

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE HETEROJUNÇÕES ENTRE
HALOGENETOS DE BISMUTO E HEMATITA NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS EM FASE LÍQUIDA SOB RADIAÇÃO VISÍVEL**

KEVIN LUCAS SILVA DA ROCHA

PORTO ALEGRE – RS

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE HETEROJUNÇÕES ENTRE
HALOGENETOS DE BISMUTO E HEMATITA NA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS EM FASE LÍQUIDA SOB RADIAÇÃO VISÍVEL**

KEVIN LUCAS SILVA DA ROCHA

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Marla Azário Lansarin

PORTO ALEGRE – RS

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, XXX a Dissertação *Avaliação da atividade fotocatalítica de heterojunções entre halogenetos de bismuto e hematita na degradação de compostos orgânicos em fase líquida sob radiação visível*, elaborada por Kevin Lucas Silva da Rocha como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof Dr. Ênio Leandro Machado

Profª Dra. Tiele Caprioli Machado

Prof Dr. Márcio Schwaab

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus por me ajudar a nunca desistir mesmos nos momentos mais difíceis.

À minha família por sempre acreditar em mim e me apoiar mesmo a grande distância. Por serem meu alicerce que me manteve bem e focado para concluir este trabalho.

Ao programa de Pós-graduação em engenharia química da UFRGS por ter me dado a oportunidade de aprendizado e crescimento profissional.

Ao CNPQ e a Capes pelo suporte financeiro que foram essenciais para a continuidade do trabalho.

À prof^a. Marla por ter aceitado me orientar e pela paciência, confiança e apoio que recebi especialmente nos momentos mais difíceis onde a senhora me ajudou a encontrar o caminho, além de todo aprendizado que adquiri ao longo desses anos no laboratório.

Aos meus colegas do LARET por todo apoio durante a pesquisa seja com ajuda com os experimentos ou com boas risadas e bolos as quintas-feiras. Com vocês certamente essa caminhada foi muito mais diversidade e agrado especialmente à Janice que sempre esteve presente e me ajudou.

A IC do laboratório Juliane por ter me ajudado com o grande volume de experimentos durante a fase final do trabalho, sem sua ajuda ainda teria passado mais alguns meses no laboratório.

Aos técnicos da central analítica e do centro de microscopia da UFRGS por sempre serem solícitos e me ajudarem a realizar as caracterizações

Aos meus amigos Lucas, Ingrid, Victor, Fernanda e Bia por terem tornado meus dias em Porto Alegre mais felizes cheios de histórias que iriei lembrar com bastante alegria.

E aos demais que de alguma forma me ajudaram a passar por todas as dificuldades e atingir mais um importante objetivo.

“... Porque ter a mente boa não é o bastante; o principal é aplicá-la bem. As maiores almas são capazes tanto das maiores virtudes quanto dos maiores vícios, e aqueles que marcham lentamente podem avançar muito mais, se seguirem o caminho certo, do que os que correm, porém dele se afastam.”

Descartes em *Discurso sobre o método*, parte I.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados fotocatalisadores a partir da construção de heterojunções do tipo p-n entre os oxihalogenetos de bismuto BiOX (X = I ou Br) com a hematita (α -Fe₂O₃) visando obter melhor desempenho na fotodegradação de poluentes em meio aquoso sob radiação visível. Os BiOX foram sintetizados a partir de variações do método solvotérmico e coprecipitação. A hematita foi adicionada por tratamento hidrotérmico. Todos os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de reflectancia difusa (EDR) e ensaios de adsorção com N₂. Os ensaios fotocatalíticos foram conduzidos em reator batelada agitado mecanicamente com o catalisador em suspensão e lâmpada tipo LED, emissão de radiação apenas na região do visível, como moléculas modelos foram utilizadas a rodamina B e o fenol. Os ensaios para os catalisadores foram realizados segundo planejamentos fatoriais de experimentos 2² com repetição no ponto central. A caracterização dos BiOX mostrou que os métodos solvotérmicos sintetizaram precursores com maior área superficial e uniformidade estrutural que os obtidos via coprecipitação. O tratamento hidrotérmico reduziu a área superficial e a uniformidade dos precursores obtidos via rota solvotérmica, por outro lado promoveu aumento da uniformidade e área superficial dos precursores obtidos por coprecipitação. Os precursores de BiOI (M, T, Z e H) apresentaram k_{ap} para rodamina B de 0,0054, 0,0167, 0,0101 e 0,0104 min⁻¹ respectivamente. Enquanto para os precursores de BiOBr (L-ET, L-EG, H e Y) o k_{ap} calculado para rodamina B foi de 0,1016, 0,0947, 0,0675 e 0,0515 min⁻¹ respectivamente. O planejamento realizado com o catalisador BiOI-M teve como resultado que tempos de síntese superiores a 13 horas acarretavam queda acentuada na atividade, por essa razão se optou por manter fixo esse valor nas demais etapas. O planejamento para os demais catalisadores mostrou que a relação Fe/Bi é a variável com maior impacto sobre a atividade, a temperatura exerceu pouca influência sobre os catalisadores de BiOI, mas maior impacto sobre os catalisadores de BiOBr. Os catalisadores de BiOI (T, Z e H) apresentaram k_{ap} nos melhores pontos de 0,0419, 0,0229 e 0,0213 min⁻¹ respectivamente. Os catalisadores de BiOBr (L-ET, L-EG, H e Y) apresentaram k_{ap} nos melhores pontos de 0,1144, 0,1087, 0,0890 e 0,1082 min⁻¹ respectivamente. Os catalisadores obtidos foram capazes de degradar o fenol, confirmando atividade fotocatalítica da superfície do catalisador.

Palavras-chave: heterojunção, catalisadores, BiOX, hematita, radiação visível.

ABSTRACT

In this work, photocatalysts were synthesized from the construction of p-n heterojunctions between bismuth oxyhalides BiOX (X = I or Br) with hematite (α -Fe₂O₃) to obtain better performance in the photodegradation of pollutants in aqueous media under visible radiation. BiOX were synthesized from variations of the solvothermal method and coprecipitation. Hematite was added by hydrothermal treatment. All materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflectance spectroscopy (EDR) and N₂ adsorption assays. The photocatalytic tests were carried out in a mechanically stirred batch reactor with the catalyst in suspension with LED type lamp, emission of radiation only in the visible region, as model molecules rhodamine B and phenol were used. The tests for the catalysts were carried out according to factorial designs of 2² experiments with repetition at the central point. The characterization of BiOX showed that solvothermal methods synthesize precursors with greater surface area and structural uniformity than those obtained via coprecipitation. The hydrothermal treatment reduced the surface area and the uniformity of the precursors obtained via the solvothermal route, otherwise it promoted an increase in the uniformity and surface area of the precursors obtained by coprecipitation. The BiOI precursors (M, T, Z and H) showed k_{ap} for rhodamine B of 0.0054, 0.0167, 0.0101 and 0.0104 min⁻¹ respectively. While for BiOBr precursors (L-ET, L-EG, H and Y) the calculated k_{ap} for rhodamine B was 0.1016, 0.0947, 0.0675 and 0.0515 min⁻¹ respectively. The factorial design carried out with the BiOI-M catalyst showed that synthesis times greater than 13 hours causes a sharp drop-in activity, for this reason it was decided to keep this value fixed in the other steps. The factorial design for the other catalysts showed that the Fe/Bi ratio is the variable with the greatest impact on the activity, the temperature exerted little influence on the BiOI catalysts, but greater impact on the BiOBr catalysts. The BiOI catalysts (T, Z and H) showed k_{ap} at the best points of 0.0419, 0.0229 and 0.0213 min⁻¹ respectively. The BiOBr catalysts (L-ET, L-EG, H and Y) showed k_{ap} at the best points of 0.1144, 0.1087, 0.0890 and 0.1082 min⁻¹ respectively. The catalysts obtained were able to degrade phenol, confirming photocatalytic activity on the surface of the catalyst.

Key-words: heterojunction, catalyst, BiOX, hematite, visible-light.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Fotoativação de catalisador semiconductor.....	19
Figura 2.2: Estrutura molecular tridimensional dos BiOX.....	20
Figura 2.3: Morfologias de BiOX obtidas por diferentes solventes.....	22
Figura 2.4: Estrutura molecular tridimensional da hematita.....	23
Figura 2.5: Tipos de acoplamento de bandas em heteroestruturas entre 2 semicondutores.	28
Figura 2.6: Formação de campo elétrico interno em heteroestruturas p-n.....	29
Figura 2.7: Estrutura molecular da rodamina B.....	33
Figura 3.1: Configuração do sistema fotocatalítico.....	40
Figura 4.1a: Difractogramas comparativo entre os BiOI (M, T, Z e H)	48
Figura 4.1b: Difractogramas para catalisadores BiOI e hematita.....	49
Figura 4.2a: Difractogramas comparativo entre os BiOBr (L-ET, L-EG, H e Y)	52
Figura 4.2b: Difractogramas para catalisadores BiOBr e hematita.....	53
Figura 4.3: Imagens A-D dos precursores de BiOI: A) BiOI-M, B) BiOI-T, C) BiOI-Z e D) BiOI-H. Imagens E-H dos catalisadores de BiOI: E) BiOI-M, F) BiOI-T, G) BiOI-Z e H) BiOI-H	56
Figura 4.4: Imagens A-D para os precursores de BiOBr: A) BiOBr L-ET, B) BiOBr L- EG, C) BiOBr-H e D) BiOBr-Y. Imagens E-H para os catalisadores de BiOBr: E) BiOBr L-ET, F) BiOBr L-EG, G) BiOBr-H e H) BiOBr-Y.....	59
Figura 4.5: Gráfico comparativo entre a área superficial dos precursores e catalisadores de BiOI e BiOBr.....	61
Figura 4.6: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para precursores e catalisadores de BiOI.....	61
Figura 4.7: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para precursores e catalisadores de BiOBr.....	63
Figura 4.8: Curvas de absorvância para o BiOI e α -Fe ₂ O ₃ /BiOI.....	65
Figura 4.9: Curvas de absorvância para o BiOBr e α -Fe ₂ O ₃ /BiOBr.....	66
Figura 4.10: Ensaio de Fotólise para a Rodamina B (25 ppm)	67
Figura 4.11: Curva de adsorção de rodamina B para os precursores BiOI.....	68
Figura 4.12: Curva de adsorção de rodamina B para os precursores BiOBr.....	68

