

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

OBTENÇÃO DE HETEROESTRUTURAS A BASE DE BISMUTO E
INVESTIGAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

SÃO LUÍS – MA

2022

ALANA OHANA COSTA ANDRADE

**OBTENÇÃO DE HETEROESTRUTURAS A BASE DE BISMUTO E
INVESTIGAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS**

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

SÃO LUÍS – MA

2022

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Andrade, Alana Ohana Costa.

OBTENÇÃO DE HETEROESTRUTURAS A BASE DE BISMUTO E
INVESTIGAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS /
Alana Ohana Costa Andrade. - 2022.
38 f.

Orientador(a): Marcio Aurélio Pinheiro Almeida.

Monografia (Graduação) - Curso de Química,
Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

1. Fotocatálise. 2. Heterojunção. 3. Óxido haletos
de bismuto. I. Aurélio Pinheiro Almeida, Marcio. II.
Título.

ALANA OHANA COSTA ANDRADE

**OBTENÇÃO DE HETEROESTRUTURAS A BASE DE BISMUTO E
INVESTIGAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS**

Monografia apresentada ao curso de Química da
Universidade Federal do Maranhão como
requisito da obtenção do título de Licenciado em
Química.

Data de aprovação: 29/07/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcio Aurélio Pinheiro Almeida

Orientador

Prof^a. Dra. Gilza Maria Piedade Prazeres

Departamento de Química

Prof^a. Dra. Cáritas de Jesus Silva Mendonça

Departamento de Química

SÃO LUÍS – MA

2022

⁹ Não te ordenei que sejas forte e corajoso? Não temas e nem te acovardes, pois o Senhor teu Deus estará contigo por onde quer que andes.

Josué 1:9

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar sabedoria, saúde e foco para a execução e concretização deste projeto.

Ao professor Márcio Almeida, pela credibilidade, auxílio no planejamento e execução das atividades e por toda dedicação e atenção na elaboração desta monografia.

Aos meus pais, Benedito da Cenção dos Santos Andrade e Laurilene de Assunção Costa e aos meus irmãos que mesmo distante sempre torceram e acreditaram em meus planos.

Aos meus familiares e amigos por todo apoio e carinho durante essa caminhada.

A Leonis e Mel, por todo companheirismo, ajuda, incentivo e paciência durante essa jornada.

Aos laboratórios: 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 destes.

RESUMO

Problemas relacionados com questões ambientais, têm sido discutidos em todo mundo, porque tais problemas afetam diretamente a qualidade de vida da população. O aumento da poluição dos recursos hídricos por corantes orgânicos ou inorgânicos oriundo de fontes como resíduos industriais, esgoto orgânicos, entre outros. Semicondutores têm se mostrado um material em potencial no desenvolvimento de tecnologias para remediação de ambientes contaminados. Óxido haleto de bismuto (BiOX , $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) por causa de sua estrutura eletrônica, com band gap na região do visível, têm sido muito descrito na literatura para aplicações fotocatalíticas. Porém, devido efeitos de recombinação e^-/h^+ , sua aplicação ainda é limitada. Redução de taxas de recombinação e^-/h^+ podem ser alcançadas por métodos de síntese. No trabalho de pesquisas foram obtidos heterojunções do tipo BOB/MWO ($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) (BOB = BiOBr) e caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopia eletrônica de varredura. Os experimentos de fotodegradação mostraram que, exceto para BOB/ CuWO_4 , BOB/ NiWO_4 e BOB/ MnWO_4 , as demais heterojunções exibiram uma fotodegradação superior a BOB na degradação do corante RhB.

Palavras-Chave: Fotocatálise, Heterojunção, Óxido haleto de bismuto.

ABSTRACT

Problems related to environmental issues have been discussed all over the world, because such problems directly affect the population's quality of life. Increased pollution of water resources by organic or inorganic dyes from sources such as industrial waste, organic sewage, among others. Semiconductors have been shown to be a potential material in the development of technologies to remediate contaminated environments. Bismuth oxide halides (BiOX , $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) because of their electronic structure, with band gap in the visible region, have been widely described in the literature for photocatalytic applications. However, due to e^-/h^+ recombination effects, its application is still limited. Reduction of e^-/h^+ recombination rates can be achieved by synthetic methods. In the research work, BOB/MWO heterojunctions ($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) (BOB = BiOBr) were obtained and characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy and scanning electron spectroscopy. The photodegradation experiments showed that, except for BOB/ CuWO_4 , BOB/ NiWO_4 and BOB/ MnWO_4 , the other heterojunctions exhibited a photodegradation superior to BOB in the RhB dye degradation.

Keywords: Photocatalysis, Heterojunction, Bismuth oxide halides.

LISTA DE FUGURA

Figura 1: Esquema da fotocatalise heterogênea	12
Figura 2: Obtenção dos tungstatos (MWO_4)	17
Figura: 3: Obtenção das Heteroestruturas	18
Figura 4: Esquema do procedimento de investigação de atividade fotocatalítica.....	20
Figura 5: PDRX heterojunções. a) BOB, b) BOB/ $MnWO_4$ e c) $MnWO_4$	21
Figura 6: PDRX heterojunções. a) BOB, b) BOB/ $FeWO_4$ e c) $FeWO_4$	22
Figura 7: DRX do composto BOB puro, para as amostras de tungstato e para as heterojunções do tipo BOB/ MWO_4 ($M= Co^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}).	22
Figura 8: Espectro Raman para heterojunções. a) BOB, e b) BOB/ MWO_4 ($M= Mn^{2+}$, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})	23
Figura 9: Espectro Raman para os compostos de tungstato ($M= Mn^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+})	24
Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura BiOBr (a – b), heterojunção BOB/ $CoWO_4$ (c – d), heterojunção BOB/ $ZnWO_4$ (e – f) e EDS para BOB/ $CoWO_4$ (g)	26
Figura 11: a) Microscopia eletrônica de transmissão de BOB/ $ZnWO_4$, b) Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução BOB/ $ZnWO_4$, c) Microscopia eletrônica de transmissão de BOB/ $FeWO_4$, d) Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução BOB/ $FeWO_4$	27

Figura 12: Espectro de absorção de acompanhamento da degradação do corante Rh B com emprego de fotocatalisadores. a) BiOBr e b) BOB/FeWO ₄	28
Figura 13: Curva de degradação para Rodamina B usando as heterojunções BOB/MWO ₄ (M= Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺)	29
Figura 14: Cinética de degradação para reação entre RhB, composto BiOBr puro e heterojunções do tipo BOB/MWO ₄ (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)	30
Figura 15: Cinética de degradação para reação entre RhB, composto BiOBr puro e heterojunções do tipo BOB/CoWO ₄	31
Figura 16: Proposta do mecanismo de degradação usando BOB/CoWO ₄ como fotocatalisador.....	32

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Processos oxidativos avançados.....	11
1.2 Semicondutores como catalisadores heterogêneos.....	12
1.3 Propriedades catalíticas de óxido haleto de bismuto.....	13
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo Geral.....	16
2.2 Objetivos Específicos.....	16
3 METODOLOGIA	17
3.1 Síntese de heteroestruturas.....	17
3.2 Análises de padrões de difração de raios X.....	18
3.3 Análises de espectros Raman.....	18
3.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	19
3.5 Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	19
3.6 Investigação de atividade fotocatalítica.....	19
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
4.1 Difração de raios X.....	21
4.2 Espectroscopia Raman.....	23
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	25
4.4 Aplicação da Atividade Fotocatalítica das heterojunções	28
4.4.1 Proposta de mecanismo de fotodegradação.....	30
5 CONCLUSÃO	33
REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

Os problemas ambientais são temas cada vez mais discutidos no mundo, principalmente por afetar diretamente a vida humana. Os problemas ambientais estão associados ao crescimento da população mundial, ao avanço industrial e ao descumprimento da legislação ambiental agregado à impunidade, contribuindo assim com a degradação e a contaminação de recursos naturais.

Toda a biota, assim como a maior parte dos ecossistemas terrestres, além dos seres humanos, necessita de água doce para sua sobrevivência. Entretanto, 97,5% da água de nosso planeta está presente nos oceanos e mares, na forma de água salgada, ou seja, imprópria para o consumo humano. Dos 2,5% restantes, que perfazem o total de água doce existente, 2/3 estão armazenados nas geleiras e calotas polares. Apenas 0,77% de toda a água está disponível para o nosso consumo, sendo encontrada na forma de rios, lagos, água subterrânea, incluindo ainda a água presente no solo, atmosfera (umidade) e na biota (GRASSI, 2001).

Nosso planeta está inundado d'água; um volume de aproximadamente 1,4 bilhão de km³ cobre cerca de 71% da superfície da Terra (GRASSI, 2001). Porém, a contaminação desse recurso natural tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, trazendo preocupações à sociedade científica.

Uma questão preocupante do ponto de vista ambiental é a poluição da água causada por corantes orgânicos (SCHARNBERG; *et al.*, 2020) e inorgânicos, que contêm poluentes tóxicos e resistentes (recalcitrantes) aos sistemas convencionais de tratamento (FLORÊNCIO; MALPASS, 2014). O esgoto contendo corantes representa um grave problema ambiental devido à alta toxicidade e possível acúmulo desses corantes no ambiente em razão do seu efeito cancerígeno e mutagênico (TASBIHI; *et al.*, 2017).

Fatores que contribuem para o avanço significativo da poluição das águas e o crescimento populacional, acompanhados com o aumento de

bens de consumo. O aumento de bens de consumo, por sua vez, traz consigo um aumento cada vez maior de rejeitos lançados em rios e lagos sem nenhum tratamento prévio, o resultado desse conjunto de ações inadequadas é a contaminação crescente dos recursos hídricos.

1.1 Processos oxidativos avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) têm se mostrado uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes de origem orgânica ou inorgânica, oriundos das indústrias, esgoto doméstico e outras fontes. Eles são fundamentados na formação de espécies oxidativas, como radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), radical superóxido, oxigênio singlete, dentre outros (SWAMINATHAN; MURUGANANDHAM; SILLANPAA, 2013).

