



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE QUÍMICA
QUÍMICA LICENCIATURA

RAFAEL WENDEL RODRIGUES SANTANA

**OBTENÇÃO DE HETEROESTRUTURAS ZnWO/BiOBr E INVESTIGAÇÃO DAS
SUAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS**

SÃO LUIS – MA

2021

RAFAEL WENDEL RODRIGUES SANTANA

**OBTENÇÃO DE HETEROESTRUTURAS ZnWO/BiOBr E INVESTIGAÇÃO DAS
SUAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS**

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal do Maranhão como requisito para a obtenção do título de licenciado em Química, sob orientação do Prof. Dr. Marcio Aurélio Pinheiro Almeida.

SÃO LUIS – MA

2021

**OBTENÇÃO DE HETEROESTRUTURAS ZnWO/BiOBr E INVESTIGAÇÃO
DAS SUAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS**

RAFAEL WENDEL RODRIGUES SANTANA

Aprovada em __/__/__

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcio aurélio Pinheiro Almeida
(UFMA - Orientador)

Prof^a Dr^a. Cáritas de Jesus Silva Mendonça
(UFMA)

Prof. Dr. Antônio Francisco Fernandes de Vasconcelos
(UEMA)

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

Santana, Rafael Wendel Rodrigues.

OBTENÇÃO DE HETEROESTRUTURAS ZnWO/BiOBr E INVESTIGAÇÃO
DAS SUAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS / Rafael Wendel
Rodrigues Santana. - 2021.

43 f.

Orientador(a): Marcio Aurélio Pinheiro Almeida.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade
Federal do Maranhão, São Luis, 2021.

1. Heterojunção. 2. Oxihaleto de Bismuto. 3.
Propriedades fotocatalíticas. I. Almeida, Marcio Aurélio
Pinheiro. II. Título.

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.”

(Isaac Newton)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter permitido que eu tivesse saúde e determinação para não desanimar durante a realização deste trabalho. À minha mãe Jeane, aos meus irmãos Johnatan e Daniel e a minha companheira Carolina por todo incentivo e carinho.

Ao professor, Márcio Almeida por ter me iniciado na pesquisa, pela confiança, paciência, por ter disponibilizado seu tempo e atenção para tirar dúvidas e por todo apoio necessário para concluir este trabalho.

Aos laboratórios que me permitiram a realização de análises e experimentos: Núcleo de Combustíveis e Catálise Ambiental (NCCA), Laboratório de Química Analítica e Ecotoxicologia (LAEC) e ao Laboratório de Química do Curso de Ciência e Tecnologia da UFMA, bem como aos professores e técnicos em especial aos seus representantes professora Cáritas, professor Adeílton e professora Teresa Cristina.

Aos amigos Lucialice Reis, Mariana Carvalho, Karen Chaves e Alana por todo o apoio e companheirismo ao longo deste percurso.

RESUMO

A poluição dos recursos hídricos é hoje um dos principais problemas ambientais a ser combatido em diversos países. Dessa forma, os corantes sintéticos produzidos por indústrias têxteis, por exemplo, se apresentam como um problema devido a sua composição diversificada e difícil tratamento. Nesse sentido, os semicondutores têm se mostrado uma ótima ferramenta na fotodegradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Neste trabalho foram sintetizadas heterojunções do tipo ZnWO/BiOBr e caracterizadas por DRX, Espectroscopia Raman e FTIR. Os padrões de difração de raios x apresentaram a fase tetragonal, a qual corresponde a estrutura BiOBr e monoclinica do ZnWO₄ com picos de baixa intensidade em 2 θ : 19.1, 23.7, 24.5, e 30.53, os quais são atribuídos aos planos (100), (011), (110), e (111). Na análise dos espectros Raman, além dos modos vibracionais oriundos da estrutura BiOBr. Foi observado também um modo vibracional de baixa intensidade em 907 cm⁻¹ para as amostras ZnWO/BiOBr 5 e 10% o qual pode ser atribuído ao modo vibracional A_{1g} do WO₆ do ZnWO₄. Os experimentos de fotocatalise envolvendo as heterojunções obtidas mostraram uma melhora efetiva no desempenho fotocatalítico de degradação do corante RhB quando comparado com as estruturas separadas. Experimentos com reagentes capturadores de agentes oxidantes mostraram que no processo de fotodegradação do corante, o radical superóxido (O₂^{•-}) é a principal espécie reativa.

Palavras chave: Heterojunção. Oxihaleto de bismuto. Propriedades fotocatalíticas.

ABSTRACT

Pollution of water resources is today one of the main environmental problems to be tackled in several countries. Thus, synthetic dyes produced by textile industries, for example, present themselves as a problem due to their diversified composition and difficult treatment. In this sense, semiconductors have proven to be an excellent tool in the photodegradation of organic and inorganic contaminants. In this work, ZnWO/BiOBr heterojunctions were synthesized and characterized by XRD, Raman spectroscopy and FTIR. The X-ray diffraction patterns for the heterojunctions showed mostly tetragonal phase, which corresponds to the BiOBr structure, with low intensity peaks at 2θ 19.1, 23.7, 24.5, and 30.53, which are assigned to the (100), (011), (110), and (111) planes of the monoclinic phase of ZnWO₄. In the analysis of the Raman spectra, in addition to the vibrational modes from the BiOBr structure, a low intensity vibrational mode was also observed at 907 cm⁻¹ for the ZnWO/BiOBr 10% heterojunction, which can be attributed to the A_{1g} vibrational mode of the WO₆ of the ZnWO₄. Photocatalysis experiments with different percentages of ZnWO₄ show an effective improvement in the photocatalytic performance in the degradation of the RhB dye when compared to the separate structures. Preliminary experiments with oxidizing agent capture reagents showed that in the photodegradation process of the RhB dye, the superoxide radical ($O_2^{\bullet-}$) is the main reactive species.

Keywords: Heterojunction. Bismuth oxyhalide. Photocatalytic properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do corante Rodamina B	14
Figura 2: Esquema de Fotocatálise Heterogênea	16
Figura 3: Formação de uma banda eletrônica a partir do enfileiramento de N átomos	18
Figura 4: Diagramas de bandas típicos para (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes. Eg= band gap; BV= banda de valência; (BC) banda de condução e Ef= nível de Fermi.....	20
Figura 5: Diferentes tipos de heterojunções entre semicondutores. (a) Tipo I, (b) Tipo II, (c) Tipo III, e (d) Esquema Z direto.....	21
Figura 6: PDRX dos compostos: BiOBr puro; ZnWO/BiOBr 1%; 2.5%;5%; 10% e ZnWO	29
Figura 7: Espectros Raman para as heterojunções ZnWO/BiOBr 1%; 2,5%; 5%;10% e ZnWO ₄	31
Figura 8: Espectros FTIR para os compostos BiOBr e para as heterojunções ZnWO/BiOBr 1%; 2.5%; 5% e 10%.....	32
Figura 9: (a) Espectro de absorvância para reação entre o composto ZnWO/BiOBr 10% e RhB.; (b) curva de degradação para fotólise, para os compostos BiOBr e para as heterojunções ZnWO/BiOBr 1%, 2.5%, 5%, 10% e ZnWO ₄	33
Figura 10: (a) Cinética de degradação e (b) Constante cinética para fotólise, para o composto BiOBr, ZnWO ₄ e para as heterojunções ZnWO ₄ /BiOBr 1%; 2,5%; 5% e 10%	34
Figura 11: (a) Curva de degradação e (b) Cinética de degradação para solução de RhB com ZnWO/BiOBr 10% e na presença de marcadores	35
Figura 12: Cinética de fotodegradação de RhB com ZnWO/BiOBr 10% e na presença de marcadores	36
Figura 13: Esquema representativo de mecanismo de degradação do corante RhB na presença de ZnWO/BiOBr 10% sob luz visível	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potenciais de redução para alguns agentes oxidantes	15
Tabela 2: Cinética de degradação para fotólise, para o composto BiOBr e para as heterojunções ZnWO/BiOBr 1%; 2.5%; 5%; 10% e ZnWO ₄	35
Tabela 3: Cinética de degradação para solução de Rh B com ZnWO/BiOBr 10% e na presença de marcadores.....	37

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	14
2.2	SEMICONDUCTORES NA FOTOCATÁLISE	17
2.3	HETEROJUNÇÕES COMO FOTOCATALISADORES.....	20
2.4	FOTOCATALISADORES BIOX, X= CL, BR E I.....	22
2.5	HETEROJUNÇÕES DO TIPO MWO/BIOX, M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e X=Cl, Br, e I.....	23
3	OBJETIVOS	26
3.1	OBJETIVO GERAL.....	26
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
4	METODOLOGIA	27
4.1	PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DO ZNWO/BIOBR	27
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	27
4.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	27
4.4	ANÁLISE DE FTIR.....	28
4.5	ATIVIDADE CATALÍTICA	28
4.5.1	Experimento com marcadores de espécies oxidantes	28
5	RESULTADOS	29
5.1	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X	29
5.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	30
5.3	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	31
5.4	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	32
5.4.1	Degradação do corante Rodamina B	32
5.4.2	Identificação de agentes oxidantes	35

5.4.3	Proposta de mecanismo fotocatalítico	37
6	CONCLUSÃO.....	39
	REFERÊNCIAS.....	40

1 INTRODUÇÃO

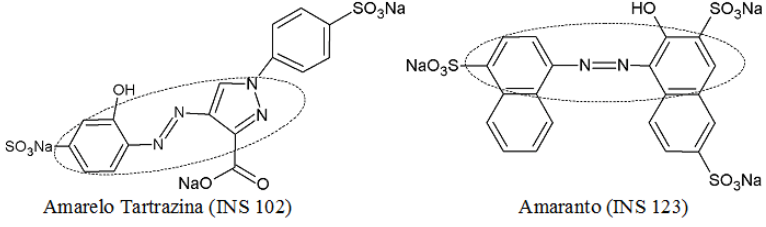
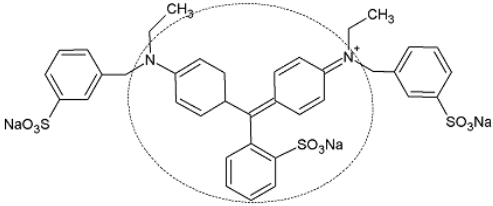
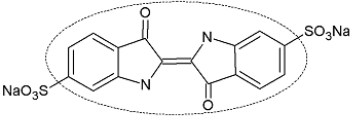
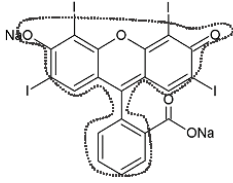
A exploração dos recursos naturais traz consigo um problema associado ao acúmulo de rejeitos e insumos os quais hoje são intrínsecos ao funcionamento da sociedade em geral. Com o crescente desenvolvimento industrial surgem demandas cada vez maiores pela utilização desses recursos. Nesse sentido, a poluição da água, tem recebido bastante atenção da comunidade científica, pois tem impacto nas áreas social, econômica etc. (Fioreze, Santos e Schmachtenberg, 2014).