Figura 4.13a: Relação entre a área superficial e o percentual adsorvido para os precursores de BiOI.....	69
Figura 4.13b: Relação entre a área superficial e o percentual adsorvido para os precursores de BiOBr.....	69
Figura 4.14: Curva de degradação de rodamina B no visível para os precursores de BiOI.....	70
Figura 4.15: Relação entre a área superficial e a constante cinética k para os precursores de BiOI.....	71
Figura 4.16: Curva de degradação de rodamina B no visível para os precursores de BiOBr.....	72
Figura 4.17: Relação entre a área superficial e a constante cinética k para os precursores de BiOBr.....	72
Figura 4.18: Comparação entre os precursores de BiOI e BiOBr através da cinética de degradação da rodamina B.....	73
Figura 4.19: Curva de adsorção de rodamina B para os catalisadores α -Fe ₂ O ₃ /BiOI	75
Figura 4.20: Curva de adsorção de rodamina B para os catalisadores α -Fe ₂ O ₃ /BiOBr	76
Figura 4.21: Relação fração Fe/Bi com a constante k.....	77
Figura 4.22: Efeito de granulometria sobre a atividade fotocatalítica.....	78
Figura 4.23: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados com significância de 5%.....	78
Figura 4.24: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados com significância de 5% para os catalisadores BiOI-T (I), BiOI-Z (II) e BiOI-H (III)	80
Figura 4.25: Gráfico de superfície da constante k em relação aos efeitos fração de ferro e temperatura para os α -Fe ₂ O ₃ /BiOI. I – BiOI-T, II – BiOI-Z e III – BiOI-H.....	81
Figura 4.26: Cinética de degradação para os catalisadores de BiOI (T, Z e H) frente a rodamina B.....	82
Figura 4.27: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados com significância de 5% para os catalisadores I - BiOBr L-ET, II – BiOBr L-EG, III - BiOBr– H e IV - BiOBr– Y.....	83
Figura 4.28: Gráfico de superfície da constante k em relação aos efeitos fração de ferro e temperatura para os α -Fe ₂ O ₃ /BiOI: I – BiOBr-L-ET, II – BiOBr-L-EG, III – BiOBr-H e IV –BiOBr-Y.....	85

Figura 4.29: Cinética de degradação para os catalisadores de BiOBr (L-ET, L-EG, H e Y) frente a rodamina B.....	86
Figura 4.30: comparação entre a constante k_{ap} dos catalisadores de BiOI e BiOBr frente a rodamina B.....	87
Figura 4.31: Ensaio de fotólise para o fenol (50 ppm)	89
Figura 4.32a: Curva de adsorção de fenol para os catalisadores α -Fe ₂ O ₃ /BiOI.....	89
Figura 4.32b: Curva de adsorção de fenol para os catalisadores α -Fe ₂ O ₃ /BiOBr.....	90
Figura 4.33a: relação entre o percentual adsorvido de fenol e a área superficial para os catalisadores de BiOI.....	91
Figura 4.33b: relação entre o percentual adsorvido de fenol e a área superficial para os catalisadores de BiOBr.....	91
Figura 4.34: curvas de degradação do fenol (50 ppm) para os catalisadores BiOI e BiOBr..	92
Figura 4.35: Cinética de degradação do fenol (50 ppm) segundo reação de pseudo-primeira ordem para os catalisadores BiOI e BiOBr.....	93
Figura 4.36: comparação entre a constante k_{ap} dos catalisadores de BiOI e BiOBr frente ao fenol.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Reagentes consumidos durante a pesquisa.....	34
Tabela 3.2: Equipamentos utilizados durante a pesquisa.....	35
Tabela 3.3: Métodos de síntese dos BiOX (X = I, Br) e identificação dos precursores.....	36
Tabela 3.4: Matriz do planejamento realizado para o BiOI-M.....	46
Tabela 3.5: Matriz do planejamento realizado para os demais catalisadores.....	46
Tabela 4.1: Relação método de preparo com morfologia para o BiOI.....	57
Tabela 4.2: Relação método de preparo com morfologia para o BiOBr.....	58
Tabela 4.3: Energia de band-gap para o BiOI e α -Fe ₂ O ₃ /BiOI.....	65
Tabela 4.4: Energia de band-gap para o BiOBr e α -Fe ₂ O ₃ /BiOBr.....	66
Tabela 4.5: Modelos não-codificados gerados pelo planejamento fatorial 2 ² com triplicata no ponto central para o α -Fe ₂ O ₃ /BiOI.....	80
Tabela 4.6: Comparação entre a atividade dos precursores e catalisadores de BiOI.....	82
Tabela 4.7: Modelos não-codificados gerados pelo planejamento fatorial 2 ² com triplicata no ponto central para o α -Fe ₂ O ₃ /BiOBr.....	84
Tabela 4.8: Comparação entre a atividade dos precursores e catalisadores de BiOBr.....	87
Tabela 4.9: Comparação entre a atividade dos catalisadores de BiOI e BiOBr na degradação do fenol.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Alaranjado de Metila
BC	Banda de Condução
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
BV	Banda de condução
CTAB	Brometo de Cetiltrimetilamônio
DMAC	Dimetilacetadamida
DRX	Difração de Raios X
EG	Etileno Glicol
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
ERD	Espectroscopia de Reflectância Difusa
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
ET	Etanol
FH	Fotocatálise Heterogênea
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta Resolução
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	Comissão Mista em Padrões de Difração
LED	Diodo Emissor de Luz
MEV (SEM)	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
POA	Processos Avançados de Oxidação
PVP	Polivinilpirolidona
Rhb	Rodamina B
TEM (MET)	Microscopia Eletrônica de Transmissão
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Concentração do precursor ou catalisador (g/L)
C_0	Concentração inicial do precursor ou catalisador (g/L)
e^-	Elétron
eV	Elétron-Volt
h^+	Lacuna positiva
k_{ap}	Constante cinética aparente (min^{-1})
K	Temperatura em Kelvin
Ppm	Partes por milhão (mg/kg)

Sumário

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Breve introdução à fotocatalise heterogênea	18
2.2	Fotocatalisadores ativados sob luz visível	19
2.2.1	Oxihalogenetos de bismuto	20
2.2.2	Hematita	22
2.2.3	Visão geral da Reação foto-Fenton heterogênea	24
2.3	Sínteses de catalisadores	25
2.3.1	Método hidrotérmico	25
2.3.2	Método solvotérmico	25
2.3.3	Coprecipitação química	26
2.3.4	Outras técnicas de síntese	26
2.4	Heterojunção	27
2.4.1	Classificação e principais características	27
2.4.2	Heterojunção p-n	29
2.5	Informações adicionais sobre as moléculas teste	32
2.5.1	Rodamina B	32
2.5.2	Fenol	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	Materiais e equipamentos	34
3.2	Síntese dos precursores	35
3.2.1	Oxi-iodetos de bismuto (BiOI)	36
3.2.2	Oxibrometos de bismuto (BiOBr)	37
3.3	Síntese dos catalisadores α -Fe ₂ O ₃ /BiOX (X = I ou Br)	38
3.4	Caracterização dos precursores e catalisadores	39
3.4.1	Difração de raios X	39
3.4.2	Área superficial específica	39
3.4.3	Espectroscopia de Reflectância Difusa (EDR)	39
3.4.4	Microscopia de eletrônica de varredura (MEV)	39

3.5 Reator fotocatalítico	40
3.5.1 Configuração do sistema	40
3.4.2 Metodologia para os ensaios fotocatalíticos	41
3.6 Sistema analítico.....	43
3.7 Ensaios preliminares.....	43
3.7.1 Ensaio de Adsorção	44
3.7.2 Ensaio de Fotólise.....	44
3.7.3 Influência da granulometria na atividade fotocatalítica	44
3.8 Atividade fotocatalítica dos precursores e hematita.....	44
3.9 Atividade fotocatalítica dos catalisadores α -Fe ₂ O ₃ /BiOX (X = I ou Br)	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 Caracterização dos precursores e catalisadores	48
4.1.1 Análise por difração de raios X (DRX)	48
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	56
4.1.3 Área superficial.....	60
4.1.4 Energia de Band-gap	64
4.2 Atividade fotocatalítica dos precursores	66
4.2.1 Ensaios preliminares.....	67
4.2.2 Ensaios de Fotodegradação	70
4.3 Avaliação da atividade fotocatalítica das heterojunções	74
4.3.1 Ensaios preliminares.....	74
4.3.2 Síntese dos catalisadores – Planejamento Fatorial de Experimentos	78
4.3.3 Validação com fenol.....	88
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS.....	106
APÊNDICE B – MÉTODOLOGIA PARA CÁLCULO DE BAND-GAP	112
APÊNDICE C – DADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA.....	114

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico e a expansão das cidades têm aumentado a quantidade de poluentes despejados nos recursos hídricos. Muitos desses poluentes são resistentes aos métodos de tratamento convencionais devido à complexidade da sua estrutura molecular, além disso permanecem ativos na natureza por longo tempo, sendo conhecidas como refratários. A Fotocatálise Heterogênea (FH) apresenta-se como uma alternativa para o tratamento desses compostos (LOPES, 2014).

A Fotocatálise Heterogênea é um método amplamente conhecido na literatura de operação simples, de baixo custo e pouco seletivo, nela ocorre a fotoexcitação da superfície de um catalisador, normalmente um semicondutor, por meio da radiação luminosa. A luz ao incidir sobre a superfície do catalisador produz um par eletrônico elétron lacuna ($e^- - h^+$) que ao interagir com o poluente é capaz de degradá-lo diretamente ou indiretamente por meio de radicais livres. Para que o catalisador seja ativado é necessário que a luz incidente tenha energia igual ou superior ao band-gap do catalisador (TORRES, 2019).

A maioria dos catalisadores empregados na FH são ativados com radiação UV tais como os semicondutores dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO), os mais empregados nessa área. Como a luz solar é composta por uma grande quantidade de luz visível (48 % do espectro), além de ser uma fonte de energia limpa, abundante e renovável, a busca por catalisadores ativos no visível tem sido intensa (DONG, 2015).

Uma classe de fotocatalisadores ativos no visível que tem chamado atenção em virtude da estabilidade química, capacidade de reuso e baixa toxicidade são os oxihalogenetos de bismuto ($BiOX$ onde $X = Cl, Br, I, F$). Esses semicondutores são classificados como compostos ternários pertencentes aos grupos V-VI-VII da tabela periódica, e se destacam, também, por suas propriedades elétricas e óticas como na obtenção de eletrodos e construção de células solares. Na FH os mais estudados são os compostos $BiOI$ e $BiOBr$ porque são capazes de absorver os fótons na região do visível sem necessitar de alguma modificação. O $BiOI$ tem como maior vantagem a absorção no visível por conta do menor band-gap (1,7 V), já o $BiOBr$ tem maior potencial de degradação por conta da banda de valência ser mais oxidante que o do $BiOI$. Apesar das vantagens e capacidade de operar no visível, ambos catalisadores ($BiOI$ e $BiOBr$) contam com

problemas de recombinação e baixa difusão das cargas fotogeradas, o que diminui a sua eficiência como fotocatalisadores (ARRUMUGAM e CHOI, 2020).

Uma forma de resolver tais problemas é o emprego de heterojunções, que são a combinação de dois ou mais semicondutores de modo que a interface entre as bandas eletrônicas de ambos resulte em uma nova configuração eletrônica superior a que se tinha com os semicondutores separadamente. Ao todo existem 3 métodos de acoplamento entre os semicondutores, dentre eles o melhor acoplamento é o do tipo II, por permitir que as cargas fotogeradas migrem entre as bandas de ambos os semicondutores, o que melhora a separação das cargas. Nos demais métodos essa separação é inexistente (I) ou menos eficiente (III) (PILONETTO, 2016).