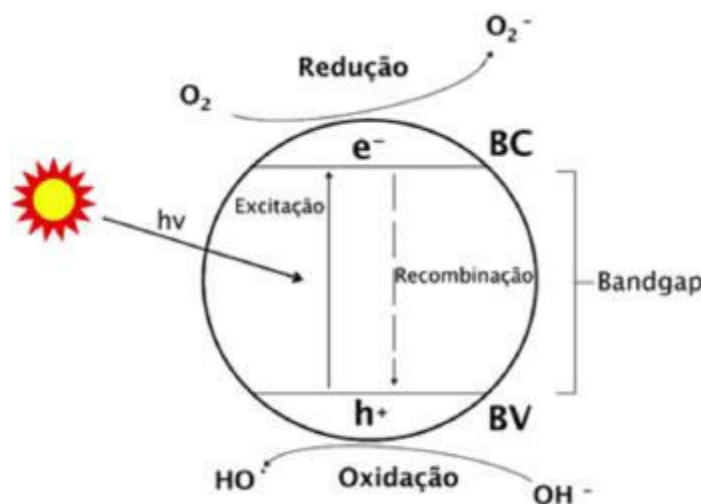
Segundo Thakur e colaboradores (THAKUR; CHAUDHARY; SINGH, 2010), os POA's dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos. Estes processos envolvem:

- A utilização de ozônio;
- Peróxido de hidrogênio;
- Decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton)(THAKUR; CHAUDHARY; SINGH, 2010);
- Fotocatálise Heterogênea (semicondutores como Bi_2WO_4 , MWO_4 , BiOX , Bi_2WO_6 , Ag_3PO_4 , entre outros) (DONG; FENG; FAN; PI *et al.*, 2015).

As reações de fotocatálise heterogênea, são processos que ocorrem na superfície do catalisador que é um semicondutor. Para um semicondutor, quando irradiado com energia igual ou superior ao seu band gap, elétrons presente na banda de valência (BV) são promovidos para banda de condução (BC), formando cargas foto-geradas e^-/h^+ . Os elétrons próximos da superfície do fotocatalisador podem reagir com o oxigênio molecular adsorvido na superfície resultando na formação do radical superóxido (DONG; *et al.*, 2015). Paralelamente, as lacunas (h^+) formadas, podem reagir com moléculas de H_2O adsorvidas na superfície do semicondutor, formando radicais hidroxilas ou radicais peróxidos (LIMA; *et*

al., 2021) (MACIEL; et al., 2005). As espécies oxidativas formadas no meio após o processo de cargas foto-geradas, serão as espécies responsáveis pela fotodegradação do corante.

Figura 1: Esquema da fotocatalise heterogênea



Fonte: PANDOLI, et al. 2015.

1.2 Semicondutores como catalisadores heterogêneos

A descoberta das propriedades fotocatalíticas do TiO_2 em contaminantes orgânicos por Fujishim (2000) abriu uma grande linha de pesquisa associada com a remediação de ambientes contaminados. Em termos ambientais, a catálise por intermédio de semicondutores é considerada a melhor via de transformação, considerando que, muitas vezes, as substâncias orgânicas podem ser tóxicas ao meio ambiente e ao homem e, em seu processo de transformação, podem originar compostos ainda mais tóxicos e persistentes.

Entre muitos contaminantes orgânicos, que podem ser degradados por intermédio dos semicondutores, se encontram os corantes (THAKUR; CHAUDHARY; SINGH, 2010), e poluentes emergentes (KAR; *et al.*, 2021), contaminantes bastante tóxicos para o homem e considerados carcinogênicos (CHEN; et al, 2001). Nessa mesma abordagem, resíduo de fármacos podem ser potenciais contaminantes, e podem ser passíveis de degradação por semicondutores (KAR; *et al.*, 2021) (MESTRE; CARVALHO, 2019). Diante dessa perspectiva, os óxidos de metais de transição têm sido

largamente estudados(ASIRI; et al,2011) (WILHELM; STEPHAN, 2007) (WU; ZHANG, 2004) (YAN; LI; ZOU, 2010), tendo como padrão de referência o TiO_2 ou titânia dopada com outros óxidos (RASHED; EL-AMIN, 2007); (WAHI; et al., 2005); (ZIOELLI; JARDIM, 1998).

Para classe de óxidos de metais com propriedades catalíticas, materiais a base de bismuto (ZHANG; et al., 2021) vêm se mostrando catalisadores capazes de fotodegradar substâncias orgânicas sintéticas ou naturais, tais como: corantes orgânicos(XIA; et al., 2016); (YANG; et al., 2018) e resíduos de fármacos (TIAN; et al, 2014); (XIAO; et al., 2013). Várias revisões(CHENG; HUANG; DAI, 2014); (WEI; AKBAR; RAZA; LI, 2021); (ZHANG;et al., 2021) mostram que o potencial dessas estruturas para aplicações ambientais é dependente do método de síntese de empregado. Óxido de cério, e seus derivados também são classificados como materiais em potencial para aplicações fotocatalíticas (AMORES; et al., 2019); (LI; et al., 2021); (MA; et al., 2019).

1.3 Propriedades catalíticas de óxido haleto de bismuto

Os óxidos haleto de bismuto (BiOX , $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) vêm se mostrando como possíveis catalisadores, capazes de degradar substâncias orgânicas sintéticas ou naturais, tais como: corantes orgânicos (BATMUNKH; et al, 2018) e resíduos de fármacos (MARY; et al., 2009); (QUEIROZ; et al., 1998).

Óxidos haleto de bismuto, têm atividade fotocatalítica superior ao TiO_2 sob a luz visível (BATMUNKH; BAT-ERDENE; SHAPTER, 2018), decorrente da sua estruturas eletrônica, o qual o favorece um band gap na região do visível. Porém, ainda existem muitas limitações devido à altas taxas de recombinações e^-/h^+ fotoinduzida no processo de reação fotocatalítica. Portanto, melhorar as atividades fotocatalíticas desses óxidos, fundamentado na diminuição dos valores de band gap, indo para valores na zona do visível, e diminuir a taxa de recombinação do par e^-/h^+ são grandes desafios a serem superados.

As propriedades catalíticas estão diretamente relacionadas com as propriedades físico-químicas da superfície dos catalisadores. Diante

dessa abordagem, e visando melhorar a eficiência catalítica dos óxidos haleto de bismuto, várias estratégias de síntese têm sido empregadas (IMAM; ADNAN; MOHD KAUS, 2021). Tin e colaboradores (1998) obtiveram compostos nanoestruturados de BiOBr por método solvotermal (água/etanol). O composto apresentou morfologia do tipo nanoplacas, o qual exibiu atividade catalítica na degradação do ibuprofen (anti-inflamatório) (QUEIROZ; *et al.*, 1998). Essas propriedades são importantes, pois o consumo de anti-inflamatório no mundo vem cada vez mais aumentando, porém somente uma parte do mesmo é absorvido pelo organismo, sendo o restante liberado na urina, e tendo como destino final, o ambiente, uma vez que este tipo de resíduo não é tratado nas estações de tratamento.

Os trabalhos citados acima têm mostrado grandes alterações na estrutura de band gap, diminuído o valor de band gap em alguns casos. Porém, muitos casos, mesmo com um baixo valor de band gap, a atividade fotocatalítica ainda apresenta limitações devido altas taxas de recombinação. Visando uma redução da recombinação e^-/h^+ , o desenvolvimento de fotocatalisadores tipo heterojunção tem atraído muito a atenção (JANG; KIM; LEE, 2012); (LOW; *et al.*, 2017); (WANG; *et al.*, 2014). Esses tipos de fotocatalisadores, quando as estruturas de bandas são organizadas corretamente, além de melhorar a coleta de fótons na região do visível, a taxa de recombinação e^-/h^+ também é reduzido, resultando no aumento da atividade fotocatalítica.

Guo e colaboradores (2012) obtiveram $\text{CaWO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ com diferentes razões Ca/Bi. Os resultados mostraram que para a razão 0.1 de Ca/Bi na heterojunção $\text{CaWO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$, a sua cinética de degradação foi dobrada, o que foi atribuído para uma melhor separação dos pares de cargas e^-/h^+ . Na literatura são reportados vários artigos descrevendo atividade fotocatalítica para tungstatos de íons metálicos (HE; CAO; HE; LU, 2014); (LÓPEZ; *et al.*, 2016); (SHIVAKUMARA; *et al.*, 2015).

Os tungstatos de metais, os quais possuem estrutura wolframita (LÓPEZ; *et al.*, 2016) ou shelita (SHIVAKUMARA; *et al.*, 2015), possuem valores de banda de condução (BC) e banda de valência (BV) próximos aos valores de BC e BV dos óxidos haleto de bismuto, fatores estes que podem

favorecer a formação de uma heterojunção com superfícies ativadas, com excelentes propriedades fotocatalíticas.

Estruturas de heterojunção, apesar de bastante explorada, pouco se sabe do potencial das propriedades fotocatalíticas a respeito das heterojunção do tipo BiOBr/MWO₄, e muito menos de qual das estruturas de tungstato de metais potencializa as propriedades fotocatalíticas, fator este que merece ser mais estudado.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Obter e caracterizar heterojunções do tipo BOB/MWO₄, e investigar suas propriedades fotocatalíticas.

