian do modelo Cary 50 Scan, com resolução de 1,5 nm e uma varredura na faixa de 200 a 800 nm. As medidas foram realizadas em cubeta de quartzo de 1,0 mL e caminho ótico de 10 mm. As análises foram realizadas no CEIIMB (Biomateriais), localizado na Universidade Federal de Itajubá.

3.5 Avaliação da Atividade Fotocatalítica

Os ensaios para avaliação da atividade fotocatalítica foram realizados em uma câmara de irradiação feita de madeira MDF (60 cm x 40 cm x 40 cm) contendo dois refletores de LED branco frio (6500 K), com 4500 luméns de fluxo luminoso, eficiência de 90 lm/w, 50 w do fabricante INTRAL®, posicionados no topo da câmara e com os feixes luminosos direcionados ao centro do sistema contendo a solução em um agitador magnético. Foram utilizados, para cada ensaio, um volume de 100 mL de solução de RhB (10 $mg.L^{-1}$), em pH natural da solução (pH = 4,42), adicionados à 50 mg de fotocatalisador sob agitação magnética. Afim de atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção do corante dissolvido sobre a superfície do fotocatalisador, foram deixados 30 minutos sob agitação no escuro e em seguida iniciou-se a irradiação por 120 minutos. A eficiência da remoção/degradação do analito foi calculada conforme equação 3.1:

$$\% \text{ Eficiência de Remoção} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0}\right).100 \quad (3.1)$$

Onde C é a concentração no tempo t determinado e C_0 é a concentração inicial do corante a ser avaliado. As alíquotas foram retiradas em intervalos de tempos iguais, 10 minutos, centrifugadas por 2 minutos para retirada do precipitado e o sobrenadante levado ao espectrofotômetro para realização das leituras.

Para as análises de Carbono Orgânico Total (TOC), foram realizadas para as amostras que obtiveram as maiores taxas de remoção para o objetivo de investigar a carga orgânica remasncente na solução. As análises TOC foram feitas em um TOC Analisador da AnalytikJena Multi N/C 2100 S.

3.7 Avaliação de Reutilização do Fotocatalisador

Para avaliar a estabilidade e reutilização, o fotocatalisador com melhor desempenho fotocatalítico na degradação do RhB foi separado da solução após a centrifugação e coletado em um recipiente para posterior lavagem com água e etanol, seguido de secagem por 4 horas à 60 °C e sem maiores purificações usados em novos ciclos de reações fotocatalíticas.

3.8 Ensaios de Supressores de Radicais Livres

Com o objetivo de conhecer os agentes oxidantes principais responsáveis pelo processo fotocatalítico foram realizados ensaios de supressores de radicais livres. Para tal ensaio a amostra escolhida foi a que apresentou a maior eficiência fotocatalítica. Para os ensaios as soluções de trabalho foram ajustadas em 0,1 mol.L^{-1} do supressor de radicais livres adicionados no momento em que a irridiação visível era ligada no processo fotocatalítico. Os supressores utilizados foram benzoquinona (BQ), Etilenodiaminotetraacético (EDTA), nitrato de prata ($AgNO_3$) e álcool isopropílico (IPA) visando a captura e supressão do radical superóxido ($\cdot O_2^-$), buracos (h^+), elétron (e^-) e radical hidroxila ($\cdot OH$), respectivamente.

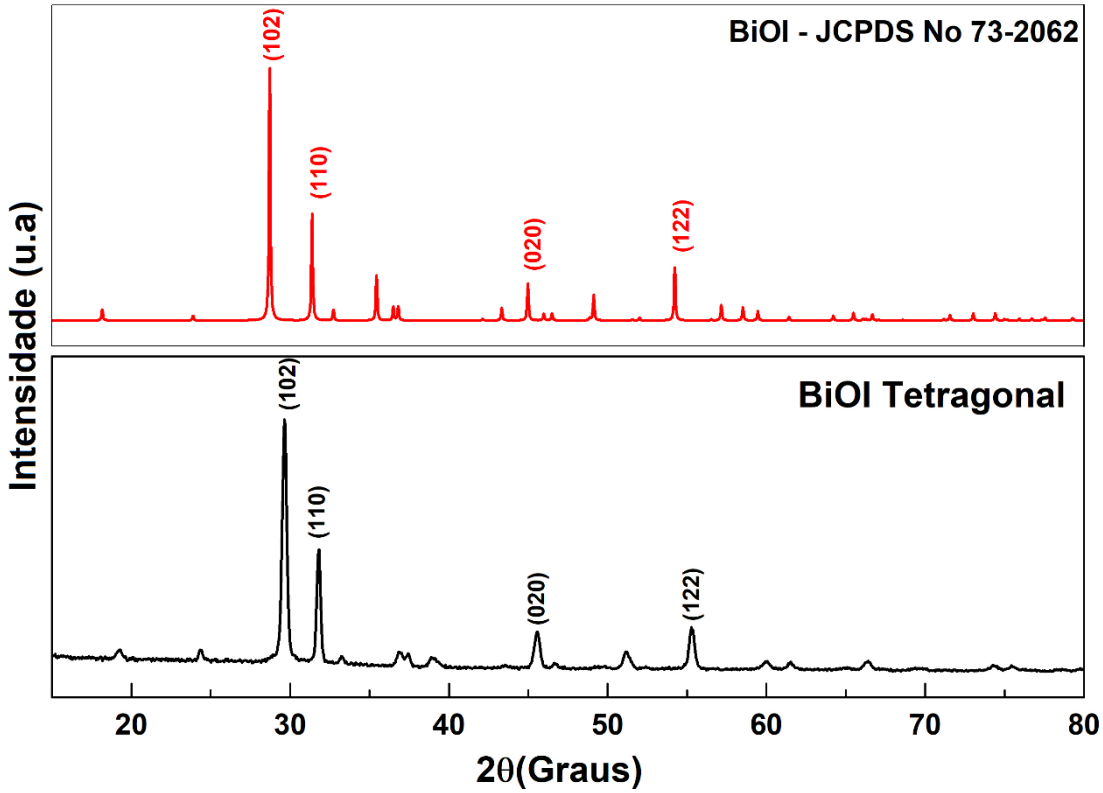
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterizações dos Materiais

4.1.1 – Difração de Raio X (DRX)

As amostras sintetizadas foram analisadas por difração de raio X onde foram verificadas as fases e a cristalinidade dos pós obtidos. A Figura 11 mostra o difratograma do material BiOI comparado com o padrão JCPDS 73-2062.

Figura 11. Difratograma de raio X da amostra BiOI.



Fonte: O autor

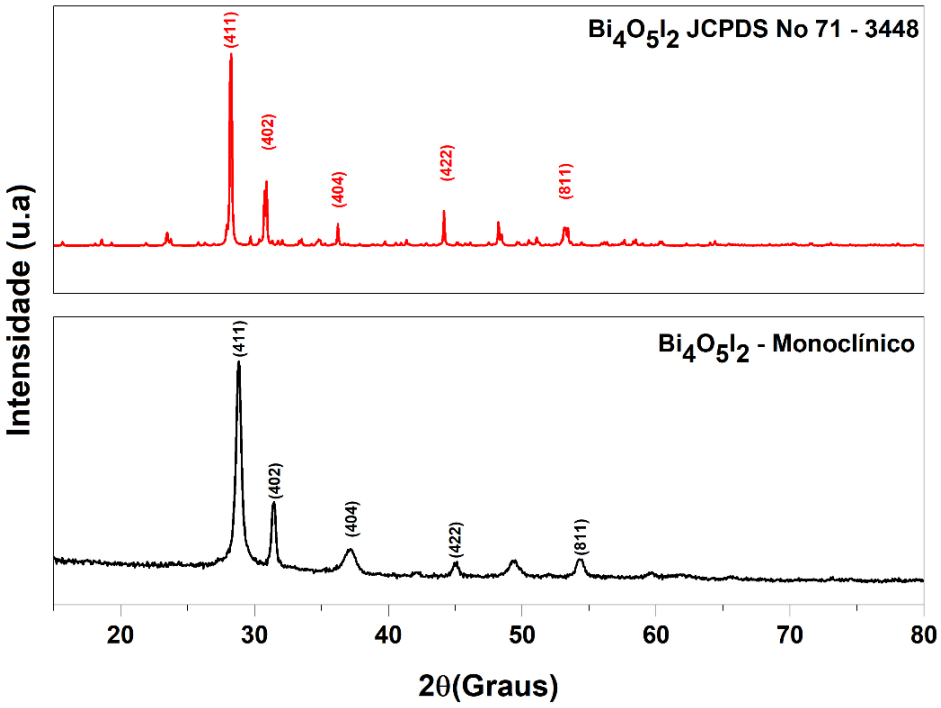
Os picos observados na amostra sintetizada concordam com os padrões para o BiOI. Os picos mais intensos se encontram em 29,73°; 31,80°; 45,53°; 55,27° que indexam com os planos cristalinos (102), (110), (020) e (122), respectivamente e são caracterizados como uma rede cristalina tetragonal. Os picos e planos indexados estão em total concordância com os relatados na literatura segundo HU et al., (2020).

A amostra apresenta boa cristalinidade. Afim de minimizar o sinal ruído um ajuste nos parâmetros do difratômetro de raio X poderia ser realizado, como diminuir o tempo de coleta. Tais dados mostrados permitem concluir que através do métdo hidrólise e em temperatura ambiente, foi possível a formação do oxiiodeto de bismuto.

Dos resultados apresentados na Figura 11 nota-se um alargamento e o deslocamento de alguns picos (próximo a $2\theta \approx 50°$, por exemplo), isso pode ser explicado com base na equação de Scherrer (Equação 4.1, no final desta seção), que é atribuído à parâmetros da microestrutura como: tamanhos diferentes dos cristalitos e tensão de rede provenientes do processo de síntese.

A formação da fase $Bi_4O_5I_2$ foi verificada e comprovada pela difratometria de raios X, conforme Figura 12. O oxiiodeto de bismuto ao sofrer calcinação a 400 °C por 3 horas tem sua fase tetragonal alterada para monoclínica, pertencente à forma rica em bismuto, $Bi_4O_5I_2$ (JCPDS 71-3448). Os picos mais intensos e destacados no difratograma estão em 28,80°, 31,45°, 37,00°, 45,00° e 54,36° indexados aos planos (441), (402), (404), (422) e (811), respectivamente. Esses dados estão em total acordo com os obtidos por YAN et al, (2021) e HUANG et al, (2017b).

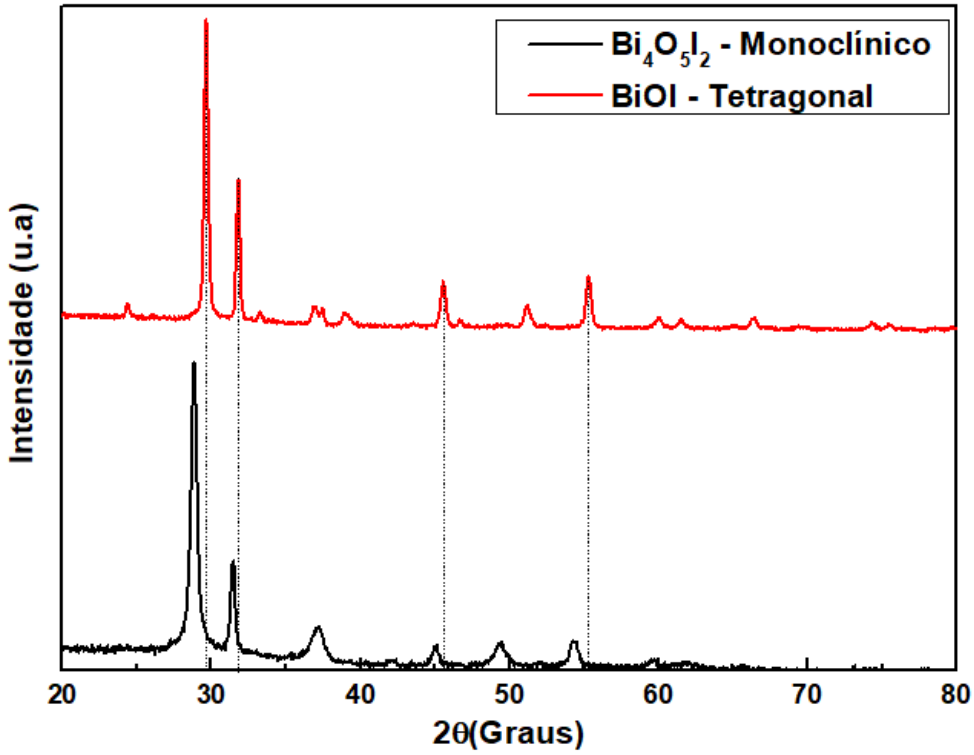
Figura 12. Difratograma de raio X da amostra $Bi_4O_5I_2$.



Fonte: O autor

Os difratogramas obtidos para as amostras BiOI e $Bi_4O_5I_2$ foram plotados com o intuito de comparar as fases, conforme Figura 13. É notadamente perceptível que há leve deslocamento em direção à ângulos menores de alguns picos principais, sugerindo que isso se deve ao fato dos compostos ricos em bismuto, apresentaram vacâncias de I, ou ainda devido a presença de átomos de bismutos e oxigênios adicionais à estrutura original, conforme relatos publicados por FENG et al, (2020) e JIA et al, (2021). Esse resultado indica que o tratamento térmico com sucesso transformou o BiOI em $Bi_4O_5I_2$.

Figura 13. Difratograma de raio X da comparação da amostra BiOI x $Bi_4O_5I_2$.



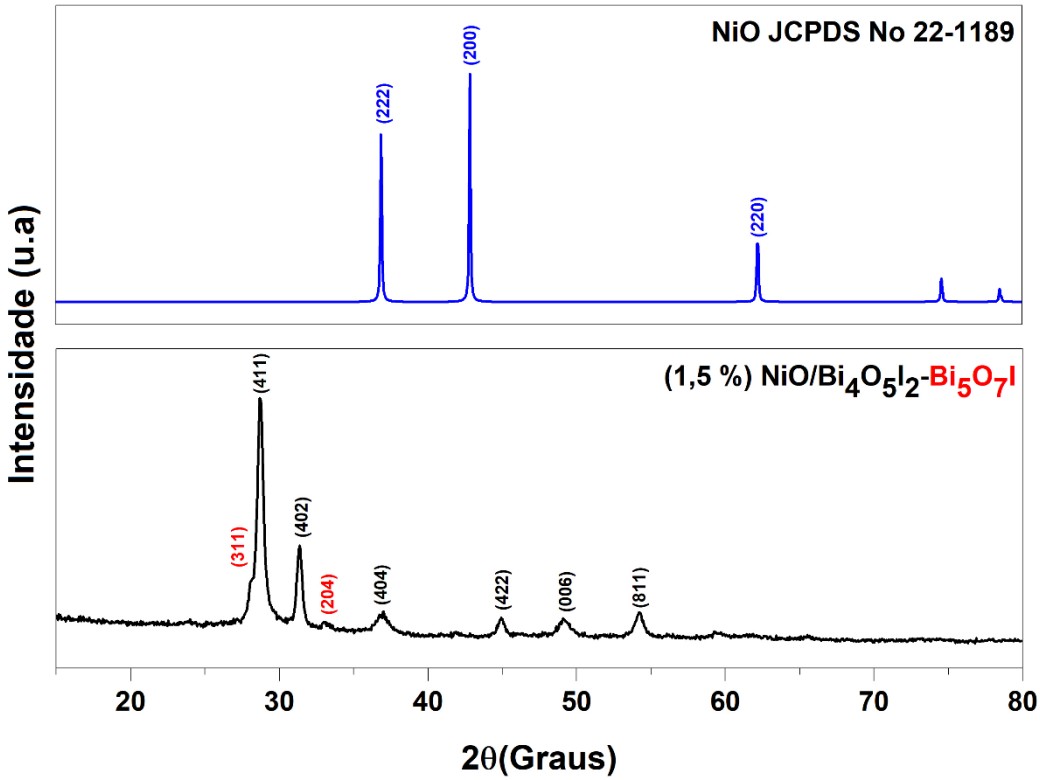
Fonte: O autor

A amostra (1,5 %) NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I obtida foi comparada com o padrão óxido de níquel, cúbico, JCPDS 22 – 1189 e mostrada na Figura 14. No difratograma referente estão destacados os principais picos e seus respectivos planos indexados. Os picos situados em 28,73°; 31,32°; 37,00°, 44,87°; 49,27° e 54,24° foram indexados aos planos (411), (402), (404), (422), (006) e (811) do $Bi_4O_5I_2$ monoclínico. O pico que começa a aparecer em 28,08° pode ser considerado o plano (311) da fase ortorrômbica Bi_5O_7I, assim como o plano (204) que aparece em 33,0° conforme apontado por LUO et al (2019).

Nenhum pico característico referente ao NiO foi observado, podendo ser atribuído ao baixo teor de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ utilizado no processo sintético, ou ainda, se as quantidades

referentes ao NiO estiverem abaixo do limite de detecção da técnica, conforme HU et al, (2020). Conforme veremos adiante, os resultados do MEV/EDS confirmam a presença e mostram uma boa dispersão de níquel na superfície.

Figura 14. Difratograma de raio X da amostra (1,5%) $NiO/Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I.

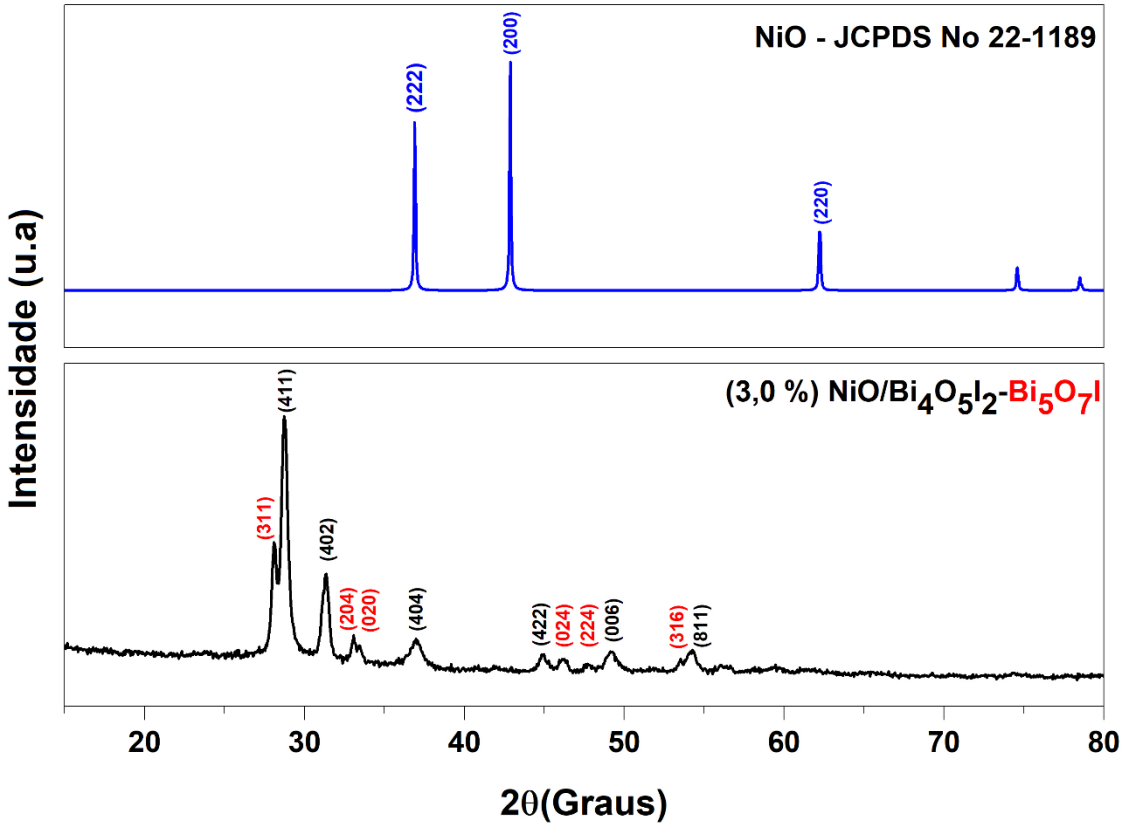


Fonte: O autor

Para a amostra sintetizada com 3,0 % de teor de níquel, o difratograma é apresentado na Figura 15. Os picos estão situados em 28,70°; 31,37°; 37,00°; 44,87°; 49,30° e 54,22° foram indexados aos planos (411), (402), (404), (422), (066) e (811) do $Bi_4O_5I_2$ monoclínico. O pico que aparece em 28,08° é atribuído ao plano (311) da fase ortorrômbica Bi_5O_7I, assim como os planos (204), (020), (604), (224) e (316) que aparecem em 33,0°; 33,5°, 46°; 47,7° e 53,5°, respectivamente conforme apontado por LUO et al (2019) e em acordo com o PDF#400548.

Na Figura 15, também não foi observado picos característicos do NiO cúbico, podendo ser atribuído ao baixo teor ou quantidades formadas abaixo do limite de detecção, conforme relatado por HU et al, (2020), contudo, foi confirmada a boa dispersão de níquel em toda a superfície do material por MEV/EDS e XPS.

Figura 15. Difratograma de raio X da amostra (3,0%) NiO/$Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I.