A heterojunção p-n é um caso especial das heterojunções do tipo II, onde são combinados um catalisador do tipo p com o tipo n. A diferença entre uma heterojunção do tipo II tradicional e uma do tipo p-n é a formação de um campo elétrico interno entre as bandas do semicondutor n em direção ao semicondutor p, esse processo acelera ainda mais a separação entre as cargas o que diminui o problema da recombinação. Os oxihalogenetos de bismuto podem formar esse tipo de heterojunção quando combinados com um semicondutor do tipo n já que eles são do tipo p. Um semicondutor do tipo n barato, abundante e ativo no visível é a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que é a forma mais estável dos óxidos de ferro. A hematita possui elevada capacidade de absorver fótons no visível por conta do baixo band-gap, mas sofre com baixa difusão e alta de cargas o que diminui sua eficiência fotocatalítica (Souza Filho, 2020).

Com base no que foi exposto, este trabalho tem como objetivo principal construir uma heterojunção do tipo p-n entre os oxihalogenetos de bismuto com a hematita e avaliar se os catalisadores heterocompostos produzidos são ativos no visível e com atividade fotocatalítica superior em comparação aos materiais de origem. A avaliação será realizada por meio de ensaios de fotodegradação no visível do corante rodamina B.

Há ao todo 4 objetivos secundários: o primeiro é avaliar a atividade fotocatalítica dos catalisadores frente ao fenol para se atestar a eficiência dos catalisadores frente a uma molécula refratária e incolor. O segundo é investigar se a maior atividade inicial do oxihalogeneto garante uma maior atividade final do catalisador. O terceiro é analisar se o método de preparo do oxihalogeneto impacta na atividade do catalisador final. E por último se o método empregado para realizar as heterojunção modifica a morfologia dos oxihalogenetos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção tem por objetivo apresentar a heterojunção p-n entre a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e os oxihalogenetos de bismuto (BiOX , $X = \text{Br}$, I e Cl) como uma estratégia eficiente para melhorar a atividade fotocatalítica do material na região do visível. Para facilitar o entendimento será introduzido brevemente a fotocatalise heterogênea e as principais informações sobre os semicondutores empregados na heterojunção. Além disso, maior detalhe sobre as moléculas alvo será fornecido.

2.1 Breve introdução à fotocatalise heterogênea

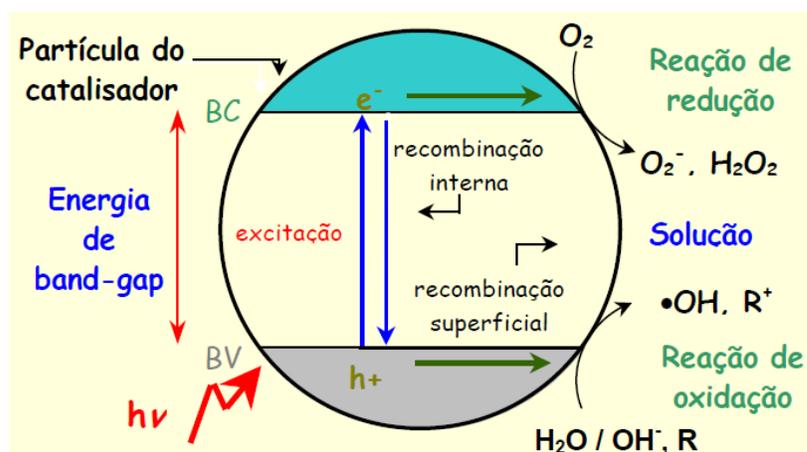
Das ferramentas desenvolvidas para conseguir degradar compostos refratários e persistentes a fotocatalise heterogênea (FH), uma classe dos Processos Avançados de Oxidação (POA), tem chamado atenção por conseguir mineralizar parcial ou completamente uma ampla variedade de compostos orgânicos com baixo custo operacional, baixa seletividade e com a possibilidade de reuso. A FH, assim como todo POA, promove em reações redox com os poluentes por meio de espécies oxidantes, a principal delas é o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) com elevado potencial de oxidação (2,8 V/EPH, comparado com eletrodo padrão de hidrogênio). Essas espécies por meio de reações em cadeia transformam a matéria orgânica em compostos menores, sais inorgânicos, água e dióxido de carbono (LOPES, 2014).

Segundo Torres (2019) os POA podem ser classificados de forma simplificada em sistemas heterogêneos, quando há presença de catalisador sólido insolúvel, e homogêneos quando não. Além disso, os sistemas podem vir acompanhados de um campo físico externo, no caso da fotocatalise esse campo é a energia luminosa que pode ser de vários tipos: luz ultravioleta (UV), visível, solar e infravermelho.

Na FH os radicais são produzidos quando um fotocatalisador, na maioria das vezes um semicondutor, é irradiado com energia equivalente ou superior ao band-gap. Isso faz com que um elétron da banda de valência (BV) migre para a banda de condução (BC) gerando um par elétron-lacuna, ou $e^- - h^+$, que são responsáveis por promover as reações de oxirredução na superfície do catalisador, degradando o poluente, e ao mesmo tempo produzindo espécies oxidantes. A lacuna tem carácter oxidante (1 a 3,5 V/EPH) e o elétron carácter redutor (-1,5 a 0,5 V/EPH). Somente os

pares que migram para a superfície do catalisador se tornam elegíveis para o processo fotocatalítico, os demais, que permanecem no interior do catalisador (bulk), acabam recombinando. A lacuna em virtude do carácter fortemente oxidante pode degradar diretamente poluentes ou moléculas de água produzindo radical $\cdot\text{OH}$ enquanto o elétron reduz o oxigênio dissolvido transformando-o em íon radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$). Em síntese, o par elétron-lacuna é um ponto crítico da FH sendo necessário evitar ao máximo as perdas por recombinação com a liberação de calor. A forma de mitigar esse problema será apresentada adiante neste trabalho. A Figura 2.1, a seguir, esquematiza o processo de formação dos pares e espécies oxidantes. Por ser um processo amplamente estudado na literatura dados adicionais podem ser encontrados nas referências (HERRMANN, 1999; MONTAGNER *et al.*, 2005; PIGNATELLO, 2006; LOPES, 2014).

Figura 2.1: Fotoativação de catalisador semiconductor



Fonte: MONTAGNER, 2005

2.2 Fotocatalisadores ativados sob luz visível

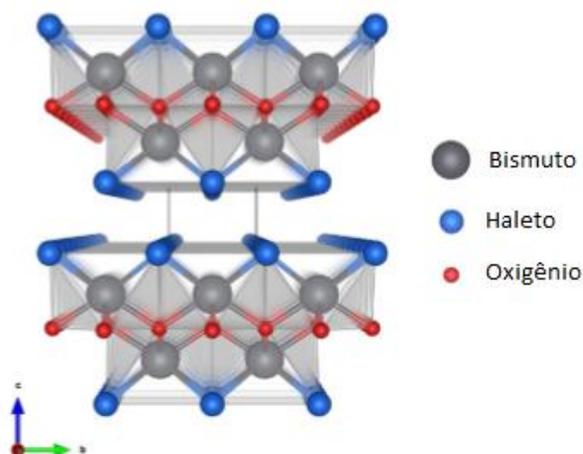
A maioria dos catalisadores empregados na FH são óxidos semicondutores que são ativados sob luz ultravioleta ($<388 \text{ nm}$) em razão do largo band-gap ($>3,0 \text{ eV}$). Essa característica dificulta o emprego de radiação solar nos processos fotocatalíticos uma vez que somente 5% do espectro solar é composto por UV. Grande interesse tem sido dado à radiação solar em virtude de ser uma fonte natural, limpa e abundante de energia.

Alguns semicondutores os apresentam band-gap inferior a 3,0 eV possibilitando a fotogeração de cargas a partir da luz visível. A seguir serão apresentadas duas classes de semicondutores bastante promissores na FH no visível com suas vantagens e limitações (DONG, 2015; PIGNATELLO, 2006; RIBEIRO, 2016).

2.2.1 Oxihalogenetos de bismuto

Os oxihalogenetos de bismuto (BiOX, onde X = F, Cl, I e Br) são um grupo de fotocatalisadores pertencentes aos semicondutores ternários (V-VI-VII) que se destacam por suas propriedades elétricas, óticas e eletrônicas. São compostos empregados na desinfecção de água, remoção de poluentes, redução de CO₂, fixação de nitrogênio entre outros. São materiais quimicamente inertes, resistentes à corrosão e não tóxicos. Dentre os BiOX, os oxihalogenetos de iodo (BiOI) e bromo (BiOBr) apresentam atividade fotocatalítica sob luz visível, ao contrário dos demais, devido ao menor band-gap (<3,0 eV). As suas propriedades advêm da sua estrutura molecular formada por camadas de [Bi₂O₂]⁺ intercaladas por duplas de átomos de halogênios X⁻ que produzem um campo elétrico no interior do material onde processos de dissociação eletrônica e formação de pares elétron-lacunas ocorrem. As camadas são unidas por forças de Van der Waals que confere uma estrutura cristalina tetragonal do tipo matloquita como indica a Figura 2.2. São compostos quimicamente inertes, resistentes à corrosão e não tóxicos (GAO, 2021; SHARMA, 2019).

Figura 2.2: Estrutura molecular tridimensional dos BiOX



Fonte: Adaptado de ARUMUGAM e CHOI, 2020

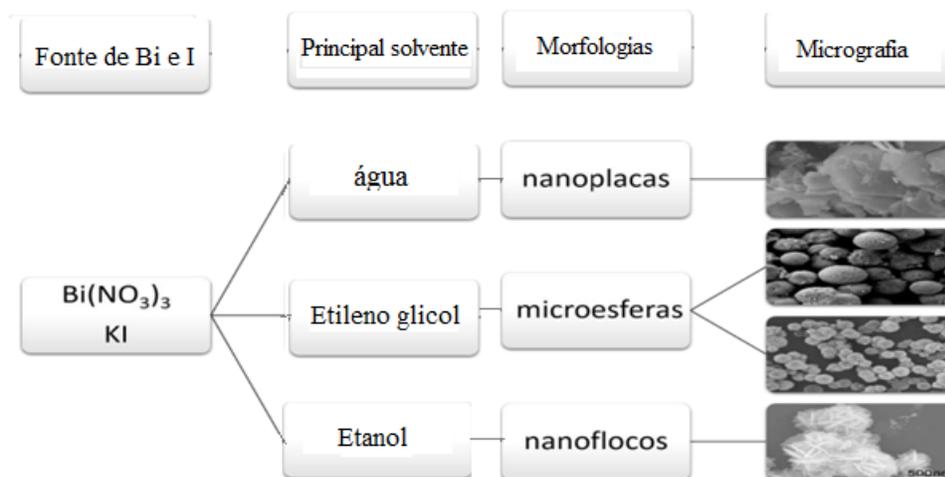
Dentre os oxihalogenetos de bismuto o BiOI é aquele que possui o menor band-gap (em torno de 1,7eV), em consequência disso absorve com mais facilidade a luz visível em relação aos demais BiOX. O BiOBr possui band-gap mais elevado (2,8 eV) e apesar de ser menos eficiente que o BiOI na captura dos fótons do visível tem a vantagem de sofrer menos com a recombinação de cargas. O valor do band-gap reduz com o aumento do número atômico do halogeneto, os demais BiOX como o BiOCl e BiOF são ativados apenas no UV. A atividade fotocatalítica dos BiOX é afetada especialmente pela recombinação das cargas fotogeradas e, assim, técnicas de dopagem com metais e acoplamento de semicondutores tem sido aplicadas (SHARMA, 2019). Na seção 2.4 uma dessas técnicas será abordada em detalhes

A síntese dos BiOX se processa por diferentes técnicas sempre partindo de precursores de bismuto e iodo, os mais utilizados são o nitrato de bismuto pentahidratado $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ e um sal de halogeneto. As principais técnicas de síntese são a rota hidro/solvotérmica e precipitação em razão da simplicidade, baixo custo e facilidade operacional; na seção 2.3 será abordado em detalhe o funcionamento dessas técnicas (RIBEIRO, 2016).