2.2 Objetivos específicos

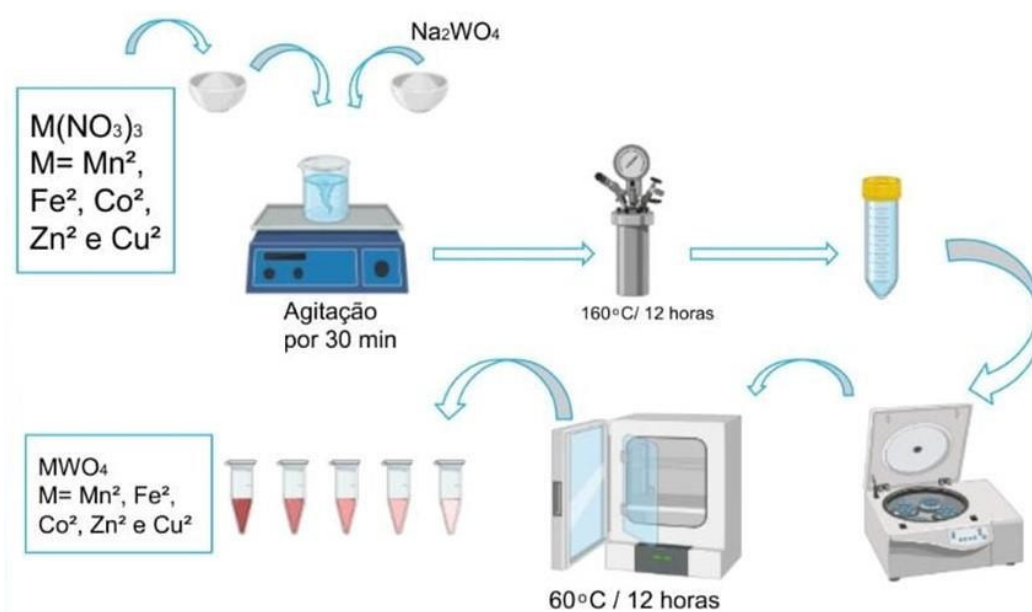
- ❖ Sintetizar e caracterizar estrutura de BiOBr combinadas com estruturas de tungstatos de metais de transição da primeira série da tabela periódicas;
- ❖ Investigar a influência das estruturas MWO₄ com BiOBr no aumento da performance fotocatalítica na degradação do corante rodamina B;
- ❖ Investigar as possíveis espécies oxidantes responsáveis pela fotodegradação do corante, e propor um mecanismo de reação fotocatalítica.

3. METODOLOGIA

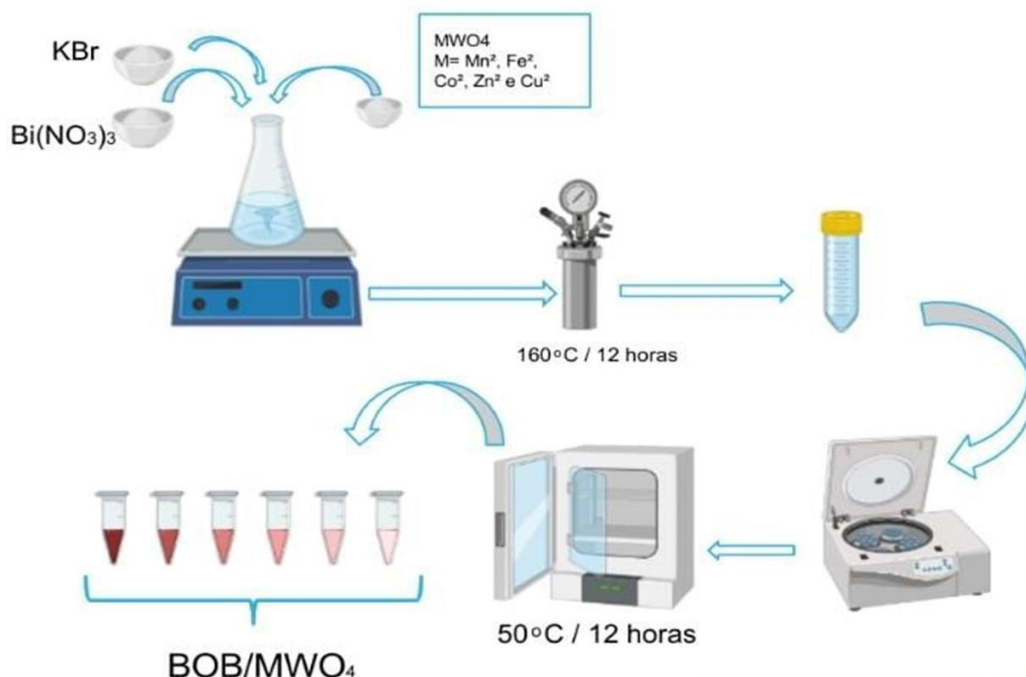
3.1 Síntese de heteroestruturas

Os compostos tungstatos MWO_4 ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}$) foram obtidos a partir de misturas de soluções de sais de Na_2WO_4 e $M(NO_3)_3$ nas devidas razões e processadas a $160\text{ }^\circ\text{C}$ em um reator selado (POURMASOUD;*et al.*, 2019), como ilustrado na Figura 2. Para a síntese de $BiOBr/MWO_4$, misturas de sais de KBr e $Bi(NO_3)_3$ nas devidas razões estequiométricas com $MnWO_4$, foram processadas a $180\text{ }^\circ\text{C}$ em um reator selado. Por fim, após o tempo reacional, os compostos foram separados em uma centrífuga, lavados com água deionizada para remoção de impureza de sais de $NaNO_3$, e colocados em uma estufa a $50\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas para remover umidade, conforme ilustrado na Figura 3. As heterojunções foram nomeadas como BOB/MWO_4 , onde $BiOBr$ é BOB e tungstato é MWO_4 contido na heterojunção.

Figura 2: Obtenção dos tungstatos de metais (MWO_4).



Fonte: Autor

Figura: 3: Obtenção das Heteroestruturas

Fonte: Autor

3.2 Análise de padrões de difração de raios X

A caracterização estrutural dos compostos de BOB/MWO₄ foi realizada por intermédio da técnica de difração de raios X, em um difratômetro de Raios-X, Raios Bruker, modelo D8 Advance. O equipamento foi operado sob as condições de 40 kV e 150 mA. A radiação utilizada para as medidas foi de cobre-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) e a velocidade de varredura empregada foi de 0,02°/min para um intervalo em 2θ de 5 à 60°.

3.3 Análise de espectros Raman

As medidas de espectroscopia Raman dos compostos de BOB/MWO₄ foram realizadas à temperatura ambiente por meio de um espectrômetro da marca Bruker, modelo RFS100, utilizando como fonte de excitação um laser de Nd-YAG com comprimento de onda de 1.064 nm e potência nominal de 100 mW.

3.4 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram conduzidas em um espectrômetro de eletrônica de varredura JEOL 7100FT. Para a análise de MEV, as amostras foram preparadas em substrato de carbono.

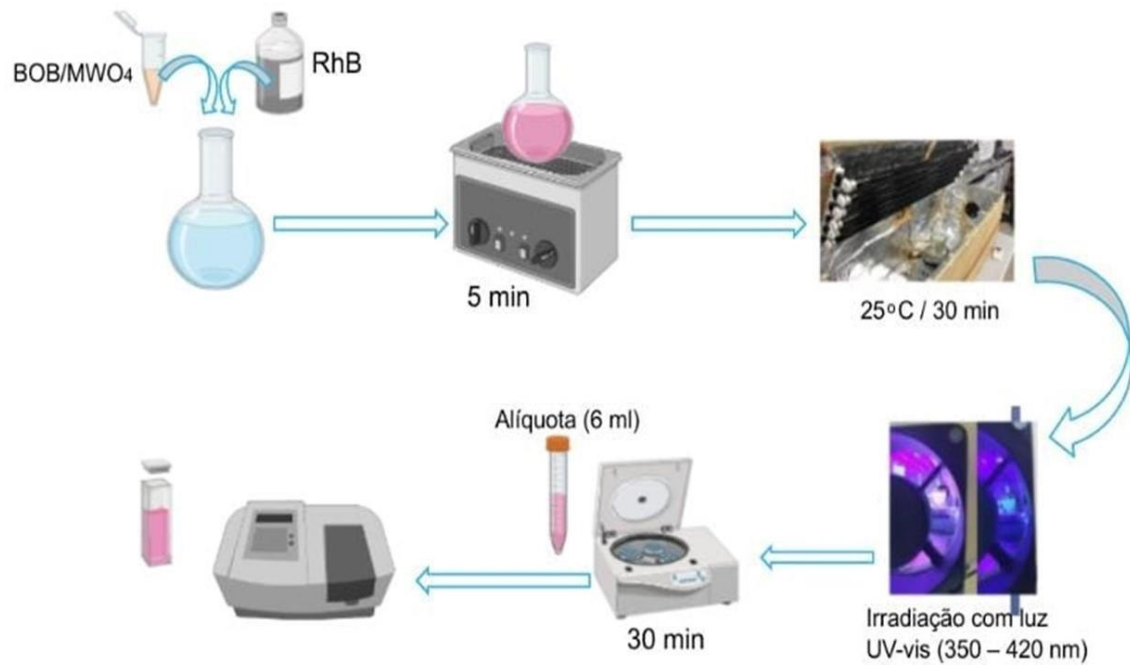
3.5 Análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão

As amostras foram preparadas em meio suspensão de acetona, material gotejado em cima de um substrato de silício até evaporar. Após evaporação a amostra foi colocada no equipamento e realizadas as medidas.

3.6 Investigação de atividade fotocatalítica

Os ensaios fotocatalíticos das amostras preparadas foram testados pela descoloração da Rodamina B (RhB) sob irradiação de luz ultravioleta (370 nm). 0,1g dos fotocatalisadores (BOB/MWO₄) foram dispersos em 100 ml da solução de RhB ($1,0 \times 10^{-5}$ mol. L⁻¹). A suspensão foi agitada no escuro por 30 min em temperatura estabilizada (25°C) para garantir o equilíbrio de adsorção e dessorção entre os fotocatalisadores e a RhB. Durante as reações fotocatalíticas, 6 mL de solução reagente foram tomados em intervalos a cada 5 minutos e centrifugados. As alíquotas foram analisadas por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (Figura 4). A porcentagem de descoloração de cada catalisador é relatada como C/C_0 , onde C_0 é a concentração inicial após o equilíbrio de adsorção-dessorção dos fotocatalisadores e C representa a concentração de RhB no tempo de iluminação.

Figura 4: Esquema do procedimento de investigação de atividade fotocatalítica.