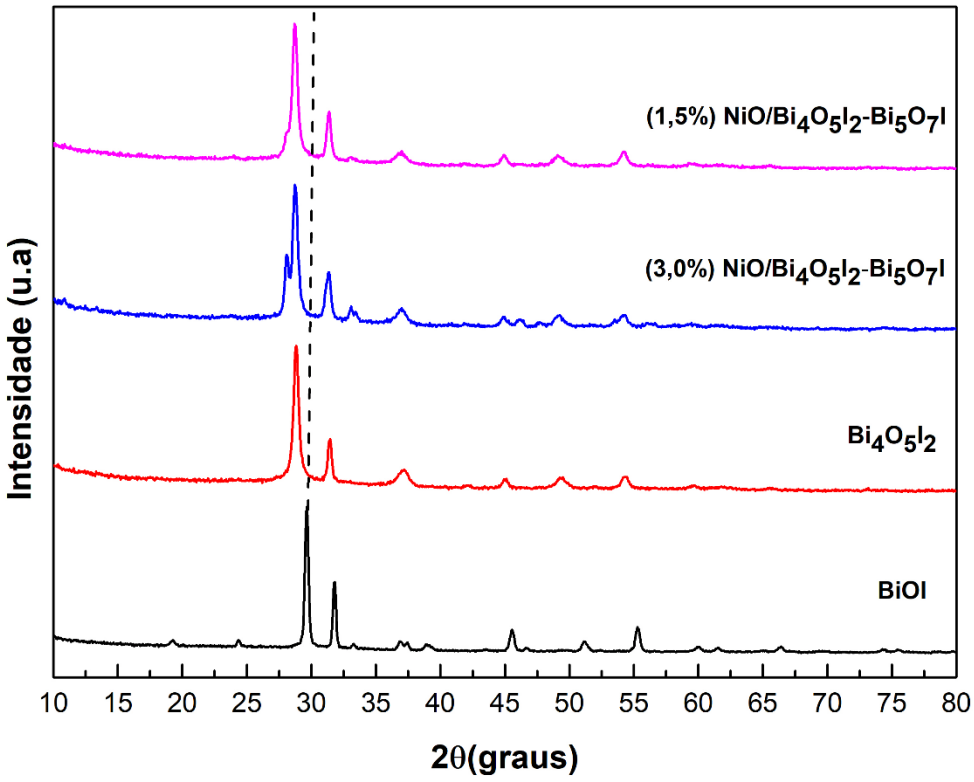


Fonte: O autor

A Figura 16 mostra os difratogramas de todas as amostras preparadas. É notável que os picos mais intensos apresentam posições relativas diferentes e em direção à menores ângulos, comparado a amostra BiOI. Na figura em questão destaca-se o pico referente ao plano (102) do BiOI tetragonal. Isso pode ser atribuído às transições de fase tetragonal – monoclínica/ortorrômbica, à presença de vacâncias de I, presença de átomos adicionais de Bi e O na rede cristalina, confirmando a presença de maiores distorções na rede cristalina, conforme relatado por JIA et al, (2021) e ZAREZADEH et al, (2020).

Segundo YAN et al, (2021), os raios iônicos de Bi^{3+} e Ni^{2+} são 0,69 Å e 0,62 Å, e, portanto, a substituição do bismuto por níquel não causaria mudanças na forma cristalina, porém, aumentando-se os teores de substituição dos cátions, os picos característicos dos oxihaletos de bismuto se alargariam com maior intensidade. Portanto, como não houve alargamento considerável dos picos característicos das amostras com a incorporação do NiO, não há indícios de substituição dos cátions na rede cristalina.

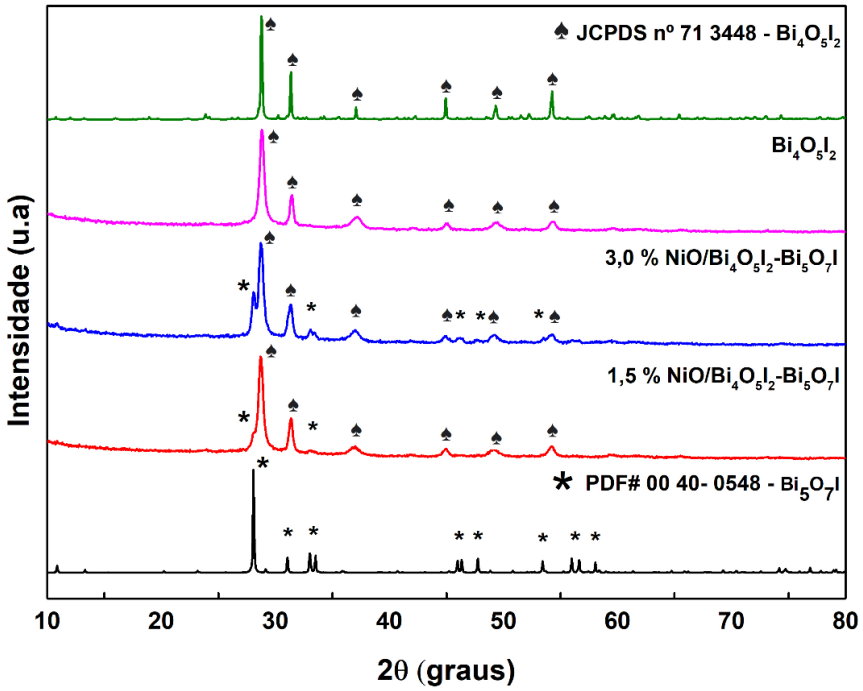
Figura 16. Difratograma de raio X mostrando as distorções das redes cristalinas.



Fonte: O autor

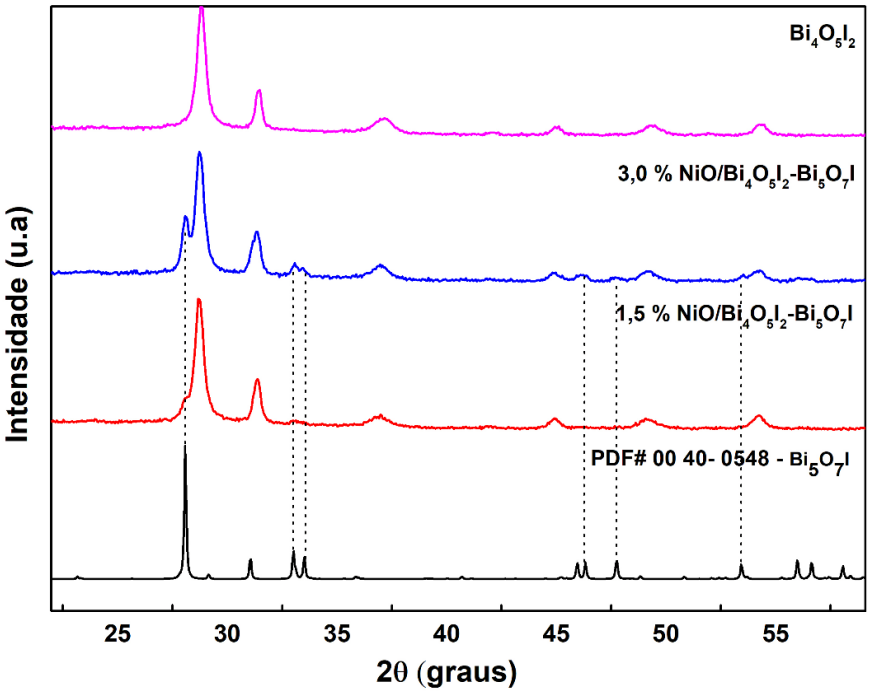
Na Figura 17 (a) é mostrada a comparação dos difratogramas dos compostos $Bi_4O_5I_2$ (JCPDS N° 71 3448) e Bi_5O_7I (PDF # 00 40 – 0548) e as amostras obtidas experimentalmente. Os picos principais foram identificados com caracteres e comparados às amostras. É possível observar que nas amostras que contém NiO, houve mudança parcial da fase monoclínica $Bi_4O_5I_2$ para fase ortorrômbica Bi_5O_7I, notando ainda que a amostra com 3,0 % NiO contém picos mais observáveis referentes à Bi_5O_7I. Os resultados demonstram que a quantidade de $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ utilizada no processo de síntese pode desempenhar um papel no processo de oxidação de formação das fases calcinadas, tais resultados estão em total acordo com os relatados por LUO et al (2019). A Figura 17 (b) mostra uma visão mais ampliada no intervalo de $22° \leq \theta \geq 60°$ entre os padrões de $Bi_4O_5I_2$ e Bi_5O_7I e as amostras obtidas experimentalmente evidenciando o alinhamento dos picos encontrados em Bi_5O_7I com a amostra (3,0%) NiO/$Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I.

Figura 17. (a) Comparação de $Bi_4O_5I_2$ e Bi_5O_7I com amostras experimentais.



Fonte: O autor

Figura 17. (b) Alinhamento dos picos de Bi_5O_7I com a (3,0 %) NiO/ $Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I.



Fonte: O autor

A temperatutra utilizada no processo de síntese é fundamental para a formação de heteroestruturas entre oxiidetos de bismuto. Segundo WU et al (2024), o aparecimento de picos simultâneos pertencentes às fases $Bi_4O_5I_2$ e Bi_5O_7I (Figura 17 (a) e 17 (b)) sugerem fortemente a formação de heteroestruturas por calcinação in-situ.

Os tamanhos médios dos cristalitos foram calculados para as amostras obtidas utilizando a equação de Scherrer (Equação 4.1):

$$D = \frac{(0{,}9.\lambda)}{\beta.\cos\theta} \tag{4.1}$$

Onde D é a média dos tamanhos dos cristalitos em nanômetros, 0,9 é uma constante (k) que depende da forma das partículas (considerando uma esfera, k = 0,9), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, β é a largura a meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de difração. Os valores calculados dos tamanhos médios dos cristalitos são dispostos na Tabela 2.

Tabela 2. Tamanho médio dos cristalitos calculados.

Amostra	**Tamanho médio D (nm)**
BiOI	**17,96**
$Bi_4O_5I_2$	**12,63**
1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I	**12,61**
3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I	**11,67**

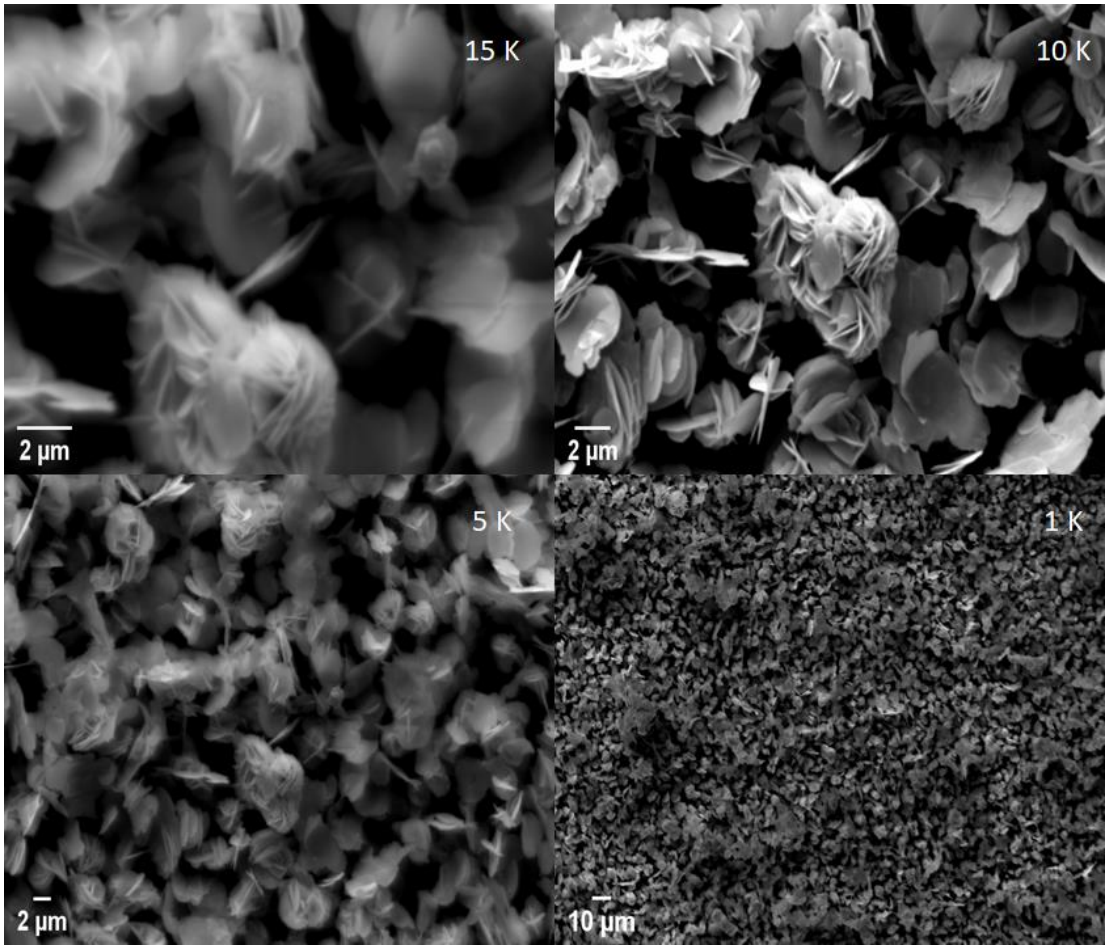
Fonte: o Autor

É notável que o tratamento térmico dado ocasiona uma diminuição dos tamanhos médios dos cristalitos. Essa diminuição dos tamanhos médios leva há um pequeno alargamento dos picos principais de difração, conforme observado nas Figuras 17 (a) e 17 (b), que sugere uma diminuição da cristalinidade das amostras.

4.1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

As amostras foram analisadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura e as imagens correspondentes à amostra BiOI são mostradas na Figura 18, destacando as magnificações em 15 K, 10 K, 5 K e 1 K.

Figura 18. Imagens obtidas por MEV da amostra BiOI.

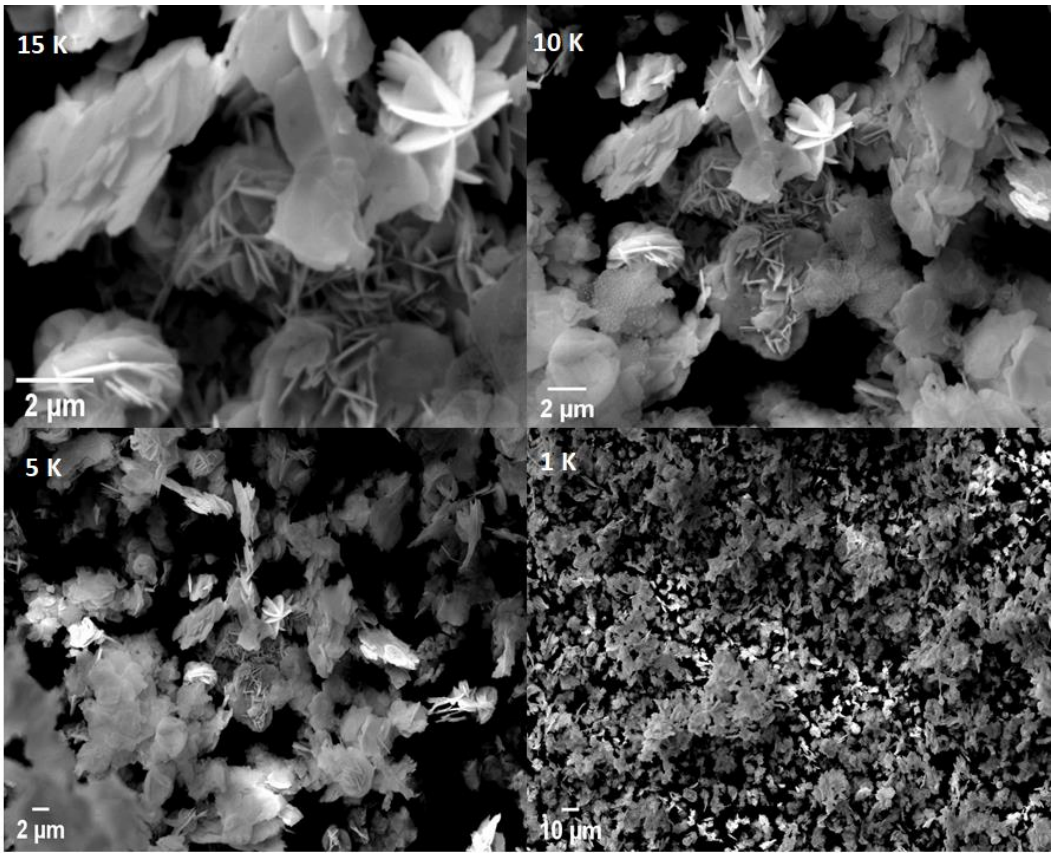


Fonte: O autor

Claramente a amostra possui morfologia do tipo microflora, constituída de inúmeras microfolhas, com diâmetro de cerca de 3,5 µm e espessura em torno de 250 nm, arranjadas e interconectadas de forma randômica e dotadas de inúmeros espaços vazios (poros) entre os arranjos. Em 10 K é possível observar que as microfolhas estão bem justapostas e apresentam um nível de partículas agregadas. Esta morfologia está em acordo com os dados relatados por HOU et al, (2019) e LIU, (2016).

A amostra $Bi_4O_5I_2$ possui uma pequena parte da morfologia do tipo microflora com microfolhas arranjadas e interconectadas randomicamente, entretanto, é visível que é formada por folhas empilhadas formando agregados, conforme Figura 19. Apresenta diâmetros em torno de 3,3 µm e espessuras das nanofolhas em torno de 140 nm. Através do tratamento térmico, houve uma diminuição das dimensões aparentes. Há também o aparecimento de microfolhas empilhadas com diâmetros em torno de 330 nm, mostrando uma boa variação e distribuição nos tamanhos obtidos. Observando a magnificação em 1 K e comparando com a amostra BiOI, nota-se um menor nível de agregação entre as partículas.

Figura 19. Imagens obtidas por MEV da amostra $Bi_4O_5I_2$.

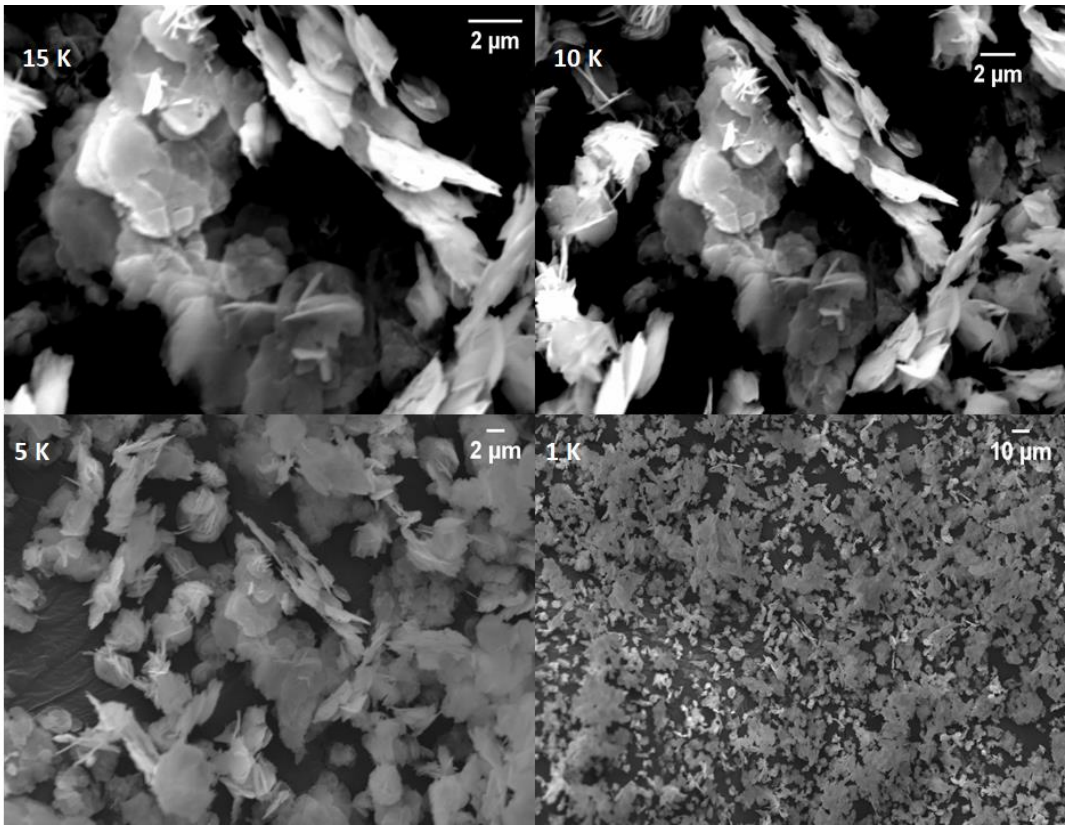


Fonte: O autor

Fica evidenciado que o tratamento térmico adotado na transformação de fase tetragonal do BiOI para a fase monoclínica do $Bi_4O_5I_2$ foi realizado com sucesso, em acordo com os dados de DRX.

As imagens obtidas através do MEV para a amostra (1,5 %) NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I é mostrado na Figura 20. Notavelmente as imagens mostram ausência da morfologia de microflora, porém se observa uma grande dispersão de microfolhas empilhadas randomicamente. A magnificação em 10 K revela um menor nível de partículas agregadas comparado à amostra $Bi_4O_5I_2$.

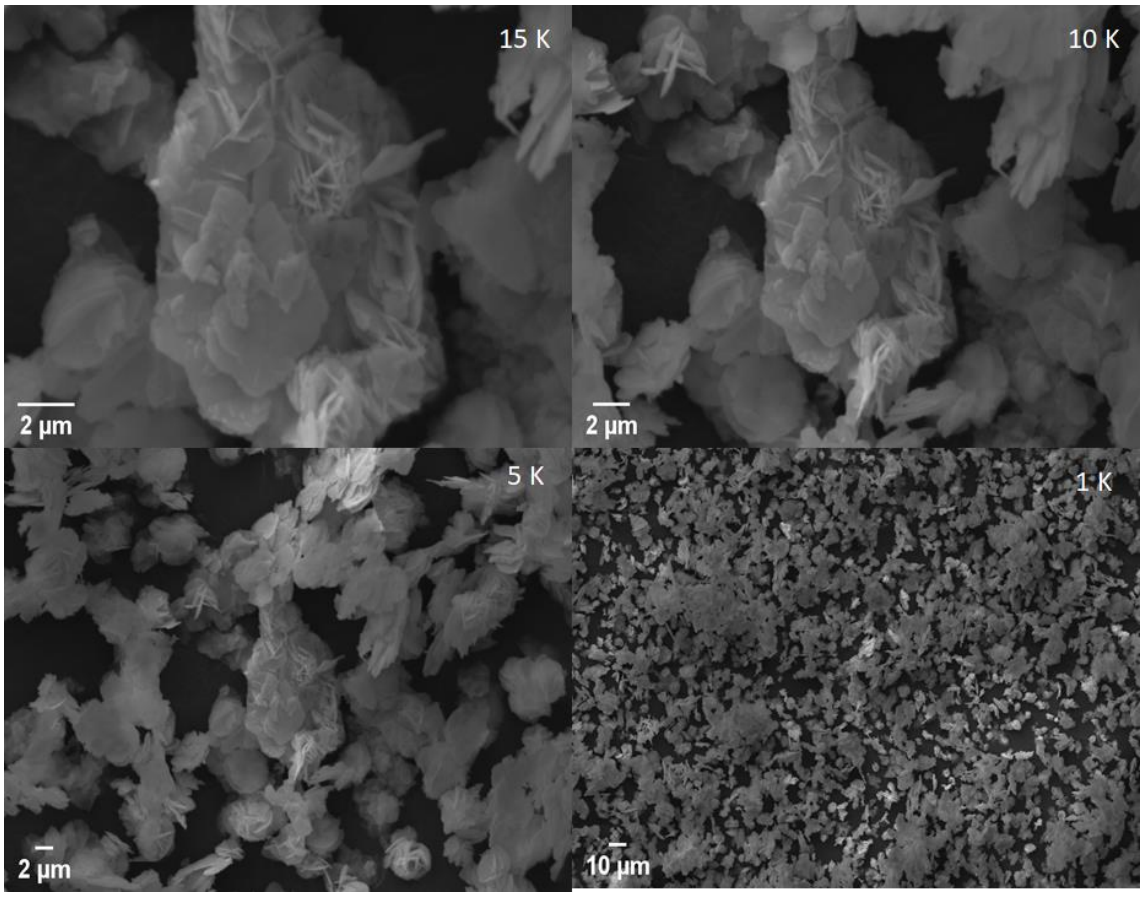
Figura 20. Imagens obtidas por MEV da amostra 1,5% NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.