A formação do BiOX é afetada pelas condições de síntese (temperatura, tempo, pH) e, em especial, pelo solvente utilizado (água, etanol, etileno glicol e outros) segundo o processo de Ostwald-ripening. Nesse processo, primeiramente um núcleo cristalino é formado em meio supersaturado seguido de um crescimento anisotrópico através da adição de íon por íon. As partículas maiores são formadas de acordo com a Lei de Gibbs-Thompson através da sobreposição de partículas menores. Em seguida, as nanopartículas se agregam na forma de nanoplacas por meio da dissolução e recristalização dos reagentes segundo o processo de Ostwald-ripening. O uso de solventes impacta na velocidade desse processo e a coordenação e viscosidade desses solventes são as principais variáveis. Solventes viscosos retardam o crescimento dos cristais e reduzem o tamanho das nanoplacas ao passo que solventes mais viscosos aumentam o tamanho das nanoplacas. As nanoplacas de menor tamanho tendem a se agregar em estruturas tridimensionais do tipo microesfera, microflocos, flor, dentre outras enquanto as microplacas maiores se sobrepõem em estruturar bidimensionais. Adicionalmente a coordenação dos solventes orienta a formação dos cristais: o uso de solventes pouco viscosos

como a água predomina o crescimento da faceta (001) enquanto em solventes mais viscosos é mais acentuado o crescimento das facetas (012) e (110). A Figura 2.3 a seguir exibe um resumo dessas estruturas (LIU, 2012; HU, 2014; SHARMA, 2019).

Figura 2.3: morfologias de BiOI obtidas por diferentes solventes



Fonte: ZHANG (2008), LEI (2010), HAO (2012) e LIN (2014) adaptadas por RIBEIRO (2016).

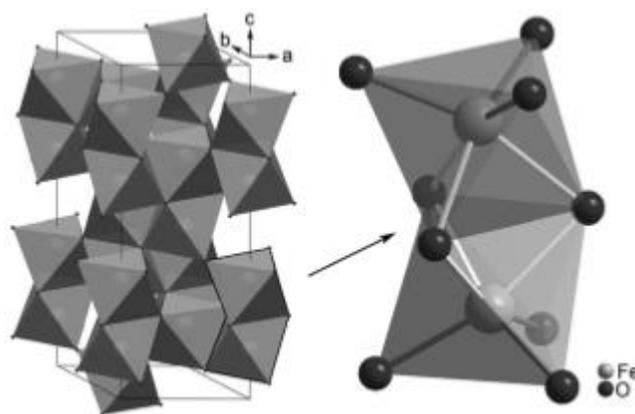
2.2.2 Hematita

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é das formas mais comuns de óxido de ferro sendo naturalmente encontrada no interior de rochas e solos como estágio final de transformação dos demais óxidos de ferro. Do ponto de vista da FH é um semicondutor do tipo n com band-gap na faixa de 1,9 a 2,2 eV, que corresponde a absorção de luz entre 560 a 650 nm, característica que permite a hematita a conversão de energia solar em energia química. É um catalisador muito estável, abundante, de baixa toxicidade, quimicamente inerte e um dos mais baratos encontrados no mercado. Conta com aplicações na área de desinfecção de águas, sensores gasosos, produção de baterias de lítio, produção de hidrogênio e na remoção de poluentes em meio aquoso. (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996; SIVULA, 2011; MAJI, 2012).

A estrutura molecular da hematita é composta de um arranjo triangular-hexagonal cristalino onde os átomos de ferro são rodeados por 6 átomos de oxigênio e oxigênio na forma escanolaédrica triangular-hexagonal conforme se observa na Figura 2.4. As propriedades elétricas

e magnéticas advêm da estrutura molecular da hematita onde a absorção é fortemente dependente das transições eletrônicas do desemparelhamento dos elétrons nos orbitais d. Ademais essas propriedades também dependem do tamanho da partícula e da cristalinidade. A hematita na temperatura ambiente é paramagnética enquanto abaixo da temperatura de 260 K é antiferromagnética. (SIVULA, 2011; TEJA e KOH, 2009).

Figura 2.4: Estrutura molecular da hematita



Fonte: SIVULA, 2011

Apesar das vantagens mencionadas, a hematita possui entraves como alta recombinação e baixa difusão de cargas foto geradas o que limita bastante o aproveitamento dela como um fotocatalisador. Diferentes soluções foram propostas para diminuir o impacto desses déficits como controle da morfologia (tamanho de partícula, porosidade, tipo de nanoestrutura, da orientação da superfície dos catalisadores) e da adição com outros materiais (dopagem com metais, compósitos, heterojunções). A hematita normalmente é produzida em laboratório na forma de pó composto por nanopartículas uma vez que reduzir tamanho desse material aumenta a atividade fotocatalítica. As rotas mais comuns de síntese são a via hidrotérmica, sol-gel, calcinação e precipitação (MISHRA, 2015).

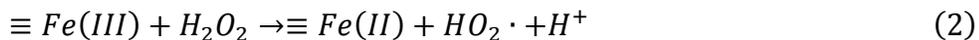
Especificamente sobre a via hidrotérmica Yang e colaboradores (2012) estudaram o efeito dos parâmetros de reação (tempo, temperatura, quantidade de precursor e tipo de solvente) na síntese de hematita a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sem a presença de aditivos. Os experimentos demonstraram que a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é formada pela hidrólise de FeCl_3 com posterior mudança de

nanoparafusos de akagamita (β -FeOOH) para α -Fe₂O₃ octaédrico. Todos os parâmetros estudados afetam o tamanho e a forma do catalisador. Ajustando a concentração do reagente conseguiram controlar o tamanho da partícula na faixa de 170 nm a 2 μ m, onde o tamanho aumenta com a concentração. Perceberam que a hematita é formada somente a partir de 130 °C, independente do tempo de reação, abaixo disso apenas akagamita é formada. Avaliando o efeito da adição de pequena quantidade de etileno glicol no sistema, constataram que a morfologia mudava radicalmente da nanoestrutura octaédrica para esférica. Do ponto de vista da atividade fotocatalítica as partículas de menor tamanho apresentaram maior degradação de corante rodamina B (RhB) no visível conforme já apontado na literatura (ZHU, 2012).

2.2.3 Visão geral da Reação foto-Fenton heterogênea

Além da FH, óxidos de ferro como a hematita podem produzir espécies oxidantes a partir da redução do ferro presente na superfície do catalisador com oxidantes fortes dissolvidos na solução como o peróxido de hidrogênio. Esse processo é conhecido por reação de Fenton heterogêneo em homenagem a Henry J. Fenton e está descrito pelas equações 1 e 2. Adicionalmente esses sistemas são combinados com luz para se aproveitar tanto da geração de pares eletrônicos quanto da interação da luz com as espécies dissolvidos produzindo radicais, a esse efeito sinérgico chama-se foto-Fenton (WANG, 2016).

O processo foto-Fenton se processa segundo as Eq. 1 a 5. é um processo cíclico onde os íons Fe(II)/Fe(III) competem para oxidar o H₂O₂ e produzir radicais. A principal reação é a produção do radical hidroxila na Eq. 1 uma vez que é o radical com maior potencial de oxidação ($E^0 = 2,8$ V), no entanto outros radicais também contribuem como o caso da hidroperoxila (HO₂ \cdot) com potencial menor ($E^0 = 1,5$ V). A reação dada pela Eq. 2 limita a eficiência global, uma vez que ela é mais lenta que a oxidação de Fe(II). Com o emprego de radiação visível melhora-se o reciclo entre Fe(II)/Fe(III) visto que elétrons adicionais são fornecidos através da absorção de ftons segundo Eq. 3. Em ambientes ácidos abaixo do pH 3 o ferro escapa da estrutura do catalisador formando hidróxidos, na presença de luz visível ocorre fotólise do hidróxido produzindo radical peróxido segundo Eq. 5 (ZHU, 2019).



2.3 Sínteses de catalisadores

2.3.1 Método hidrotérmico

A síntese hidrotérmica ou hidrotermal é nome dado à síntese de compostos químicos em meio aquoso por meio de um conjunto de reações heterogêneas processadas num vaso fechado a temperatura e pressão acima das condições ambientais. Na natureza esse tipo de síntese pode ser encontrado na formação de cristais como o quartzo, de forma artificial ele é conduzido em cilindros de aço de alta pressão conhecidos por autoclave. A água no método hidrotérmico pode agir tanto como um catalisador quanto de forma ocasional como parte da composição do sólido formado (XU, 2001; LI, 2010).

Por esse método já foi obtido com sucesso: sensores químicos, cristais microporosos, cerâmicas, condutores iônicos, óxidos complexos, zeólitas, catalisadores e nanomaterias como nanotubos e nanocristais. O método apresenta várias características vantajosas como condições moderadas de temperatura (abaixo de 300 °C) e pressão, baixo consumo de energia, fácil controle da solução ou interface da reação, formação de fase metaestável e baixa formação subprodutos quando comparado com outros métodos de síntese em solução (XU, 2001; LI, 2010).

2.3.2 Método solvotérmico

O método solvotérmico é um protocolo de síntese de novos materiais em solução análogo ao método hidrotérmico, mas em vez da solução aquosa são empregados solventes orgânicos tais como álcoois e glicerol. As reações são processadas no interior de autoclaves a altas temperaturas, acima do ponto de ebulição do solvente, e pressão elevada, pois essas condições

facilitam a diluição dos sólidos no solvente e aceleram reações entre as espécies sólidas (ZHONG, 2011).

É uma técnica muito aplicada na síntese de diversos nanomateriais onde o controle da solução assim como no processo hidrotérmico é fundamental para a obtenção do cristal e posterior crescimento se necessário. As propriedades, morfologia e o tamanho do cristal podem ser conduzidos modificando os parâmetros da reação tais como o tempo de reação, temperatura, meio reacional, pH, concentração dos reagentes e volume de processo na autoclave. Possui a vantagem de gerar poucos resíduos de processo e ter baixo custo operacional tendo em vista que as temperaturas empregadas são menores que em outros processos de síntese (RAO, 2017).

2.3.3 Coprecipitação química

O método de coprecipitação química é uma técnica de síntese de catalisadores e nanomaterias em geral na qual ocorre um conjunto de reações químicas envolvendo um material precursor e um mineralizante em solução sob aquecimento e agitação. É um dos métodos mais comuns de síntese em virtude de ser uma tecnologia já conhecida e eficazmente comprovada no meio científico. Em linhas gerais envolve a mistura de sais em condições controladas em etapas que se dividem em nucleação, crescimento e aglomeração. (CRUZ, 2014).

Possui vantagens de ser um procedimento de rápido e fácil preparo, baixo custo de materiais, condições amenas de temperatura e pressão, proporciona alto controle do tamanho da partícula e composição, no entanto possui desvantagens de ser um processo lento, impurezas podem precipitar junto com o produto, não funciona com espécies não carregadas e costuma apresentar problemas de reprodutibilidade em processos em batelada (RANE, 2018).