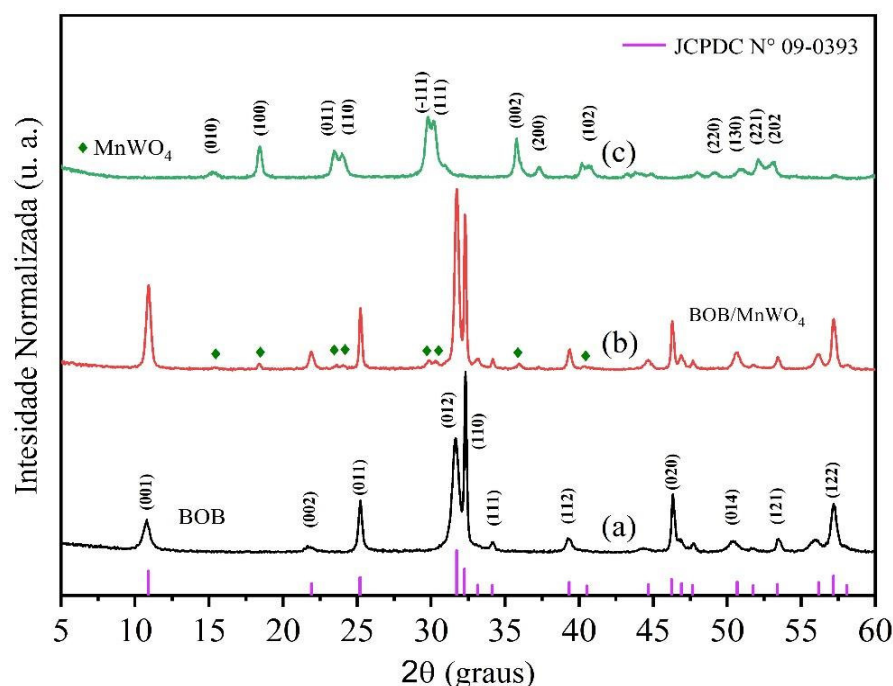
Fonte: Autor

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Difração de raios X

Padrões de difração de raios X (PDRX) para fotocatalisadores são ilustrados nas Figuras 5, 6 e 7. Na Figura 5 é apresentado o PDRX para BOB. A indexação de todos os picos foram compatíveis para a estrutura tetragonal segundo ficha cristalográfica JCPD card nº 73-2061 (LIMA; *et al.*, 2021).

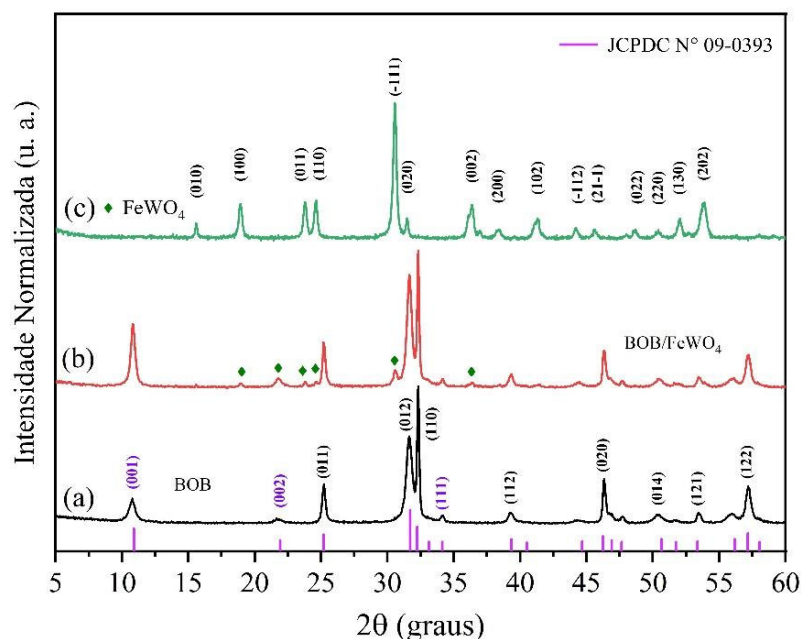
Figura 5: PDRX heterojunções. a) BOB, b) BOB/MnWO₄ e c) MnWO₄.



Ainda na Figura 5, são ilustrados PDRXs para heterojunção BOB/MnWO₄ e MnWO₄. Para os PDRXs de BOB/MnWO₄, quando comparados, o PDRX de BOB foi possível observar o surgimento de novos picos em 2θ 15.42, 18.6, 23.5, 25.2, 29.9, 30.5, 36.0 e 40.50, os quais são atribuídos para os planos (010), (100), (011), (110), (-111), (111), (002) e (102) para a estrutura monoclinica de MnWO₄, que é coerente com o PDRX para MnWO₄.

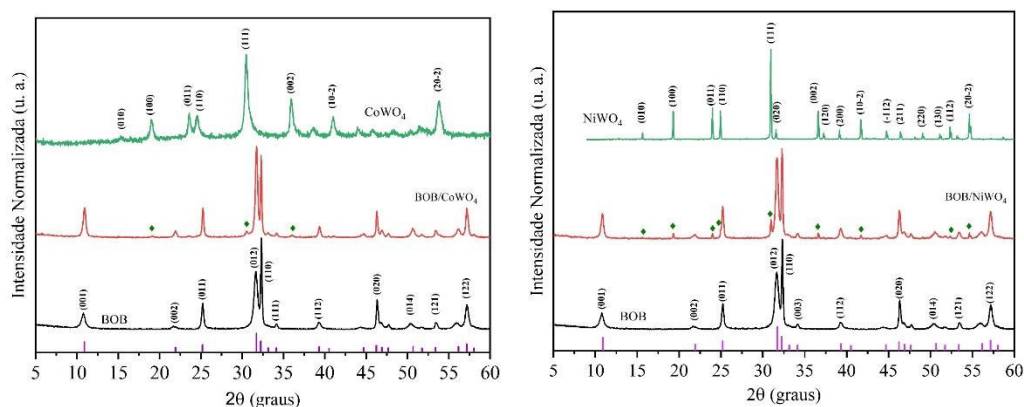
O surgimento desses novos picos no PDRXs para amostra BOB/MnWO₄ sugere que foi obtida com sucesso a heterojunção proposta. Para a amostra BOB/FeWO₄, como ilustrado na Figura 6, mesmo comportamento descrito anteriormente foi observado, sugerindo que para essa amostra, assim como para as demais foram obtidas heterojunções do tipo BOB/MWO₄, o que é melhor ilustrado na Figura 7.

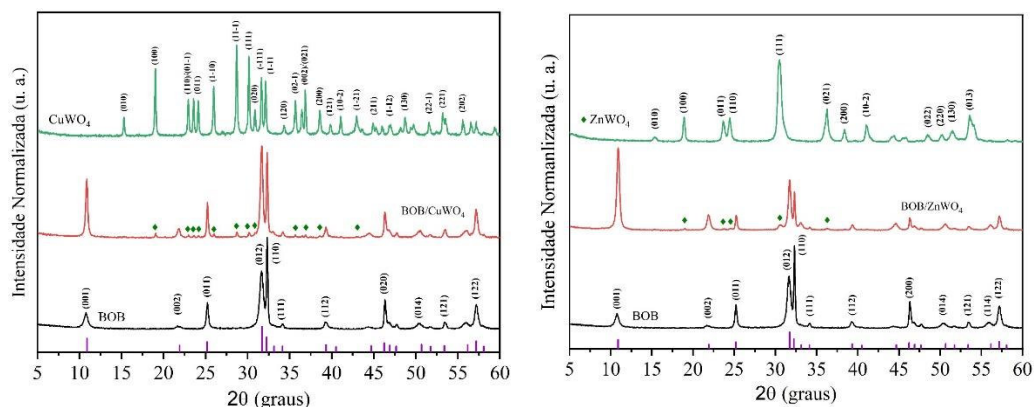
Figura 6: PDRX heterojunções. a) BOB, b) BOB/FeWO₄ e c) FeWO₄.



Um fato a ser observado para todas as heterojunções foi o aumento da intensidade no pico (001) em 2θ 10.8, o que sugere uma orientação preferencial nesse plano. Além do mais, para todos os PDRXs das heterojunções, foi observado um alargamento nos picos o que sugere uma redução do tamanho dos cristallitos. De fato, a formação da heterojunção altera de forma significativa a estrutura de BiOBr.

Figura 7: DRX do composto BOB puro, para as amostras de tungstato e para as heterojunções do tipo BOB/MWO₄ (M= Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺).