Fonte: O autor

Ao aumentarmos o teor do precursor de níquel para 3 % (m/m), a amostra 3,0% NiO/$Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I, agora se revela com um bom nível de empilhamento de microfolhas e uma distribuição perceptível de tamanhos diferentes, conforme Figura 21. Mesmo em pequenas quantidades, o ácido cítrico foi utilizado na preparação das amostras com 1,5 e 3,0 % de precursor de níquel, e é esperado que a combustão do ácido cítrico libere gases, que por sua vez, auxilia na formação de poros no material, conforme HAGHIGHI et al (2021).

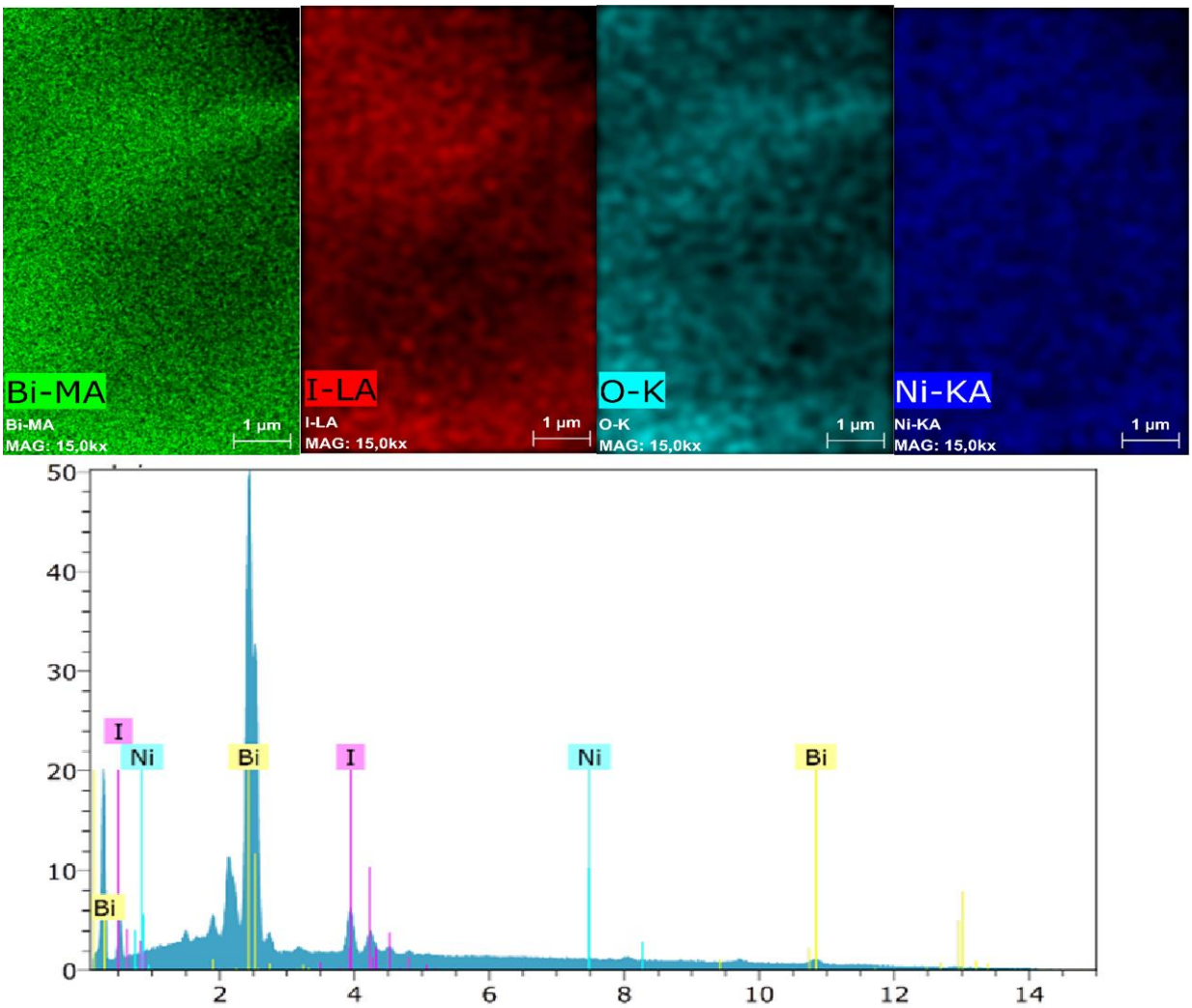
Figura 21. Imagens obtidas por MEV da amostra 3,0 % $NiO/Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I.



Fonte: O autor

O EDS das amostras sintetizadas e o mapeamento elemental expressa a ausência de outros elementos, portanto, a amostra não possui impurezas, indicando que o método de escolha para obtenção dos materiais foi adequado e eficaz, conforme Figura 22. Nota-se que, embora os dados de DRX não tenham com total clareza indicado a presença de óxido de níquel na estrutura, o mapeamento EDS revela uma boa dispersão do elemento sobre a superfície do material. Tais indícios reforçam os dados obtidos pelo DRX e a formação da heteroestrutura $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I. A presença do Ni^{2+}, indicativo de óxido de níquel, fica evidenciado através da expectroscopia de fotoelétrons excitados por Raio X (XPS).

Figura 22. Mapeamento por EDS da amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.



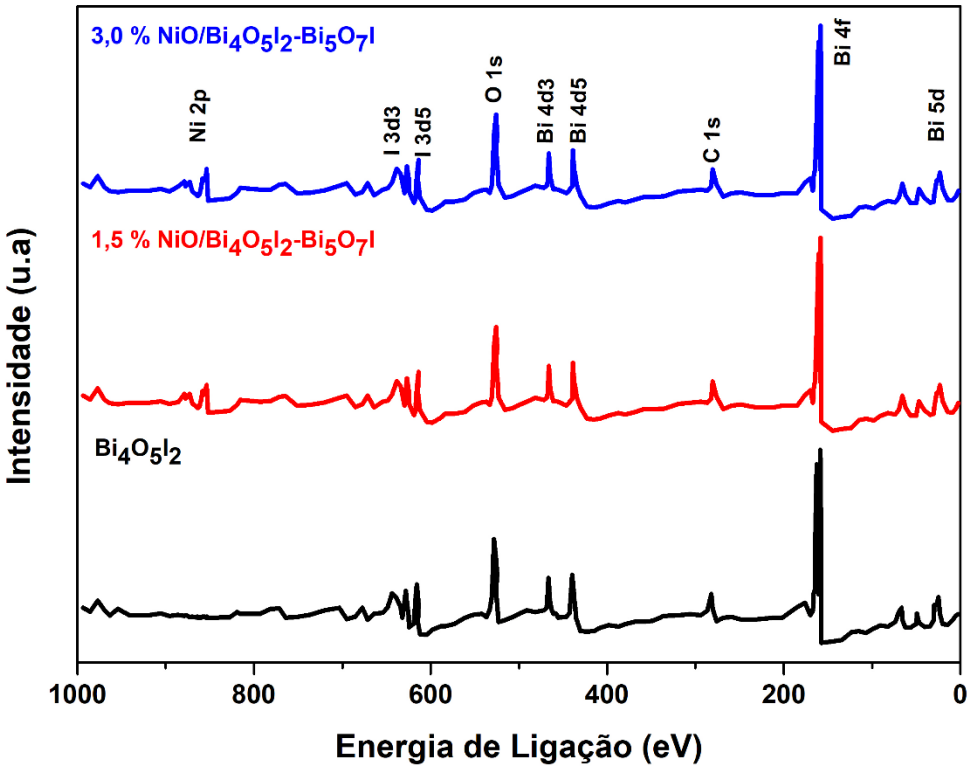
Fonte: O autor

4.1.3 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Os estados de valências e ligação química dos elementos presentes no fotocatalisador foram investigados e o espectro *Survey* (espectro de varredura completa) na Figura 23 mostra os elementos identificados.

Os elementos identificados foram Bi 4f, I 3d, O 1s e C1s (inerente a todas as análises) para as amostras $Bi_4O_5I_2$, 1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I. O elemento Ni 2p foi identificado nas amostras 1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I. Os dados estão em total acordo com DRX e MEV/EDS, sugerindo que os compostos formados não apresentam impurezas de outros elementos.

Figura 23. Espectro *Survey* referente às amostras 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I, 1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I e $Bi_4O_5I_2$.

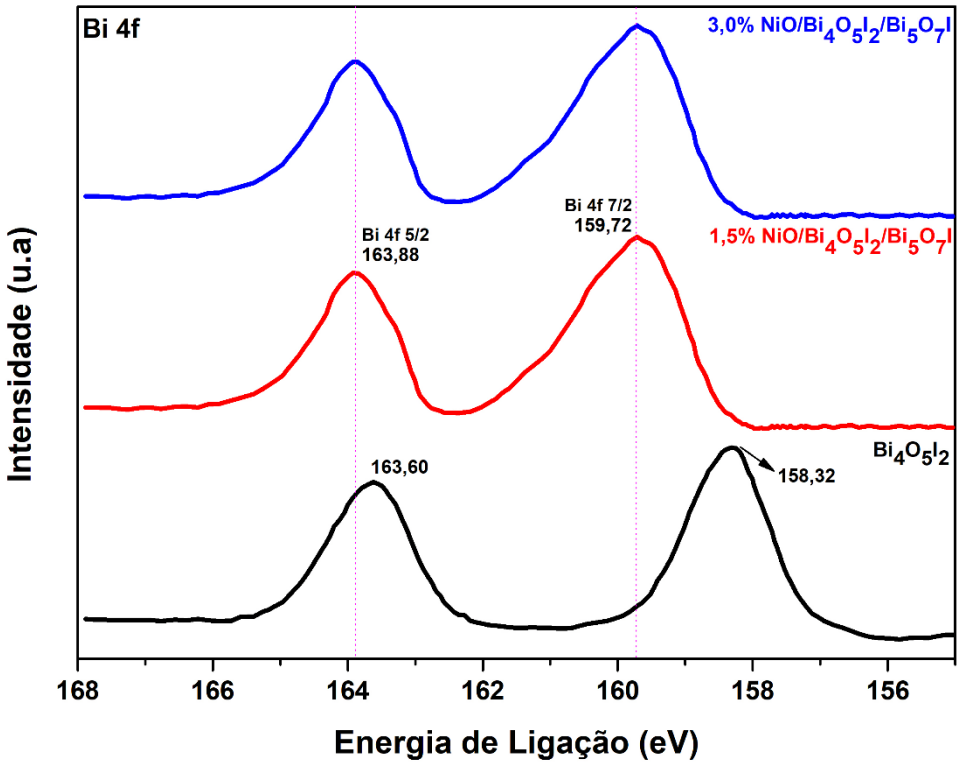


Fonte: O autor

Da Figura 24, o espectro de alta resolução para Bi 4f revela dois picos em 158,32 eV e 163,60 eV que correspondem ao estado Bi $4f_{7/2}$ e Bi $4f_{5/2}$ que comprovam a existência da espécie Bi^{3+} na amostra $Bi_4O_5I_2$. Tais dados estão concisos com os apontados por NKUDEDE et al (2024) e YAN et al (2021). Para as amostras 1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I os picos referentes à Bi $4f_{7/2}$ e Bi $4f_{5/2}$ foram encontrados em 159,72 eV e 163,68 eV, portanto apresentando um leve deslocamento positivo das energias de ligação. Segundo SHI et al (2024), tais deslocamentos positivos em XPS deve-se às fortes interações de interface nos compostos, reforçando a formação de heteroestrutura.

Nota-se um comportamento semelhante dos espectros referentes as amostras com 1,5 % e 3,0 % de NiO, devido as estruturas semelhantes e baixos teores de carregamento de NiO.

Figura 24. Espectro XPS para Bi 4f.

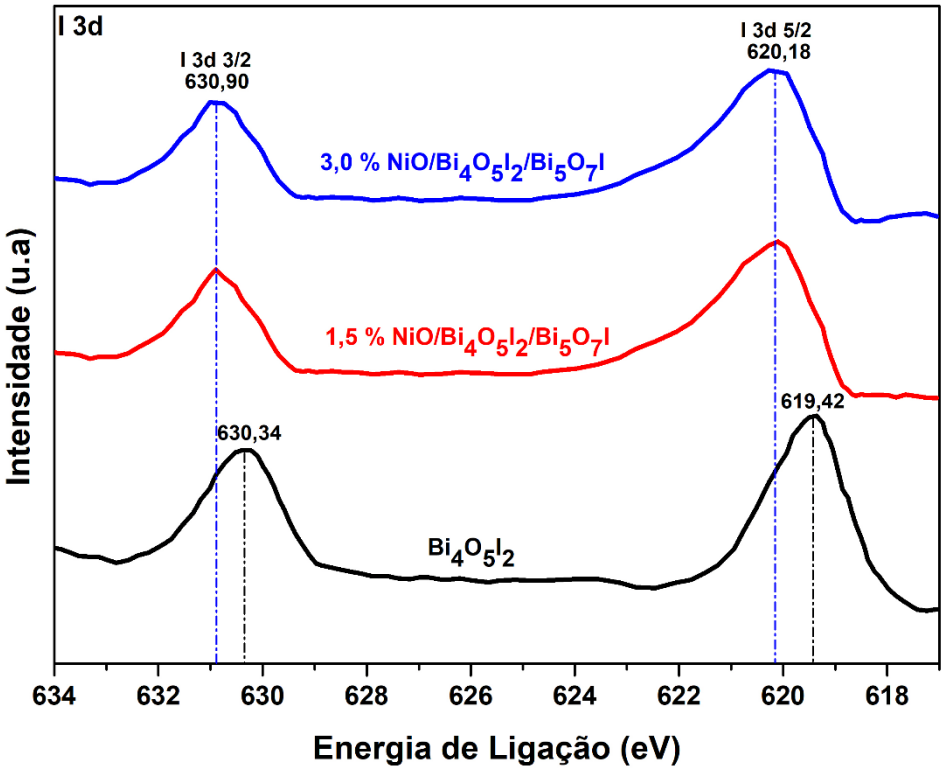


Fonte: O autor

A Figura 25 revela os espectros obtidos para o I 3d. Os picos identificados I $3d_{5/2}$ e I $3d_{3/2}$ foram encontrados em 619,42 eV e 630,34 eV para $Bi_4O_5I_2$. Novamente as posições dos picos I 3d para as amostras 1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I apresentaram um deslocamento positivo nas energias de ligação e assinaladas em 620,18 eV e 630,90 eV. Tais energias de ligação confirmam a existência do ânion I^- presente nas amostras.

WANG, et al (2025) atribui os deslocamentos positivos à menores densidades eletrônicas na superfície. Menores densidades eletrônicas sugerem transferências entre as espécies, e a existência de uma região de forte interação entre as partes, portanto, apontando a formação de heteroestrutura. WANG (2024) confirma que os deslocamentos nas energias de ligação indicam fortes ligações químicas entre os materiais, em vez de anexação ou deposição física, portando há a formação de heteroestrutura.

Figura 25. Espectro XPS para I 3d.

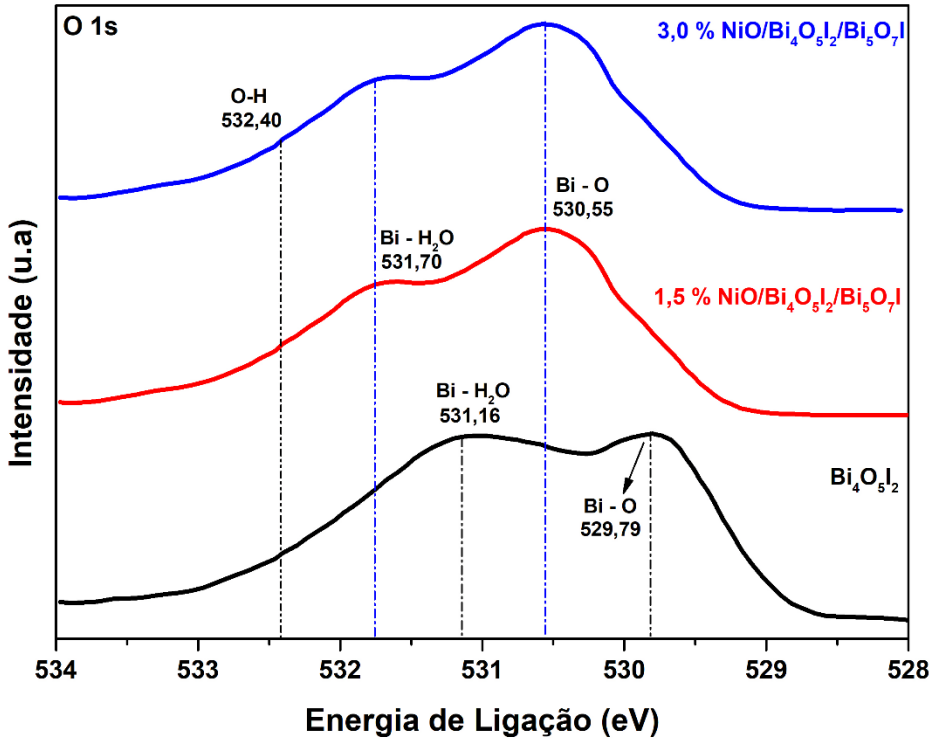


Fonte: O autor

Na Figura 26 (a) é mostrado o espectro para O 1s. Para a amostra $Bi_4O_5I_2$ os picos se apresentam em 529,79 eV e 531,16 eV que correspondem à ligação Bi-O e Bi–H_2O. Alguns autores sugerem ainda que os sinais encontrados em 531 eV pode ser atribuído às vacâncias de oxigênio (OVs), presentes na rede cristalina, que atuam como sítios de aprisionamento de elétrons e contribuem com a diminuição das taxas de recombinação dos portadores de carga (NKUDEDE et al 2024).

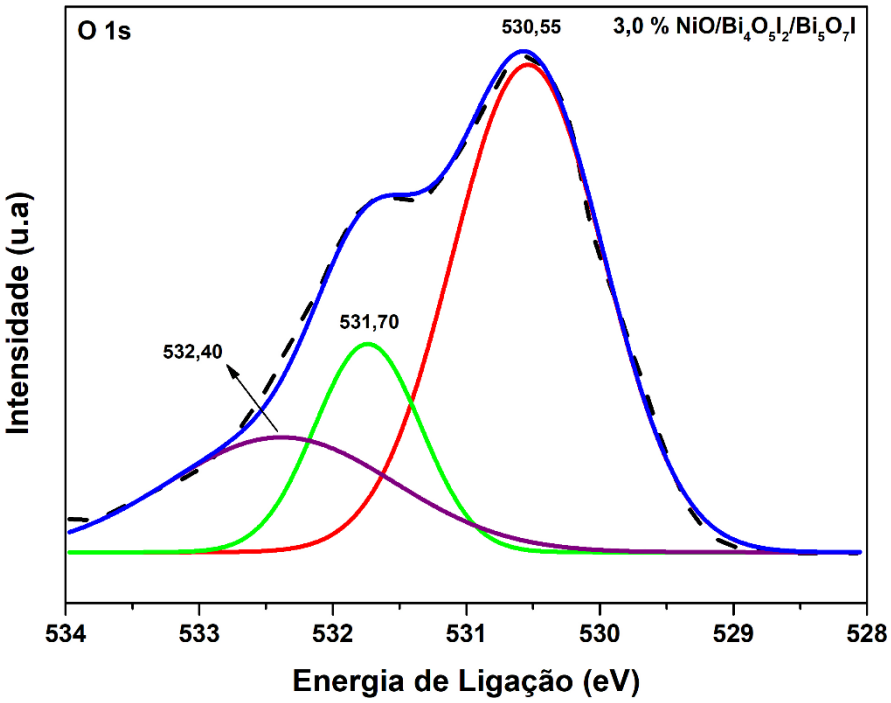
Para as amostras com 1,5 % e 3,0 % de NiO, os picos foram sinalizados em 530,55 eV, 531,70 eV e 532,40 eV pertencentes à Bi-O, Bi-H_2O/OVs e O-H, respectivamente. Tais dados estão em total acordo com WANG et al (2025). Na Figura 26 (b) é apresentado o espectro deconvoluto de O 1s para a amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I, onde pode-se observar os três picos acima referenciados.

Figura 26. (a) Espectro XPS para O 1s.



Fonte: O autor

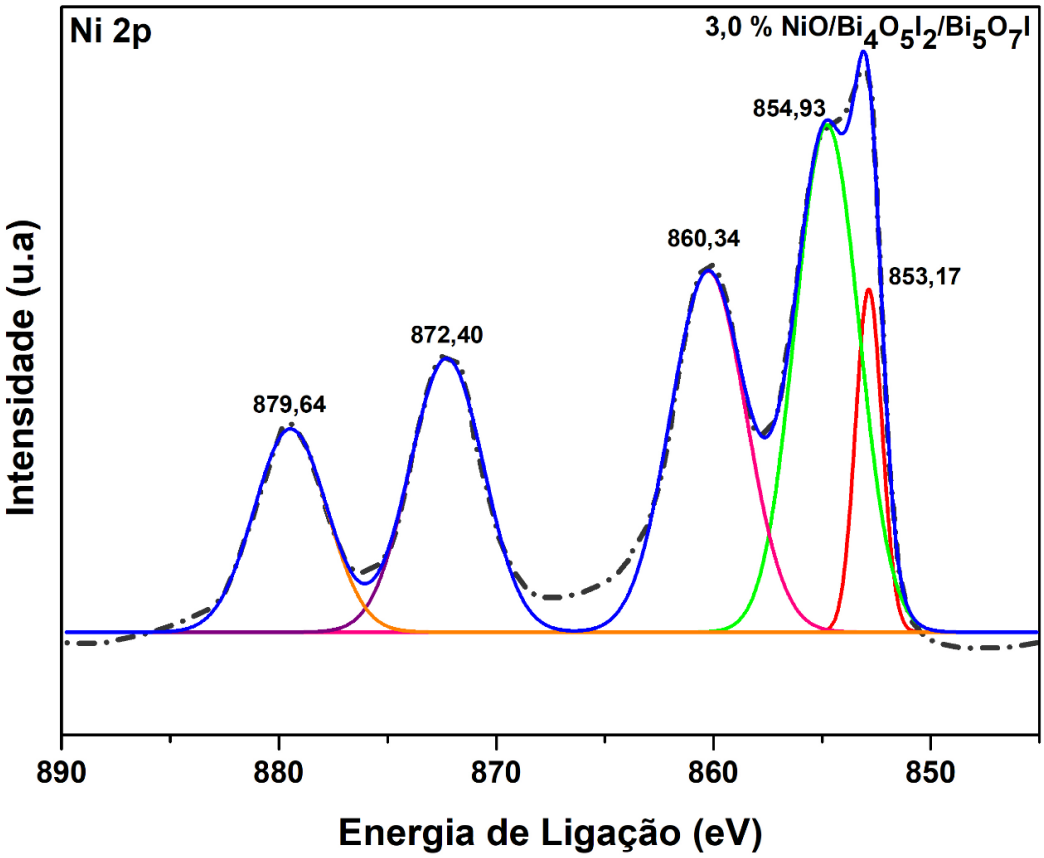
Figura 26. (b) Espectro XPS para O 1s deconvoluto para a amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.