2.3.4 Outras técnicas de síntese

Além dos métodos já citados existem outras técnicas também usadas para obtenção de catalisadores heterogêneos e nanomaterias tais como a síntese sol-gel, impregnação úmida, impregnação seca, fusão, adsorção, troca iônica e síntese assistida por micro-ondas. A escolha da técnica depende das características dos precursores, suporte e do meio reacional em geral, tornando alguns métodos mais eficientes ou não (HUTCHINGS, 2004).

Desses métodos vale a pena destacar a síntese sol-gel que é o segundo processo mais utilizado após a precipitação. É uma síntese por via úmida onde os precursores em geral são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos misturados em solução orgânica. O termo sol refere-se a uma dispersão de partículas coloidais em solução e gel a estrutura formada pelo coloide com a fase líquida presente nos interstícios. Esse método é empregado em maior escala na produção de filmes poliméricos e pó ultrafino, materiais com elevada porosidade, fibras de vidro, cerâmicas e materiais abrasivos (HIRATSUKA, 1995).

2.4 Heterojunção

2.4.1 Classificação e principais características

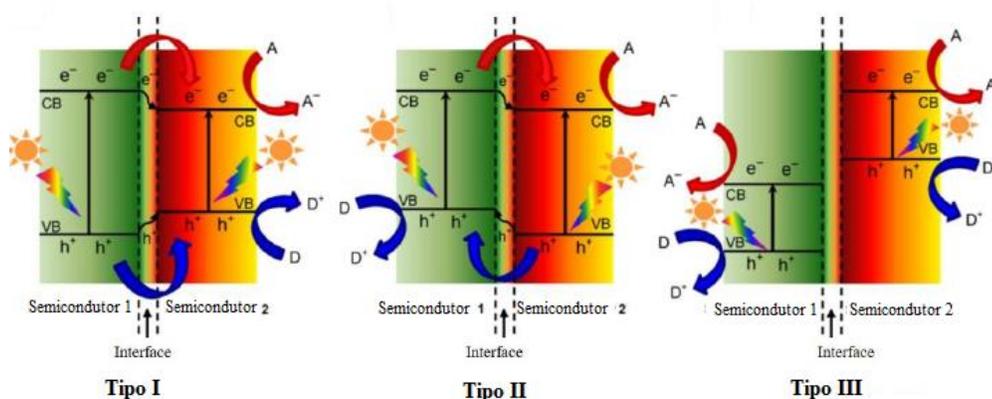
O mecanismo de atuação da FH pode ser resumido em 4 etapas: absorção de fótons pelo semicondutor (1), geração de cargas elétricas (2), migração das cargas para a superfície do catalisador (3), reação redox das cargas com espécies adsorvidas (4). As cargas elétron-lacuna são elementos chave da FH. Durante esse processo parte dessas cargas é perdida por recombinação ou por calor o que limita a aplicação da maioria dos semicondutores conhecidos em situações práticas acarretando grande desperdício energético (PILONETTO, 2016).

Dentro desse contexto as heterojunções tem se mostrado um caminho eficiente para melhorar a atividade fotocatalítica, elas consistem na combinação de materiais com diferentes estruturas eletrônicas ou band-gaps para a obtenção de um novo arranjo eletrônico superior ao que se tinha entre os componentes sozinhos. Como consequência, esse tipo de modificação permite manipular os band-gaps dos precursores promovendo novas propriedades a esses materiais como ampliação da faixa de absorção luminosa, baixa recombinação eletrônica e rápido transporte de cargas. Isso é possível porque na heterojunção as cargas fotogeradas transitam entre as BV/BC de maior energia para os de menor energia dos componentes aumentando a distância entre as cargas o que permite maior disponibilidade e quantidade delas para as reações redox (DONG, 2015).

As heterojunções podem ser formadas entre 2 semicondutores, semicondutor e metal, semicondutor e material carbonáceo, entre diferentes facetas de um mesmo semicondutor ou com

mais de 2 componentes. A fim de facilitar a explicação daqui em diante se assumirá que os componentes são semicondutores distintos. Para que esse tipo de estrutura seja obtida é obrigatório que os semicondutores tenham band-gaps similares, ou seja, que a diferença entre BV e BC não seja grande. Existem 3 tipos de acoplamentos nas heterojunções. No tipo I tanto a BV quanto a BC do semicondutor 1 é maior que o correspondente ao semicondutor 2, nessa situação os elétrons da BC de 1 migram para a BC de 2, o mesmo ocorre a respeito das lacunas na BV, como resultado as cargas se concentram no mesmo semicondutor com alta probabilidade de recombinar. No tipo II, a BC do semicondutor 1 continua sendo maior que a do 2, no entanto para a BV as posições se invertem, em função disso as lacunas migram da BV de 2 para 1 e os elétrons da BC de 1 para 2, dessa forma cada semicondutor concentra uma das cargas. No tipo III não há transferência eletrônica entre os semicondutores uma vez que há grande discrepância entre as bandas, logo não serve para FH. A Figura 2.5 resume os 3 tipos de heterojunções (SOUZA FILHO, 2020).

Figura 2.5: Tipos de acoplamento de bandas em heteroestruturas entre 2 semicondutores.



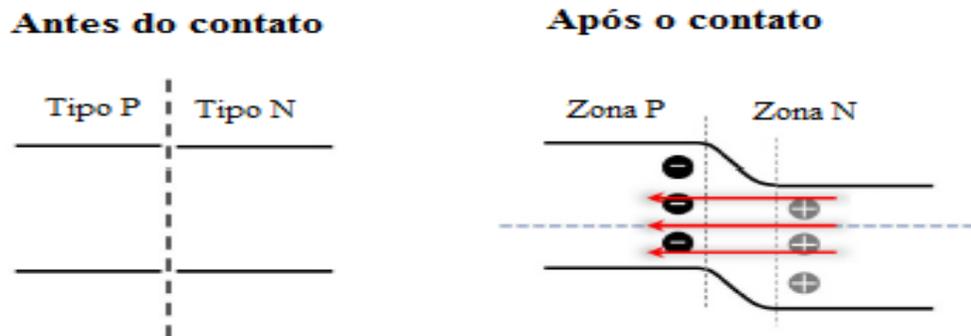
Fonte: SOUZA FILHO, 2020

Dentre os tipos de heterojunções abordadas, o tipo II indubitavelmente se sobressai como melhor escolha para acoplamento uma vez que permite maior separação dividindo as cargas em cada semicondutor desfavorecendo a recombinação. Com base na estrutura tipo II outros tipos de acoplamentos derivados foram obtidos com o objetivo de otimizar ainda mais o potencial fotocatalíticos desses materiais como o esquema Z, esquema S, heterojunção Schottky e heterojunção p-n que se beneficiam de campos elétricos adicionais ou caminhos alternativos de recombinação dificultando ainda mais a perda de cargas (DONG, 2015).

2.4.2 Heterojunção p-n

A heterojunção tipo II apesar de todos os benefícios ainda conta com alguns entraves. Os elétrons e lacunas acumulados nessas heteroestruturas assumem posições de energia mais baixas em comparação com bandas de energia dos semicondutores usados na heterojunção, isso significa menor potencial para as reações redox. Outro ponto é que durante a passagem das cargas de um semicondutor para outro um campo elétrico em sentido contrário é formado desacelerando as cargas e permitindo alguma recombinação no caminho (Souza Filho, 2020; WANG, 2021).

Figura 2.6: formação de campo elétrico interno em heteroestruturas p-n



Fonte: WANG, 2021

A heterojunção p-n é uma forma de acoplamento análoga ao tipo II, mas é obtida a partir da junção entre um semicondutor p com um semicondutor n. Essa estrutura derivada é mais eficiente na separação das cargas fotogeradas que o tipo II uma vez que forma um campo elétrico favorável a separação de cargas. Numa heterojunção p-n as lacunas presentes na zona p migram para a zona n levando a um desbalanço de cargas com a zona p se tornando negativa e a zona n positiva, com efeito é formado um campo elétrico apontando de n para p. Com a iluminação do catalisador as cargas fotogeradas são empurradas com ajuda do campo elétrico existente facilitando a separação. Esse efeito está esquematizado na Figura 2.6 (WANG, 2021).

Jiang e colaboradores (2019) estudaram o mecanismo da reação foto-Fenton realizada pela heteroestrutura formada pelos semicondutores $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e BiOI na fotodegradação de alaranjado de metila (10 mg/L), fenol (25 mg/L) e hidrócloro de tetraciclina (20 mg/L) no pH neutro sob luz visível. O processo de preparo do catalisador foi dividido em duas etapas. A

primeira parte consistiu no preparo de um template de microsferas de carbono pelo método hidrotérmico seguido por adsorção de ferro e calcinação. A segunda parte foi a implementação de BiOI na estrutura anterior pelo método solvotérmico usando EG. Análise de HRTEM e SEM mostraram que a estrutura do compósito formado consistia em nanofolhas de BiOI depositadas sobre a superfícies esférica da hematita. Os pesquisadores conseguiram a melhor atividade fotocatalítica para a heterojunção formada por 10 % de α -Fe₂O₃ em reação foto-Fenton com 99,5 % de degradação do AM em 15 minutos de reação, 82,1% da hidrotetraciclina e 80, 3% do fenol para 30 minutos de reação, os resultados são superiores de 3 a 10 vezes o obtido com o BiOI e α -Fe₂O₃ separadamente. As altas taxas de conversão são atribuídas ao efeito sinérgico entre a separação de cargas na interface sólido-sólido da heterojunção com a otimização do processo foto-Fenton ocorrida na interface sólido-líquido.

Wen e colaboradores (2016) estudaram a atividade fotocatalítica do heterojunção α -Fe₂O₃/BiOBr na fotodegradação da rodamina B. A rota de síntese utilizada foi o método hidrotérmico usando uma solução Fe(OH)₃ como fonte de ferro que foi adicionado durante a mistura dos precursores do BiOBr em água. Análise de TEM e SEM mostrou que a heteroestrutura formada pelo α -Fe₂O₃/BiOBr são de nanoclusters de α -Fe₂O₃ com 20 a 50 nm depositados na superfície tipo floco de BiOBr. Sob irradiação no visível maior atividade foi alcançada pela heterojunção com a razão molar de 10Fe/100Bi com 95 % de redução durante 40 min, aumento da relação de Fe com Bi acima do citado provocou diminuição da atividade; para a α -Fe₂O₃ nenhuma degradação significativa foi obtida durante todo ensaio, já para o BiOBr puro chegou-se a 60 % de redução para o mesmo intervalo de tempo.

Mehraj e colaboradores (2016) fabricaram o material compósito Fe₂O₃/BiOI com o objetivo de avaliar a atividade fotocatalítica dessa heterojunção frente a rodamina B sob luz visível. O catalisador foi obtido por meio da técnica solvotérmica para síntese do BiOI com posterior tratamento hidrotérmico para implementação da α -Fe₂O₃. Os resultados da microscopia eletrônica apontam a formação de nanoflocos de BiOI com tamanhos variados cobertos por nanoclusters de α -Fe₂O₃. Os resultados de degradação da rodamina B apontam que a heterojunção com a relação molar de 0.35 Fe/Bi apresentou o melhor resultado com taxa de reação de 0.1142 min⁻¹, seguido do 0.45 Fe/Bi (0.0967 min⁻¹), 0.25 Fe/Bi (0.0533 min⁻¹) e o BiOI (0.0269 min⁻¹), isso indica que o efeito sinérgico do Fe₂O₃ com o BiOI proporciona melhor separação de cargas e

consequentemente maior eficiência uma vez que a heterojunção é 4,24 vezes mais ativa que o BiOI puro.