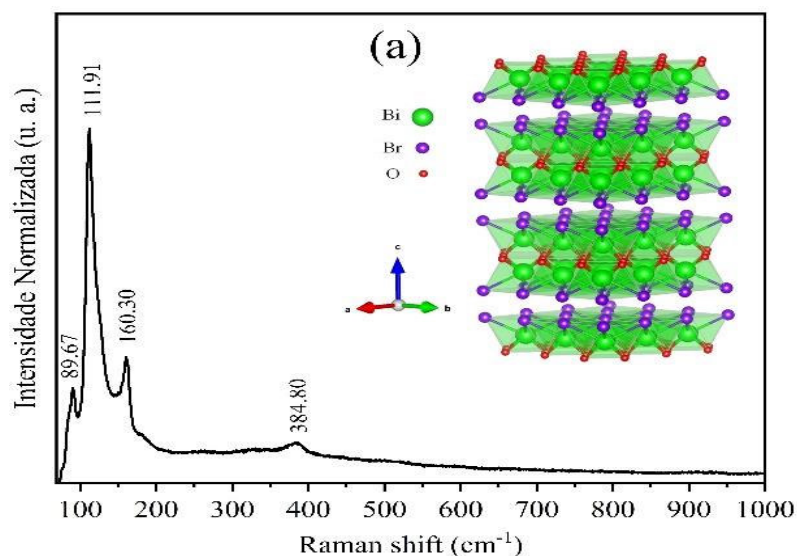


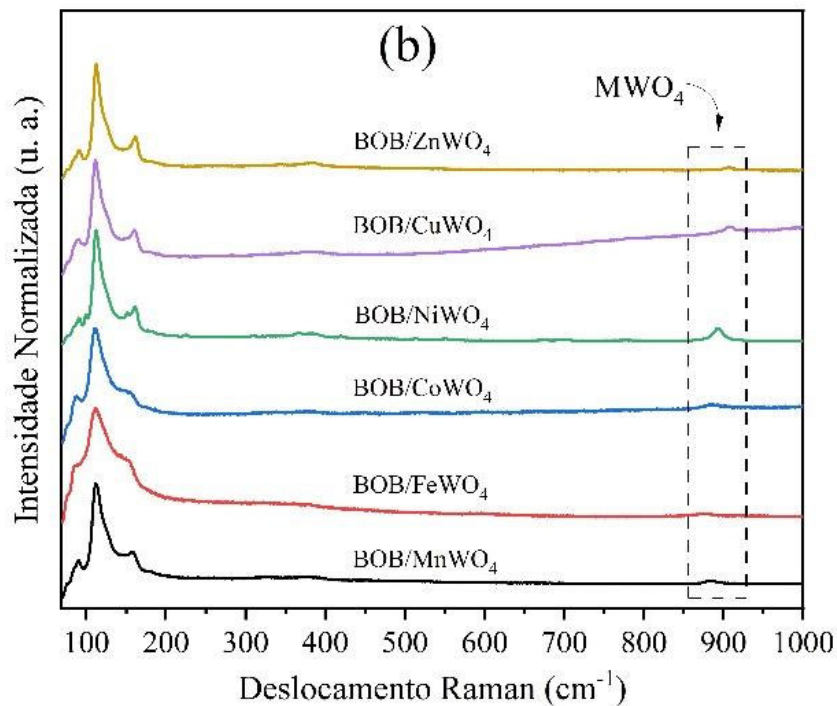


4.2 Espectroscopia Raman

Na Figura 8 são ilustrados os espectros Raman para as heterojunções BOB/MWO₄. O espectro Raman de BiOBr exibe um forte modo vibracional em 110.80 cm⁻¹ e outros modos de menor intensidade em 92.80, 160.33, e 384.80 cm⁻¹. O modo vibracional de maior intensidade (110.80 cm⁻¹) é atribuído para o modo interno A_{1g} Bi – Br, enquanto para os demais, 161.33 cm⁻¹ e 384.80 cm⁻¹, podem ser atribuídos para modo interno E_g Bi – Br, E_g. O modo vibracional em 98.13 cm⁻¹ é característico para B_{1g} para movimentos de átomos de oxigênio na rede e para alongamento de Bi – Br na rede, atribuições estas que estão de acordo com literatura (Wang et al., 2014).

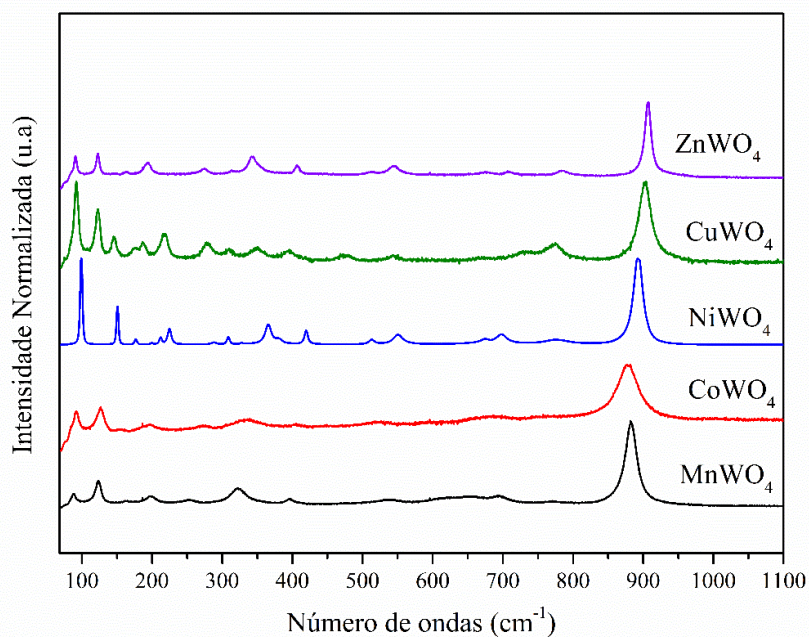
Figura 8: Espectro Raman para heterojunções. a) BOB, e b) BOB/MWO₄ (M= Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺).





Para as heterojunções BOB/MWO₄ (Figura 8 e Figura 9), embora tenha surgido um modo fraco em 891.95 cm^{-1} , com menor intensidade, este pode ser atribuído ao modo vibracional simétrico A_g do octaedro WO₆ dos clusters (Figura 9) para estrutura dos tungstatos de metais na heterojunção.

Figura 9: Espectro Raman para os compostos de tungstato ($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$)

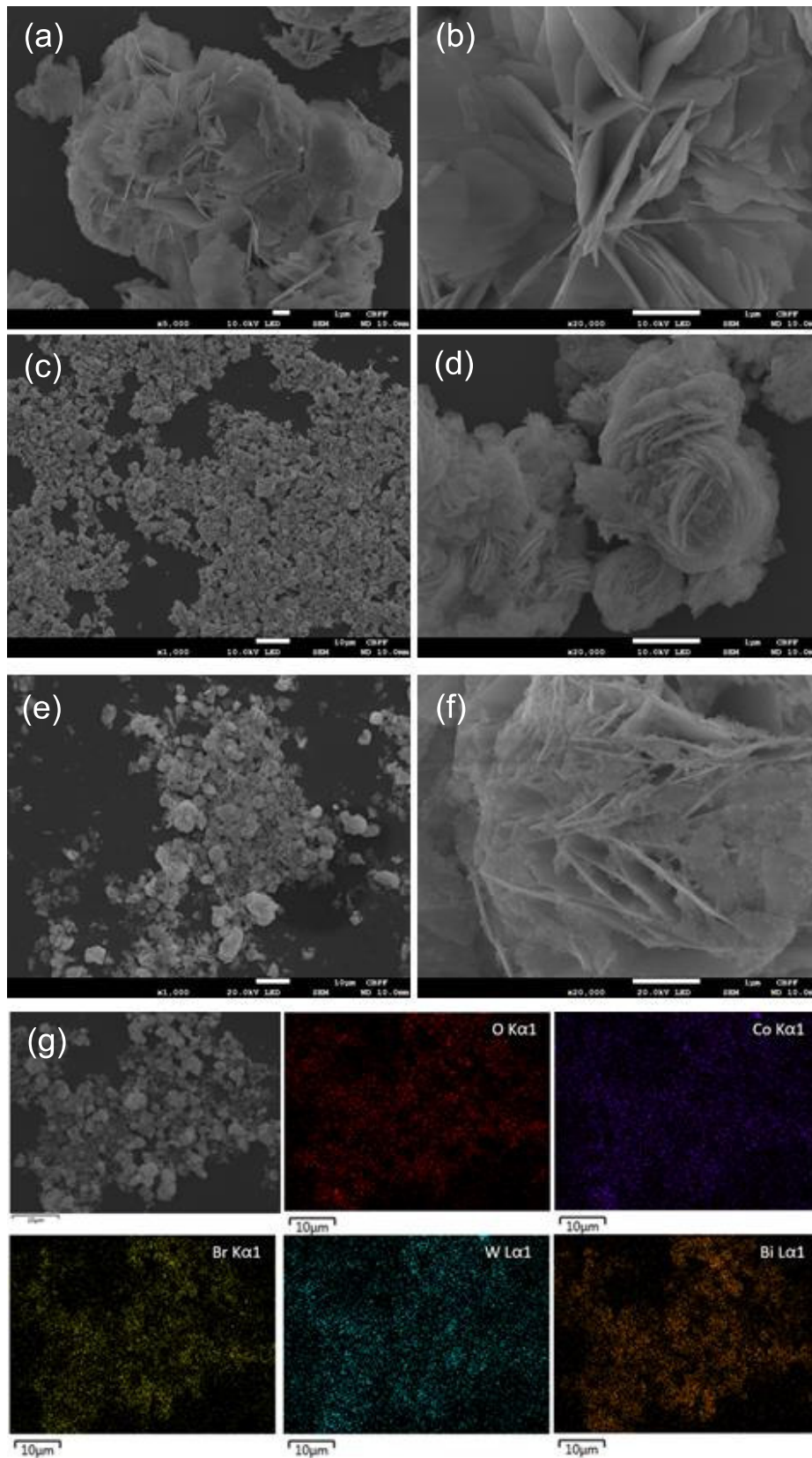


Essa observação nos espectros Raman sugere a existência de uma heterojunção, fato este que corrobora com os PDRXs de BOB/MWO₄ na Figura 5 e Figura 7.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