Fonte: O autor

O espectro deconvoluto referente ao Ni 2p é mostrado na Figura 27 onde é observado a existência dos picos 854,93 eV e 872,40 eV que são atribuídos ao Ni $2p_{3/2}$ e Ni $2p_{1/2}$, respectivamente. Tais picos revelam e confirmam a existência da espécie Ni^{2+} do NiO e apresentam as maiores intensidades, portanto estando em maior proporção nos materiais sintetizados. Tais dados estão em total acordo com os dados apresentados por SHI et al (2024). O pico referente á 853,17 eV pode ser atribuído à espécie Ni^{0} e os picos assinalados em 860,34 eV e 879,64 eV podem ser atribuídos ao $Ni(OH)_2$.

Figura 27. Espectro XPS para Ni 2p deconvoluto para a amostra 3,0 % $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.



Fonte: O autor

Dos dados adquiridos por XPS revela-se, portanto, a existência da espécie NiO na estrutura, que corrobora com os dados revelados por MEV/EDS.

4.1.4 – Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD)

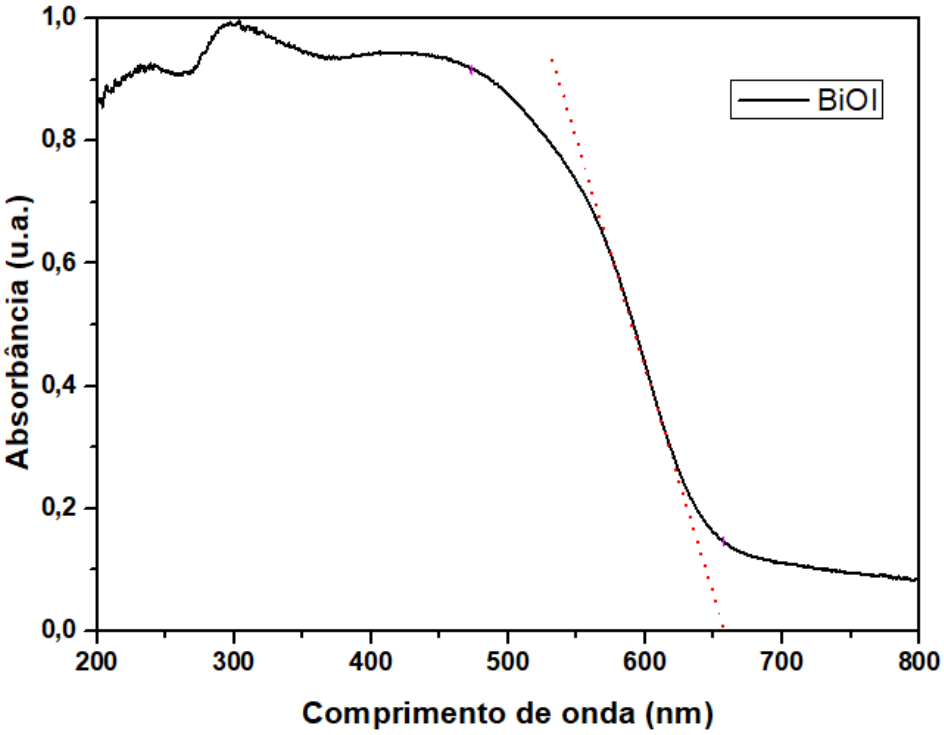
As amostras foram analisadas por ERD para verificação da capacidade fotoativa dos materiais. O *band-gap* das amostras foi determinado plotando o gráfico através do método de Tauc pelo emprego da equação 4.2:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (4.2)$$

Onde A, h, α e ν representam uma constante, constante de Planck, coeficiente de absorção e frequência da radiação. Portanto, plotando o gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus hν, o E_g do material pode ser estimado por ajuste linear interceptando o eixo das abscissas.

O espectro de absorbância para a amostra BiOI mostra uma boa absorção de radiação na faixa do visível tendo uma fronteira de absorção em 657 nm conforme Figura 28. Esse resultado está de acordo com os dados relatados na literatura (QIN et al 2020; HU et al 2020) e, portanto, a amostra obtida se mostra ativa à radiação visível.

Figura 28. Espectro de absorção UV-vis ERD da amostra BiOI.

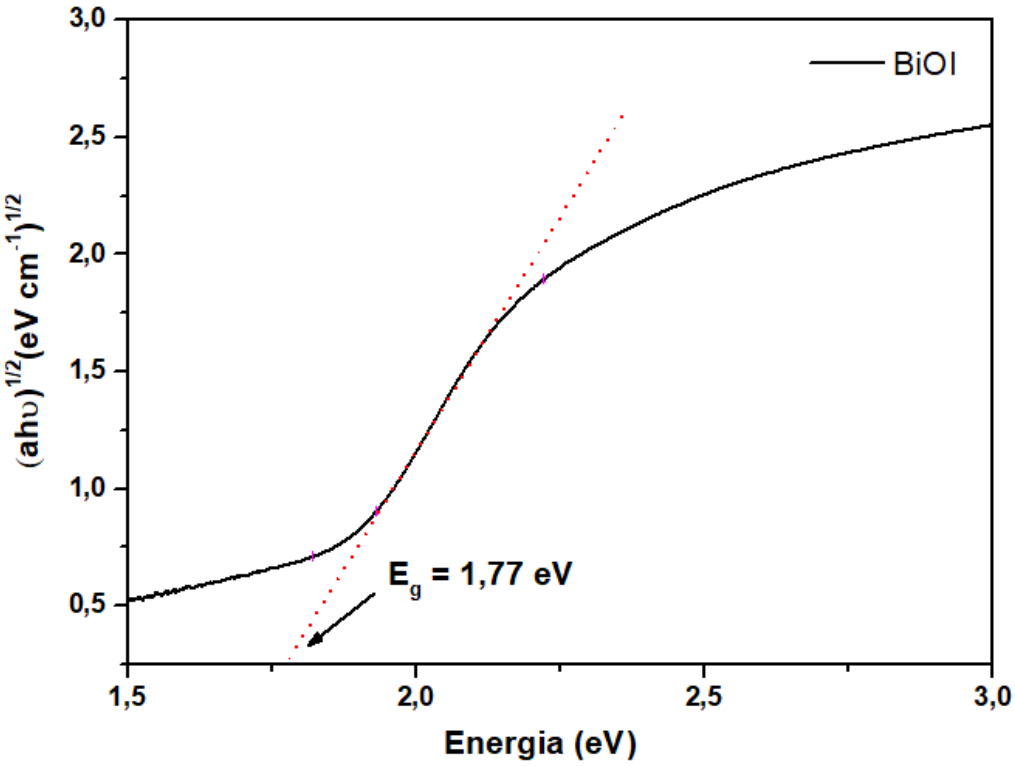


Fonte: O autor

Embora a amostra possua uma boa absorção na faixa do visível, é de conhecimento que este material possui uma rápida recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados, portanto

possui uma baixa eficiência fotocatalítica. O *band-gap* da amostra BiOI, Figura 29, foi inferido baseado no método de Tauc conforme mencionado e foi encontrado o valor de 1,77 eV que está de acordo com relatados na literatura (QIN et al 2020; HU et al 2020).

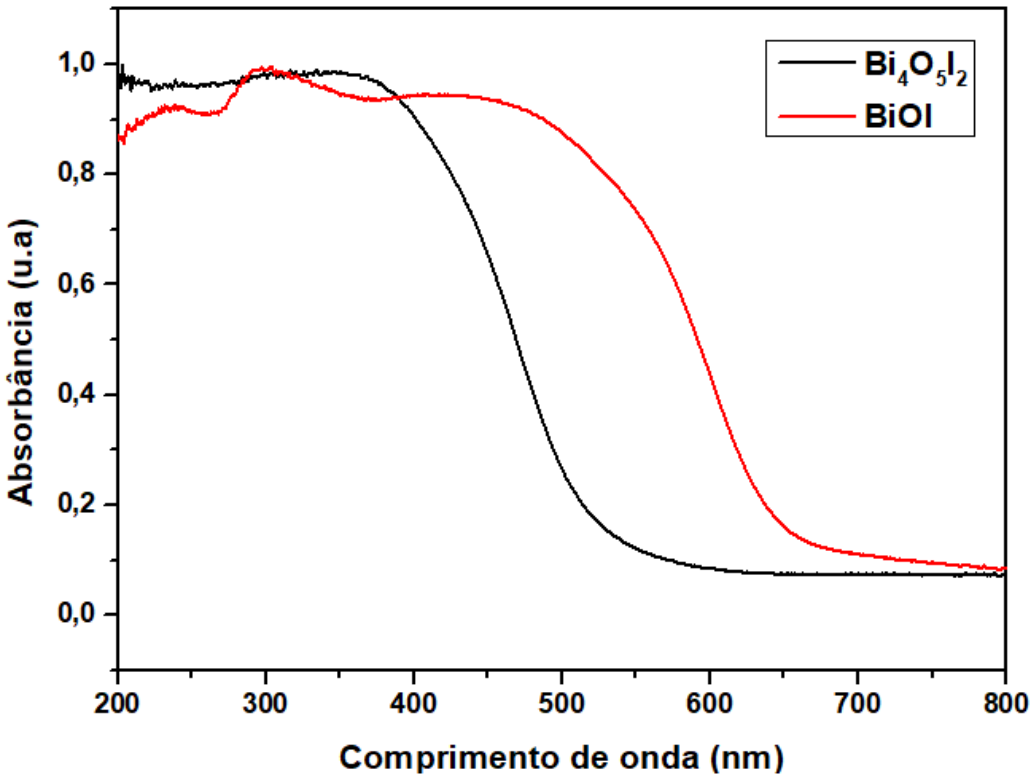
Figura 29. Gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus hν para amostra BiOI.



Fonte: O autor

A amostra $Bi_4O_5I_2$ possui uma boa absorção de radiação na faixa do visível, com uma fronteira de absorção em 547 nm, apresentando, portanto, um *blue shift* em comparação à amostra BiOI, conforme Figura 30. Embora a amostra rica em bismuto, $Bi_4O_5I_2$ mostre uma menor faixa de absorção na região do visível, é notadamente sabido que as espécies fotogeradas portadoras de carga possuem um tempo de vida mais elevado comparado ao BiOI, portanto deve-se esperar uma melhor atividade fotocatalítica.

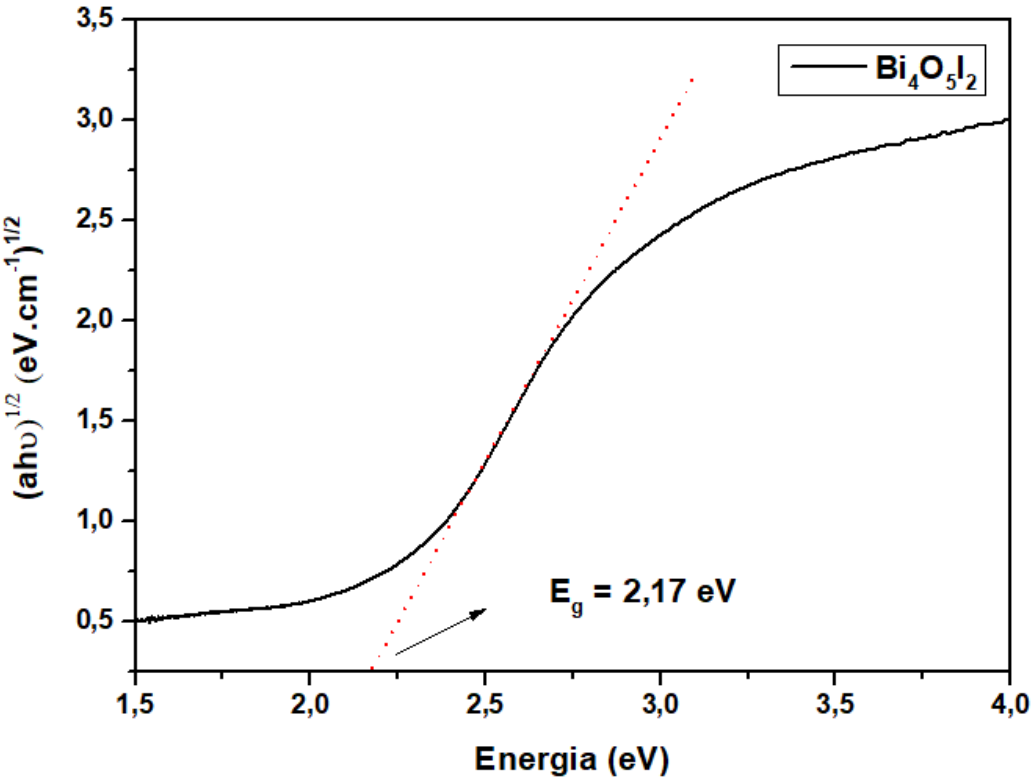
Figura 30. Espectro de absorção comparando as amostras BiOI e $Bi_4O_5I_2$.



Fonte: O autor

Este resultado está de acordo com os dados relatados na literatura (YAN et al 2021; NIYATI, 2020), no qual, aumentando os teores atômicos e a relação Bi / X (X = halogênio, no caso do material apresentado sendo X = I), há um ajuste nas BV e BC do material, alterando portando as propriedades óticas e eletrônicas. O valor do *band gap* conforme esperado, teve um aumento comparado à amostra BiOI, no qual o valor obtido para a amostra $Bi_4O_5I_2$ foi de 2,17 eV (Figura 31), que está de acordo baseado nos relatos de MA et al (2020). A existência de desvios nos valores obtidos entre os dados experimentais e os relatados, podem ser atribuídos à vários fatores como: tamanho de partícula obtida, métodos de síntese, reagentes precursores e temperaturas de tratamento na etapa de calcinação.

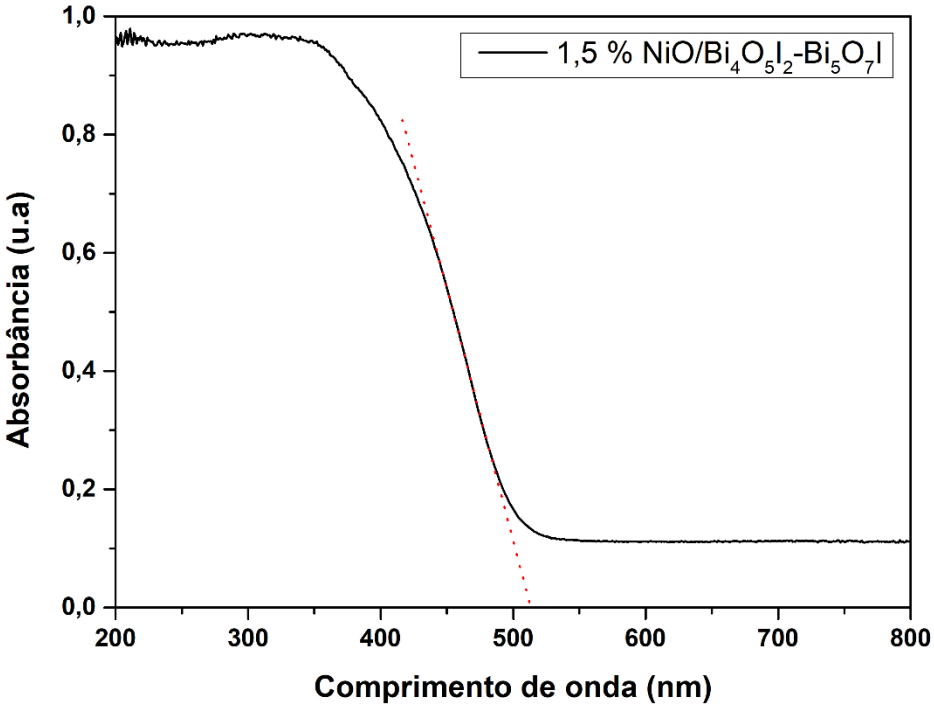
Figura 31. Gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus hν para amostra $Bi_4O_5I_2$.



Fonte: O autor

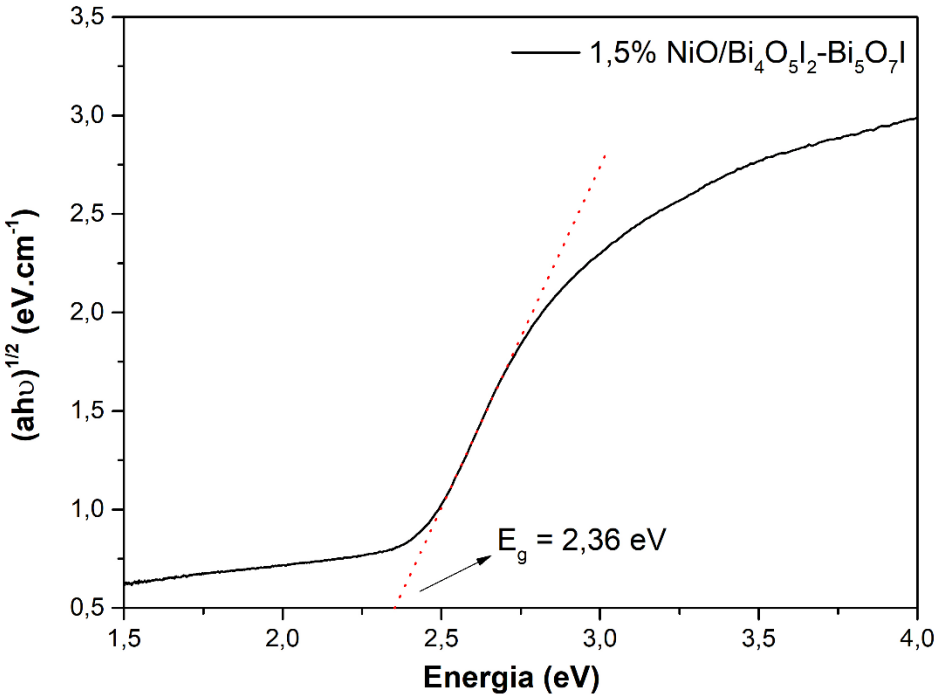
Para a amostra preparada com 1,5% (m/m) de precursor de níquel, foi obtido um ligeiro *blue shift* comparado às outras amostras discutidas, com uma fronteira de absorção em 508 nm, conforme Figura 32. O óxido de níquel, possui forte absorção de radiação na faixa do ultravioleta (HU et al, 2020), portanto, a incorporação deste semicondutor ao $Bi_4O_5I_2$ tende a diminuir a faixa de absorção na região do visível, comparado ao $Bi_4O_5I_2$ puro e, portanto, obtendo um valor de *band gap* maior. O valor de *band gap* encontrado para 1,5% NiO/$Bi_4O_5I_2$- Bi_5O_7I foi de 2,36 eV, conforme Figura 33. Com a incorporação de NiO na estrutura formando a heterojunção, e o início da formação da fase monoclínica do Bi_5O_7I, era esperado um ligeiro aumento comparado à amostra $Bi_4O_5IO_2$ pura. Esse novo ajuste do E_g do material obtido reforça a hipótese de incorporação de NiO à estrutura assim como a formação da heteroestrutura.

Figura 32. Espectro de absorção UV-vis ERD para amostra 1,5% NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.



Fonte: O autor

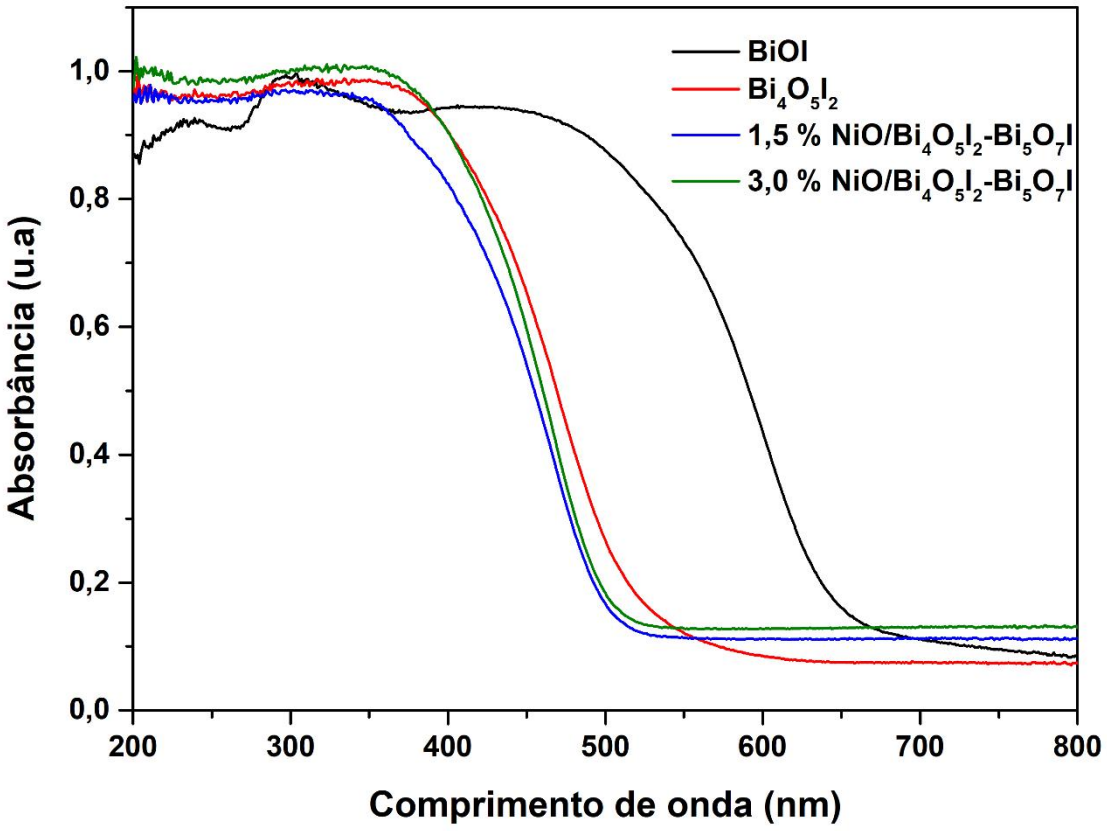
Figura 33. Gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus hν para amostra 1,5% NiO/ $Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.