Um dos principais problemas associados à poluição dos corpos hídricos está ligado à presença dos corantes sintéticos, os quais são utilizados na indústria gráfica, têxtil e fotográfica em larga escala possuindo composição bastante diversificada e difícil tratamento (KUNZ et al., 2002).

As indústrias têxteis, por exemplo, consomem grande quantidade de água em seus processos. Em busca de atender uma sociedade que busca tecidos com cores vivas e cada vez mais resistentes à ação do tempo e sol, acabam por gerar resíduos contendo boa parte do corante que não foi fixado aos tecidos, causando sérios danos ambientais, uma vez que estes contaminantes causam turbidez e diminuição da concentração de oxigênio, em muitos casos possuindo caráter tóxico, prejudicando dessa forma, a biota aquática e a qualidade da água para consumo (QUEIROZ et al., 2019).

A estrutura dos corantes sintéticos utilizados é caracterizada pela presença de um grupo cromóforo, isto é, responsável pela cor e por outra estrutura responsável pela fixação do corante aos tecidos. Existem várias classes de corantes, podendo ser do tipo, ácido, básico, direto, de enxofre e reativo de acordo com sua fixação, sendo o último grupo mais utilizado mundialmente (KUNZ et al., 2002). No quadro 1 são apresentadas algumas estruturas de corantes artificiais utilizados na indústria e seus códigos de rotulagem.

QUADRO 1: ESTRUTURA QUÍMICA DE ALGUNS CORANTES ARTIFICIAIS E SEUS CÓDIGOS DE ROTULAGEM

Grupo	Estrutura química
Azocorantes	 <p>Amarelo Tartrazina (INS 102)</p> <p>Amaranto (INS 123)</p>
Trifenilmetanos	 <p>Azul Brillhante (INS 133)</p>
Indgóides	 <p>Azul de indigotina (INS 132)</p>
Xantenos	 <p>Eritrosina (INS 127)</p>

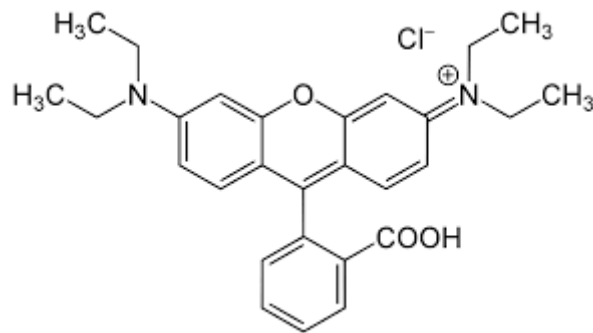
Fonte: Monteiro; macedo, (2017) adaptado

Além disso, existe o grupo dos azocorantes os quais causam elevada preocupação por apresentar caráter carcinogênico e mutagênico, sendo um dos mais utilizados nas indústrias têxteis (KUNZ et al., 2002). Ademais, alguns deles são capazes de gerar subprodutos ainda mais tóxicos, que podem ser incorporados aos peixes e outros animais aquáticos. Estima-se que mundialmente 8.5×10^5 toneladas de corantes sintéticos sejam produzidas anualmente. 15% são lançados no meio ambiente (QUEIROZ et al., 2019).

O composto orgânico Rodamina B (RhB) (segundo a IUPAC cloreto de 9 – (2 – carboxifenil – 6 – dietilamino – 3 – xantenilideno – dietilamonio)) pertence à família dos xantenos cuja fórmula molecular pode ser observada na Figura 1 é um corante utilizado nas indústrias cosmética, farmacêutica, de alimentos dentre outras, sendo empregado no tingimento de ágatas, na produção de cartuchos de impressoras etc.

Possui caráter altamente tóxico podendo causar irritações em olhos, vias respiratórias de animais e seres humanos (ALCANTARA et al., 2016). Logo, devido aos riscos associados ao seu descarte incorreto, tem sido objeto de pesquisas para sua remoção de águas residuais (MARTÍNEZ et al., 2018).

Figura 1: Estrutura do corante Rodamina B



Fonte: Martínez et al. (2018)

Por conseguinte, buscam-se alternativas para enfrentar o problema por meio do desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias que minimizem esses danos. Existem algumas alternativas reportadas para o tratamento desses efluentes, porém a grande diversidade de estruturas e a elevada demanda industrial fazem com que o tratamento realizado hoje seja ineficiente, demandando táticas cada vez melhores e utilização de vários métodos ao mesmo tempo a fim de atender as normas ambientais e obter a restauração da qualidade da água nesses ambientes aquáticos. Alguns desses estudos sugerem a utilização de POAs (Fioreze, Santos e Schmachtenberg, 2014).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) podem ser entendidos como técnicas de descontaminação de ambientes aquáticos contendo poluentes de origem orgânica ou inorgânica. São baseados na geração de espécies altamente oxidantes capazes de promover a degradação parcial ou completa desses contaminantes através de um processo conhecido como mineralização (Nogueira e Jardim, 1998).

Estes atuam gerando modificações na estrutura química dos poluentes transformando-os em espécies inócuas como CO₂ e H₂O. Em águas contaminadas

por corantes, os radicais gerados atacam as ligações insaturadas do grupo cromóforo pertencente ao corante, restaurando o aspecto incolor da água (Amorim, Leão e Moreira, 2009).

Os radicais livres podem ser criados pela utilização de agentes oxidantes fortes como o H_2O_2 e o O_3 ou ainda pela aplicação de uma fonte de radiação UV. Dependendo de como esses radicais são criados os POAs podem ser classificados em químicos (processo Fenton), Fotoquímicos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, sonoquímicos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$, O_3/US) dentre outros (Fioreze, Santos e Schmachtenberg, 2014). Na Tabela 1 abaixo são mostrados os potenciais de redução para alguns agentes oxidantes.

Tabela 1: Potenciais de redução para alguns agentes oxidantes

Espécie	E^0 (V)
Radical Hidroxila (HO^\bullet)	+2,80
Oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$)	+2,42
Ozônio (O_3)	+2,07
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	+1,77
Hipoclorito (ClO^-)	+1,43
Radical Peridroxil (HO_2^\bullet)	+1,42
Cloro (Cl_2)	+1,36
Oxigênio (O_2)	+1,23
Radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$)	-0,33

Fonte: ARAÚJO et al.(2016); PEREIRA et al., (2014) adaptada

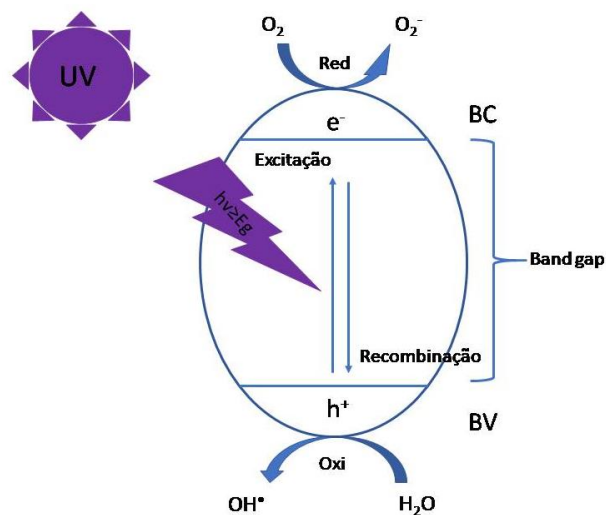
Segundo Fioreze (2014), dentre as vantagens associadas ao uso da técnica estão à possibilidade da completa mineralização dos poluentes e a viabilidade de ser utilizada para uma enorme classe de substratos de qualquer natureza química, envolvendo compostos tóxicos de difícil tratamento biológico.

Assim, vários estudos vêm sendo realizados utilizando diferentes estratégias para alcançar meios mais viáveis e eficazes para o tratamento de efluentes. Nesse

sentido, o emprego de semicondutores para obtenção de fotocatalisadores tem sido bastante documentado (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009).

A fotocatalise heterogênea é um exemplo de processo oxidativo avançado baseado na utilização da luz ultravioleta ou visível para transferência de elétrons da banda de valência de um semiconductor (BV) para a banda de condução (BC). Isso ocorre quando fótons com energia maior ou igual à energia de “band gap” são absorvidos (ARAÚJO et al., 2016). Esse processo possibilita a criação de pares elétron/lacuna (e^-_{BC}/h^+_{BV}), que por sua vez geram sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2: Esquema de Fotocatálise Heterogênea

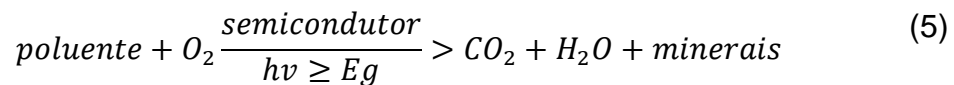


Fonte: Santana, (2021)

Quando os elétrons absorvem energia suficiente para serem promovidos da BV para a BC dão origem a pares (e^-_{BC}/h^+_{BV}). Dessa forma pode ocorrer a recombinação dos pares ou a migração dos mesmos para a superfície do semiconductor, onde podem ser originadas reações de oxirredução. Estudos mostram que o mecanismo de degradação não se dá somente através do radical hidroxila, podendo envolver também outras espécies derivadas de oxigênio como o radical superóxido (O_2^-) dentre outras espécies que podem ser formadas durante o processo reacional pela captura dos elétrons foto gerados (NOGUEIRA; JARDIM, 1998) como pode ser observado nas equações abaixo.



Quando o processo fotocatalítico é bem sucedido, ocorre a completa oxidação do composto poluente, que pode ser representado pela (eq. 5):



Assim, estudos na área têm buscado a diminuição da recombinação por meio de técnicas que possibilitem um processo fotocatalítico aprimorado. Um exemplo é o emprego de semicondutores com diferentes propriedades desejáveis para a obtenção de heterojunções.

2.2 SEMICONDUTORES NA FOTOCATÁLISE

Fotocatalisadores são definidos como materiais que podem atuar como catalisadores na presença de luz. Isso ocorre pela diminuição da entalpia de ativação livre da reação. A fotocatalise possui ampla aplicação industrial, sendo utilizada na desinfecção de água, ar, produção de combustíveis dentre outras (LIN; MEIDAN; MENGYE, 2018).