Zheng e colaboradores (2018) avaliaram a atividade fotocatalítica da heterojunção α -Fe₂O₃/BiOCl na fotodegradação de rodamina B no UV e visível. Inicialmente foram preparadas nanoplacas de α -Fe₂O₃ por meio do método solvotérmico, em seguida parte desse material foi adicionada durante preparo de BiOCl pelo tratamento hidrotérmico ácido para a formação da heteroestrutura. Os resultados da micrografia de varredura apontam para a formação de microfiores de BiOCl revestidas por nanoplacas de α -Fe₂O₃. A análise da heterojunção entre BiOCl e α -Fe₂O₃ por espectroscopia de reflectância difusa indicaram que o acoplamento desses catalisadores deslocou o band-gap do BiOCl da região de absorção do UV para o visível permitindo degradar rodamina B nessa parte do espectro. O catalisador que apresentou a maior atividade foi a heterojunção com relação molar 1 Fe/40 Bi, no UV apresentou melhor desempenho com taxa de reação de 0,0543 min⁻¹ (4 vezes mais rápido que o BiOCl) degradando o corante completamente em 60 min, no visível conseguiu completa degradação após 120 minutos com taxa de 0,0131 min⁻¹ (2 vezes mais rápido que o BiOCl). A atividade da hematita sozinha nos ensaios tanto no UV quanto no visível não foi significativa.

Niu e colaboradores (2020) prepararam uma heterojunção entre α -Fe₂O₃/BiOI com o intuito de avaliar os benefícios desse acoplamento na fotodegradação de alaranjado de metila e do antibiótico tetraciclina sob luz visível. O catalisador foi sintetizado em duas etapas: na primeira parte α -Fe₂O₃ foi obtida através do método hidrotérmico em autoclave a 180 °C por 12 h, após esse processo uma massa desse óxido foi dispersa em ultrassom formando a solução A; na segunda parte essa solução foi adicionada a outra solução contendo os precursores do Bi e do I dissolvidos em EG. A mistura resultando foi levada a autoclave assistida por micro-ondas produzindo a heterojunção. As imagens de micrografia revelaram que a heteroestrutura é formada por microesferas irregulares revestidas de nanoclusters de α -Fe₂O₃. A análise por espectroscopia de reflectância difusa apontou para um alargamento do band-gap devido a heterojunção diminuindo a possibilidade de recombinação de cargas. A atividade fotocatalítica com o melhor desempenho foi obtida pela heterojunção com relação molar de 0.45 Fe/Bi (outras relações molares não foram reportadas) com 51,7 % de degradação do alaranjado de metila frente a 26,8 % para o BiOI puro 15,4 % para a α -Fe₂O₃ pura; para o antibiótico a heterojunção obteve 65,3 % de degradação contra 32,6 % do BiOI puro e 15,4% para a α -Fe₂O₃. Os ensaios contaram com 1 hora de duração e na ausência de catalisadores não houve degradação dos compostos alvo.

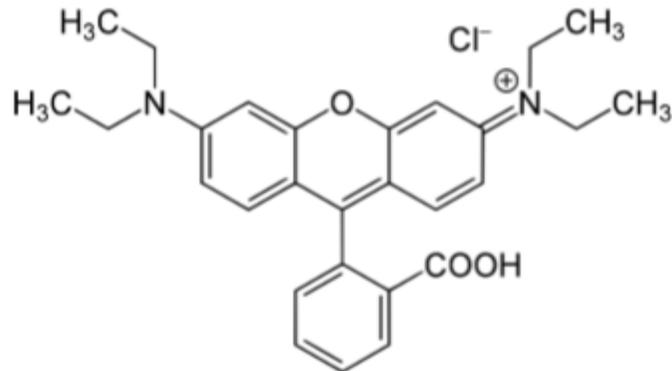
Zheng e colaboradores (2016) investigaram a atividade fotocatalítica da heterojunção α -Fe₂O₃/BiOBr frente a fotodegradação de rodamina B no visível. A heterojunção foi obtida em 2 etapas: na primeira fase síntese de α -Fe₂O₃ pelo tratamento hidrotérmico em autoclave a 200 °C por 48 h; na segunda etapa uma massa óxido (relação molar Fe/Bi: 10, 20, 30, 40 e 50%) foi adicionada em solução de precursores de Bi e Br seguido de um novo tratamento hidrotérmico com diferentes tempos de reação (3, 6, 12, 18, 24 h) e temperaturas (100, 120, 140, 160 e 180 °C) levando a formação de promovendo diferentes morfologias. As imagens fornecidas pela microscopia de varredura mostraram que a morfologia da heteroestrutura é formada por microplacas de BiOBr revestidas por nanotubos de α -Fe₂O₃. O diâmetro das placas aumenta com a temperatura. Os resultados da atividade fotocatalítica da heterojunção apontaram que menor temperatura favorece a degradação em função da maior área superficial que diminui com o aumento da partícula; com relação ao tempo 18 horas de síntese se mostrou a mais eficiente, isso acontece porque o aumento do tempo favorece a cristalinidade, no entanto também aumenta o tamanho da partícula. Dentre as frações molares obtidas, a que resultou em melhor eficiência fotocatalítica foi a 10 % molar entre Fe/Bi, pois a partir desse ponto aumento da carga de ferro favorece a recombinação.

2.5 Informações adicionais sobre as moléculas teste

2.5.1 Rodamina B

A rodamina B é um corante pertencente ao grupo dos xantenos e a família das fluoronas cuja fórmula estrutural é dada pela Figura 2.7 abaixo. Dada sua coloração forte é muito utilizado como traçador de fluxo em análises de fluxo e transporte líquido, também possui aplicação na biotecnologia como biomarcador e na indústria de papel como tingimento. É uma substância tóxica e possivelmente carcinogênica. É solúvel em água, ácido acético e etanol e pode ser facilmente identificada graças a grande absorvância no comprimento de onda de 553 nm, de forma que muitas vezes é utilizada como molécula teste em experimentos fotocatalíticos (RIBEIRO, 2016).

Figura 2.7: Estrutura molecular da rodamina B



Fonte: RIBEIRO, 2016

2.5.2 Fenol

O fenol é um composto com uma série de aplicações como desinfetante, conservante (em especial de cadáveres) e na fabricação de diversos materiais tais como resinas, cosméticos, espelhos, tintas, explosivos, creme dental dentre outros. É uma substância tóxica sendo irritante a pele e aos olhos e se ingerido a depender da quantidade pode causar, dores de cabeça, asma, náuseas, desorientação, fadiga, confusão mental e outros. É solúvel em água e acetona e pode ser determinado dentre muitas formas pelo método colorimétrico quando combinado com ácido cromotrópico forma um complexo purpura com máximo de absorção em 580 nm facilmente determinado por espectrometria UV-vis (ALVES e ALCIONE, 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais e equipamentos utilizados durante a pesquisa assim como a metodologia empregada no estudo das heterojunções. Cumpre esclarecer que os materiais foram sintetizados em duas etapas: na primeira foram sintetizados os BiOX ($X = I$ ou Br) e na segunda etapa foi realizada a deposição de hematita sobre esses materiais. Os BiOX serão chamados de precursores ao longo desse texto; o termo catalisador será reservado apenas ao material final, após a heterojunção.

3.1 Materiais e equipamentos

Os reagentes empregados nesse estudo não passaram por nenhum tipo de alteração e foram adquiridos em graus P.A. A Tabela 3.1 e a Tabela 3.2 detalham respectivamente os materiais e equipamentos utilizados durante esse projeto de pesquisa.

Tabela 3.1: Reagentes consumidos durante a pesquisa

Reagente	Pureza	Estado físico	Fornecedor
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	>99 %	Sólido	Sigma-Aldrich
KI	>99 %	Sólido	Moderna
NaOH	>99 %	Sólido	Neon
NaBr	>99 %	Sólido	Moderna
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	>99 %	Sólido	Vetec
Polivinilpirolidona	>99 %	Sólido	Synth
Fenol	>99 %	Sólido	Moderna
4-aminoantipirina	>99 %	Sólido	Sigma-Aldrich
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	>99 %	Sólido	Neon
Rodamina B	>95 %	Sólido	Proton química
NH_4Cl	>95 %	Sólido	Neon
NH_4OH	>95 %	Líquido	Neon
Ácido sulfúrico	>95 %	Líquido	Neon
Ácido acético	>99 %	Líquido	Dinamica
Etanol	95-99 %	Líquido	Moderna

Reagente	Pureza	Estado físico	Fornecedor
Etileno glicol	>99 %	Líquido	Exodo
Dimetilacetadamida	>99 %	Líquido	Neon
H ₂ O ₂	30 %	Líquido	Anidrol

Tabela 3.2: Equipamentos utilizados durante a pesquisa

Equipamento	Informações adicionais	Utilidade
Balança analítica	Bel, modelo analítica M214Al	Pesagem de material sólido
Agitador magnético	Fisaton	Preparo de solução e síntese de catalisadores
Agitador mecânico mini mixer modificado	Multicolor	Agitação de solução
Estufa com controlador digital	Solab SL102/100	Síntese de catalisadores e secagem
Mufla	Quimis Q318.24	Modificação de catalisadores
Capela	Nalgon, modelo 3700	Preparo de soluções e limpeza autoclaves
Autoclaves de aço inoxidável	Teflon interno com volume de 70 mL	Síntese de catalisadores
Luxímetro digital	Smart Sensor AS803	Medida de intensidade luminosa
pHmetro	Digimed (DM-22)	Medida de pH
Centrífuga	Solab SL-700	Lavagem de catalisadores
Banho termostático	Thermo Scientific, modelo Haake DC30 W46, 40 L	Controle de temperatura
Espectrofotômetro uv-vis (sólido)	Carry 5000	Obter curvas de absorção
Espectrofotômetro uv-vis (líquido)	modelo UV-1600	Obter curvas de absorção
Microscópio eletrônico de varredura	Jeol 6060	Obter micrografias
Analizador de área superficial	Quantachrome modelo Nova 4200e	Obter isotermas de adsorção/dessorção
Difratômetro de raios X	Bruker modelo D2 Phaser	Obter difratogramas de raios X

3.2. Síntese dos precursores

Os precursores foram sintetizados a partir de metodologias encontradas na literatura, as quais passam a ser descritas. Ainda, a Tabela 3.3 apresenta um resumo dos métodos utilizados, assim como a identificação adotada para os precursores ao longo desse estudo.

3.2.1 Oxi-iodetos de bismuto (BiOI)

Ao todo foram empregadas 4 rotas de síntese para a obtenção dos BiOI e os precursores foram comparados entre si quanto a atividade na degradação fotocatalítica frente ao corante rodamina B.