Fonte: O autor

Para a amostra preparada com 3,0 % (m/m) de precursor de níquel, 3,0% NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I, foi observada uma fronteira de absorção em 514 nm, portanto apresentando um ligeiro *red shift* em comparação à amostra 1,5% NiO/$Bi_4O_5I_2$. O valor de *band gap* encontrado foi de 2,34 eV, Era esperado, com o aumento do teor de NiO na amostra um aumento no valor do *band gap*, porém com a formação da fase monoclínica do Bi_5O_7I houve uma ligeira diminuição. A Figura 34 mostra uma comparação das amostras preparadas.

Figura 34. Espectro de absorção comparando as amostras BiOI, $Bi_4O_5I_2$, 1,5% NiO/ $Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e 3,0% NiO/ $Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.



Fonte: O autor

Ao analisar os espectros de absorção UV-vis ERD e as fronteiras de absorção obtidos para as amostras contendo NiO era esperado que a amostra contendo 3,0 % NiO/ $Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I apresentasse um *blue shift* ao invés de um *red shift* comparado à amostra 1,5 % NiO/ $Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I. Este ligeiro desvio do esperado, pode ser atribuído à presença da formação da fase monoclínica Bi_5O_7I nas amostras obtidas experimentalmente, conforme mostrado na discussão dos dados de DRX (Seção 4.1.1). Outro ponto a ser notado, é que

as amostras possuem valores de *band gap* muito próximos, 2,36 eV e 2,34 eV, para 1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I, respectivamente, o que pode ser atribuído aos baixos teores de NiO nas estruturas. Contudo, é esperado que a amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I tenha um desempenho fotocatalítico maior que as demais, devido à presença de um maior teor de NiO, que deve diminuir as taxas de recombinação dos pares fotogerados. Portanto, os materiais preparados, de acordo com os dados obtidos de ERD, se mostram sensíveis à luz na região do visível e devem ser ativos na presença de radiação solar.

Dos valores referentes às energias das bandas proibidas (E_g) dos materiais preparados é possível estimar através de cálculos empíricos as posições relativas dos máximos das bandas de valência (E_{BV}) e mínimos das bandas de condução (E_{BC}), baseado no método da eletronegatividade absoluta de Mulliken, conforme equações 4.3 e 4.4:

$$E_{BV} = X' - E^e + 0{,}5*E_g \quad (4.3)$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad (4.4)$$

Onde X'e E^e é a eletronegatividade do semicondutor e a energia de elétrons livres na escala de hidrogênio (~4,5 eV), respectivamente. A eletronegatividade é obtida por meio da média geométrica (equação 4.4) das eletronegatividades absolutas dos átomos que compõem o semicondutor. A equação 4.5 indica como é efetuado o cálculo da eletronegatividade do semicondutor:

$$X' = (X_A^a * X_B^b * \ldots X_n^n)^{1/N^o\ átomos} \quad (4.5)$$

Para compostos do tipo $A_aB_bX_n$. as eletronegatividades absolutas dos átomos que compõem o semicondutor (X_N) podem ser obtidas pela média aritmética entre a primeira Energia de Ionização (E_I) e a Afinidade Eletrônica (A_E). Os valores atribuídos às energias de ionização e afinidade eletrônica dos átomos que compõem os materiais preparados neste trabalho se encontram dispostos na Tabela 3.

Tabela 3. Valores das espécies atômicas referentes à 1ª Energia de Ionização (E_I) em (eV), Afinidade Eletrônica (A_E) em (eV) e Eletronegatividade Absoluta em (eV).

Espécie Atômica	1ª Energia de Ionização (E_I) (eV)	Afinidade Eletrônica (A_E) (eV)	Eletronegatividade Absoluta (X_N) (eV)
Bismuto (Bi)	7,289	0,9423	4,116
Oxigênio (O)	13,61	1,4611	7,536
Iodo (I)	10,45	3,0590	6,755
Níquel (Ni)	7,639	1,1572	4,394

Fonte: Adaptado de SANSONETTI, 2005.

A Tabela 4 dispõe os valores referentes ao E_g, obtidos por meio da técnica EDR, E_{BV} e E_{BC} dos materiais preparados.

Tabela 4. Valores estimados para E_g, E_{BV} e E_{BC}.

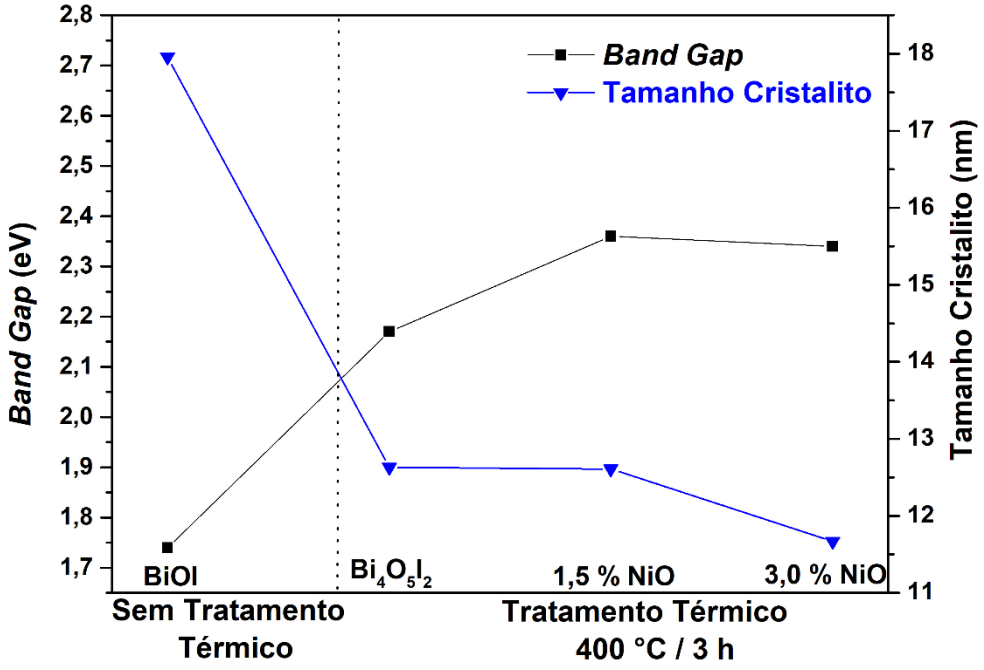
SEMICONDUTOR	E_g (eV)	E_{BV} (eV)	E_{BC} (eV)
BiOI	1,77	2,31	0,54
$Bi_4O_5I_2$	2,17	2,51	0,34
1,5 % NiO/ $Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I	2,36	-	-
3,0 % NiO/ $Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I	2,34	-	-
NiO*	3,2*	2,85	-0,35

* Valor atribuído com base nos relatos feitos por NAJAFIAN et al, 2019.

Fonte: O autor.

A Figura 35 mostra uma comparação entre os valores de band gap obtidos pelo método Tauc para as amostras e o tamanho médio dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer. Nota-se que com o tratamento térmico há uma diminuição do tamanho médio dos cristalitos enquanto há um aumento dos valores de band gap, razões já discutidas em sessões anteriores. Digno de nota que ao diminuir o tamanho médio dos cristalitos, espera-se que as amostras obtenham áreas superficiais maiores, permitindo assim uma maior exposição de sítios ativos para as reações fotocatalíticas, revelando um desempenho superior.

Figura 35. Valores de band gap (eV) vs tamanho cristalito (nm).

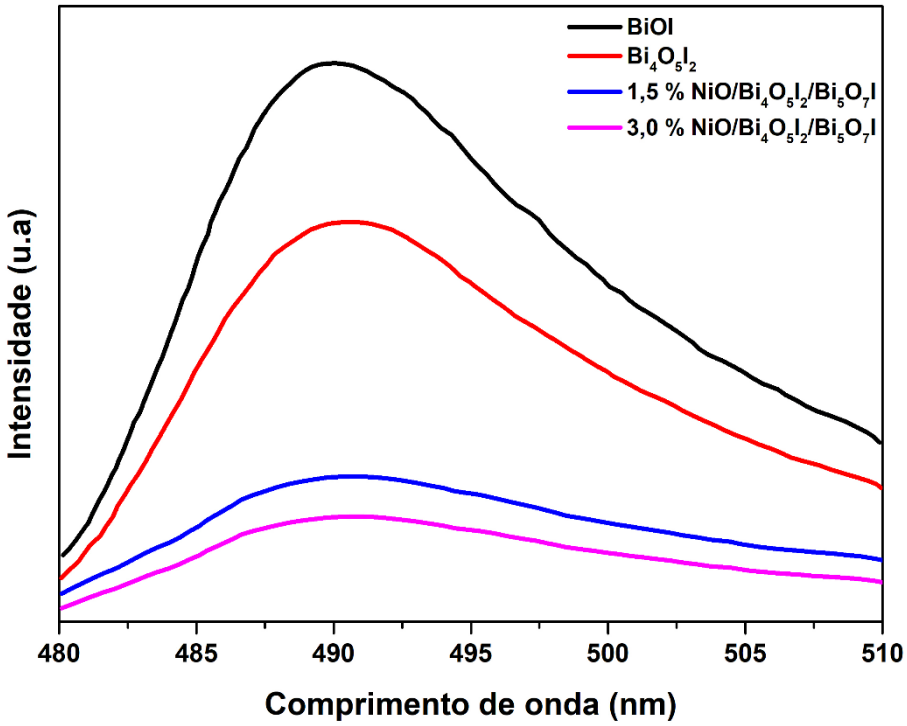


Fonte: O autor.

4.1.4 – Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

A espectroscopia de fotoluminescência foi utilizada para avaliar a eficiência da taxa de recombinação dos pares foto-gerados eletrón-buraco. Um dos parâmetros mais significantes que influenciam o desempenho fotocatalítico de um material são os processos de separação, transferência e recombinação dos pares foto-gerados. A redução das taxas de recombinação dos pares foto-gerados tende a diminuir a intensidade do sinal no espectro de fotoluminescência conforme SHARMA et al (2021). Na Figura 36 são mostrados os espectros de fotoluminescência obtidos para as amostras sintetizadas.

Figura 36. Espectro de Fotoluminescência das amostas obtidas experimentalmente.



Fonte: O autor

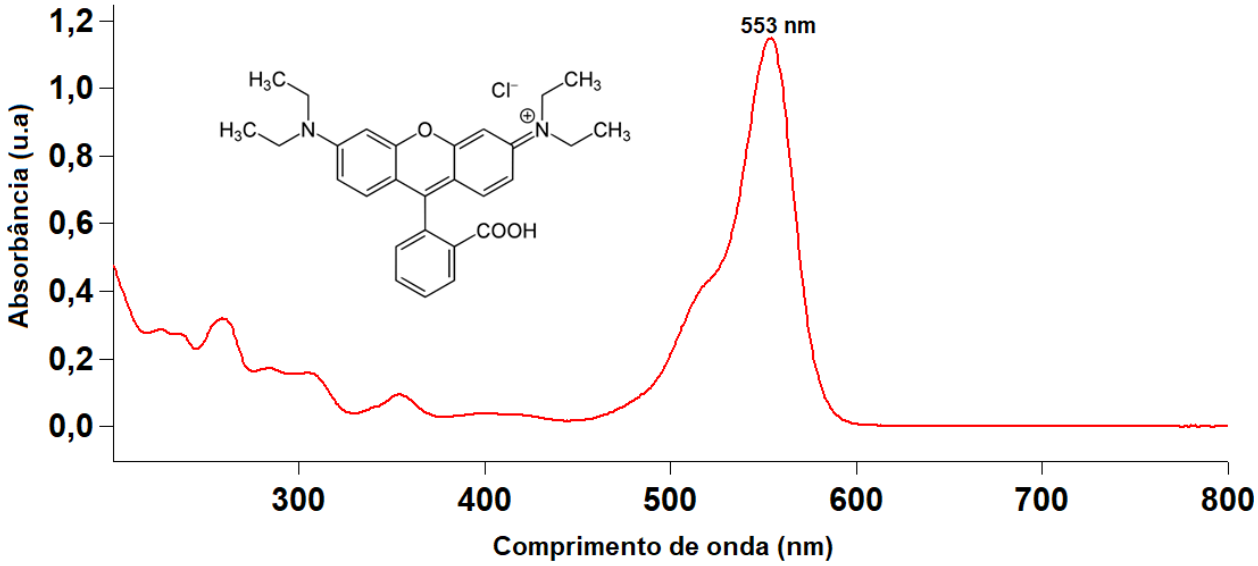
Na Figura 36 é notável que a amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I possui o menor sinal de intensidade, portanto, os portadores de carga fotogeradas, o par elétron-buraco, tendem a permanecer mais tempo disponíveis para uma reação fotocatalítica, esperando assim um melhor desempenho. De acordo com SONG (2023), a efetiva supressão de recombinação dos pares fotogerados ocorre após a formação de heteroestruturas, portanto, sugerindo fortemente a formação de heteroestrutura das amostras obtidas.

Segundo NKUDEDE et al (2024), um dos principais argumentos que sustentam a formação de heteroestruturas é a diminuição das taxas de recombinação dos portadores de carga. Embasado na literatura e reforçado com dados experimentais, é fortemente sugerido que as amostras obtidas experimentalmente são heteroestruturas. LAI et al (2023) afirma que a construção de heteroestruturas é indicada pela melhoria considerável das taxas de recombinação dos pares fotogerados.

4.1.5 – Espectroscopia de Absorção UV-Vis

A espectroscopia de absorção UV-vis foi utilizada para obter o espectro da RhB em solução aquosa e registrou o máximo de absorção (553 nm) na região visível, conforme Figura 37.

Figura 37. Espectro de absorção do corante Rodamina B.



Fonte: O autor.

Uma vantagem para utilização deste corante é que seus subprodutos formados não absorvem radiação nas regiões próximas ao máximo de absorção da RhB original, facilitando a percepção do decaimento de sua concentração.

4.1.6 – Avaliação da Atividade Fotocatalítica

Os testes fotocatalíticos foram primeiramente conduzidos sob condições fixas de parâmetros de trabalho como: volume de solução, pH inicial (próprio da solução), concentração da molécula alvo e carga de fotocatalisador. Os valores ajustados dos parâmetros iniciais de trabalho (Tabela 5) seguiram tendências de dados encontrados na literatura e com base na geração mínima de resíduos pós-tratamento fotocatalítico.

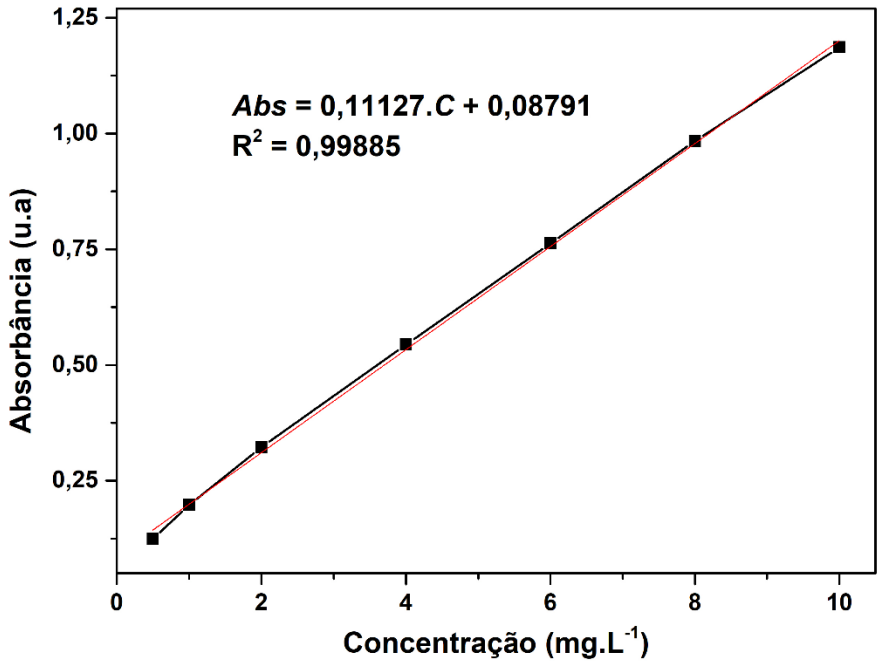
Tabela 5. Valores dos parâmetros fotocatalíticos.

Volume (mL)	pH inicial	Concentração ($mg.L^{-1}$)	Carga fotocatalisador (mg)
100	4,42	10	50

Fonte: O autor.

Na Figura 38 é apresentado a curva de calibração utilizada na avaliação da degradação fotocatalítica. Foi realizado um ajuste linear com coeficiente de correlação R^2 de 0,99885, sendo, portanto, indicado para a avaliação fotocatalítica.

Figura 38. Curva de calibração das soluções de Rodamina B.



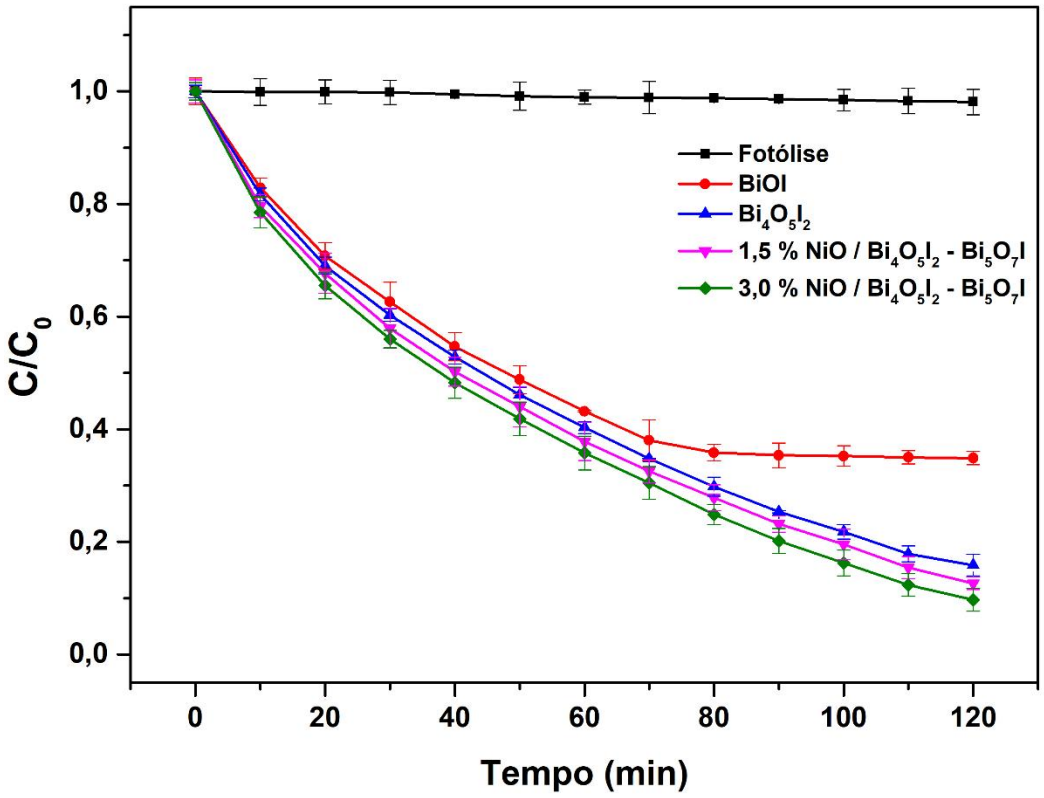
Fonte: O autor.

Uma informação prévia muito relevante é a fotoestabilidade da substância que se deseja estudar e, portanto, faz-se necessário realizar um ensaio com a presença de luz e ausência de fotocatalisador. Na fotólise a concentração de RhB teve uma diminuição de aproximadamente 2,0 %, o que indica que o fenômeno responsável pela diminuição da concentração da mesma é de fato a presença do fotocatalisador sob irradiação. A Figura 39 mostra as curvas obtidas para os ensaios fotocatalíticos comparando as amostras preparadas.

Nota-se dos resultados encontrados que a amostra BiOI teve a menor eficiência de remoção/degradação de 65,14 % conforme esperado, pois é de conhecimento que tal composto possui uma rápida recombinação dos pares fotogerados, limitando assim sua eficiência fotocatalítica. As amostras $Bi_4O_5I_2$, 1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I alcançaram eficiências fotocatalíticas melhores comparadas ao BiOI de 84,12 %, 87,37 % e 90,3 % respectivamente. Conforme discutido anteriormente, as

amostras tratadas termicamente a 400 °C mostraram uma diminuição do nível de agregação de partículas, assim como, segundo a equação de Scherrer, foram obtidos menores tamanhos de cristalitos, somado a isso, a transição de fase para compostos ricos em bismuto ocasiona em uma diminuição das taxas de recombinação dos pares elétron/buraco, assim como no ajuste dos potenciais das BV e BC dos materiais, que reflete na melhoria significativa da eficiência fotocatalítica frente à amostra BiOI.

Figura 39. Curvas de remoção/degradação de RhB em função do tempo.



Fonte: O autor.

Os desempenhos fotocatalíticos dos materiais preparados com a incorporação de óxido de níquel apresentaram-se mais eficientes que a amostra $Bi_4O_5I_2$ e esta proximidade pode estar relacionada ao fato do baixo teor de carregamento de precursor de níquel durante a fase de síntese. Segundo os resultados de MEV/EDS (Seção 4.1.2) as amostras com níquel tiveram um menor nível de agregação de partículas comparado ao BiOI e $Bi_4O_5I_2$, assim como menores tamanhos de cristalitos (Seção 4.1.1), demonstrando assim, que a incorporação de óxido de níquel teve um efeito positivo mesmo em baixos teores.

Além disso, os desempenhos fotocatalíticos dos materiais preparados com níquel apresentaram-se próximos e a amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I exibiu um desempenho levemente maior, aproximadamente 3,5 % mais eficiente, que a amostra 1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I. Isso pode estar relacionado à presença da fase ortorrômbica Bi_5O_7I, mais evidente, como mostrado nos resultados de DRX (seção 4.1.1), assim como devido ao menor valor dos cristalitos calculados, que pode influenciar em efeitos fotocatalíticos.