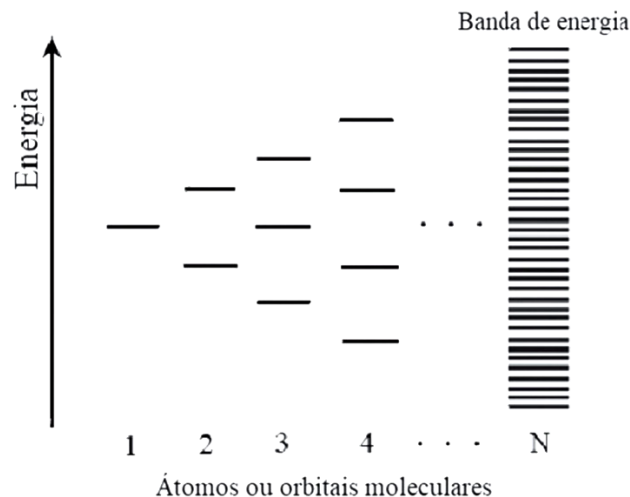
Semicondutores são materiais que apresentam resistividade elétrica intermediária entre bons condutores e isolantes, por volta de 10^{-2} e $10^9 \Omega\text{cm}^{-1}$ (BUENO et al., 2019). Podem ser utilizados como fotocatalisadores dado seu baixo valor de energia de band gap e às características de sua estrutura de banda, intermediária entre condutores e isolantes, fator que determina suas propriedades elétricas, podendo ser explicado pelo modelo das bandas de energia.

A origem das bandas em sólidos pode ser compreendida a partir de uma extensão da teoria do orbital molecular (OM).¹¹ De acordo com teoria OM, a combinação linear de dois orbitais atômicos dá origem a dois orbitais moleculares de energias distintas, um ligante e outro antiligante. Um sólido, no entanto, é formado pela união de um número virtualmente infinito de átomos, o que leva à superposição de orbitais adjacentes para a formação

de ligações. Dessa maneira, conforme os átomos se aproximam para a formação do sólido, mais orbitais moleculares são gerados, dando origem a um conjunto de orbitais não degenerados que constituem uma banda (BUENO et al, 2019, p.662).

A diferença de níveis energéticos em uma mesma camada de valência possibilita a formação de uma falha entre elas, ou seja, uma região vazia entre os níveis chamada de banda proibida (band gap) (BACCARO; GUTZ*, 2018). A Figura 3 ilustra o processo de formação de uma banda eletrônica a partir do enfileiramento de átomos e, portanto, orbitais que a constituem.

Figura 3: Formação de uma banda eletrônica a partir do enfileiramento de N átomos



Fonte: Bueno *et al.*(2019)

Assim, a promoção de elétrons ocorre entre as duas bandas somente com considerável ganho de energia, que deverá ser maior ou igual à energia de band gap (E_g) para o semicondutor. Nesse processo um problema a ser superado é a taxa de recombinação dos pares (e^-/h^+) que neste caso é favorecida, pois apresenta baixa barreira cinética (Baccaro e Gutz, 2018), dessa forma diminuindo a disponibilidade de cargas foto geradas que podem ser utilizadas em reações de oxirredução.

A ocupação das bandas pode ser explicada através da função de Fermi-Dirac, um algoritmo sigmoidal com restrição de dois elétrons por nível, a qual nos informa a probabilidade de um estado de energia “E” estar ocupado por um elétron livre após o equilíbrio termodinâmico, como pode ser visto na eq. 1:

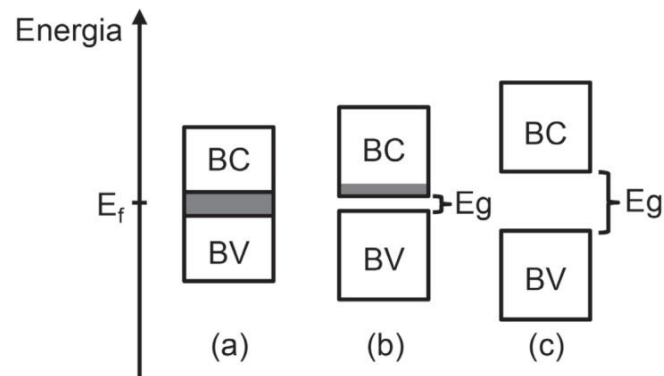
$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{((E-E_f)/k_bT)}} \quad (1)$$

Onde, T é a temperatura absoluta do sistema em kelvin, k_b é a constante de Boltzmann e E_f é um nível energético de referência do material relacionado a suas propriedades elétricas.

A banda localizada acima do E_f é chamada de banda de condução (BC) ou “banda vazia”, por possuir valores mais altos de energia e conseqüentemente menor probabilidade de ocupação, enquanto a banda localizada abaixo do E_f é chamada de banda de valência (BV) ou “banda cheia” por possuir orbitais de menor energia e maior probabilidade de ocupação (Farias, 1999).

Em metais a BC se encontra bastante próxima a BV a ponto de haver sobreposição. Nesse caso, E_f se encontra também nessa região. Em isolantes o E_f se encontra na região da banda proibida, que é larga, não permitindo o transporte de elétrons quando sob a ação de um campo elétrico. Já nos semicondutores a diferença entre as BV e BC é pequena ($BV < 4$ eV) e E_f se encontra próximo ao centro da banda proibida, permitindo o acesso a níveis mais baixos da BC por alguns elétrons presentes nos níveis mais altos da BV do semicondutor (Farias, 1999).

Figura 4: Diagramas de bandas típicos para (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes. E_g = band gap; BV= banda de valência; (BC) banda de condução e E_f = nível de Fermi



Fonte: Baccaro e Gutz (2018)

O primeiro exemplo envolvendo o uso de um semicondutor para fins de degradação de poluentes foi realizado em 1911 por Alexander Eibner (CORONADO et al., 2013). Ao utilizar o óxido de zinco (ZnO), Eibner conseguiu promover a descoloração do corante azul da prússia, entretanto, não conseguiu dar uma boa explicação para o feito. Mais tarde, em 1972, Fujishima e Honda apresentaram ao mundo seus estudos em células eletroquímicas sobre a oxidação da água em suspensão de dióxido de titânio (TiO_2) (Nogueira e Jardim, 1998). Desde então, houve um aumento significativo em trabalhos envolvendo a oxidação da água e a possibilidade da degradação de contaminantes.

2.3 HETEROJUNÇÕES COMO FOTOCATALISADORES

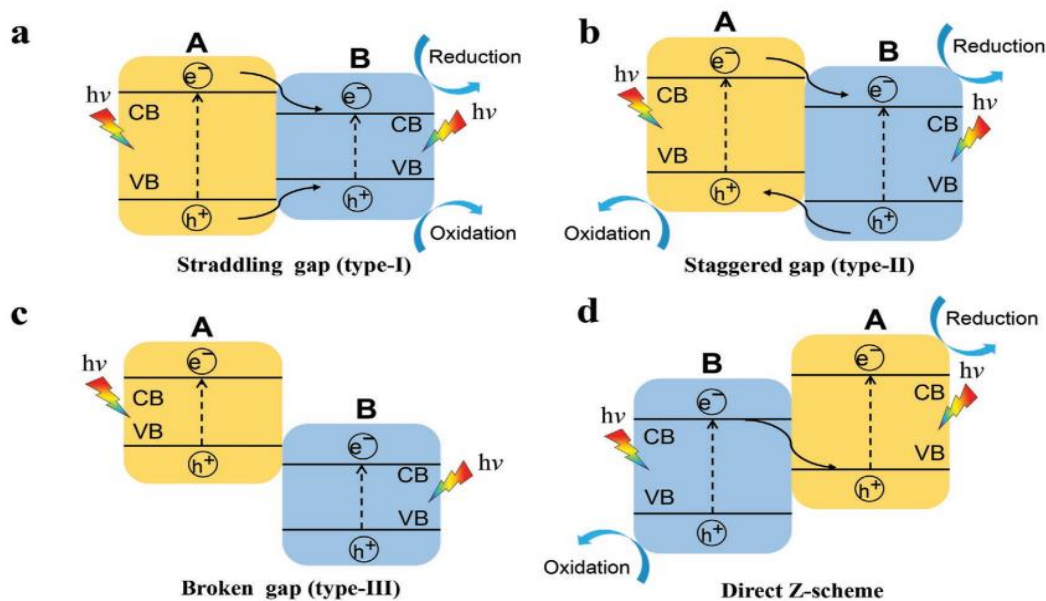
A idéia por trás do fenômeno conhecido hoje como heterojunção começou com os trabalhos de Serpone, Borgarello e Gratzel, (1984). Ao estudarem sobre transferência de elétrons em semicondutores, eles conseguiram obter uma estrutura híbrida TiO_2/CdS e perceberam que a combinação entre essas estruturas específicas diminuiu significativamente a recombinação entre as cargas foto geradas e^-/h^+ além de causar uma maior separação entre elas, qualidades hoje amplamente estudadas para fins fotocatalíticos.

Uma heterojunção é basicamente a utilização de dois semicondutores com estrutura de bandas de energia desiguais. Assim, através de técnicas apropriadas podem alcançar certo alinhamento (BC e BV) e com isso obter propriedades

fotocatalíticas superiores aquelas obtidas pelas estruturas individuais isoladas (LOW et al., 2017).

Dentre as heterojunções convencionais podemos citar as heterojunções do tipo I, II e III além do esquema Z direto, como ilustrado na Figura 5. As do tipo I são caracterizadas pelo alinhamento das BC e BV do primeiro semiconductor em alturas superiores aquelas apresentadas pelo segundo semiconductor. Esse tipo não é eficiente para uso em fotocatalise, pois tanto os elétrons (e^-) como os buracos (h^+) se acumulam respectivamente nas BV e BC do semiconductor que apresenta menor energia de band gap (E_g). Existem ainda as heteroestruturas do tipo III, as quais apresentam maior separação entre as BC de cada estrutura e sem a sobreposição de bandas, o que também torna seu uso inadequado em fotocatalise. Já as do tipo II e esquema Z direto são consideradas mais adequadas para a fotocatalise (SU et al., 2020), pois o alinhamento das BC e BV ocorrem de forma a favorecer uma maior separação das cargas. Dessa forma, os elétrons (e^-) são acumulados em um semiconductor enquanto as lacunas (h^+) são acumuladas no outro. Porém a migração das cargas se dá de maneira diferente (Bueno *et al.*, 2019).