Tabela 3.3: Métodos de síntese dos BiOX (X = I, Br) e identificação dos precursores

BiOX	Autor	Método de preparo	Identificação
BiOI	Mehraj (2016)	Solvotérmico com água	BiOI-M
BiOI	Ribeiro (2016)	Solvotérmico	BiOI-T
BiOI	Zanrosso (2020)	Precipitação com Dmac	BiOI-Z
BiOI	Zhang (2013)	Precipitação em meio ácido	BiOI-H
BiOBr	Zhang (2013)	Precipitação em meio ácido	BiOBr-H
BiOBr	Liu (2012)	Solvotérmico com etanol	BiOBr-L-ET
BiOBr	Liu (2012)	Solvotérmico com Etileno glicol	BiOBr-L-EG
BiOBr	Yuan (2017)	Precipitação em meio aquoso	BiOBr-Y

No método proposto por Mehraj e colaboradores (2016) o BiOI é obtido por hidrólise em condições solvotérmicas. Por essa via 0,002 mol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 20 mL de etileno glicol sob agitação por 30 min. Em seguida, 0,002 mol de KI foi adicionada na solução anterior e dissolvida por 10 min. Depois 10 mL de água destilada foi adicionada a essa solução, mantendo o sistema sob agitação por 30 min. A mistura foi então transferida para autoclave e mantida a temperatura de 140 °C por 8 h. Após resfriamento do sistema a temperatura ambiente, os catalisadores foram lavados com etanol, mistura de água e etanol (50:50) e água destilada nessa ordem. O sólido então foi seco em estufa a 70 °C por 15 h e sua granulometria foi ajustada para partículas menores que 80 mesh para então ser armazenado.

Ribeiro (2016) propôs a síntese de BiOI pelo método solvotérmico com adição de surfactante PVP. Por essa técnica 0,004 mol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 40 mL de etileno glicol sob agitação até completa dissolução. Da mesma maneira foi preparada outra solução com KI na mesma proporção molar, após dissolução do sal, 0,15 g de PVP foi adicionado e dissolvido

nessa solução. A segunda solução foi adicionada na primeira mantendo o sistema sob agitação por 30 min, em seguida a mistura foi transferida para autoclave a 160 °C por 16 h. O sólido foi recolhido e lavado usando etanol, mistura etanol/água destilada e água destilada nessa ordem, seco em estufa a 60 °C por 12 horas e ajustada granulometria para passantes em 80 mesh.

Zanrosso (2020) propôs a síntese de BiOI pelo método de precipitação em meio aquoso na presença de Dimetilacetamida (Dmac). Por esse método 3 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados ao béquer contendo 50 mL de Dmac, esse sistema foi levado para um agitador Shaker onde permaneceu por 3 h a 50 °C sob 200 rpm de agitação. Após, foram dissolvidos 1,838 g de KI em 4 mL de etileno glicol, esse volume foi posteriormente adicionado na solução anterior. A mistura foi deixada novamente no Shaker para mais 30 min de agitação a 50 °C e 200 rpm, em seguida a mistura foi transferida para béquer de 1 L onde o volume foi completado com água destilada, o sistema permaneceu assim por 16 horas para precipitação das partículas. O catalisador foi separado do volume aquoso e lavado com etanol, mistura de etanol e água (50:50) e água destilada nessa ordem, em seguida foi seco em estufa a 60 °C por 12 h. Após secagem o sólido teve sua granulometria ajustada para passante em 80 mesh.

Zhang e colaboradores (2013) sintetizaram BiOI pelo método de precipitação em meio ácido. Seguindo essa metodologia inicialmente 0,01 mol de KI foi dissolvido em 100 mL de água destilada e 0,01 mol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 100 mL de água destilada contendo 9 mL de ácido. Após completa dissolução a solução de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ foi adicionada gota-a-gota na solução de KI e a mistura permaneceu sob agitação por 1 h seguido de mais 4 horas de decantação. O sólido resultante foi separado e lavado com etanol, mistura de etanol e água (50:50) e água destilada nessa ordem, em seguida foi seco em estufa a 60°C por 12 h. Após secagem o sólido teve sua granulometria ajustada para passante em 80 mesh. Pelo mesmo método foi sintetizado o BiOBr substituindo o sal KI pelo NaBr.

3.2.2 Oxibrometos de bismuto (BiOBr)

Ao todo foram empregadas 3 rotas de síntese para a obtenção dos BiOBr e os precursores foram comparados entre si quanto a atividade na degradação fotocatalítica do corante rodamina B.

Liu e colaboradores (2012) obtiveram BiOBr a partir do método solvotérmico através de diferentes solventes (etanol, etileno glicol). De acordo com essa metodologia foram dissolvidos 1 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em etanol sob agitação até completa dissolução. Usando o mesmo solvente foram dissolvidos 1 mmol de NaBr até solução se tornar transparente. As duas soluções foram então misturadas permanecendo sob agitação por 30 minutos. A mistura foi transferida para autoclave e mantida a 160°C por 8 h. Após resfriamento, o catalisador foi separado e lavado com etanol, mistura de etanol e água (50:50) e água destilada nessa ordem, em seguida foi seco em estufa a 80°C por 12 h. Após secagem o sólido teve sua granulometria ajustada para passante em 80 mesh.

Yuan e colaboradores (2017) prepararam BiOBr pelo método de precipitação. Foi preparada uma solução A onde 2 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 40 mL de EG. Uma solução B foi preparada 2 mmol de NaBr em 20 mL de água destilada. A solução B foi adicionada em A gota-a-gota sob agitação intensa. A mistura ficou 1 h em decantação, em seguida o sólido foi separado e lavado com etanol, mistura de etanol e água (50:50) e água destilada nessa ordem, em seguida foi seco em estufa a 60°C por 12 h. Após secagem o sólido teve sua granulometria ajustada para passante em 80 mesh.

3.3 Síntese dos catalisadores $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOX}$ (X = I ou Br)

O preparo dos catalisadores teve como base a metodologia de Mehraj (2016) modificando-se as condições de síntese e utilizando como precursor os materiais da Tabela 3.3. Em um preparo típico, uma certa quantidade molar de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.15, 0.25, 0.35, 0.45 e 0.55 mmol) foi adicionada em 40 mL de água destilada com pH 7 até completa dissolução, posteriormente foi adicionado 1 mmol do BiOX mantendo o sistema vigorosamente agitado por 30 min. Em seguida, a mistura foi transferida para autoclave onde foi mantida em diferentes temperaturas (150 , 170 e 190°C) e tempos de reação (13, 16 e 19 h). Após o resfriamento o catalisador foi separado e lavado com etanol, mistura de etanol e água (50:50) e água destilada, nessa ordem. Na sequência, foi seco em estufa a 60°C por 12 h. Após secagem o sólido teve sua granulometria ajustada para passante em 80 mesh.

3.4. Caracterização dos precursores e catalisadores

Os catalisadores usados para caracterização nesta seção foram sintetizados na temperatura de 170 °C com tempo de 16 h e relação molar Fe/Bi de 0,35. As condições mencionadas anteriormente são o ponto central do planejamento de experimentos que será abordado mais à frente no texto. Os precursores caracterizados foram obtidos nas condições mencionadas na seção 3.2.

3.4.1 Difração de raios X

As amostras foram analisadas em difratômetro da marca Bruker modelo D2 Phaser. Como fonte dos raios X foi usado o elemento Cu com emissões $K\alpha$ através de um gerador de potência de 30 kV. As amostras foram varridas na faixa 2θ entre 5°-80° com incremento de 0,02° e tempo de exposição para cada ponto de 1 s.

3.4.2 Area superficial específica

Inicialmente foram obtidas no equipamento Quantachrome modelo Nova 4200e as curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio líquido para cada amostra. Com base nessas curvas foram obtidas as curvas de tamanho e distribuição de poros por meio do método BJH (Barret, Joyner e Halenda). Já a área superficial foi obtida pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller).

3.4.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa (EDR)

As amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV-vis com esfera integradora e acessório para pó da marca Carry modelo 5000. O espectro de reflectância foi obtido varrendo os catalisadores no comprimento de onda de 800 a 200 nm.

3.4.4 Microscopia de eletrônica de varredura (MEV)

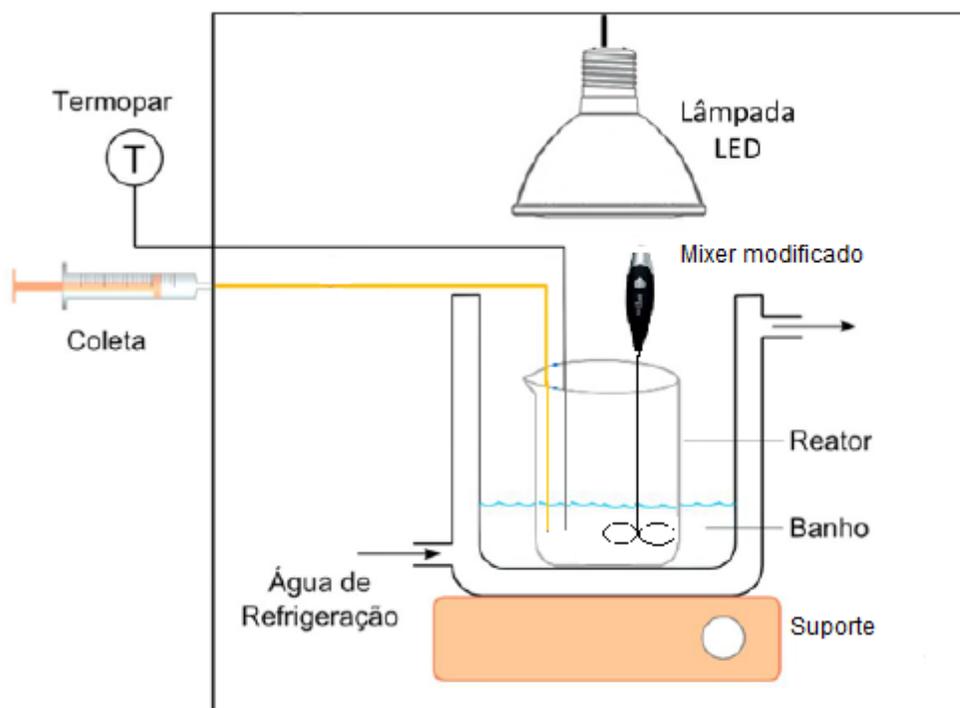
As imagens das nanoestruturas foram obtidas no microscópio de varredura JEOL JSM 6060 com as amostras metalizadas em ouro. A varredura foi realizada sob tensão de 10 e 15 kV, magnificação de 5.000, 10.000 e 15.000 vezes com a distância de trabalho de 10 mm. Para as amostras com heterojunção adicionalmente foi solicitado EDS.

3.5 Reator fotocatalítico

3.5.1 Configuração do sistema

Os ensaios de fotodegradação foram conduzidos em reator batelada com o catalisador em suspensão (*Slurry*), o qual estava posicionado no interior de uma caixa de madeira fechada revestida internamente com alumínio a fim de evitar a interferência de radiação luminosa externa. O reator contou com sistema de agitação mecânica uma vez que o Fe_2O_3 , a depender das condições de síntese, pode apresentar uma fase paramagnética ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou magnética ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). O sistema de agitação foi obtido modificando-se um agitador do tipo mini mixer a pilha (passou a funcionar com ligação direta em fonte de energia 12 V, tendo o ajuste de velocidade através de controlador dimmer para correntes alternadas). A Figura 3.1 esquematiza a montagem do sistema.