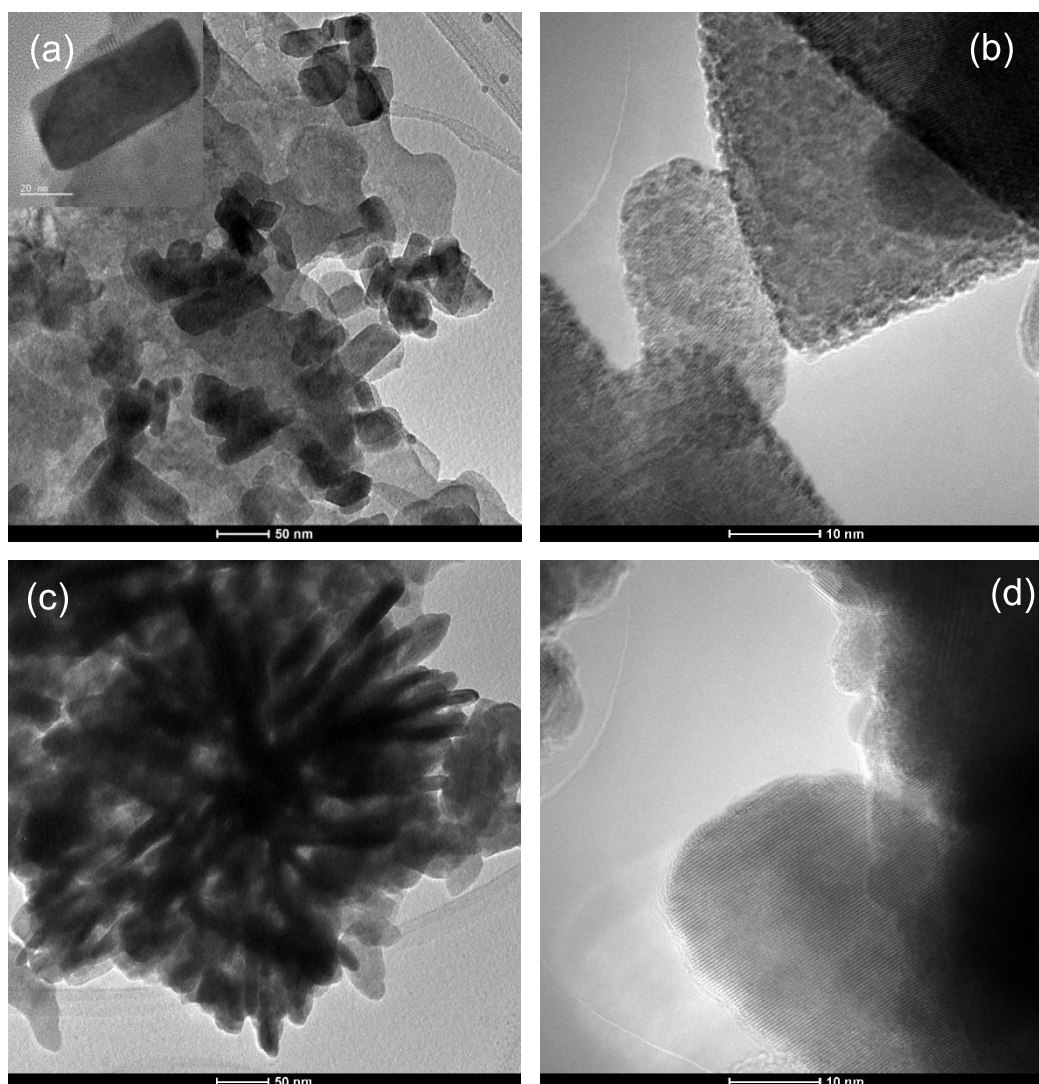
Na Figura 10, são exibidas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para BOB e heterojunções. A amostra BOB apresenta morfologia de microfiores, que são formadas por nanoplacas de aproximadamente 50 nm de espessura. Para as heterojunções BOB/CoWO₄ e BOB/ZnWO₄, a morfologia de microfiores permanece, porém é possível observar que existe outra estrutura na superfície, a qual é atribuída as estruturas dos tungstatos de metais (ZnWO₄ e CoWO₄), fato este que é comprovado pelas imagens de EDS para CoWO₄. Essa imagem (Figura 10g) comprova que essa estrutura está bem distribuída na morfologia de microfiores de BiOBr. Embora no presente momento não há imagens de MEV para as demais amostras, sugere-se que possivelmente as demais estruturas apresente o mesmo comportamento.

Figura 10: Microscopia eletrônica de varredura BiOBr (a – b), heterojunção BOB/CoWO₄ (c – d), heterojunção BOB/ZnWO₄ (e – f) e EDS para BOB/CoWO₄ (g).



Na **Figura 11** são exibidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para BOB/ZnWO₄, BOB/FeWO₄. Nessa Figura 11a é possível observar que sob a superfície das estruturas de BOB existem outras estruturas, que podem ser atribuídas a estrutura de ZnWO₄. Na Figura 7c-d, são ilustradas imagens de MET e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Nessa imagem é possível observar estruturas de aproximadamente 25 nm de largura de FeWO₄ está contida sob superfície de BOB. Assim como para as imagens de MEV, as imagens de MET comprovam a existência das heterojunções BOB/ZnWO₄, BOB/FeWO₄.

Figura 11: a) Microscopia eletrônica de transmissão de BOB/ZnWO₄, b) Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução BOB/ZnWO₄, c) Microscopia eletrônica de transmissão de BOB/FeWO₄, d) Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução BOB/FeWO₄.



4.4 Aplicação da Atividade Fotocatalítica das heterojunções

As heterojunções apresentaram resultados satisfatórios para a degradação do corante Rodamina B (RhB), eficácia que é comprovada observando o gráfico de absorção do corante, onde é notável a redução de sua concentração, quando irradiado por luz UV-vis, na presença dos fotocatalisadores.

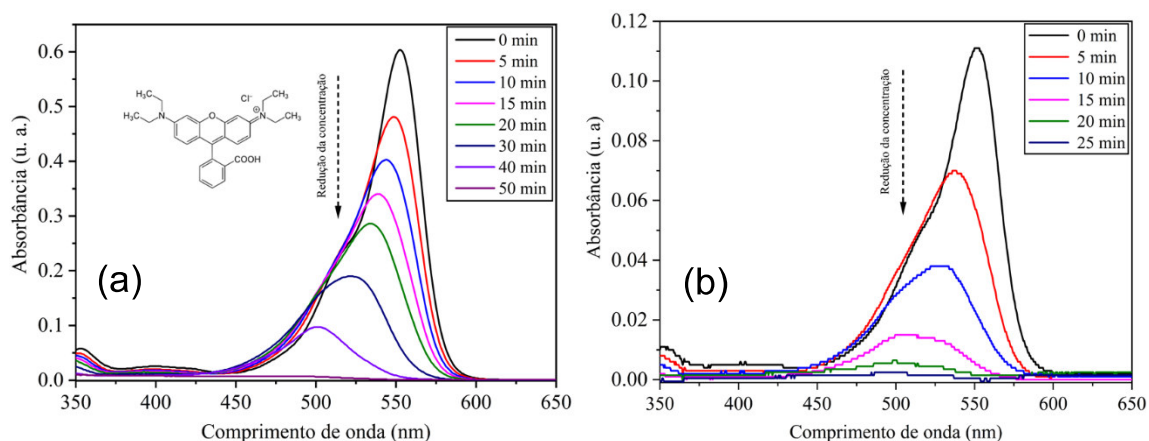
A cinética de fotodegradação do corante Rh B foi investigada considerando como sendo uma cinética de pseudo primeira ordem, como mostrado na equação 1.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad \text{Equação 1}$$

onde k é a constante de velocidade (min^{-1}); C_0 é a concentração inicial; e C é a concentração em um determinado tempo t de irradiação.

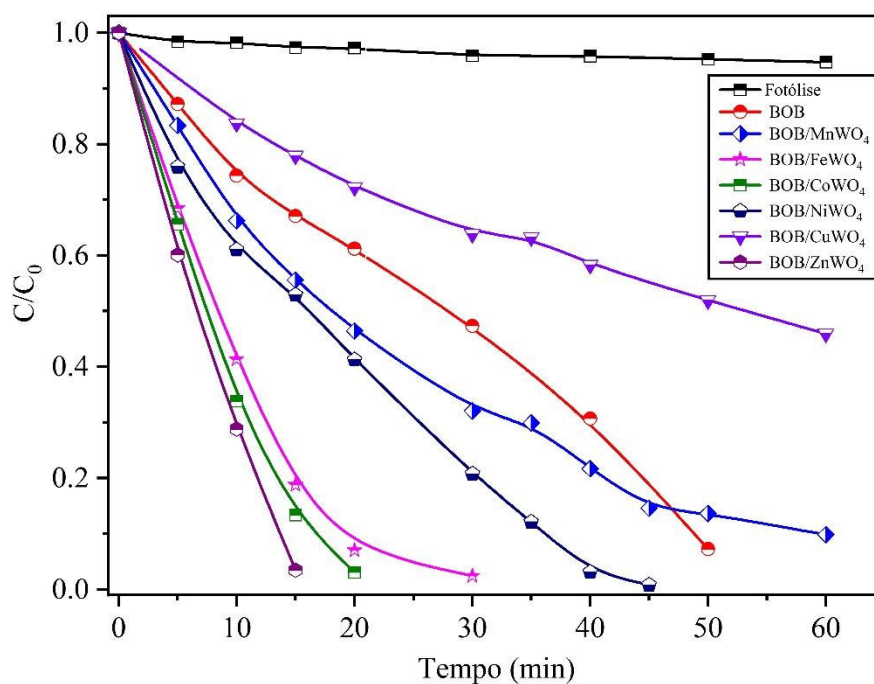
Na Figura 12 é ilustrado o espectro de absorção para fotodegradação do corante Rh B com uso do catalisador BOB e BOB/ FeWO_4 . Nessa figura foi observado que a fotocatalise usando a heterojunção BOB/ FeWO_4 foi significativamente mais rápida do que com a BOB, degradando 98 % do corante em 25 min.

Figura 12: Espectro de absorção de acompanhamento da degradação do corante Rh B com emprego de fotocatalisadores. a) BiOBr e b) BOB/ FeWO_4 .



A Figura 13 exibe uma curva de decaimento para fotólise do corante Rh B, bem como para BOB e BOB/MWO₄. Nessa figura foi possível observar que o fotocatalisador BOB fotodegrada aproximadamente 99 % do corante em 50 min, enquanto, para a maioria das heterojunções BOB/MWO₄, uma melhoria na atividade fotocatalítica foi apresentada, com um destaque para a heterojunção BOB/ZnWO₄, BOB/CoWO₄ e BOB/FeWO₄, os quais degradam o corante dentre 15 e 30 min. Aqui é visível a contribuição da estrutura de tungstato do metal (MWO₄), pois essa estrutura atua em uma melhor coleta de fótons, assim bem como em uma redução da recombinação e⁻/h⁺, contribuindo assim para uma melhora na eficiência fotocatalítica.

Figura 13: Curva de degradação para Rodamina B usando as heterojunções BOB/MWO₄ (M= Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺).



Para uma melhor visualização da eficiência fotocatalítica em termos cinéticos, na Figura 14, são ilustrados os gráficos de cinética de pseudoprimeira ordem, que mostram que a melhor fotodegradação é atribuída para a heterojunção BOB/ZnWO₄, o qual apresenta uma constante cinética de 0,216 min⁻¹ como melhor ilustrado na Tabela 1.