Figura 5: Diferentes tipos de heterojunções entre semicondutores. (a) Tipo I, (b) Tipo II, (c) Tipo III, e (d) Esquema Z direto



Fonte: Qian Su, et. al., 2020

2.4 FOTOCATALISADORES BIOX, X= CL, BR E I

Na perspectiva de obter novos materiais híbridos com atividade fotocatalítica melhorada muitos compostos têm sido estudados (BUENO et al., 2019). Nesse sentido, a classe de semicondutores conhecidos como oxialetos de Bismuto (BiOX, X=CL, BR e I) tem recebido elevada atenção da comunidade científica por conta de suas boas propriedades fotocatalíticas. (CAO et al., 2011).

A atividade fotocatalítica de oxialetos de bismuto é bem relatada (ARUMUGAM; CHOI, 2020). Sabe-se que a estrutura de oxicloreto de bismuto, primeiro da classe a ser utilizado para fins de fotocatalise possui um band gap indireto de 3,46 eV. Estudos comprovam sua excelente atividade fotocatalítica na degradação do alaranjado de metila (MO) (ZHANG et al., 2006).

Cao *et al.*, 2021 sintetizaram um fotocatalizador binário WC/BiOCl tipo n-n e estudaram as propriedades fotocatalíticas e fotoelétricas do composto. O contato entre WC e BiOCl ajudou a construir um campo elétrico entre os dois. Além disso, o fotocatalizador WC/BiOCl apresentou mais locais reativos e mais fótons incidentes quando comparado com o BiOCl puro. O composto binário mostrou boa atividade fotocatalítica na degradação do sulfametoxazol.

Arumugam e Choi, 2020 mostraram que a síntese de BiOI com diferentes solventes provoca modificações na morfologia que afetam a eficiência fotocatalítica do composto, sendo uma alternativa promissora para obter tal objetivo. Também foi mostrado que sua combinação com diferentes elementos metálicos, nobres, não metálicos têm sido usados constantemente como estratégia para aperfeiçoar sua atividade fotocatalítica por meio da redução do valor de E_g para o BiOI, melhorando sua capacidade de absorção dos fótons e causando diminuição da recombinação.

Xiong *et al.*, 2021 mostrou uma nova estratégia para a melhora da atividade fotocatalítica do BiOCl através de um sistema de grânulos de hidrogel a base de BiOCl, através da modificação da estrutura porosa do hidrogel com introdução de vacâncias de hidrogênio. O resultado demonstrou uma superioridade no transporte dos portadores de cargas e a possibilidade de recuperação do material para posterior reutilização.

Dentre os oxialeto de bismuto, ooxibrometo de bismuto (BiOBr) tem sido cotado como um promissor semicodutor do tipo p, o qual possui boa estabilidade e resposta a luz visível ($E_g=2,64-2,91$ eV) (CAO et al., 2011). Entretanto, acredita-se que sua absorção a luz pode ser melhorada, aperfeiçoando sua atividade fotocatalítica (KONG et al., 2012).

Diaz *et al.*, 2021 estudaram a degradação do ácido cafeico usando materiais à base de BiOBr sob luz visível utilizando o método solvotérmico. O estudo mostrou que a obtenção de BiOBr utilizando determinados reagentes podem potencializar sua atividade fotocatalítica. Eles concluíram que a maior eficiência na degradação do ácido cafeico foi obtida utilizando microesferas de BiOBr sintetizadas com brometo de 1-butil3-metilimidazólio.

Também é relatado o uso de BiOBr para a remoção de contaminantes de origem farmacêutica. Nanofolhas de BiOBr sintetizadas por hidrólise mediada por água utilizando hidróxido de tetra (n-butil) amônio (ITBAOH), apresentaram atividade fotocatalítica eficiente sob luz visível na degradação do fármaco comercial carbamazepina. O aumento na atividade fotocatalítica foi atribuído a melhora no processo de adsorção, fotoabsorção e na taxa de separação dos pares elétron/buraco (XU et al., 2022).

2.5 HETEROJUNÇÕES DO TIPO MWO/BIOX, M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e X=Cl, Br, e I

Nos últimos anos foi relatado que fotocatalisadores envolvendo tungstênio (W) apresentam a capacidade de produzir H_2 e O_2 em solução aquosa envolvendo reagentes de sacrifício (Huang, Zhang e Zhu, 2007). Também foi descrito que o Bi_2WO_6 pode servir como um bom fotocatalisador para degradação de compostos orgânicos (ZHANG; ZHU, 2005). O $ZnWO_4$, por exemplo, tem despertado o interesse de pesquisadores por conta de seu alto potencial, podendo ser empregado em fibras ópticas, sensores de umidade, catálise etc. Com isso, muito tem sido visto também sobre novas técnicas e rotas de síntese envolvendo compostos do tipo MWO_4 (M=Mn, Fe, Zn) pois estes podem ser obtidos por métodos relativamente baratos envolvendo seus sais inorgânicos como precursores (YU et al., 2003).

Os chamados tungstatos metálicos (MWO_4) são óxidos semicondutores (band gap $\sim 3,4$ eV) com interessantes propriedades elétricas, fotocatalíticas e de fotoluminescência na luz visível etc. Além disso, possuem bom desempenho servindo como rede hospedeira para vários íons dopantes (PINATTI, 2018).

Para a heterojunção $BiOBr/CoWO_4$ foi alcançada uma boa separação de portadores de cargas, o que melhorou significativamente a eficiência do processo fotocatalítico, degradando a solução de RhB com uma velocidade de 5,6 e 22,5 vezes maior do que o $BiOBr$ e $CoWO_4$ respectivamente. Esse e outros trabalhos demonstram que o emprego de oxialetos de bismuto associados a estruturas do tipo tungstatos metálicos pode potencializar as propriedades fotocatalíticas das espécies individuais (Chowdhury e Shambharkar, 2020).

De maneira similar, encontrou-se melhora significativa na degradação de Rh B sob luz visível quando em contato com $FeWO_4/BiOBr$ obtido por método hidrotermal (ZHANG et al., 2019). Os resultados mostraram que a estrutura híbrida $FeWO_4/BiOBr$, quando em proporções específicas tornou o processo de recombinação elétron-buraco mais lento, o que foi benéfico para a atividade fotocatalítica.

Yin, Sun e Wang, (2017), conseguiram sintetizar junções de superfície $BiOBr/BiVO_4$. Os resultados mostraram que para um percentual específico de $BiOBr$ dentro do método proposto foi alcançada alta atividade fotocatalítica. O estudo mostrou que para a estrutura $BiOBr/BiVO_4$ foi obtida elevada eficiência na adsorção de moléculas de Rh B por atração eletrostática entre o Br^- e o grupo $-N(Et)_2$ catiônico.

Chowdhury e colaradores realizaram a síntese de heterojunções $BiOBr/SnWO_4$ usando o método de precipitação química e estudaram as propriedades fotocatalíticas na degradação do corante verde brilhante e rodamina B (Rh B) sob irradiação de luz solar. Os resultados mostraram que a junção p-n obtida apresentou atividade melhorada, degradando 97,85% do corante RhB e 95,5% do verde brilhante. A melhora foi atribuída à maior eficiência na separação de cargas obtida pela estrutura híbrida que também apresentou aumento na capacidade de absorção sob luz visível.

Ramasamy et al, (2018) sintetizaram com sucesso compósitos $\text{MnWO}_4/\text{BiOI}$ e estudaram sua performance na degradação de solução de azul de celestin sob luz visível. Os testes fotocatalíticos mostraram uma atividade fotocatalítica superior quando comparada com as estruturas separadas.

Também foi relatada a utilização de estruturas 1D/2D $\text{BiOI}/\text{ZnWO}_4$ para a remoção de óxido nítrico (NO). A heterojunção obteve, para uma proporção específica, considerável aumento na atividade fotocatalítica que foi atribuída a separação aprimorada dos portadores de carga e melhora na absorção de luz visível (GONG et al., 2020).

Nesse sentido, na busca pelo desenvolvimento de novos fotocatalisadores heterogêneos com alta atividade para aplicações ambientais a construção de heterojunções tem sido vista como boa alternativa. Estruturas híbridas envolvendo semicondutores de band gap estreito com semicondutores de band gap largo é uma das várias técnicas utilizadas. O ZnWO_4 é considerado um fotocatalisador com boa atividade fotocatalítica para degradação de compostos poluentes quando irradiado por luz ultravioleta. É esperado que a combinação de ZnWO_4 com semicondutores de estreito valor de band gap possa levar a uma melhora na sua atividade fotocatalítica (Huang, Zhang e Zhu, 2007). O BiOBr é cotado como uma boa opção para construção de novas heteroestruturas com boa atividade sob luz visível. Estudos na área mostram que o ZnWO_4 dopado com BiOBr resultou em uma junção p-n $\text{BiOBr}/\text{ZnWO}_4$ com atividade fotocatalítica melhorada quando comparada com as estruturas individuais na descoloração do corante Rh B sob luz visível (SONG et al., 2015).

Dessa forma, esse estudo visa a síntese de heteroestruturas de ZnWO/BiOBr com diferentes percentuais de ZnWO_4 e o estudo de suas propriedades fotocatalíticas na degradação do corante Rodamina B, buscando relacionar essas propriedades com as mudanças estruturais propostas, além disso, a realização de um experimento para a identificação das principais espécies oxidantes e a proposta de um mecanismo para a fotodegradação do corante empregando as heterojunções obtidas.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

- Sintetizar heterojunções do tipo ZnWO/BiOBr nos percentuais 1; 2.5; 5 e 10% em ZnWO₄ e investigar suas propriedades fotocatalíticas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar heterojunções de ZnWO/BiOBr (1; 2.5; 5 e 10%);
- Estudar a atividade fotocatalítica das heterojunções em solução de corante Rh B e relacioná-las com as mudanças estruturais;
- Identificar as possíveis espécies reativas responsáveis pela degradação do corante.

4 METODOLOGIA

4.1 PROCEDIMENTO DE SÍNTESE DO ZNWO/BIOBR

ZnWO₄. Em um béquer contendo 100 mL de água deionizada (~ 65 °C) foram adicionados 2 mmol de Zn(CH₃COO)₂.2H₂O (Sigma-Aldrich, 99%) e 2 mmol de Na₂WO₄ (Sigma-Aldrich 99.9%). A solução resultante foi agitada durante 30 min, transferida para um reator que foi fechado e mantido por 12 h a 180 °C. O produto (chamado de ZnWO) foi separado, lavado com água deionizada e seco em estufa por 12 h a 50 °C.