As curvas das taxas de fotodegradação do RhB para todos os materiais preparados estão dispostas na Figura 40 (a). As taxas de fotodegradação foram ajustadas segundo o modelo de pseudo primeira ordem (equação 4.6),

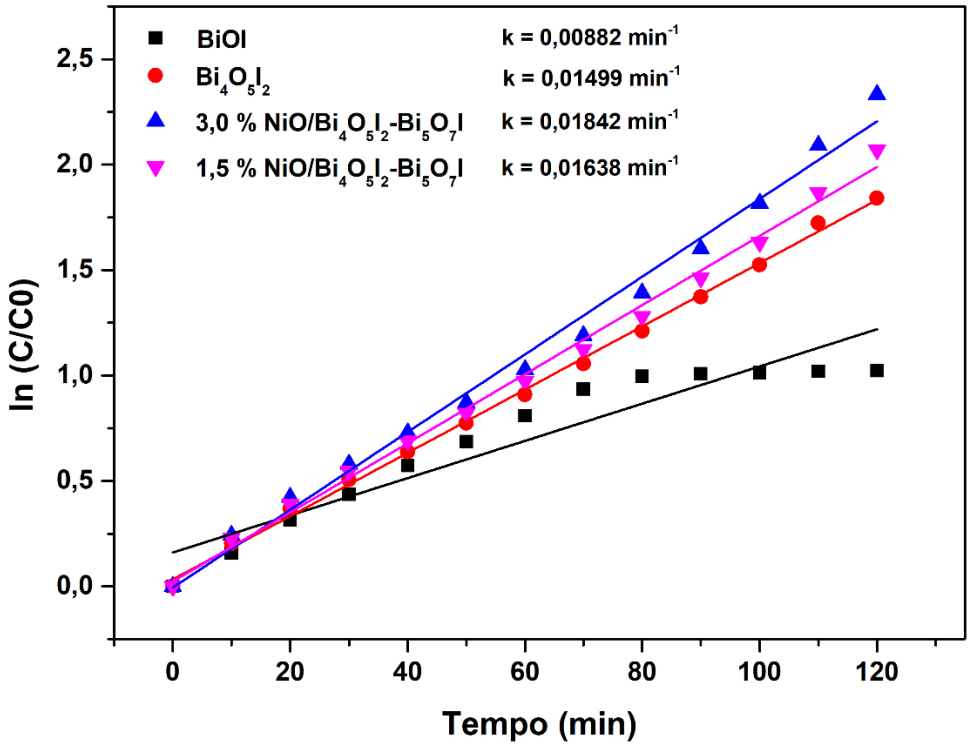
$$Ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = Kt \qquad (4.6)$$

onde C, C_0 e K descrevem a concentração instantânea de RhB no tempo t, concentração inicial de RhB e a taxa constante (min^{-1}).

As taxas de degradação das amostras que receberam tratamento térmico foram maiores comparadas à amostra BiOI, indicando que o tratamento térmico foi favorável para adsorção do analito na superfície do material. Mesmo com o baixo carregamento de NiO, as amostras que contêm NiO, mostraram uma cinética ainda maior na degradação do RhB. Os valores das constantes calculadas foram de 0,00882 min^{-1}, 0,01499 min^{-1}, 0,01638 min^{-1} e 0,01842 min^{-1} respectivamente para BiOI, $Bi_4O_5I_2$, 1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.

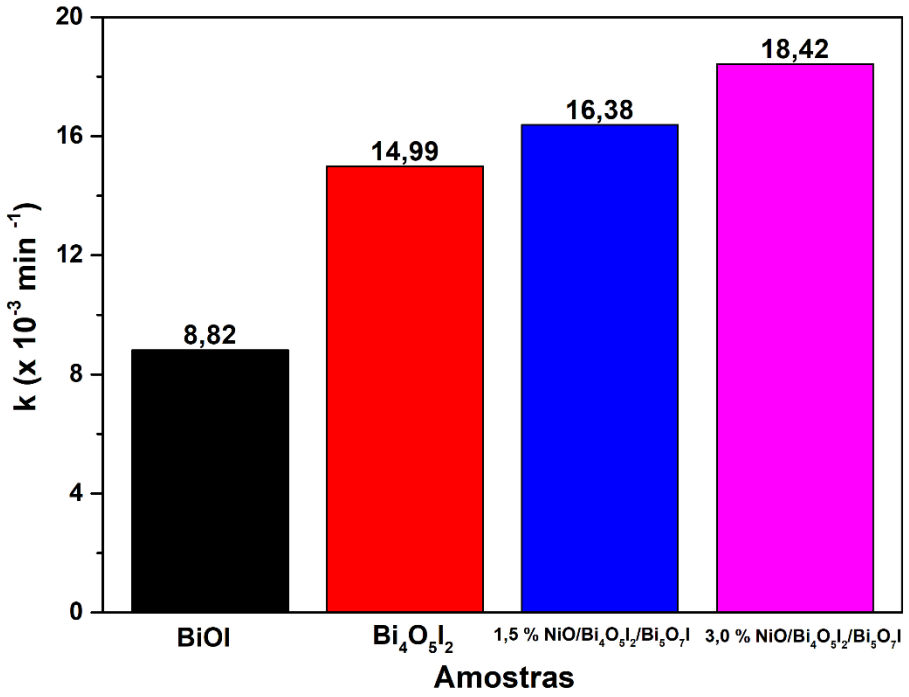
Da Figura 40 (b) oberva-se que a amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I apresenta cinética de degradação 2,09 vezes maior que BiOI, 1,23 vezes maior que $Bi_4O_5I_2$ e 1,12 vezes maior que 1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.

Figura 40. (a) Cinética de degradação de RhB dos fotocatalisadores.



Fonte: O autor.

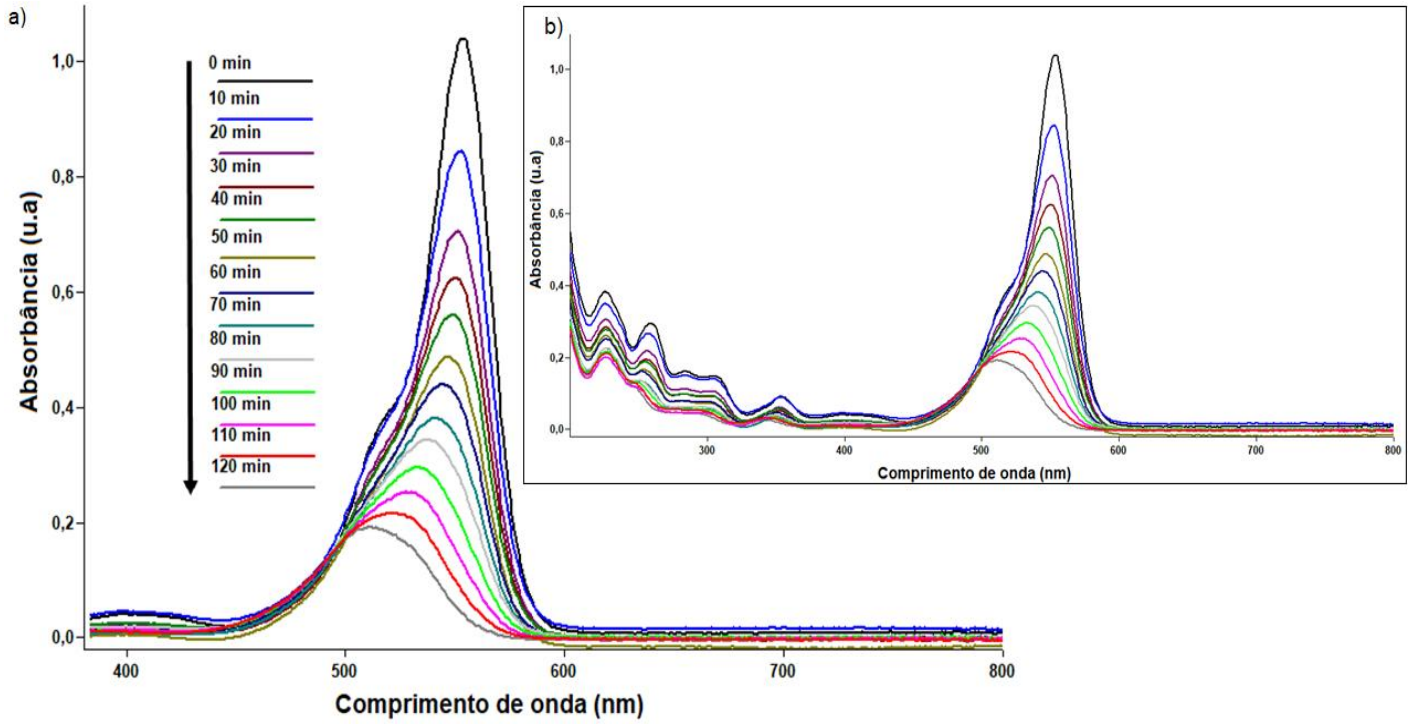
Figura 40. (b) Valores calculados das constantes cinéticas de degradação.



Fonte: O autor.

O espectro de absorção UV-vis do RhB durante o ensaio fotocatalítico por 120 minutos para a amostra 3,0 % $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I é mostrado na Figura 41 (a), onde pode-se verificar as diminuições das intensidades do pico máximo em 553 nm referente ao grupo cromóforo da Rodamina B. Através do espectro UV-vis, Figura 41 (b) observa-se que não há formação de outros subprodutos de degradação que absorvem radiação na faixa do visível de 200 – 800 nm, mostrando portanto, um bom método para acompanhar os níveis de remoção e degradação do corante e avaliação da eficiência fotocatalítica.

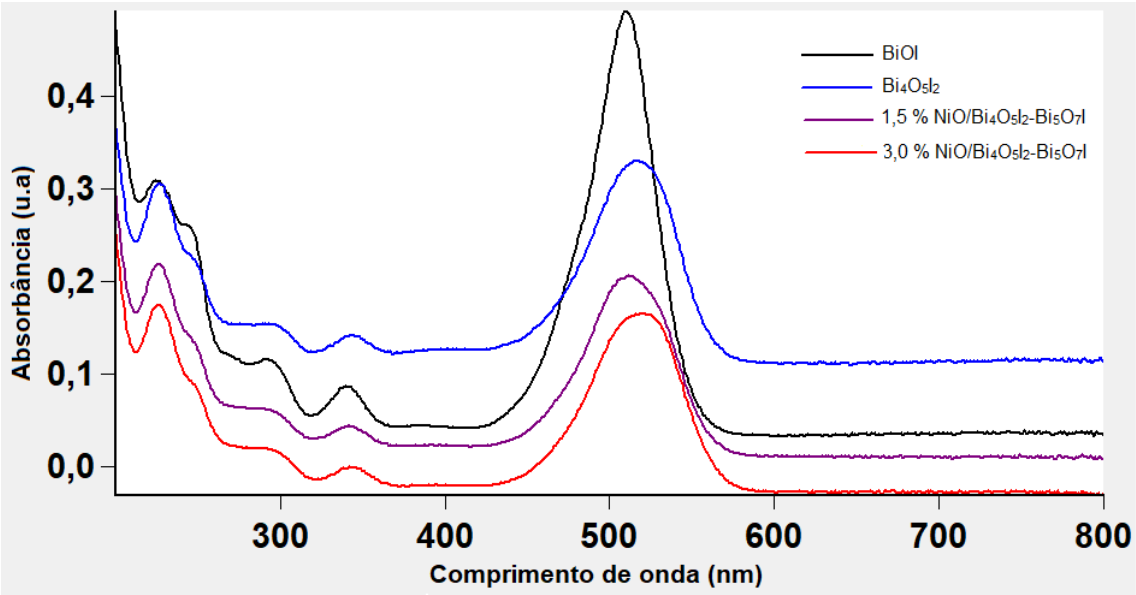
Figura 41. (a) Espectro de absorção de RhB em função do tempo para amostra 3,0 % $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I de 380 -800 nm. (b) Espectro de absorção de RhB em função do tempo de 200 – 800 nm.



Fonte: O autor.

Na Figura 42 são mostrados os espectros obtidos no tempo de 120 minutos de reação fotocatalítica onde observa-se o comportamento semelhante e a não formação de bandas adicionais no perfil de degradação da RhB.

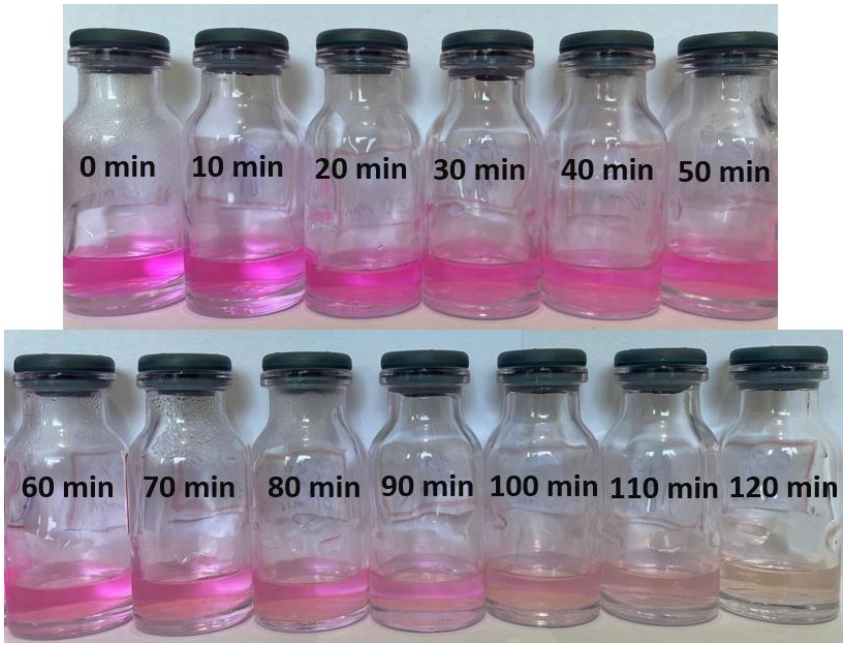
Figura 42. Comparação dos perfis de degradação após 120 minutos.



Fonte: O autor.

A verificação visual da contínua reação fotocatalítica em termos de diminuição da coloração da solução de RhB é mostrado na Figura 43. É possível notar que passados 120 minutos a solução de RhB teve uma perceptível mudança de coloração, o que de maneira indireta comprova que o grupo cromóforo do corante está sendo degradado.

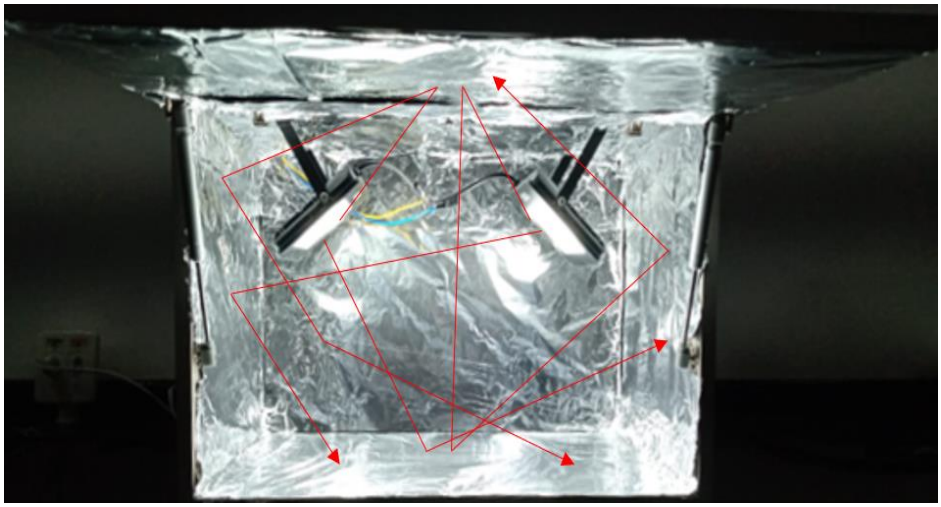
Figura 43. Mudança de coloração da solução RhB para a amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.



Fonte: O autor.

Para verificar a possibilidade de otimização das condições do uso do fotorreator, foi realizado um experimento mantendo-se os parâmetros das reações fotocatalíticas já descritas anteriormente e unicamente foi modificado o interior da câmara de fotorreação. O interior da câmara foi totalmente coberto com papel alumínio, conforme Figura 44. Tal abordagem visa maximizar as reflexões no interior da câmara fotocatalítica e obter um aumento no desempenho do fotocatalisador aplicado.

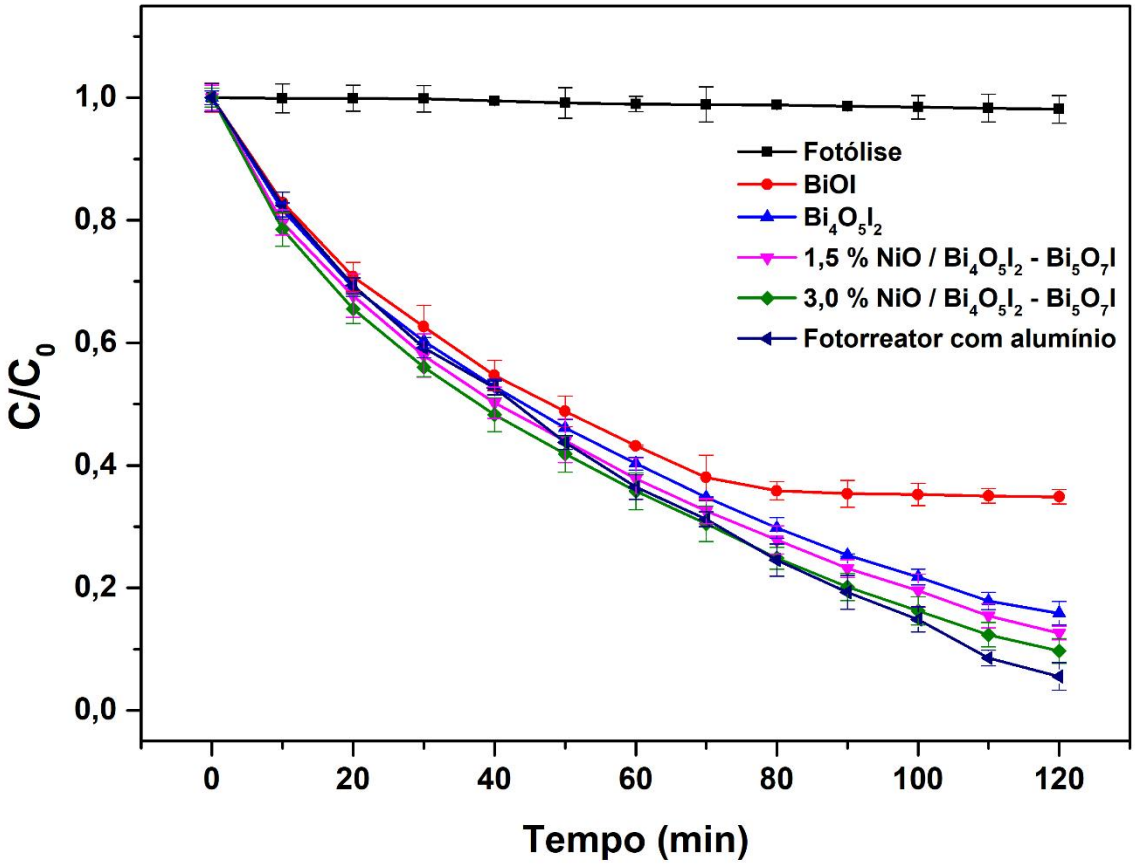
Figura 44. Câmara fotocatalítica e múltiplas reflexões.



Fonte: O autor.

Comparando os resultados, conforme mostrados anteriormente, com o resultado obtido com a câmara revestida internamente com papel alumínio, foi alcançado um desempenho de 99,43 % para a amostra 3,0 % $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I em 120 minutos de reação fotocatalítica, conforme Figura 45. Portanto, houve um acréscimo de 9,43 % de eficiência na remoção / degradação do corante rodamina B em função do aumento das reflexões no interior do fotorreator.

Figura 45. Comparação das curvas de remoção / degradação vs experimento com fotorretator coberto com alumínio.

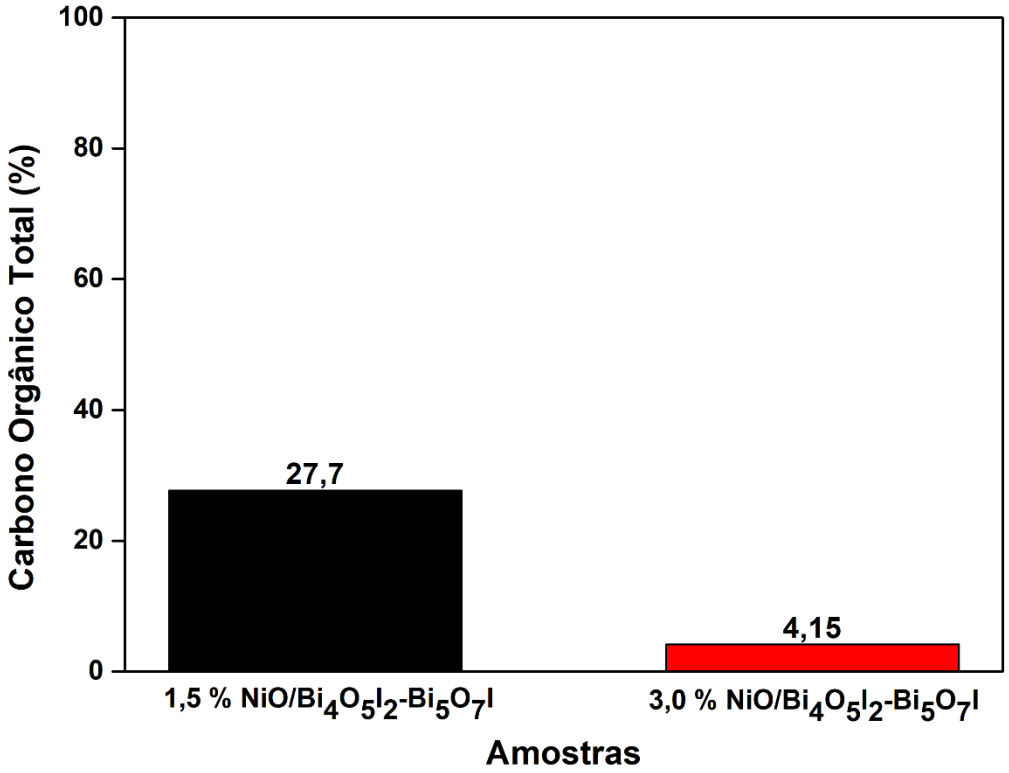


Fonte: O autor.