Figura 14: Cinética de degradação para reação entre RhB, composto BiOBr puro e heterojunções do tipo BOB/MWO₄ (M= Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺).

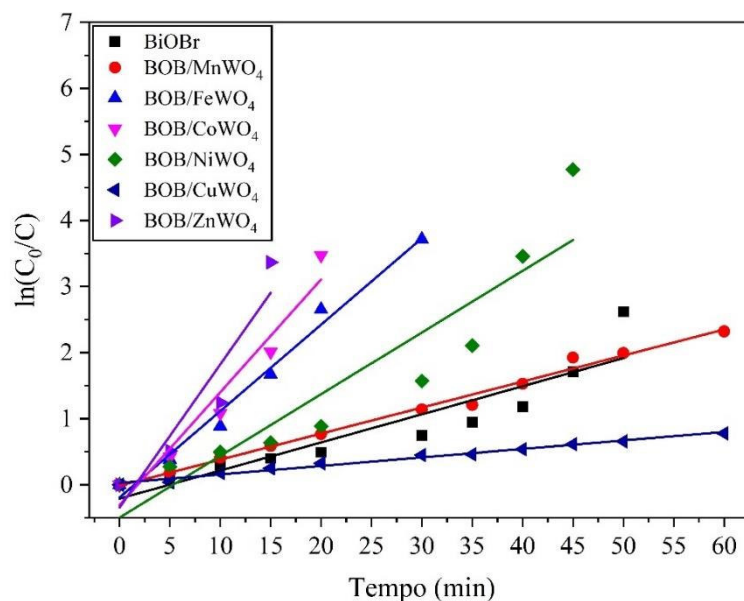


Tabela 1: Cinética de degradação para reação entre RhB, composto BiOBr puro e para as heterojunções do tipo BOB/MWO₄ (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).

Amostra	R ²	k (min ⁻¹)
BOB	0,8286	0,042
BOB/MnWO ₄	0,9893	0,039
BOB/FeWO ₄	0,9801	0,130
BOB/CoWO ₄	0,9304	0,170
BOB/NiWO ₄	0,8450	0,093
BOB/CuWO ₄	0,9842	0,012
BOB/ZnWO ₄	0,8365	0,216

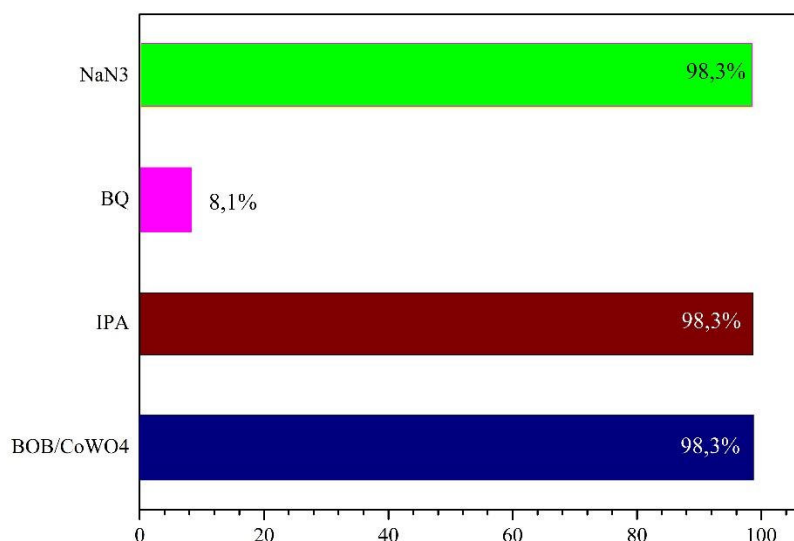
Fonte: Autor

4.4.1 Proposta de mecanismo de fotodegradação

Pesquisas como as realizadas por Xu e colaboradores (2014) possibilitaram novos estudos na tentativa de explicar o processo de fotodegradação. Para um melhor entendimento do mecanismo de ação no

processo de fotodegradação, experimentos com sequestradores de espécies oxidativas foram realizados. Álcool isopropílico (IPA), benzoquinona (BQ) e azida de sódio (NaN_3) foram usadas no meio reacional, os quais são espécies que reagem com radical hidroxila, radical superóxido e oxigênio singete, sucessivamente. Os resultados dos experimentos realizados usando BOB/ CoWO_4 como catalizador são apresentados na **Figura 15**.

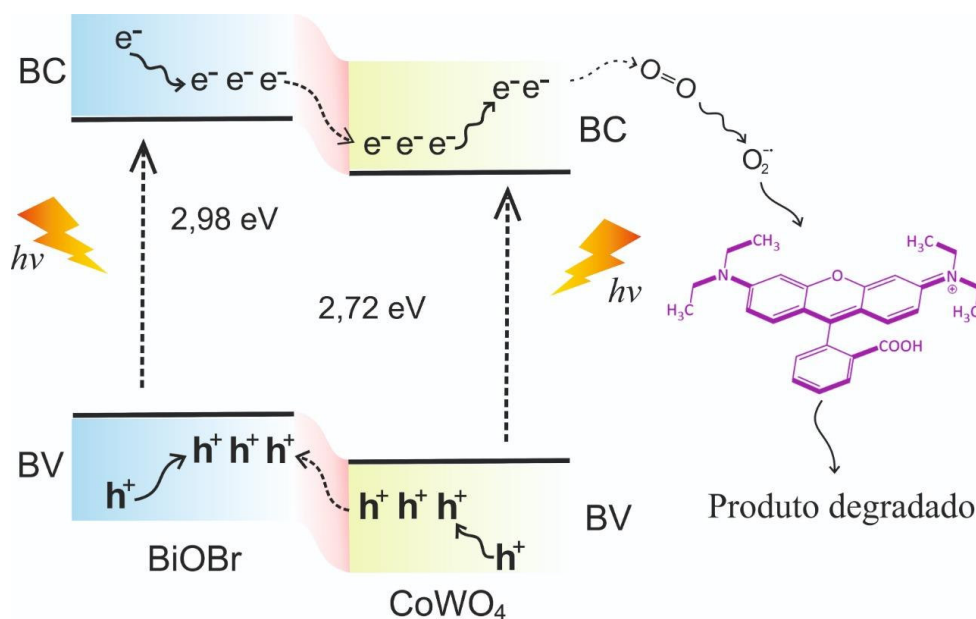
Figura 15: Cinética de degradação para reação entre RhB, composto BiOBr puro e heterojunções do tipo BOB/ CoWO_4 .



Na **Figura 15** foi possível observar que para o sistema fotocatalítico, quando adicionado quantidades de álcool isopropílico, não ocorreu alteração significativa na fotodegradação, o que também foi observado no experimento com uso de azida de sódio. Diferentemente, o experimento usando benzoquinona, uma redução drástica foi observada na fotodegradação, indicando que a espécie reagiu com radical superóxido, sugerindo que esse radical participa ativamente no processo de fotodegradação do corante RhB. Os resultados obtidos estão de acordo com os dados disponíveis na literatura.

Portanto, em se tratando de uma heterojunção, sugere-se que, para a heterojunção ao ser irradiada por luz UV-Vis, elétrons da banda de valência (BV) do BiOBr (BOB) e CoWO_4 são promovidos para banda de condução (BC) destes. Porém, devido à BC de CoWO_4 apresentar menor energia do que BC do BOB, elétrons da banda de condução do BOB são direcionados para BC do CoWO_4 . Os elétrons em CoWO_4 reagem com oxigênio adsorvido na superfície de CoWO_4 , formando radical superóxido, o qual é o responsável pela fotodegradação do corante, proposta que está mais bem ilustrada na **Figura 16**.

Figura 16: Proposta do mecanismo de degradação usando BOB/ CoWO_4 como fotocatalisador.



5 CONCLUSÃO

Neste trabalho mostrou-se que, por meio de um simples método de síntese, foi possível obter heteroestruturas do tipo BOB/MWO₄ com boa cristalinidade, fatos estes que são comprovados pelos padrões de difração de raios-X e espectroscopia Raman. As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostraram verdadeiramente que foi obtido heterojunção como proposto no trabalho, o que é também comprovado por espectroscopia de dispersão de raios-X (EDS). Com relação as heterojunções, foi observado um aumento significativo na propriedade fotocatalítica, tendo destaque para as amostras BOB/ZnWO₄, BOB/CoWO₄ e BOB/FeWO₄, na degradação do corante Rodamina B, em 15min, 20min e 30 min respectivamente. Esse fato pode está diretamente relacionado com tamanho da morfologia dos seus respectivos tungstatos na heteroestrutura, os quais encontram-se em dimensões nanométricas.

Os resultados obtidos são promissores. Portanto, como perspectivas para futuros trabalhos, sugere-se fazer análises mais avançadas como medidas de XPS, FTIR, Absorção/dessorção de N₂. Outra sugestão é realizar testes em outras amostras como fármacos, corantes orgânicos ou inorgânicos, agrotóxicos, entre outros.

Referência

AMORESI, R. A. C.; OLIVEIRA, R. C.; MARANA, N. L.; DE ALMEIDA, P. B. *et al.* CeO₂ Nanoparticle Morphologies and Their Corresponding Crystalline Planes for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. **Acs Applied Nano Materials**, 2, n. 10, p. 6513-6526, Oct 2019. Article.

ASIRI, A. M.; AL-AMOUDI, M. S.; AL-TALHI, T. A.; AL-TALHI, A. D. Photodegradation of Rhodamine 6G and phenol red by nanosized TiO₂ under solar irradiation. **Journal of Saudi Chemical Society**, 15, n. 2, p. 121-128, Apr 2011. Article.

BATMUNKH, M.; BAT-ERDENE, M.; SHAPTER, J. G. Black Phosphorus: Synthesis and Application for Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, 8, n. 5, p. 1701832, 2018.

CHEN, R. J.; ZHANG, Y.; WANG, D.; DAI, H. **J. Am. Chem. Soc.**, 123, p. 3838, 2001.