ZnWO/BiOBr. Em um erlenmeyer de 50 mL foram adicionados 20 mL de água deionizada. Em seguida foi adicionada a razão estequiométrica de ZnWO (1; 2,5; 5,0 e 10%). A mistura foi submetida a banho ultrassônico por 10 min. Logo após, foi realizada a adição da quantidade estequiométrica de KBr, **solução A**. Em um frasco de 250 mL foram adicionados 2 mmol de Bi(NO₃)₃.5H₂O (Sigma-Aldrich 99,8%) e 20 mL de solução ácida 0,5 M, **solução B**. Após a suspensão (Solução B) se tornar translúcida, a solução A foi acrescentada e a mistura mantida sob agitação por 24 h. O produto, ZnWO/BiOBr foi separado, lavado com água deionizada e seco em estufa por 12 h à 50 °C.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os padrões de difração de raios x foram obtidos em um difratômetro de raios xD8 Advance, Bruker. O equipamento foi operado sob as condições de 40 kV e 150 mA. A radiação utilizada para as medidas foi de Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) e a velocidade de varredura empregada foi de 0,02°/s para um intervalo em 2θ de 5 à 60°.

4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman foram adquiridos espectrômetro Raman Bruker modelo RFS100, utilizando como fonte de excitação um laser de Nd-YAG com comprimento de onda de 1064 nm e potência nominal de 100 mW. As medidas foram adquiridas no intervalo de 70 – 1.100 cm⁻¹.

4.4 ANÁLISE DE FTIR

As medidas de espectrofotômetro de absorvância na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram adquiridas em um espectrofotômetro FTIR IRPrestige-21 Shimadzu. Para a aquisição dos espectros foi utilizado o método de solução sólida 1% da amostra em KBr em modo pastilha. Durante a aquisição dos dados foi utilizada a velocidade de varredura de 32 scans na escala de 400 – 4.000 cm^{-1} .

4.5 ATIVIDADE CATALÍTICA

Em um béquer de 250 mL foram adicionados 100 mL de solução diluída ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) de corante Rodamina B e 100 mg de fotocatalisador. A dispersão foi colocada em um reator fotocatalítico e mantida sob agitação por 30 min no escuro. Posteriormente, a solução foi irradiada com luz UV-vis e em sequência foram coletadas alíquotas de 5 mL em diferentes tempos. As alíquotas foram centrifugadas e o sobrenadante separado para subsequente análise. As leituras foram realizadas em um espectrofotômetro UV-vis Shimadzu UV-1800. A redução da concentração do corante RhB foi acompanhada pela redução da banda de absorção do corante em 550 nm.

4.5.1 Experimento com marcadores de espécies oxidantes

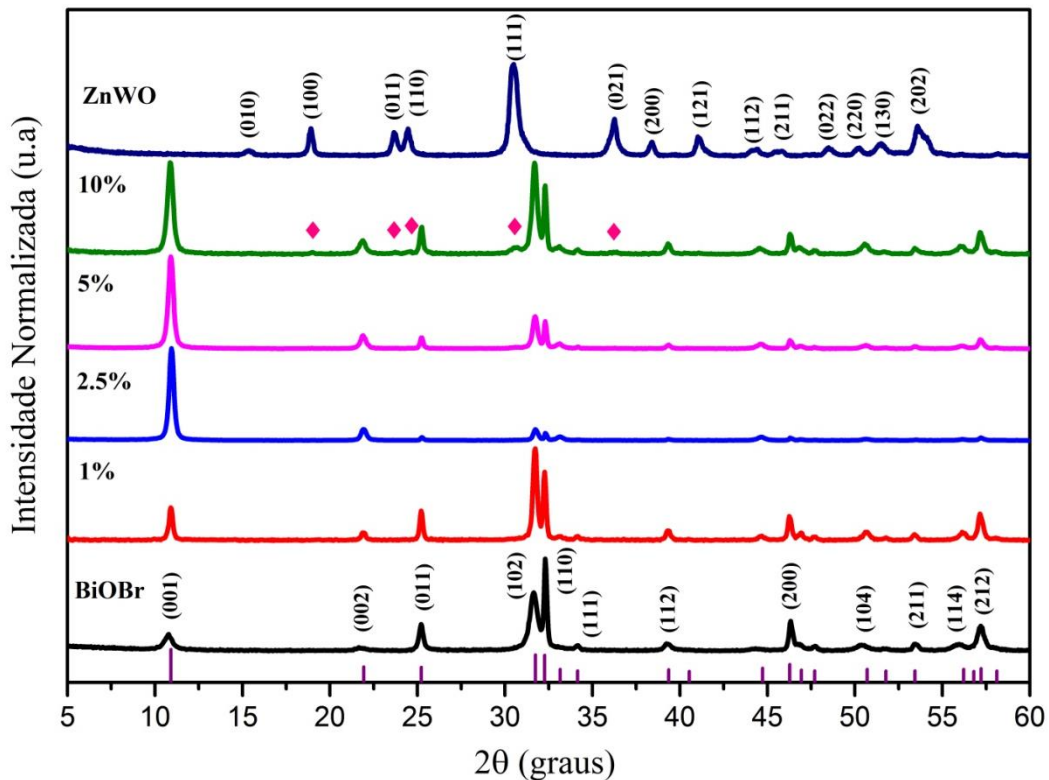
O experimento para análise qualitativa de possíveis agentes oxidantes foi semelhante ao relatado no item 4.5, porém com adição de quantidades de sequestradores de agentes oxidantes. Para detecção do radical superóxido ($O_2^{\bullet -}$) foram adicionados 2 mL do reagente bezoquinona. Para detecção do radical hidroxila (OH^{\bullet}) foi adicionado 1,5 mL do reagente álcool iso-propílico (IPA), e para detecção do oxigênio singlete (1O_2) foi adicionado 0,2 mmol de NaN_3 .

5 RESULTADOS

5.1 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X

Na Figura 6 são apresentados os padrões de difratogramas de raios x (PDRX) para as amostras estudadas as quais apresentam boa cristalinidade. O PDRX BiOBr apresenta picos de difração em 2θ : 10.83, 21.90, 25.20, 31.29, 32.30, 34.12, 39.32, 46.29, 50.57, 53.49, 56.16 e 57.21° atribuído aos planos (001), (002), (011), (102), (110), (111), (112), (200), (104), (211), (114) e (212) os quais podem ser indexados ao BiOBr em sua fase tetragonal de acordo com dados da Powder Diffraction Standards (JCPDS) card N°. 09-0393 (ZHANG et al., 2019) os quais podem ser observados para as heterojunções ZnWO/BiOBr 1, 2.5, 5 e 10% respectivamente, o que indica a presença de BiOBr nas estruturas.

Figura 6: PDRX dos compostos: BiOBr puro; ZnWO/BiOBr 1%; 2.5%; 5%; 10% e ZnWO

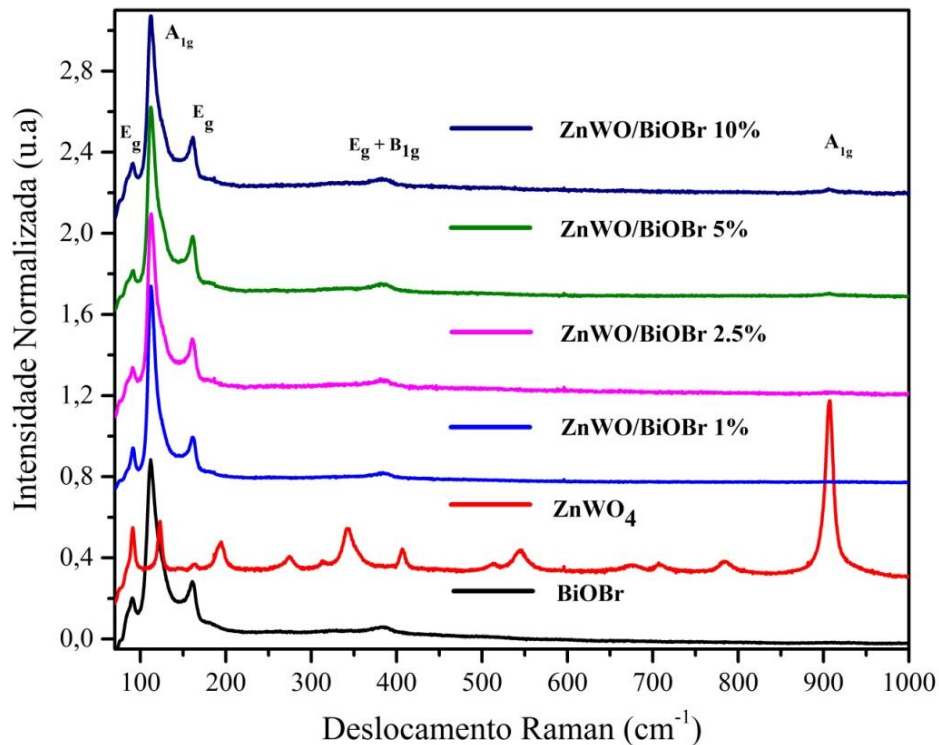


O PDRX referente ao ZnWO_4 mostra dentre outros, picos de difração em aproximadamente 2θ : 18.91, 23.68, 24.44, 30,45 e 36,27° os quais foram atribuídos aos planos (100), (011), (110), (111) e (021). Os planos (100), (111), (021) segundo a literatura, são característicos do ZnWO_4 com estrutura monoclinica do tipo wolframita (GUAN et al., 2014). Estes foram detectados também para o PDRX pertencente à amostra ZnWO/BiOBr 10% indicando que o ZnWO_4 foi incorporado à estrutura. Entretanto, picos característicos do ZnWO_4 não são perceptíveis para as demais heterojunções, como pode ser visualizado para os PDRXs 1, 2.5 e 5%. Isso pode ser explicado pelo baixo teor de ZnWO_4 e sugere que o ZnWO_4 está bem disperso nas estruturas. É observável também que para o PDRX BiOBr , em comparação com as demais amostras houve uma diminuição do plano (110) e um aumento do (001) o que pode indicar que o aumento de ZnWO_4 alterou a formação dos cristalitos BiOBr levando a uma orientação preferencial (LIMA et al., 2021).

5.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os resultados obtidos pela análise de dados da Espectroscopia Raman para o composto BiOBr puro e para as heterojunções ZnWO/BiOBr 1%; 2,5%; 5% e 10% são apresentados na Figura 7. Os espectros Raman são apresentados na faixa de 70 a 1000 cm^{-1} . O modo vibracional intenso em 111,8 cm^{-1} é atribuído ao modo A_{1g} pertencente ao BiOBr , que corresponde ao modo de alongamento interno Bi-Br. O modo em 161,8 cm^{-1} é referente ao alongamento Bi-Br externo (QU et al., 2021). A banda $E_g + B_{1g}$ em aproximadamente 383,4 cm^{-1} assim como a banda E_g em 92 cm^{-1} estão relacionadas a vibrações de átomos de Oxigênio (ZHANG et al., 2013). O pico fraco em aproximadamente 907 cm^{-1} observável para as amostras ZnWO/BiOBr 2.5, 5 e 10% pode ser atribuído ao alongamento A_{1g} (alongamento simétrico) de cristal octaedro regular WO_6 para o ZnWO_4 (Yadav, Rout e Sinha, 2017).