Portanto, tais experimentos se mostram eficazes na reação fotocatalítica do corante rodamina B. O fotorreator coberto em papel alumínio mostrou-se mais eficiente dentro das condições de estudo aplicando como catalisador a amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I sob irradiação visível, utilizando como fonte luminosa refletores de LEDs.

Foram analisadas as cargas orgânicas remanescentes, carbono orgânico total (TOC) na solução após ensaio com 120 minutos de irradiação visível para as amostras que mostraram maiores eficiências.

Figura 46. TOC para as amostras 1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.



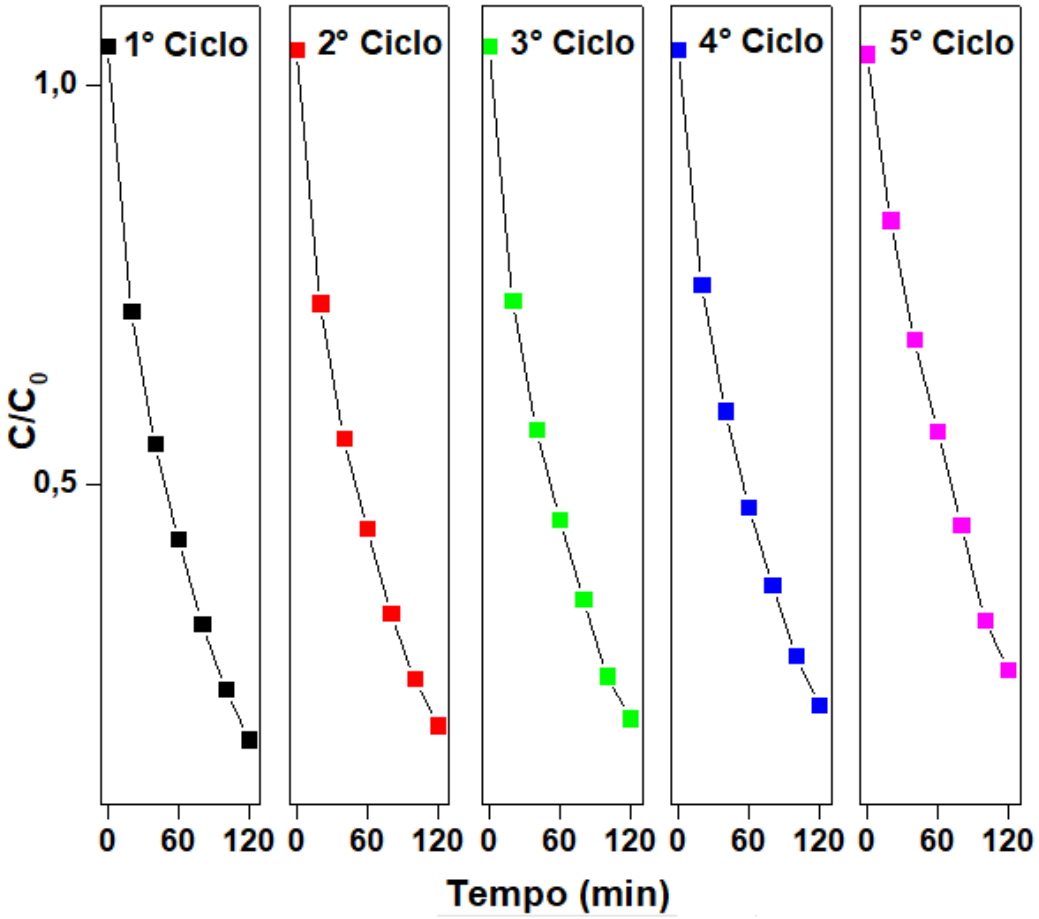
Fonte: O autor.

Na Figura 46 os valores encontrados de TOC para a amostra 1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I foi de 27,7 %, portanto, tendo uma degradação da matéria orgânica em torno de 72 %. Já a amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I obteve um valor de TOC para 4,15 %, revelando uma degradação da matéria orgânica em 95 %. Tais valores satisfazem as expectitativas e corroboram que o material adquirido de forma inédita se mostra eficiente na remoção e degradação da RhB no tempo de 120 minutos.

4.1.7 – Avaliação de Reutilização do Fotocatalisador

Com o intuito de verificar a estabilidade e reciclabilidade do material fotocatalisador os ensaios de ciclos consecutivos foram realizados, pois é um importante fator a se considerar visando aplicações práticas. Na Figura 47 são mostradas as curvas obtidas para 5 ciclos consecutivos para a amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I que mostrou o melhor desempenho fotocatalítico entre os demais materiais preparados.

Figura 47. Ensaios de reciclabilidade até 5 ciclos para amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.



Fonte: O autor.

Das curvas obtidas é possível verificar uma alta reciclabilidade no desempenho fotocatalítico, visto que até o 5° ciclo não houveram mudanças expressivas nas concentrações calculadas. De maneira indireta, podemos afirmar que o material preparado possui também uma alta estabilidade, pois, caso contrário, se sofresse alterações estruturais ao longo dos ensaios fotocatalíticos, o material não apresentaria um alto nível de reciclabilidade.

4.1.7 – Ensaios de Supressores de Radicais Livres

Com o intuito de verificar e identificar os principais agentes responsáveis pelo processo de degradação foram realizados experimentos com adição de supressores de radicias livres.

A formação de espécies reativas e seu mecanismo durante a remoção fotocatalítica de diversos poluentes orgânicos têm sido exaustivamente estudados, de forma indireta, pelo

uso de supressores de radicais livres (do inglês, *scavengers*) (YI, J. et al, 2023; XIA, 2022). Tais supressores de radicais livres atuam como armadilhas, que capturam e desativam os radicais livres, que eventualmente são formados na interação da radiação eletromagnética com a superfície do material. Os ensaios foram realizados com a amostra que mostrou a maior eficiência de remoção e degradação fotocatalítico, portanto a amostra 3,0 % $NiO/Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.

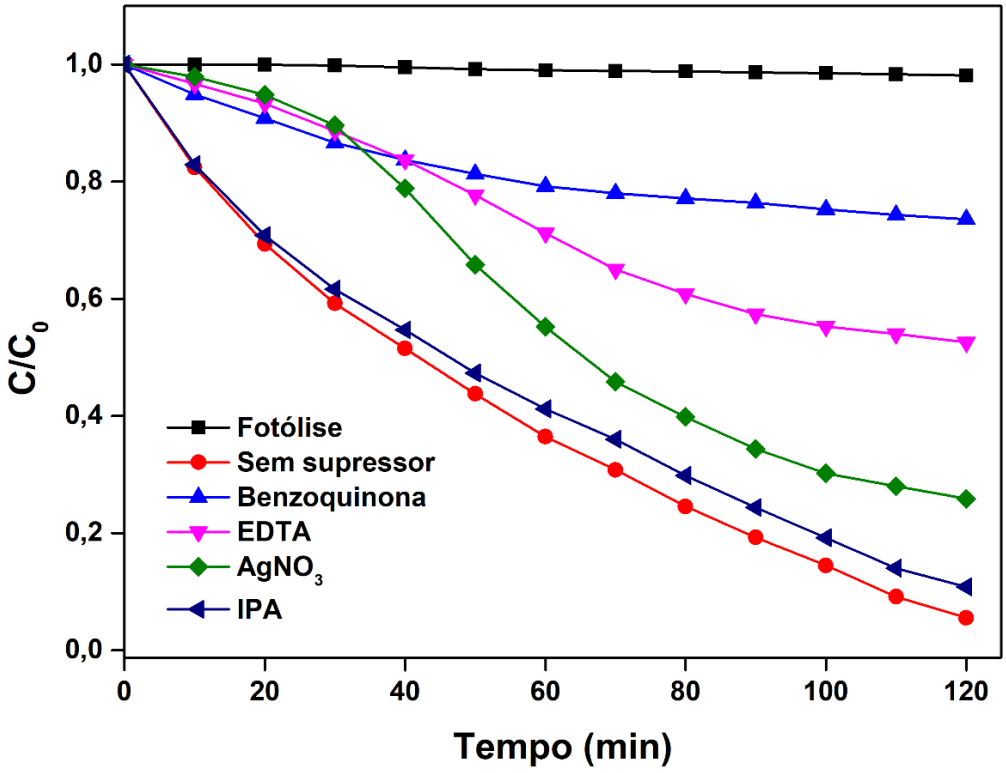
Da Figura 48 é observado a grande diferença entre um ensaio realizado com a introdução de supressor e sem supressor. Nota-se também que ao adicionar BQ como supressor obteve-se uma grande redução da eficiência de remoção da RhB na solução, indicando que o radical superóxido ($\cdot O_2^-$) é o principal responsável pelo processo fotocatalítico com uma eficiência alcançada de 26,45 %. A Figura 49 apresenta os valores registrados das eficiências para os demais ensaios.

O EDTA também se mostrou relevante, atuando como supressor para buracos (h^+), sendo o segundo mais significativo no processo degradativo da RhB. Os radicais elétron (e^-) e radical hidroxila ($\cdot OH$) não se mostraram responsáveis e relevantes no processo fotocatalítico. Portanto, a ordem de relevância de atuação dos radicais livres segue a ordem $\cdot O_2^- > h^+ > e^- > \cdot OH$.

Com base nos cálculos conforme seção 4.1.4, (Tabela 4), os intervalos esperados para os potenciais de redução e oxidação das bandas de redução e valência respectivamente se mostram condizentes com os experimentos de supressão de radicais livres, e com potenciais apropriados, visto que há a formação de radicais superóxido e estes desempenham papel vital no processo fotocatalítico da RhB seguido da geração de buracos (h^+) que agem como agentes secundários durante o processo.

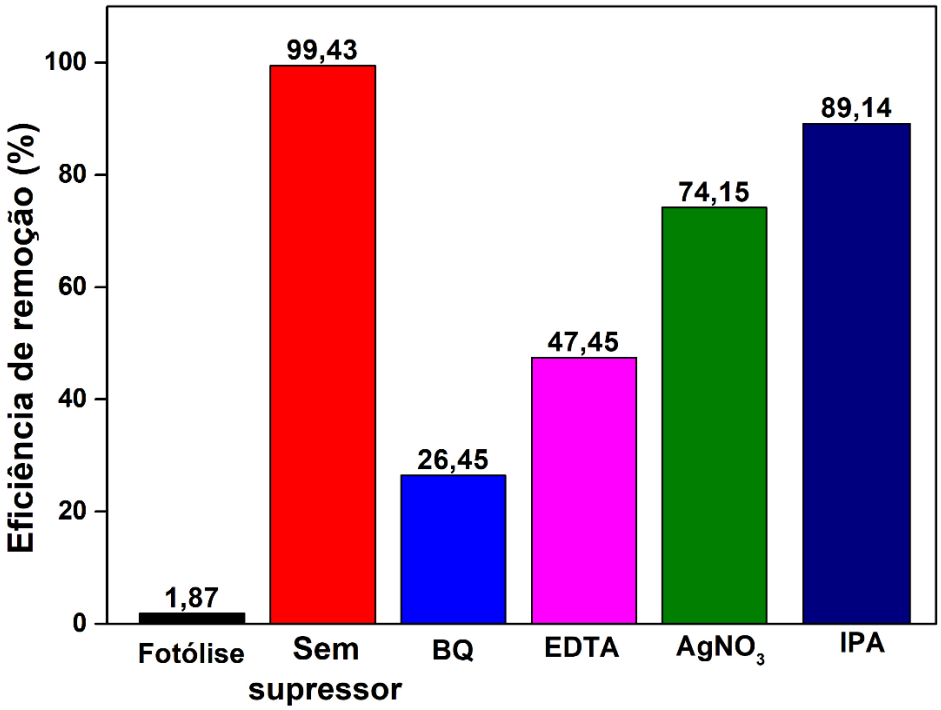
Vale ressaltar que os buracos mostraram importante papel no processo fotocatalítico de degradação de RhB portanto, esse resultado está em total acordo com o esperado, pois como mostrado na seção 4.1.4, os materiais com NiO mostrarm uma menor intensidade do sinal PL, indicando uma baixa taxa de recombinação dos pares fotogerados. A supressão dos buracos reforça a idéia de formação de heteroestrutura e baixas taxas de recombinação dos pares, pois, os buracos são consumidos continuamente durante o processo fotocatalítico.

Figura 48. Ensaios de supressores de radicais livres com a amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.



Fonte: O autor.

Figura 49. Comparativo dos ensaios de supressores de radicais livres.



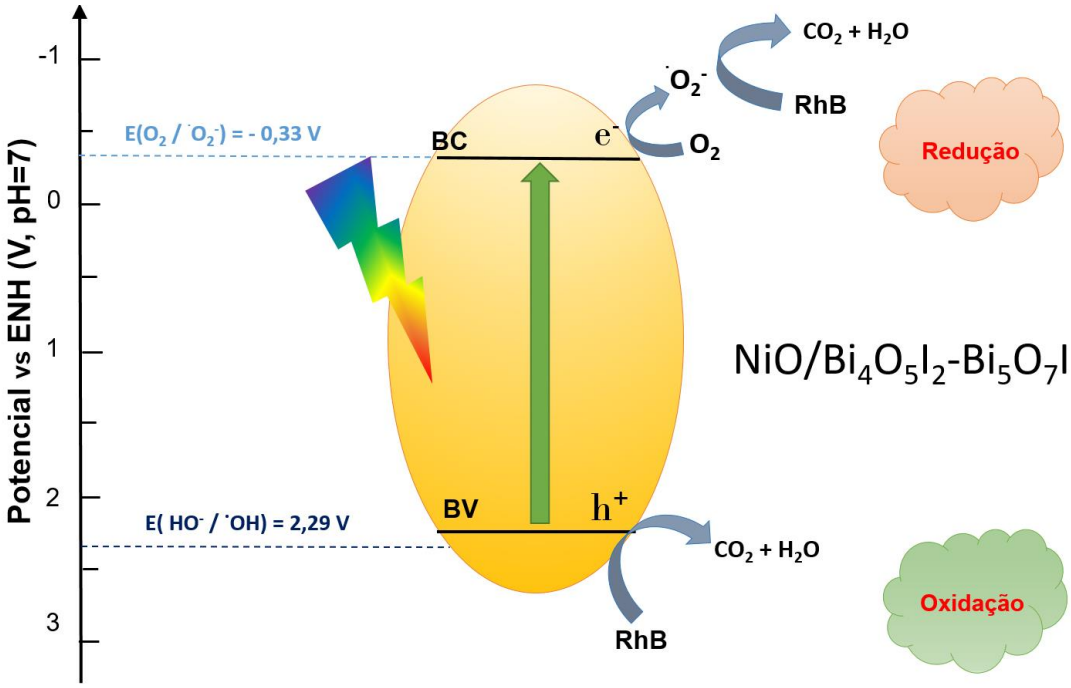
Fonte: O autor.

Com base nos dados discutidos e apresentados, uma proposição do mecanismo de ação do fotocatalisador pode ser enunciada. Como os principais radicais livres responsáveis pelo processo de degradação é o radical superóxido e os buracos, os potenciais de redução e oxidação devem ser satisfeitos. O mínimo da banda de condução para que haja a redução de O_2 adsorvido na superfície do fotocatlisador em radical superóxido é E (O_2 / $^{\cdot}O_2^-$) = - 0,33 V.

A Figura 50 propõe com base nos resultados apresentados que ao ser irradiado com luz visível o par elétron-buraco é formado, ficando os buracos na banda de valência e os elétrons ejetados à banda de condução do fotocatalisador. Estando tais elétrons sob um potencial suficientemente redutor, O_2 adsorvido na superfície do fotocatalisador pode ser reduzido à radical superóxido e posteriormente reagindo com moléculas de RhB. Os buracos por sua vez, estando em um potencial suficientemente oxidante oxidará moléculas de RhB até a formação de CO_2 e H_2O, conforme mostrado pelas análses de TOC.

Com o ensaio de supressores de radicais livres foi observado que os radicais elétrons e radical hidroxila não desempenham um papel significativo no processo. Os elétrons por sua vez, podem ser consumidos na conversão de O_2 em $^{\cdot}O_2^-$, conforme Figura XX. Os radicais hidroxila por sua vez, sua formação depende do potencial da banda de valência, no qual deve possuir o valor mínimo de 2,29 eV. Portanto, o potencial da banda de valência da heteroestrutura deve ser $E_{BV} < E_{\cdot OH}$.

Figura 50. Proposta do mecanismo de ação do fotocatalisador para degradação de RhB.



Fonte: O autor.

5 – CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho foi possível obter um material inédito e de fácil procedimento sintético, através de uma rota em 2 etapas, partindo-se de precursores simples e comuns a qualquer laboratório, uma série de materiais com características estruturais únicas com capacidades fotoativas, os quais foram aplicados em uma câmara fotocatalítica irradiada por luz artificial do tipo LED branco para estudo de remoção/degradação do corante Rodamina B.

O material inicialmente sintetizado foi o oxiiodeto de bismuto, BiOI, e a partir dele, por meio de tratamento térmico a 400 °C por 3 horas combinado com reação de combustão em solução com adição de um sal precursor de níquel, foram obtidas as fases ricas em bismuto como o $Bi_4O_5I_2$, 1,5% NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I que mostraram superiores propriedades óticas e fotocatalíticas.

Os materiais foram caracterizados por meio de técnicas como DRX, MEV-EDS, XPS, ERD, FL onde foram constatadas as fases cristalinas, bem como a morfologia do tipo microflora, os estados químicos de valência e os valores calculados para as energias de banda proibida (*band gap)*. Através dos difratogramas e análises dos resultados de DRX foi possível comprovar a obtenção do BiOI e seguido do tratamento térmico, as transições para as fases monoclínica e ortorrômbica referentes ao $Bi_4O_5I_2$ e Bi_5O_7I, respectivamente. Através da equação de Scherrer foram calculados os tamanhos médios dos cristalitos e as amostras apresentaram uma diminuição dos tamanhos médios com o aumento do carregamento de NiO, sugerindo assim, uma maior área superficial e maior desempenho fotocatalítico. Pelos dados de MEV, as amostras apresentaram moforlogia do tipo micro-flora com nanopétalas da ordem de 140 nanomêtros.

Pela técnica XPS foi possível caracterizar os estados químicos de valência dos elementos e comprovar a existência do Ni na forma Ni^{2+} derivado do NiO formado na heteroestrutura. Também os elementos Bi, I e O foram devidamente identificados.

Os valores de band gap calculados pelo método de Tauc foram 1,77; 2,17; 2,34 e 2,36 eV para as amostras BiOI, $Bi_4O_5I_2$, 1,5% NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I e 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I, respectivamente. Dos espectros de Fotoluminescência é possível notar que a amostra com nível superior de carregamento de NiO possui menor intensidade do sinal reflindo num menor nível de taxa de recombinação dos pares foto gerados.

As atividades fotocatalíticas foram avaliadas e o material 3,0% NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I mostrou superior desempenho (90,30% de eficiência) comparado às demais amostras que alcançaram cerca de 65,14 %, 84,12 % e 87,33 % para BiOI, $Bi_4O_5I_2$ e 1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I, respectivamente. Afim de maximizar a eficiência fotocatalítica, o fotorreator foi totalmente revestido internamente com papel alumínio, e aplicando-se os mesmos parâmetros fotocatalíticos, a amostra 3,0% NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I mostrou-se mais eficaz, apresentando um desempenho de 99,43 % de remoção / degradação, resultado este proveniente da maximização das reflexões internas sofridas pela radiação. A cinética de degradação foi verificada e a amostra 3,0% NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I mostrou cinética superior a 1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I > $Bi_4O_5I_2$ > BiOI.

Por meio da análise TOC, foi possível quantificar a carga orgânica total da solução após 120 minutos de irradiação visível. Os valores encontrados indicam uma boa degradação da matéria orgânica. Para a amostra 1,5 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I o nível de degradação foi de 72 % e de 95 % de degradação total da matéria orgânica para a amostra 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I.

A avaliação de estabilidade e reciclabilidade foi feita para a amostra 3,0% NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I onde demonstrou alta estabilidade até o 5 ciclo consecutivo, sendo um ponto favorável visando aplicação prática.

Dos experimentos de supressores de radicais livres foi verificado que o radical $^{\cdot}O_2^-$ e h^+ desempenham papel principal no processo de degradação, sendo proposto um mecanismo de ação da heteroestrutura fotocatalítica.

Finalmente, é possível afirmar que a combinação câmara de irradiação com LED visível/fotocatalisador 3,0 % NiO/$Bi_4O_5I_2$-Bi_5O_7I demonstrou um ótimo desempenho, de acordo com os altos índices de eficiência na degradação/remoção do corante rodamina B. Portanto, partindo-se de mecanismos sintéticos simplificados e de baixo custo, com uma fonte de energia de baixo consumo (LED), um material inédito e de fácil aquisição demonstrou ser promissor utilizado no processo de fotocatálise heterogênea irradiada por luz artificial.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABASSI ASL, E., HAGHIGHI, M. TALATI, A. Sono-solvothermal fabrication of flowerlike $Bi_7O_9I_3/MgAl_2O_4$ p-n nano-heterostructure photocatalyst with enhanced solar-light driven degradation of methylene blue. **Solar Energy.** v. 184, p.426-439, 2019.

AKBARI, A. et al. Effect of Nickel Oxide nanoparticles as a photocatalytic in dyes degradation and evaluation of effective parameters in their removal from aqueous environments. **Inorganic Chemistry Communication**. v.115, 107867, 2020.

BUENO, R. T. et al. Semicondutores heteroestruturados: Uma abordagem sobre os principais desafios para obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova.** v.42, n.6, p. 661-675, 2019.

CARLOS, E., MARTINS, R., FORTUNATO, E., BRANQUINHO, R. Solution Combustion Synthesis: Towards a Sustainable Approach for Metal Oxides. **Chemistry – A European Journal.** v.26, n.42, p.9099-9125, 2020.

CHANG, F. et al. Ball Milling fabrication of n-p heterojunctions $Bi_4O_5Br_2/\alpha$-MnS with strengthened photocatalytic removal of bisphenol A in a Z-scheme model. **Separation and Purification Technology.** v.304, 122324, 2023.

CHATTERJEE, S., CHATTERJEE, S., CHATTERJEE, B., P., GUHA, A., K. Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 299, p. 146-152, 2007.

CHEN, M. et al. Enhanced photocatalytic degradation of ciprofloxacin over $Bi_2O_3/(BiO)_2CO_3$ heterojunctions: efficiency, kinetics, pathways, mechanisms and toxicity evaluation. **Chemical engineering Journal.** v.334, p. 453-461, 2018a.

CHEN, P. et al. Accelerated photocatalytic degradation of diclofenac by a novel CQDs/BiOCOOH hybrid material under visible-light irradiation: dechloridation, detoxicity, and a new superoxide radical model study. **Chemical engineering Journal.** v.332, p.737-748, 2018b.