CHENG, H.; HUANG, B.; DAI, Y. Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. **Nanoscale**, 6, n. 4, p. 2009-2026, 2014. 10.1039/C3NR05529A.

DONG, S. Y.; FENG, J. L.; FAN, M. H.; PI, Y. Q. *et al.* Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review. **Rsc Advances**, 5, n. 19, p. 14610-14630, 2015. Review.

FLORÊNCIO, H. D. M.; MALPASS, G. R. P. **A Brief Explanation about Environmental Licenses in Brazil**. 2014. Disponível em: <https://www.acs.org/content/dam/acsorg/greenchemistry/news/environmental-licenses-in-brazil.pdf>. Acesso em: 15/07/2022.

FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 1, p. 1-21, 2000.

GRASSI, M. T. As águas do planeta terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, p. 31 -40, 2001.

GUO, Y.; ZHANG, G.; GAN, H.; ZHANG, Y. Micro/nano-structured CaWO₄/Bi₂WO₆ composite: synthesis, characterization and photocatalytic

properties for degradation of organic contaminants. **Dalton Transactions**, 41, n. 41, p. 12697-12703, 2012. 10.1039/C2DT31376F.

HE, H.-Y.; CAO, L.-Y.; HE, Z.; LU, J. Surface characterisations and photocatalytic property of MWO 4 (M = Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺) nanoparticles. **International Journal of Nano and Biomaterials**, 5, n. 2-3, p. 113-124, 2014.

IMAM, S. S.; ADNAN, R.; MOHD KAUS, N. H. The photocatalytic potential of BiOBr for wastewater treatment: A mini-review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9, n. 4, p. 105404, 2021/08/01/ 2021.

JANG, J. S.; KIM, H. G.; LEE, J. S. Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. **Catalysis Today**, 185, n. 1, p. 270-277, 2012/05/20/ 2012.

KAR, P.; SHUKLA, K.; JAIN, P.; SATHIYAN, G. *et al.* Semiconductor based photocatalysts for detoxification of emerging pharmaceutical pollutants from aquatic systems: A critical review. **Nano Materials Science**, 3, n. 1, p. 25-46, 2021/03/01/ 2021.

LI, Q. Q.; SONG, L. P.; LIANG, Z.; SUN, M. Z. *et al.* A Review on CeO₂-Based Electrocatalyst and Photocatalyst in Energy Conversion. **Advanced Energy and Sustainability Research**, 2, n. 2, p. 16, Feb 2021. Review.

LIMA, G. D. O.; ARAÚJO, T. P.; LIMA, J. R. D. O.; PRAZERES, G. M. P. *et al.* Biomolecule-assisted route to obtain nanostructured bismuth oxybromide with enhanced photocatalytic activity. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, 60, n. 1, p. 2-12, 2021/01/01/ 2021.

LÓPEZ, X. A.; FUENTES, A. F.; ZARAGOZA, M. M.; DÍAZ GUILLÉN, J. A. *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic evaluation of MWO₄ (M = Ni, Co, Cu and Mn) tungstates. **International Journal of Hydrogen Energy**, 41, n. 48, p. 23312-23317, 2016/12/28/ 2016.

LOW, J.; YU, J.; JARONIEC, M.; WAGEH, S. *et al.* Heterojunction Photocatalysts. **Advanced Materials**, 29, n. 20, p. 1601694, 2017.

MA, R.; ZHANG, S.; WEN, T.; GU, P. C. *et al.* A critical review on visible-light-response CeO₂-based photocatalysts with enhanced photooxidation of organic pollutants. **Catalysis Today**, 335, p. 20-30, Sep 2019. Review.

MACIEL, A. P.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Método sol-gel modificado para obtenção de alumina nanoencapsulada com terras raras. **Cerâmica**, 51, n. 317, p. 52 - 57, 2005.

MARY, Y. S.; USHAKUMARI, L.; HARIKUMAR, B.; VARGHESE, H. T. *et al.* FT-IR, FT-Raman and SERS Spectra of L-Proline. **Journal of the Iranian Chemical Society**, 6, n. 1, p. 138-144, Mar 2009. Article.

MESTRE, A. S.; CARVALHO, A. P. Photocatalytic Degradation of Pharmaceuticals Carbamazepine, Diclofenac, and Sulfamethoxazole by Semiconductor and Carbon Materials: A Review. **Molecules**, 24, n. 20, Oct 2019. Review.

PANDOLI, O.; DEL ROSSO, T.; SANTOS, V.; REZENDE, R.; MARINKOVIC, B. prototipagem de microrreatores fotocatalíticos e testes de fotodegradação de corantes orgânicos. *Química Nova*. 38, n.6, p. 859 –863, 2015.

POURMASOUD, S.; EGHBALI-ARANI, M.; AMERI, V.; RAHIMI-NASRABADI, M. *et al.* Synthesis of some transition MWO₄ (M: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) nanostructures by hydrothermal method. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, 30, n. 9, p. 8105-8144, May 2019. Review.

QUEIROZ, S. L.; BATISTA, A. A.; OLIVA, G.; DO PI. GAMBARDELLA, M. T. *et al.* The reactivity of five-coordinate Ru(II) (1,4-bis(diphenylphosphino)butane) complexes with the N-donor ligands: ammonia, pyridine, 4-substituted pyridines, 2,2'-bipyridine, bis(o-pyridyl)amine, 1,10-phenanthroline, 4,7-diphenylphenanthroline and ethylenediamine. **Inorganica Chimica Acta**, 267, n. 2, p. 209-221, 1998/01/10/ 1998.

RASHED, M. N.; EL-AMIN, A. A. Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ under different solar irradiation sources. **International Journal of Physical Sciences**, 2, n. 3, p. 073-081, 2007.

SCHARNBERG, A. R. D.; DE LORETO, A. C.; WERMUTH, T. B.; ALVES, A. K. *et al.* Porous ceramic supported TiO₂ nanoparticles: Enhanced photocatalytic activity for Rhodamine B degradation. **Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio**, 59, n. 6, p. 230-238, Nov-Dec 2020. Article.

SHIVAKUMARA, C.; SARAF, R.; BEHERA, S.; DHANANJAYA, N. *et al.* Scheelite-type MWO₄ (M=Ca, Sr, and Ba) nanophosphors: Facile synthesis, structural characterization, photoluminescence, and photocatalytic properties. **Materials Research Bulletin**, 61, p. 422-432, 2015/01/01/ 2015.

SWAMINATHAN, M.; MURUGANANDHAM, M.; SILLANPAA, M. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. **International Journal of Photoenergy**, 2013, p. 3, 2013. Editorial Material.

TASBIHI, M.; CALIN, I.; SULIGOJ, A.; FANETTI, M. *et al.* Photocatalytic degradation of gaseous toluene by using TiO₂ nanoparticles immobilized on fiberglass cloth. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, 336, p. 89-97, Mar 2017. Article.

THAKUR, R. S.; CHAUDHARY, R.; SINGH, C. Fundamentals and applications of the photocatalytic treatment for the removal of industrial organic pollutants and effects of operational parameters: A review. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, 2, n. 4, p. 42701-42738, Jul 2010. Article.

TIAN, H.; FAN, Y.; ZHAO, Y.; LIU, L. Elimination of ibuprofen and its relative photo-induced toxicity by mesoporous BiOBr under simulated solar light irradiation. **RSC Advances**, 4, n. 25, p. 13061-13070, 2014. 10.1039/C3RA47304J.

WAHI, R. K.; YU, W. W.; LIU, Y. P.; MEJIA, M. L. *et al.* Photodegradation of congo red catalyzed by nanosized TiO₂. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, 242, n. 1-2, p. 48-56, Dec 2005. Article.

WANG, H.; ZHANG, L.; CHEN, Z.; HU, J. *et al.* Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances. **Chemical Society Reviews**, 43, n. 15, p. 5234-5244, 2014. 10.1039/C4CS00126E.

WEI, X. J.; AKBAR, M. U.; RAZA, A.; LI, G. A review on bismuth oxyhalide based materials for photocatalysis. **Nanoscale Advances**, 3, n. 12, p. 3353-3372, Jun 2021. Review.

WILHELM, P.; STEPHAN, D. Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, 185, n. 1, p. 19-25, Jan 2007. Article.

WU, J. M.; ZHANG, T. W. Photodegradation of rhodamine B in water assisted by titania films prepared through a novel procedure. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, 162, n. 1, p. 171-177, Feb 2004. Article.

XIA, J. X.; DI, J.; LI, H. T.; XU, H. *et al.* Ionic liquid-induced strategy for carbon quantum dots/BiOX (X=Br, Cl) hybrid nanosheets with superior visible light-driven photocatalysis. **Applied Catalysis B-Environmental**, 181, p. 260-269, Feb 2016. Article.

XIAO, X.; HU, R. P.; LIU, C.; XING, C. L. *et al.* Facile microwave synthesis of novel hierarchical Bi₂₄O₃₁Br₁₀ nanoflakes with excellent visible light photocatalytic performance for the degradation of tetracycline hydrochloride. **Chemical Engineering Journal**, 225, p. 790-797, Jun 2013. Article.

XU, Yue. *et al.* Citric acid modulated electrochemical synthesis and photocatalytic behavior of BiOCl nanoplates with exposed {001} facets†. *Dalton Trans.*, 2014, 43, 479.

YAN, S. C.; LI, Z. S.; ZOU, Z. G. Photodegradation of Rhodamine B and Methyl Orange over boron-doped g-C₃N₄ under Visible Light Irradiation. **Langmuir**, 26, n. 6, p. 3894-3901, Mar 2010. Article.

YANG, Y.; ZHANG, C.; LAI, C.; ZENG, G. *et al.* BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalytic nanomaterials: Applications for fuels and environmental management. **Adv. Colloid. Interfac.**, 254, p. 76-93, 2018/04/01/ 2018.

ZHANG, L.; LI, Y. H.; LI, Q.; FAN, J. J. *et al.* Recent advances on Bismuth-based Photocatalysts: Strategies and mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, 419, p. 22, Sep 2021. Article.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, 21, n. 3, p. 319-325, 1998.