Figura 7: Espectros Raman para as heterojunções ZnWO/BiOBr 1%; 2,5%; 5%;10% e ZnWO₄



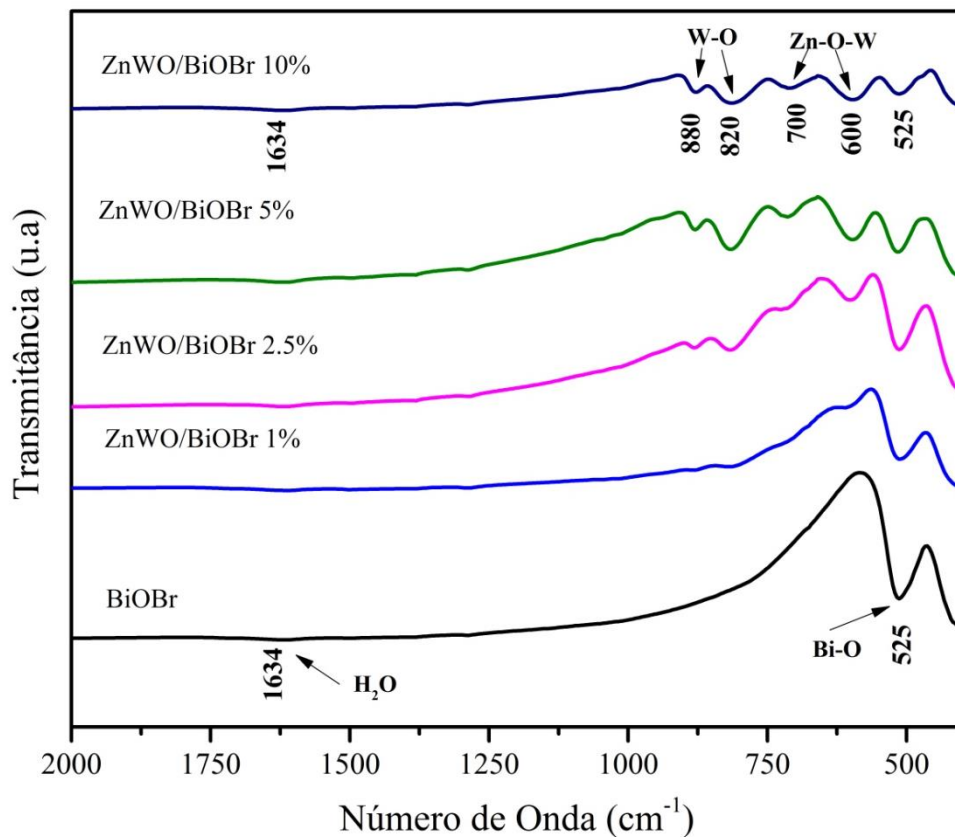
5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Na Figura 8 são apresentados os espectros de FTIR em uma faixa de 400 a 2000 cm^{-1} para a identificação de possíveis grupos funcionais presentes nas amostras estudadas. É perceptível um modo em 525 cm^{-1} que está relacionado ao alongamento Bi-O. Observa-se um pico fraco em aproximadamente 1634 cm^{-1} que pode ser atribuído a presença de moléculas de água entre camadas (QU et al., 2021) estes são característicos da amostra BiOBr e são perceptíveis para todas as estruturas híbridas.

As bandas em 600, 700, 820 e 880 cm^{-1} respectivamente são vistas claramente para a amostra ZnWO/BiOBr 10% na Figura 8, sendo características do ZnWO₄, como confirmado na literatura (SEVERO et al., 2016). As bandas em 600 e 700 cm^{-1} podem ser associadas a ligações Zn-O-W enquanto as bandas em 820 e 880 cm^{-1} estão associadas aos modos de alongamento W-O, estas são mais visíveis para a amostra ZnWO/BiOBr 10% devido a maior concentração de ZnWO₄ na

estrutura. Assim, o sinal decresce proporcionalmente com a concentração de ZnWO_4 . De modo geral, os dados de Espectroscopia Raman e de FTIR em conjunto com os dados de DRX comprovam a obtenção das estruturas híbridas ZnWO/BiOBr com sucesso.

Figura 8: Espectros FTIR para os compostos BiOBr e para as heterojunções ZnWO/BiOBr 1%; 2.5%; 5% e 10%



5.4 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

5.4.1 Degradação do corante Rodamina B

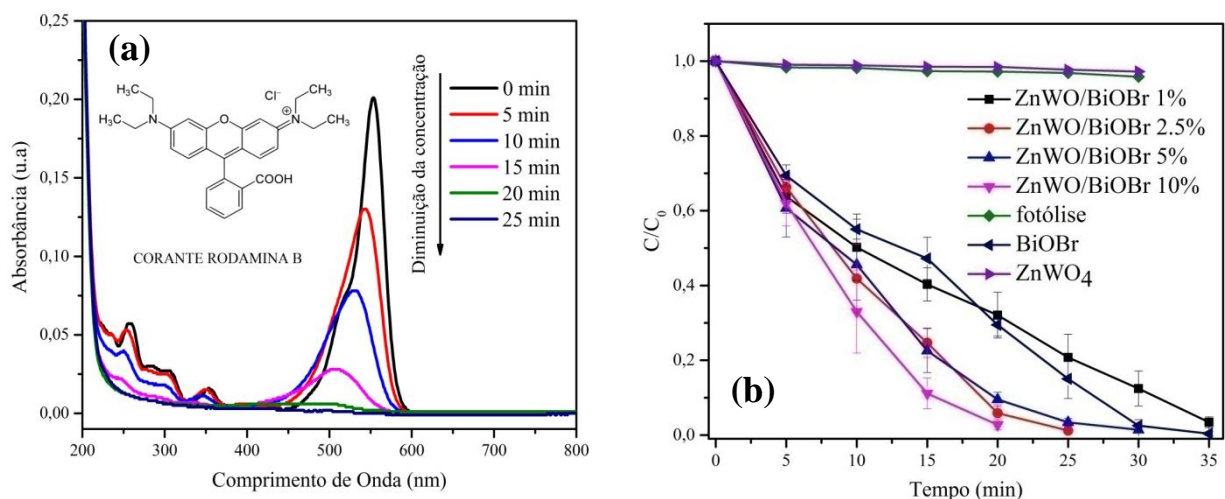
A eficiência fotocatalítica foi estudada através do monitoramento da diminuição do valor de absorvância medido para a solução do corante RhB após ser submetida à luz UV-vis na presença dos fotocatalisadores. Os dados foram tratados segundo a cinética de pseudo-primeira ordem, cuja equação é dada por:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (6)$$

Onde k é a constante para uma reação de pseudo-primeira ordem, C é a variação da concentração do corante no tempo t e C_0 é a concentração inicial do corante.

Na Figura 9a é apresentado o espectro de absorvância para a fotodegradação usando ZnWO/BiOBr 10% em solução do corante RhB. Após o fotocatalisador ser irradiado por luz UV (370-420) o processo fotocatalítico é ativado levando a um decréscimo da concentração do corante. Assim, foram obtidos os valores de absorvância para cada tempo referente à irradiação por luz UV-vis.

Figura 9: (a) Espectro de absorvância para reação entre o composto ZnWO/BiOBr 10% e RhB.; (b) curva de degradação para fotólise, para os compostos BiOBr e para as heterojunções ZnWO/BiOBr 1%, 2.5%, 5%, 10% e ZnWO₄

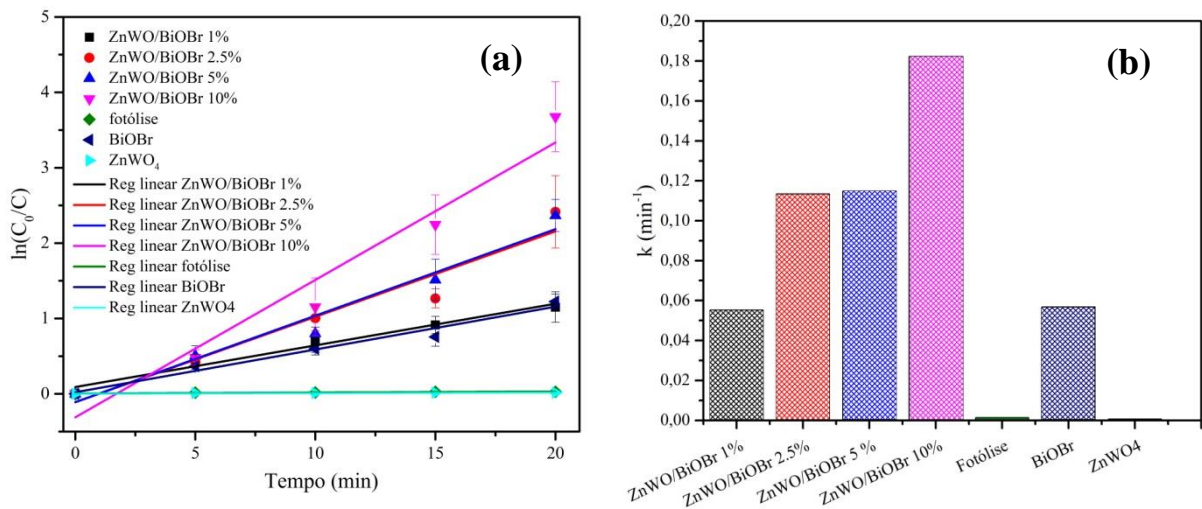


A Figura 9b ilustra a curva de degradação para do corante RhB com utilizando diferentes heterojunções. É possível notar que a melhor fotodegradação foi observada para a amostra ZnWO/BiOBr 10%, que degradou o corante RhB em aproximadamente 20 min, seguida das amostras ZnWO/BiOBr 2,5% e ZnWO/BiOBr 5%.