CUI, Z. et al. Simultaneous introduction of oxygens vacancies and Bi metal onto the {001} facet of Bi_3O_4Cl woven nanobelts for sinergistically enhanced photocatalysis. **Nanoscale.** v.10 (35), p.16928-16934, 2018.

DI, J. et al. Bismuth oxyhalide layered materials for energy and environmental Applications. **Nano Energy**. v.41, p.172-192, 2017.

DI, J. et al. Controllable synthesis of $Bi_4O_5Br_2$ ultrathin nanosheets for photocatalytic removal of ciprofloxacin and mechanism insight. **Journal of Materials Chemistry A.** v.3 (29), p.15108-15118, 2015.

DI, J. et al. Defect-rich $Bi_{12}O_7Cl_2$ nanotubes self-accelerating charge separation for boosting photocatalytic CO_2 reduction. **Angewandte Chemie International Edition.** v.57, p.14847-14851, 2018.

DING, L., et al. Controllable synthesis of highly active BiOCl hierarchical microsphere self-assembled by nanosheets with tunable thickness. **Applied Catalysis B: Environmental.** v.172-173, p.91-99, 2015.

DONG ZHOU, X. et al. Delicate $Ag/V_2O_5/TiO_2$ ternary nanostructure as a high-performance photocatalysts. **Journal of Solid Ctate Chemistry.** v.258, p. 691-694, 2018.

FAN, Z. et al. Facet-dominated performance of BiOBr for photocatalytic reduction of Cr (VI). **RSC Advances.** v.6 (3), p. 2028-2031, 2016.

FENG, Z. et al. In situ preparation of $g\text{-}C_3N_4/Bi_4O_5I_2$ complex and its elevated photoactivity in methyl Orange degradation under visible light. **Journal of Environmental Sciences**. v.87, p.149-162, 2020.

FUJISHIMA, A., HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **NATURE.** v.238, p. 37-38, 1972.

GAO, P. et al. A critical review on bismuth oxyhalide based photocatalysis for pharmaceutical active compounds degradation: Modifications, reactive sites, and challenges. **Journal of Hazardous Materials.** v.412, 125186, 2021.

GOŁĄBIEWSKA, A., KOBYLAŃSKI, M. P., ZALESKA-MEDYNSKA, A. Fundamentals of metal oxide-based photocatalysis: fundamentals and prospects for application. 1st Edition. **Elsevier**. p. 3, chapter 2, 2018.

GUARATINI, C. C. I., ZANONI, V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**. v.23 (1), p.71-78, 2000.

GUO, M. et al. Novel I-doped $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ photocatalysts with enhanced photocatalytic activity for contaminants removal. **Materials Research Bulletin.** v.112, p.205-212, 2019.

GUO, Y. et al. Phosphate group grafted twinned $BiPO_4$ with significantly enhanced photocatalytic activity: synergistic effect of improved charge separation efficiency and redox ability. **Applied Catalysis B: Environmental.** v.234, p.90-99, 2018.

GUPTA, V., K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**. v.90 (8), p.2313 – 2342, 2009.

HAGHIGHI, A. et al. Oxygen-rich bismuth oxybromide nanosheets coupled with Ag_2O as Z-scheme nano-heterostructured plasmonic photocatalytic: Solar light-actived photodegradation of dye pollutants. **Journal of Hazardous Materials.** v.408, 124406, 2021.

HAN, S. et al. Fabrication of a β-Bi_2O_3/BiOI heterojunction and its efficient photocatalysis for organic dye removal. **Chinese Journal of Catalysis.** v.36 (12), p.2119-2126, 2015.

HEIDARI, S., HAGHIGHI, M. SHABANI, M. Sunlight-actived BiOCl/BiOBr-$Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$ photocatalyst for the removal of pharmaceutical compounds. **Journal of Cleaner Production.** v.259, 120679, 2020.

HOFFMANN, M. R., et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews.** v.95 (1), p.69-96, 1995.

HOU, J. et al. The chemical precipitation synthesis of nanorose-shaped $Bi_4O_5I_2$ with highly visible light photocatalytic performance. **Materials Letters.** v.252, p.106-109, 2019.

HU, H. et al. Step-scheme NiO/BiOI heterojunction photocatalyst for rhodamine photodegradation. **Applied Surface Science**. v.511, 145499, 2020.

HUANG, H. et al. Rational design on 3D hierarchical bismuth oxyiodides via in situ self-template phase transformation and phase-junction construction for optimizing photocatalysis against diverse contaminants. **Applied catalysis B: Environmental.** v.203, p. 879-888, 2017b.

HUANG, H. et al. Single-unit-cell layer established Bi_2WO_6 3D hierarchical architectures: efficient adsorption, photocatalysis and dye-sensitized

photoelectrochemical performance. **Applied catalysis B: Environmental**. v.219, p.526-537, 2017a.

HUANG, L. et al. p-n BiOI/Bi_3O_4Cl hybrid junction with enhanced photocatalytic performance in removing methyl Orange, bisphenol A, tetracycline and escherichia coli. **Applied Surface Science.** v. 527, 146748, 2020.

JAKIMIŃSKA, A., PAWLICKI, M., MACYK, W., Photocatalytic transformation of Rhodamine B to Rhodamine-110 – The mechanism revisited. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 433, 114176, 2022.

JI, M. et al. Confined active species and effective charge separation in $Bi_4O_5I_2$ ultrathin hollow nanotube with increased photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental.** v. 26, 118403, 2020.

JIA, M. et al. Photocatalytic properties of hierarchical BiOXs obtained via an etanol-assisted solvothermal process. **Journal of Environmental Sciences.** v. 35, p. 172-180, 2015.

JIA, T. et al. Suface defect engineering of Fe-doped $Bi_7O_9I_3$ microflowers for ameliorating charge-carrier separation and molecular oxygen activation. **Applied Catalysis B: Environmental.** v.284, 119727, 2021.

JIA, X. et al. A dual strategy to constructo flower-like S-scheme BiOBr/$BiOAc_{1-x}Br_x$ heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Chemical Engineering Journal.** v.399, 125701, 2020.

JIANG, E. et al. In-situ fabrication of Z-scheme Bi_3O_4Cl / $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ heterostructure by facile pH control strategy to boost removal of various pollutants in water. **Chemical Engineering Journal.** v.388,123843, 2020.

JIANG, E. et al. Visible-light driven Ag/Bi_3O_4Cl nanocomposite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for degradation of tetracycline. **RSC Advances.** v.8 (65), p. 37200-37207, 2018.

JIN, X. et al. Bismuth-rich bismuth oxyhalides for environmental and energy photocatalysis. **Coordination Chemistry Reviews.** v.349, p. 84 – 101, 2017.

JIN, X. et al. Bismuth-rich strategy induced photocatalytic molecular oxygen activation properties of bismuth oxyhalogen: The case of $Bi_{24}O_{31}Cl_{10}$. **Applied Catalysis B: Environmental.** v. 165, p.668-675, 2015.

KHAN, A. et al. One-pot flash combustion synthesis of Fe@NiO nanocomposite for supercapacitor applications. **Ceramics International.** v.47 (7), p.9024-9033, 2021.

KOHANSAL, S., HAGHIGHI, M., ZARRABI, M. Intensification of $Bi_7O_9I_3$ nanoparticles distribuition on ZnO via ultrasound induction approach used in photocatalytic water treatment under solar light irradiation. **Chemical Engineering Science.** v.230, 116086, 2021.

KUDO, A., MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews.** v.38 (1), p.253-278, 2009.

LAI, C. et al. In-situ construction of S-scheme $Bi_4O_5I_2$/BiOI heterojunction with enriched oxygen vacancies and enhanced photocatalytic properties towards desctruction of rodhamine B and tetracycline. **Inorganic Chemistry Communications.** v.158, part 2, 111622, 2023.

LI, J. YU, Y. ZHANG, L. Bismuth oxuhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis. **Nanoscale.** v.6 (15), p.8473-8488, 2014.

LI, R. et al. Room-temperature hydrolisis fabrication of BiOBr/$Bi_{12}O_{17}Br_2$ Z-scheme photocatalyst with enhanced resorcinol degradation and NO removal activity. **Chemosphere.** v.235, p.767-775, 2019.

LI, S. et al. Room-temperature one-step synthesis of tube-like S-scheme BiOBr/BiO(HCOO)Br_{-x} heterojunction with excelente visible-light photocatalytic performance. **Applied Surface Science.** v.530, 147208, 2020b.

LI, X. et al. Novel BP/BiOBr S-scheme nano-heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic tetracycline removal and oxygen evolution activity. **Journal of Hazardous Materials.** v.387, 121690, 2020a.

LI, Y. et al. Synthesis of BiOI hierarchical nanospheres and their application in photocatalysis. **Materials Letters.** v.152 (1), p. 248-251, 2015.

LIN, X. et al. Photocatalytic activity of a Bi-based oxychloride Bi_3O_4Cl. **The Journal of Physical Chemistry B.** v. 110, p.24629-24634, 2006.

LIU, C., WANG, X. Room temperature synthesis of $Bi_4O_5I_2$ and Bi_5O_7I ultrathin nanosheets with high visible light photocatalytic performance. **Dalton Transactions.** v.45, p.7720-7727, 2016.

LIU, H. et al. One-pot hydrothermal synthesis of SnO_2/BiOBr heterojunction photocatalysts for the efficient degradation of organic pollutants under visible light. **ACS Applied Materials & Interfaces.** v. 34 (10), p. 28686-28694, 2018.

LUO, Y. et al. One pot controlable of palygorskite/bismuth oxyiodide hierarchical microsphere for improved visible-light photocatalytic performance. **Colloids and Surfaces A**. v. 578, p.123573, 2019.

LU, Y., YANG, R., YIN, N., FAIOLA, F. In vivo and in vitro transcriptomics meta-analysis reveal that BPA mey affect TGF-beta signaling regardless of the toxicology system employed. **Environmental Pollution.** v.285, 117472, 2021.

MA, Y. et al. Construction of polythiophene/$Bi_4O_5I_2$ nanocomposite to promote photocatalytic degradation of a bisphenol A. **Journal of Alloy and Compounds.** v.82, 153773, 2020.

MAMBA, G., MISHRA, A. K., Graphitic carbono nitride (g-C_3N_4) nanocomposite: A new and exciting generation of visible light driven photocatalyst for environmental pollution remediation. **Applied Catalysis B: Environmental.** v.198, p.347-377, 2016.

MARTÍNEZ SUÁREZ, J. F. Comportamiento electroquímico de colorantes antraquinônicos, azul de metileno, y compuestos afines en solución de solventes no-acuoso. p.22. Tese (Doutorado). **Universidad Nacional de La Plata,** 2017.

MENDONÇA, V. Romito de. Síntese e propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas TiO_2/SnO_2. p.1, Tese (Doutorado) – **Universidade Federal de São Carlos.** 2014.

NAJAFIAN, H. et al. Enhanced photocatalytic activity of a novel NiO/Bi_2O_3/Bi_3ClO_4 nanocomposite for the degradation of azo dye pollutants under visible light irradiation. **Separation and Purification Technology.** v.209, p.6-17, 2019.

NAVALE, S. T. et al. Room temperature solid-state synthesis of mesoporous BiOI nanoflakes for the application of chemiresistive gas sensors. **Materials Chemistry and Physics.** v.241, 122293, 2020.

NIYATI, A., HAGHIGHI, M., SHABANI, M. Solar-assisted photocatalytic elimination of azo dye efluente using plasmonic AgCl anchored flower-like $Bi_4O_5I_2$ as staggered nano-sized photocatalyst designed via sono-precipitation method. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers.** v.115, p.144-159, 2020.

NKUDEDE, E. et al. A novel Z-scheme Bi-based oxyhalide: $Bi_4O_5I_2$/BiOBr microspheres for improved photocatalytic performance. **Materials Science in Semiconductor Processing.** v.182, 108660, 2024.

NURSAM, N.M., WANG, X., CARUSO, R.A., High-throughput synthesis and screening of titania-based photocatalysts. **ACS Combinatorial Science**. v.17 (10), p.548–569, 2015.

O'NEILL, C., et al. Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v.74, p.1009-1018, 1999.

QIN, H. et al. Ultrasonic-assisted fabrication of a direct Z-scheme BiOI/Bi_2O_4 heterojunction with superior visible light-responsive photocatalytic performance. **Journal of Alloys and Compounds.** v.821, 153417, 2020.

RICHARDSON, S. D.; WILSON, C. S.; RUSCH, K. A. Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. **Ground Water.** v.42, p.678-688, 2004.

SANSONETTI, J., E., MARTIN, W., C. Handbook of basic atomic spectroscopy data. **Journal of Physical and Chemical Reference Data.** v.34 (4), p.1559-2259, 2005.

SELVARAJ, V. et al. An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial Applications. **Journal of Molecular Structure**. v.1224, 129195, 2021.

SHAIKH, W. A.; CHAKRABORTY, S.; ISLAM, R. U. Photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation using *Shorea robusta* leaf extract-mediated bio-synthesized silver nanoparticles. **International Journal of Environmental Science and Technology.** v.17, p. 2059-2072, 2020.

SHANG, J. et al. Bismuth Oxybromide with reasonable photocatalytic reduction activity under visible light. **ACS Catalysis.** v.4 (3), p. 954-961, 2016.

SHARMA, K. et al. Recent advances in enhanced photocatalytic activity of bismuth oxyhalides for efficient photocatalysis of organic pollutants in water: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry.** v. 78, p.1-20, 2019.

SHARMA, S. et al. Solution combustion synthesized TiO_2/Bi_2O_3/CuO nano-composites and their photocatalytic activity using visible LEDs assisted photoreactor. **Inorganic Chemistry communications**. v. 125, p.108418, 2021.

SHI, F. et al. In situ constructed Bi_5O_7I/NiO – NF heterojunction on 3D Nickel foam for photocatalytic sulfamerazine degradation: Structure –performance, application and mechanism. **Chemical Engineering Journal.** v.497, 154461, 2024.

SHI, W. et al. Construction of $CuBi_2O_4/Bi_2MoO_6$ p-n heterojunction with nanosheets-on-microrods structure for improved photocatalytic activity towards broad-spectrum antibiotics degradation. **Chemical engineering Journal.** v.394, 125009, 2020.

SOOD, S. et al. Bi_2O_3/TiO_2 heterostructures: synthesis, characterization and their application in solar light mediated photocatalyzed degradation of an antibiotic ofloxacin. **Chemical Engineering Journal**. v.290, p.45-52, 2016.

SONG, Z., WANG, L. Construction of Ag/Ag_2S nanoparticles modified $CoS_x/ZnIn_2S_4$ heterojunction for boosting photocatalytic organics degradation. **Journal of Alloys and Coumpounds.** v. 937, p.168419, 2023.

SOUZA, M. C. V. B., DA CUNHA, M. F. V., DE SOUZA, N. A. A luz e o desenvolvimento da indústria da química orgânica desde a antiguidade. **Revista Virtual de Química**. v.7 (1), p.103-111, 2015.

STUCCHI, M. et al. Ultrasound assisted synthesis of Ag-decorated TiO_2 active in visible light. **Ultrasound Sonochemistry.** v.40 (A), p. 282-288, 2018.

SUN, S. et al. Visible light-induced contaminant removal by Bi_5O_7I. **Environmental Science Technology.** v. 46 (6), p.2005-2010, 2009.

SUN, X. et al. Heterostructure nano-NiO/BiOCl composite with advanced adsorption and photocatalytic performance for organic dye. **Journal of Alloys and Compounds.** v.736, p. 22-28, 2018.

TEOH, W. Y., SCOTT, J. A., AMAL, R. Progress in heterogeneous photocatalysis: from classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors. **Journal of Physical Chemistry Letters.** v.3 (5), p.629-639, 2012.

THEJASWINI, T.V.L., PRABHAKARAN, D., AKHILA MAHESWARI, M. Ultrasound assisted synthesis of nano-rod embedded petal designed α-Bi_2O_3-ZnO nanoparticles and their ultra-responsive visible light induced photocatalytic properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.** v. 335, p.217-229, 2017.

TORRES, C. F. Síntese, modificação, caracterização e mecanismos de formação de semicondutores fotoativos a base de bismuto. p.18, Tese (Doutorado) – **Universidade de São Paulo.** 2019.

VINOTH, S., PANDIKUMAR, A. Ni integrated S-gC_3N_4/BiOBr based type-II heterojunction as a durable catalyst for photoelectrochemical water splitting. **Renewable Energy.** v.173, p.507-519, 2021.

WANG, C. et al. Novel $Bi_{12}O_{15}Cl_6$ photocatalyst for the degradation of bisphenol a under visible-light irradiation. **ACS Applied Materials & Interface.** v.8 (8), p. 5320-5326, 2016.

WANG, D. et al. Preparation of novel flower-like $BiVO_4/Bi_2Ti_2O_7/Fe_3O_4$ for simultaneous removal of tetracycline and Cu^{2+}: adsorption and photocatalytic mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science.** v.533 (1), p.344-357, 2019a.

WANG, J., YU, Y., ZHANG, L. Highly efficient photocatalytic removal of sodium pentachlorophenate with Bi_3O_4Br under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental.** v.136-137, p. 112-121, 2013.

WANG, J., WANG, L., CHU, C. Photocatalytic properties of Bismuth-rich $Bi_4O_5I_2$/BiOBr flowers prepared by one-step solvothermal method were studied. **Optical Materials**. v.156, 115958, 2024.

WANG, L. et al. Progress and perspectives of bismuth oxyhalides in catalytic applications. **Materials Today Physics.** v.16, 100294, 2021b.

WANG, W. et al. Visible light-driven catalytic degradation of organic pollutants by S-scheme heterojunction $Bi_4O_5I_2/NaNbO_3$ enhanced by piezoeletronic effect. **Separation and Purification Technology.** v. 356, 129830, 2025.

WANG, X. et al. Iodine-deficient BiOI nanosheets with lowered valence band minimum to enable visible light photocatalytic activity. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering.** v.7-8, p.7900-7908, 2019.

WU, D. et al. Organic-free synthesis of {001} facet dominated BiOBr nanosheets for selective photoreduction of CO_2 to CO. **Catalysis Science & Technology.** v.7 (1), p.265-271, 2017.

WU, G. et al. Controllable chemical synthesis of core-shell $NaGdF_4$:Yb^{3+}/Er^{3+}@$Bi_4O_5I_2/Bi_5O_7I$ Z-scheme heterojunction for efficient tetracycline

hydrochloride photoderadation. **Journal of Alloys and Compounds.** v.1002, 175473, 2024.

XIA, C., LU, R., HAN, Q. Synthesis of $Bi_4O_5I_2$/ Bi_5O_7I heterojunction at weak acid solution with preferentially growing factes and high photocatalytic activity. **Optical Materials.** v.134, 113184, 2022.

XIA, J. et al. Improved photocatalytic activity of few-layer $Bi_4O_5I_2$ nanosheets induced by efficient charge separation and lower valence position. **Journal of Alloys and Compounds.** v. 695, p. 922-930, 2017.

XIAO, X. et al. Microwave-assisted synthesis of hierarchical $Bi_7O_9I_3$ microsheets for efficient photocatalytic degradation of bisphenol-A under visible light irradiation. **Chemical Engineering Journal.** v.209, p. 293-300, 2012.

XIAO, X. et al. Oxygen-rich bismuth oxyhalide: generalized one-pot synthesis, band structures and visible-light photocatalytic properties. **Journal of Materials Chemistry.** v. 22 (43), p. 22840-22843, 2012.

XIAO, X. et al. Solvothermal synthesis of novel hierarchical $Bi_4O_5I_2$ nanoflakes with highly visible light photocatalytic performance for the degradation of 4-tert-butylphenol. **Applied Catalysis B: Environmental. Environmental.** v.148-149, p. 154-163, 2014.

XUE, C. et al. Anchoring tailored low-index faceted BiOBr nanoplates onto TiO_2 nanorods to enhance the stability and visible-light-driven catalytic activity. **ACS Applied Materials & Interfaces.** v.19 (9), p.16091-16102, 2017.

YAN, Q. et al. Nickel-doping accelerated charge separation in flower ball-like $Bi_4O_5I_2$ for efficient visible-light photodegradation performance. **Applied Surface Science.** v.540, 148310, 2021.

YANG, et al. Photo-induced charge separation properties of NiO/Bi_2O_3 heterojunctions with efficient simulated solar-driven photocatalytic performance. **Current Applied Physics.** v.17, p.484-487, 2017.

YANG, Y. et al. BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: Applications for fuels and environmental management. **Advances in Colloid and Interface Science.** v. 254, p-76-93, 2018.

YI, J. et al. Holoow hierarchical microsphere with S-scheme heterostructure for efficiently removal of tetracycline hydrochloride. **Journal of Water Process Engineering**. v.53, 103798, 2023.

YOUSEFI-MOHAMMADI S., MOVADEHI, M., SALAVATI, H. MnCo-ferrite/TiO_2 composite as an efficient magnetically separable photocatalyst for decolorization of dye pollutants in aqueous solution. **Surfaces and Interfaces.** v.11, p.91-97, 2018.

YU, J., KUDO, A. Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized $BiVO_4$. **Advanced Functional Materials.** v.16 (16), p.2163-2169, 2006.

ZAREZADEH, S. et al. Synthesis of novel p-n-p BiOBr/ZnO/BiOI heterostructure and their efficient photocatalytic performance in removals of dye pollutants under visible light. **Journal of Photochemistry & photobiology A: Chemistry.** v.389, 112247, 2020.

ZHANG, J. et al. Self-assembled 3-D architectures of BiOBr as a visible light-driven photocatalyst. **Chemistry of Materials.** v.20 (9), p.2937-2941, 2008a.

ZHANG, K. et al. Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.68, (3-4), p.125-129, 2006.

ZHANG, L. et al. Facile synthesis of Bi_5O_7Br/BiOBr 2D/3D heterojunction as efficient visible-light driven photocatalyst for pharmaceutical organic degradation. **Separation and Purification Technology.** v.231, 115917, 2020.

ZHANG, W. et al. 2D BiOCl/$Bi_{12}O_{17}Cl_2$ nanojunction: Enhanced visible light photocatalytic NO removal and in situ DRIFTS investigation. **Applied Surface Science.** v. 430, p.571-577, 2018.

ZHANG, X. et al. Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X= Cl, Br, I) nanoplate microsphere. **Journal of Physical Chemistry C.** v.112 (3), p. 747-753, 2008b.

ZHOU, Q. et al. Visible light response and heteroestructure of composite CdS@ZnS-ZnO to enhance its photocatalytic activity. **Journal of Alooys and Compounds.** v.813, 152190, 2020.