Com exceção do ZnWO/BiOBr 1 % todos os demais catalisadores mostraram-se mais eficientes na degradação do RhB quando comparado com os catalisadores separados BiOBr, ZnWO₄. O fotocatalisador ZnWO/BiOBr 1 % apresentou uma cinética ligeiramente mais lenta quando comparado com a cinética de degradação usando BiOBr, tal fato pode ser melhor observado na Figura 10a, sendo a maior

inclinação referente à amostra ZnWO/BiOBr 10 %, e também com resultados expressos na Figura 10b, e Tabela 2, onde o maior valor de constante cinética é obtido para a amostra 10% ($k=0,1823$).

Figura 10: (a) Cinética de degradação e (b) Constante cinética para fotólise, para o composto BiOBr, ZnWO₄ e para as heterojunções ZnWO₄/BiOBr 1%; 2,5%; 5% e 10%



Em contrapartida a amostra ZnWO/BiOBr 1% apresentou a menor inclinação (Figura 10a) e o menor valor de $k=0,0553$ (Tabela 2) dentre as heterojunções obtidas, ao exibir o segundo pior resultado na degradação do corante RhB, atrás somente da amostra ZnWO₄. Todos os demais valores foram superiores aos obtidos para a amostra ZnWO₄ e para a reação de fotólise, isto é, na ausência dos fotocatalisadores, como fica evidente na Figura 10b, demonstrando que o processo não ocorre na ausência dos fotocatalisadores. De fato, como observado, quase todas as heterojunções apresentaram melhores propriedades fotocatalíticas do que o BiOBr. A melhoria da eficiência fotocatalítica para heterojunção pode ser atribuída a dois fatores, (1) melhor separação de carga, reduzindo a taxa de recombinação e^-/h^+ e (2) melhor coleta de fótons, pois os tungstato de zinco (ZnWO₄) melhora a eficiência na coleta de fótons o que é de fundamental importância para o processo de separação de cargas.

Tabela 2: Cinética de degradação para fotólise, para o composto BiOBr e para as heterojunções ZnWO/BiOBr 1%; 2.5%; 5%; 10% e ZnWO₄

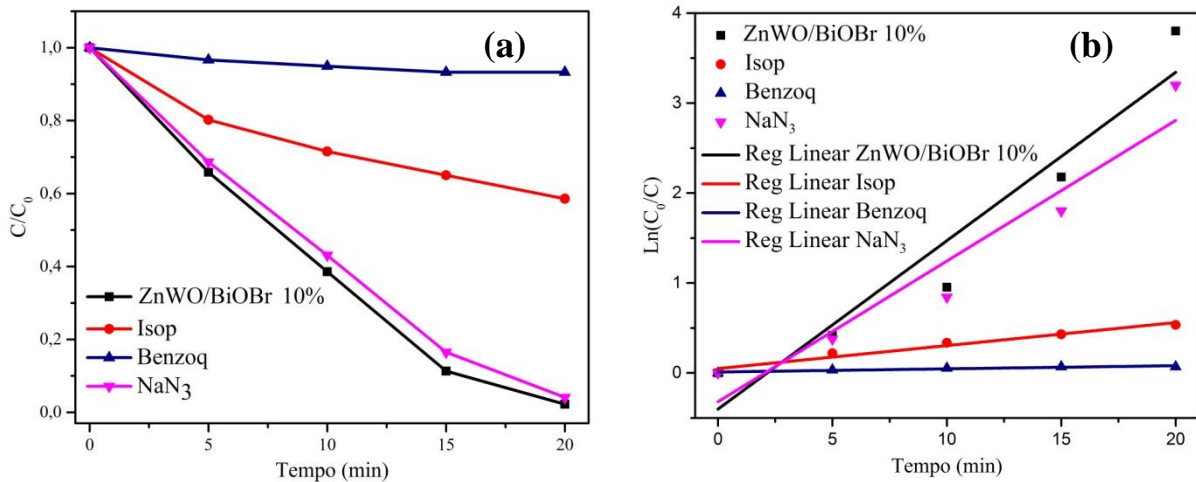
Composto	R^2	k (min ⁻¹)
ZnWO/BiOBr 1%	0,9738	0,0553
ZnWO/BiOBr 2.5%	0,9454	0,1134
ZnWO/BiOBr 5 %	0,9672	0,1148
ZnWO/BiOBr 10%	0,9554	0,1823
Fotólise	0,8658	0,0013
BiOBr	0,9723	0,0568
ZnWO ₄	0,8710	0,0007

Fonte: Autor

5.4.2 Identificação de agentes oxidantes

Com o objetivo de identificar as principais espécies oxidativas durante o processo de degradação do corante RhB, foram adicionados agentes de captura para cada espécie oxidante (marcadores) usando como fotocatalisador o ZnWO/BiOBr 10%. Os dados relativos são apresentados na Figura 11(a) e (b) que exhibe os gráficos de fotodegradação e cinética de degradação após a adição dos marcadores.

Figura 11: (a) Curva de degradação e (b) Cinética de degradação para solução de RhB com ZnWO/BiOBr 10% e na presença de marcadores



Após a adição de 1,5 mL de álcool isopropílico (IPA), responsável pela captura do radical hidroxila (OH^\bullet) houve redução no tempo de fotodegradação quando comparado sem o uso de IPA, como observado na Figura 11a, o que indica certa participação deste radical no mecanismo reacional. No entanto, a redução na cinética de degradação mostrou-se maior quando foi adicionado 2 mL de reagente benzoquinona, o qual é responsável pela captura de radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Isto indica que este também participa no mecanismo fotocatalítico, sendo o principal responsável pela degradação do RhB. No experimento com emprego de azida de sódio (NaN_3), não foi observada redução significativa na fotodegradação do corante RhB, demonstrando que o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) possivelmente tem pouca ou nenhuma participação no mecanismo. O efeito provocado pelos marcadores na cinética para cada reação pode ser visto mais claramente na Figura 12 e na Tabela 3, que expressa os menores valores de constante na presença de Benzoquinona ($k = 0,0035$) e IPA ($k = 0,0256$).

Figura 12: Cinética de fotodegradação de RhB com ZnWO/BiOBr 10% e na presença de marcadores

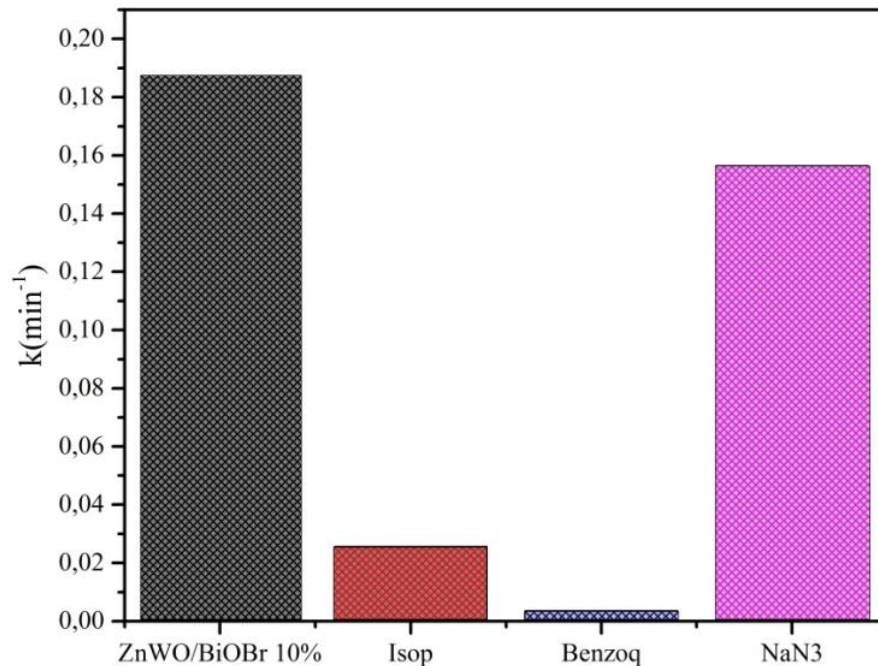


Tabela 3: Cinética de degradação para solução de RhB com ZnWO/BiOBr 10% e na presença de marcadores

Composto	R^2	k (min^{-1})
ZnWO/BiOBr 10%	0,9255	0,1872
IPA	0,9654	0,0256
Benzoq	0,8957	0,0035
NaN_3	0,9281	0,1564

Fonte: Autor

5.4.3 Proposta de mecanismo fotocatalítico

Com base nas informações obtidas pelo experimento com marcadores e com outras informações disponíveis na literatura, foi proposto um possível mecanismo para a fotodegradação do corante RhB com emprego das heterojunções obtidas neste trabalho, o qual pode ser observado na Figura 13. Sendo que os potenciais de banda de condução (E_{BC}) e de banda de valência (E_{BV}) foram estimados segundo as equações 7 e 8, em que χ é a eletronegatividade do semiconductor, E_c é a energia dos elétrons livres na escala do hidrogênio (em torno de 4,5 eV) e E_g a energia de band gap para o semiconductor.

$$E_{VB} = \chi - E_c + 0.5E_g \quad (7)$$

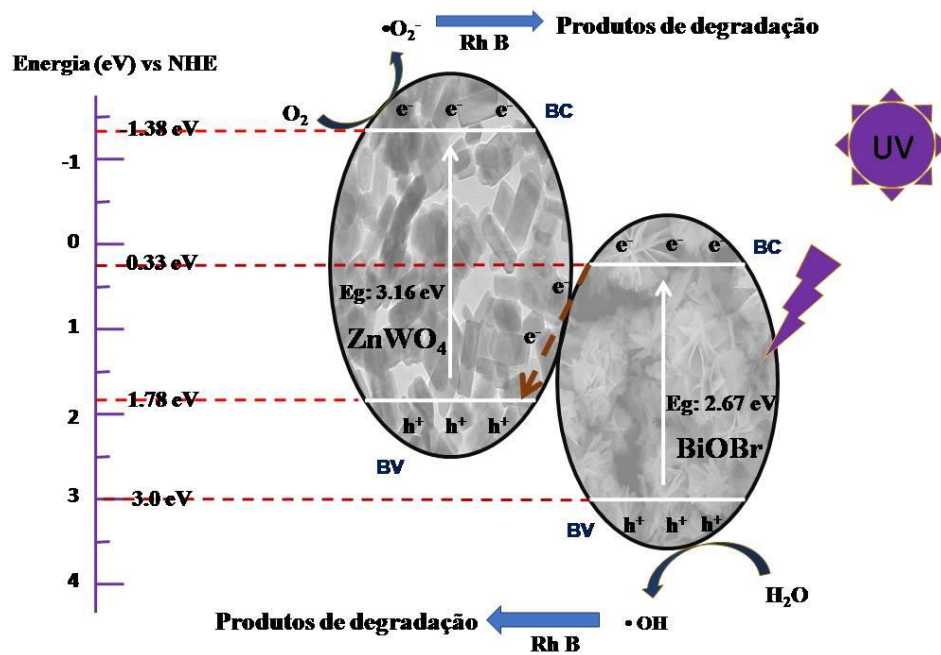
$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (8)$$

Para os valores de E_g foram utilizados 2,67 e 3,16 eV (GONG et al., 2020) para BiOBr e para ZnWO_4 respectivamente e de χ foram 4,70 eV para ZnWO_4 e 6,17 para o BiOBr. Dessa forma, foram encontrados os valores de $E_{BC} = 0,33$ e $E_{BV} = 3,0$ eV para o BiOBr e de $E_{BC} = -1,38$ e $E_{BV} = 1,78$ para ZnWO_4 .

Na presença de luz UV-vis (370-420 nm) os elétrons foto gerados presentes na BV do BiOBr são excitados, migrando para a BC. Diante disso, podem ser transferidos para a BV e posteriormente para a BC do ZnWO_4 , onde podem ser formados radicais superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) os quais atuam na oxidação do corante RhB, enquanto buracos presentes na BV do BiOBr são os responsáveis pela formação dos radicais hidroxila utilizando moléculas de água adsorvidas na superfície do catalisador. Dessa forma o fluxo maior de elétrons na BC do ZnWO_4 , é o principal responsável pela oxidação do corante RhB, através de radicais superóxido

formados, enquanto o BiOBr oxida o corante por intermédio dos radicais hidroxila (OH^\bullet) gerados em sua BV, como ilustrado na Figura 13.

Figura 13: Esquema representativo de mecanismo de degradação do corante RhB na presença de ZnWO/BiOBr 10% sob luz visível



Fonte: Santana(2021)

A melhora na atividade fotocatalítica pode ser explicada devido ao aumento na área superficial para a estrutura híbrida ZnWO/BiOBr 10% e ao estabelecimento de um esquema Z direto, sistema que possibilitou uma melhora no fluxo de elétrons e se mostrou benéfico para a diminuição da recombinação dos pares foto gerados.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram obtidas heterojunções do tipo ZnWO/BiOBr nos percentuais 1; 2.5; 5 e 10% em ZnWO₄ pelo método hidrotermal, co-precipitação. Os dados de DRX revelaram a presença das fases tetragonal, referente ao BiOBr e monoclinica do tipo wolframita para o ZnWO₄. Os dados de Espectroscopia Raman e de Infravermelho (FTIR) corroboraram para a caracterização das amostras e confirmaram a obtenção das heteroestruturas com sucesso. Com relação à atividade fotocatalítica, foi observado um aprimoramento na degradação do corante, sendo o melhor resultado obtido para a amostra 10%, que causou a degradação da solução de RhB em 20 min. Foi realizado um estudo com marcadores, o qual revelou que a espécie reativa mais importante no mecanismo reacional é o radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$). Os dados mostraram que a obtenção das heterojunções foi bem-sucedida e se mostrou eficiente na separação dos portadores de cargas, melhorando a fotodegradação do RhB quando em comparação com as estruturas individuais, o que pode ser explicado pelo estabelecimento de um esquema Z direto.

REFERÊNCIAS

- ALCANTARA, R. R. et al. Adsorção do corante rodamina B de solução aquosa sobre zeólita de cinzas pesadas de carvão modificada por surfactante. 7 mar. 2016.
- AMORIM, C. C. DE; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. DE F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, p. 543–550, dez. 2009.
- ARAÚJO, K. S. DE et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, p. 387–401, jun. 2016.
- ARUMUGAM, M.; CHOI, M. Y. Recent progress on bismuth oxyiodide (BiOI) photocatalyst for environmental remediation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 81, p. 237–268, 25 jan. 2020.
- BACCARO, A. L. B.; GUTZ*, I. G. R. FOTOELETROCATÁLISE EM SEMICONDUTORES: DOS PRINCÍPIOS BÁSICOS ATÉ SUA CONFORMAÇÃO À NANOESCALA. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018.
- BUENO, R. T. et al. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. 42, p. 661–675, 15 ago. 2019.
- CAO, J. et al. Novel BiOI/BiOBr heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic properties. **Catalysis Communications - CATAL COMMUN**, v. 13, p. 63–68, 1 out. 2011.
- CAO, J. et al. WC/BiOCl binary composite photocatalyst for accelerating interfacial charge separation and sulfamethoxazole degradation. **Applied Surface Science**, v. 570, p. 151201, 30 dez. 2021.
- CHOWDHURY, A. P.; SHAMBHARKAR, B. H. Synthesis and photocatalytic properties of sunlight-responsive BiOBr–CoWO₄ heterostructured nanocomposites. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 34, n. 4, p. e5436, 2020.
- CORONADO, J. M. et al. **Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications**. [s.l.] Springer Nature, 2013.
- DIAZ, N. O. et al. A theoretical and experimental approach for photocatalytic degradation of caffeic acid using BiOBr microspheres. **Materials Science and Engineering: B**, v. 273, p. 115432, 1 nov. 2021.
- FARIAS, C. Ciência e Engenharia de Materiais uma introdução William D. Callister, Jr. [s.d.].
- FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO AMBIENTAL.

Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v. 18, n. 1, p. 79–91, 7 abr. 2014.

GONG, S. et al. Constructing 1D/2D BiOI/ZnWO₄ p-n heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic removal of NO. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 95, n. 6, p. 1705–1716, 2020.

GUAN, B. et al. Facile synthesis of ZnWO₄ nanowall arrays on Ni foam for high performance supercapacitors. **RSC Advances**, v. 4, p. 4212, 1 jan. 2014.

HUANG, G.; ZHANG, C.; ZHU, Y. ZnWO₄ photocatalyst with high activity for degradation of organic contaminants. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 432, n. 1, p. 269–276, 25 abr. 2007.

KONG, L. et al. Unusual reactivity of visible-light-responsive AgBr–BiOBr heterojunction photocatalysts. **Journal of Catalysis**, v. 293, p. 116–125, 1 set. 2012.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, fev. 2002.

LIMA, G. DE O. et al. Biomolecule-assisted route to obtain nanostructured bismuth oxybromide with enhanced photocatalytic activity. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 60, n. 1, p. 2–12, jan. 2021.

LIN, Z.; MEIDAN, Y.; MENGYE, W. **Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy - 1st Edition**. Disponível em: <<https://www.elsevier.com/books/multifunctional-photocatalytic-materials-for-energy/lin/978-0-08-101977-1>>. Acesso em: 19 set. 2021.

LOW, J. et al. Heterojunction Photocatalysts. **Advanced Materials**, v. 29, n. 20, p. n/a-n/a, 2017.

MARTÍNEZ, D. S. et al. Actividad fotocatalítica de L-Bi₂MoO₆ y H-Bi₂MoO₆ en la degradación de rodamina B por acción de luz visible. **Ingenierías**, n. 79, p. 13–18, 2018.

MONTEIRO, P.; MACEDO, W. Enzimas e sua importância para a indústria de alimentos. In: [s.l.: s.n.]. p. 20.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, fev. 1998.

PEREIRA, A. R. et al. **Avaliação das espécies reativas do oxigênio na oxidação de substância recalcitrante**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2014.

PINATTI, I. M. Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotoluminescentes do Sistema α -(Ag₂-3x-yTRxLi_y)WO₄ (TR = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy e Tm). 17 ago. 2018.

QU, J. et al. Fe, Cu co-doped BiOBr with improved photocatalytic ability of pollutants degradation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 881, p. 160391, 10 nov. 2021.

QUEIROZ, M. T. A. et al. Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. **Gestão & Produção**, v. 26, 1 abr. 2019.

RAMASAMY RAJA, V. et al. Facile synthesis of MnWO₄/BiOI nanocomposites and their efficient photocatalytic and photoelectrochemical activities under the visible-light irradiation. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 3, n. 3, p. 331–341, 1 set. 2018.

SERPONE, N.; BORGARELLO, E.; GRATZEL, M. **Visible light induced generation of hydrogen from H₂S in mixed semiconductor dispersions; improved efficiency through inter-particle electron transfer - Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (RSC Publishing)**. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1984/c3/c39840000342>>. Acesso em: 6 ago. 2021.

SEVERO, E. DA C. et al. Preparation of Zinc Tungstate (ZnWO₄) Particles by Solvo-hydrothermal Technique and their Application as Support for Inulinase Immobilization. **Materials Research**, v. 19, p. 781–785, 31 maio 2016.

SONG, X. C. et al. A novel p–n heterojunction BiOBr/ZnWO₄: Preparation and its improved visible light photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 160, p. 251–256, 15 jun. 2015.

SU, Q. et al. Heterojunction Photocatalysts Based on 2D Materials: The Role of Configuration. **Advanced Sustainable Systems**, v. 4, n. 9, p. 2000130, set. 2020.

XIONG, D. et al. Highly efficient and reusable BiOCl photocatalyst modulating by hydrogel immobilization and oxygen vacancies engineering. **Separation and Purification Technology**, v. 277, p. 119628, 15 dez. 2021.

XU, S. et al. Efficient photocatalytic degradation of commercial pharmaceutical contaminants of carbamazepine using BiOBr nanosheets under visible-light irradiation. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 137, p. 106207, 1 jan. 2022.

YADAV, P.; ROUT, S.; SINHA, E. Correlation between optical properties and environmental parameter of ZnWO₄ ceramic using complex chemical bond theory. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 726, 1 ago. 2017.

YIN, W.; SUN, X.; WANG, W. Enhancement of photocatalytic efficiency by in situ fabrication of BiOBr/BiVO₄ surface junctions. **Journal of Environmental Sciences**, Special issue on Photocatalysis. v. 60, p. 78–83, 1 out. 2017.

YU, S.-H. et al. General Synthesis of Single-Crystal Tungstate Nanorods/Nanowires: A Facile, Low-Temperature Solution Approach. **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 8, p. 639–647, 2003.

ZHANG, C.; ZHU, Y. Synthesis of Square Bi₂WO₆ Nanoplates as High-Activity Visible-Light-Driven Photocatalysts. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 13, p. 3537–3545, jun. 2005.

ZHANG, D. et al. High {001} facets dominated BiOBr lamellas: facile hydrolysis preparation and selective visible-light photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 30, p. 8622, 2013.

ZHANG, K.-L. et al. Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 68, n. 3, p. 125–129, 7 nov. 2006.

ZHANG, Y. et al. Controllable synthesis of FeWO₄/BiOBr in reactive ionic liquid with effective charge separation towards photocatalytic pollutant removal. **Research on Chemical Intermediates**, v. 45, n. 2, p. 437–451, 1 fev. 2019.