Figura 3.1: Configuração do sistema fotocatalítico



As diferentes partes do sistema são listadas a seguir:

- caixa de madeira revestida por papel alumínio para evitar contato com radiação exterior e minimizar perda de energia luminosa;

- b) agitador mini mixer modificado;
- c) termopar tipo k acoplado a mostrador digital;
- d) lâmpada led com emissão apenas no visível (par 38 elgin, 13 w);
- e) béquer de 100 ml ($d = 5,1$ cm com área irradiada de $20,4$ cm²);
- f) camisa de vidro para passagem de água de refrigeração para manter temperatura;
- g) banho termostático;
- h) junção seringa-cateter para remoção de amostras em tempos determinados;
- i) âncora de isopor para manter fixo béquer;
- j) suporte universal e gancho para segurar o mixer.

3.4.2 Metodologia para os ensaios fotocatalíticos

Em um ensaio típico de degradação eram realizados os seguintes passos: ajuste da radiação, preparo da solução alvo, preparo das amostras para reação (molécula alvo + catalisador), reação fotocatalítica, tratamento e análise das amostras.

a) Ajuste da radiação visível

O ajuste da radiação foi feito inicialmente ajustando a altura da lâmpada até o fundo do béquer com a distância de $14,8$ cm. Posteriormente era ajustada a posição da lâmpada e o béquer até que o centro de ambos coincidissem. Essa distância foi escolhida com base em trabalhos anteriores (Ribeiro, 2016). Para essa altura a lâmpada apresentou luminância média de 47500 lux medida com luxímetro.

b) Preparo das soluções alvo

Rodamina B: foi dissolvido 1 g da rodamina B sólida em 1 litro de água destilada em balão volumétrico de 1 L, a essa solução chamou-se solução mãe. Posteriormente foram transferidos 25 mL da solução mãe para balão volumétrico de 1 L e seu volume preenchido com água destilada, a partir dessa solução de 25 ppm foram realizados os ensaios no reator. O mesmo procedimento foi feito para o preparo da solução mãe de fenol, mas a solução alvo foi produzida para concentração de 50 ppm uma vez que as amostras de fenol passam por mais diluições durante o método colorimétrico para que sejam lidas no espectrofotômetro.

c) Preparo do ensaio

Antes de iniciar o ensaio para verificar a atividade dos materiais (precursores e catalisadores), foram realizados os seguintes passos:

- I. A lâmpada foi coberta com papel alumínio e ligada em seguida;
- II. Foram medidos 50 mL da solução alvo de rodamina B (25 ppm) ou fenol (50 ppm)
- III. Foi coletado 1 mL para o ponto 0 da adsorção;
- IV. Foram pesados 0,0500 g de catalisador;
- V. A solução contendo fenol ou rodamina B foi misturada com catalisador e aferido pH;
- VI. A mistura foi transferida para fotoreator e ajustado o béquer com âncora;
- VII. Foram adicionados termopar, cano de coleta de amostra e agitador mecânico;
- VIII. A velocidade do agitador foi ajustada;
- IX. A caixa foi fechada e o termopar e banho eletroestático foram ligados;
- X. O sistema foi mantido no escuro e sob agitação pelo tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção.

d) Reação fotocatalítica

Após a etapa de adsorção foi coletado mais 1 mL como ponto zero, o papel alumínio foi removido da lâmpada e a contagem reiniciada. Durante essa etapa ainda foram coletados mais 4 pontos de 1 mL até o fim de reação. Em uma fotodegradação típica esse processo leva 1 hora com coletas nos pontos de 5, 15, 30 e 60 minutos. Após o fim da reação o sistema foi desligado, os canos de coleta e mixer limpos.

e) Tratamento das amostras

Após a reação, as amostras foram submetidas a centrifugação a 6000 rpm por 15 minutos e em seguida foram diluídas. Para o caso da rodamina B a diluição foi feita em água destilada na proporção de 0,8 mL de amostra para 4,2 mL de água. As amostras foram armazenadas em frascos âmbar para posterior análise.

No caso do fenol foi utilizado método colorimétrico para diluição dos pontos coletados segundo a norma NBR 10740. Foi diluído 1 g de 4-aminoantipirina em 50 mL de água destilada, o volume foi transferido para um balão de tamanho correspondente. Foi diluído 4 g de de

ferricianeto de potássio em 50 mL de água destilada, a solução foi armazenada também em balão com volume correspondente. Foram dissolvidos 50 g de NH_4Cl em 1 L de água destilada e seu pH foi corrigido para $10,00 \pm 0,02$ com auxílio de solução 30% de NH_4OH . Para a diluição adotou-se a seguinte sequência de passos:

- I. adicionar 10 ml de água destilada em cada frasco âmbar;
- II. adicionar 1 ml da amostra no seu respectivo frasco;
- III. adicionar 1 ml da solução de aminoantipirina e agitar bem;
- IV. adicionar 1 ml da solução de ferricianeto de potássio e agitar bem;
- V. levar para análise.

Todos os dados de reação foram tratados utilizando os *softwares* Excel e OriginPro para a obtenção das curvas de reação (adsorção, fotólise e reação) e das constantes cinéticas.

3.6 Sistema analítico

As amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis da marca Pró-Análise, modelo UV-1600 medindo-se sua absorvância no comprimento de onda com maior absorção. Nas amostras de rodamina B as leituras foram feitas em 553 nm em cubetas de vidro, nas amostras de fenol a leitura foi em 500 nm em cubetas de quartzo. Todas as cubetas com caminho óptico de 1 cm. As amostras foram analisadas sempre da menor para a maior concentração.

3.7 Ensaios preliminares

Foi necessário realizar ensaios preliminares utilizando tanto os precursores como os catalisadores, aqui referidos como ensaios de fotólise e ensaios de adsorção. Para os precursores os ensaios foram realizados empregando-se a rodamina B como molécula teste. Já para os catalisadores, foram usados fenol e rodamina B para esse fim. Os catalisadores submetidos aos ensaios preliminares foram sintetizados na temperatura de 170 °C durante 16 h com fração molar 0,35 Fe/Bi, essas condições foram escolhidas pela mesma razão adotada na caracterização. Adicionalmente foram realizados ensaios para verificar o impacto da granulometria dos catalisadores na atividade fotocatalítica frente a rodamina B.

3.7.1 Ensaio de Adsorção

A adsorção visa determinar o tempo que leva para se atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção na superfície do catalisador ou do precursor, pois esse será o tempo mínimo durante o qual a amostra será mantida no escuro antes de iniciar a reação. Essa avaliação foi feita seguindo os protocolos de uma reação rotineira, excetuando-se a presença de radiação. O ensaio foi conduzido a temperatura constante de 30 °C com a concentração do catalisador de 1 g/L para o volume reacional de 50 mL. As amostras foram coletadas nos tempos 0, 15, 30, 45, 60 e 90 minutos.

3.7.2 Ensaio de Fotólise

O ensaio de fotólise avalia a queda na concentração da molécula alvo que pode ser causada unicamente pela ação da radiação luminosa. Essa avaliação foi feita seguindo os protocolos de uma reação rotineira, excetuando-se a presença dos catalisadores tanto para a rodamina B quanto para o fenol. O ensaio foi conduzido a temperatura constante de 30 °C e volume reacional de 50 mL. As amostras foram coletadas nos tempos -30, 0, 5, 15, 30 e 60 minutos.

3.7.3 Influência da granulometria na atividade fotocatalítica

O objetivo dessa avaliação foi verificar o efeito da granulometria dos catalisadores sobre a atividade fotocatalítica. O ensaio foi conduzido apenas para o catalisador BiOI-M em função da facilidade de preparo. O catalisador foi obtido para relação molar 0.35 Fe/Bi com temperatura e tempo de síntese de 170 °C e 16 h. Através de peneiras de aço o produto foi selecionado nas granulometrias 80, 140 e 270 mesh. A molécula alvo nas análises de degradação foi a rodamina B (25 ppm). Os ensaios de degradação foram conduzidos a 30 °C, por 60 minutos, concentração de catalisador de 1 g/L, no visível com tempos de coleta de -30, 0, 5, 15, 30 e 60 minutos.

3.8 Atividade fotocatalítica dos precursores e hematita

Esses ensaios visaram permitir a comparação entre os diferentes precursores e entre os precursores e os catalisadores obtidos a partir deles. Todas as reações foram conduzidas pelo menos em triplicata, a temperatura constante de 30 °C, com a concentração do catalisador de 1

g/L para o volume reacional de 50 mL. A molécula degradada foi a rodamina B em virtude do fácil manuseio, leitura e baixa toxicidade.

3.9 Atividade fotocatalítica dos catalisadores α -Fe₂O₃/BiOX (X = I ou Br)

A metodologia usada para a síntese das heterojunções, descrita na seção 3.3, envolve os seguintes parâmetros:

I - o tempo durante o qual a amostra permanecera na estufa sob temperatura controlada;

II – a temperatura de síntese;

III – pH de síntese;

IV – a razão molar Fe/Bi.

A literatura (SERNA, 2017; NIU, 2018) informa que o pH pode modificar o tipo de óxido de ferro obtido ao final da síntese. Assim, com base no trabalho de Mehraj e colaboradores (2016), o pH 7 foi escolhido para evitar a formação de outras fases, que não a hematita, durante recobrimento dos precursores. Restaram, portanto, três parâmetros para serem avaliados e foram planejados ensaios que permitissem averiguar a importância de cada um deles. Com base na literatura, inicialmente foram fixadas as variáveis tempo e temperatura em respectivamente 16 h e 170 °C e com granulometria passante em 80 Mesh onde foi avaliado o impacto das razões molares entre Fe/Bi (0,15, 0,25, 0,35, 0,45, 0,55 mmol) na atividade fotocatalítica da heterojunção. Como resultado desses experimentos, ficou determinada a faixa de interesse e a melhor relação Fe/Bi para 16 h, 170 °C e 80 mesh. Determinada a melhor relação entre Fe/Bi foi realizado e executado Planejamento Fatorial 2² com repetição no ponto central para saber o impacto das variáveis tempo e temperatura de síntese na atividade. O planejamento foi realizado em ordem aleatória pode ser visto na Tabela 3.4. O *software* utilizado foi o minitab e foi considerada significância de 5 % para análise de variância ANOVA.

Tabela 3.4: Matriz do planejamento realizado para uma relação molar Fe/Bi fixa.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (h)	x_1	x_2
1	150	13	-1	-1
2	190	13	+1	-1
3	150	19	-1	+1
4	190	19	+1	+1
5	170	16	0	0
6	170	16	0	0
7	170	16	0	0

Os resultados do planejamento (Tabela 3.4), que serão apresentados em etapa posterior deste trabalho, mostraram uma grande redução da atividade dos catalisadores com o aumento do tempo de síntese. Essa constatação permitiu que o tempo fosse fixado em 13 h. Um novo planejamento foi realizado para os demais catalisadores nos mesmos moldes do anterior com a mudança da variável tempo pela razão Fe/Bi conforme dispõe a Tabela 3.5. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória e os dados foram ajustados segundo a Equação 8.

$$resposta = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (\text{Eq. 8})$$

Com base nos modelos obtidos por esse planejamento são calculados os efeitos principais (temperatura e fração molar Fe/Bi) e de sua interação sobre a resposta k (constante cinética aparente da reação).

Tabela 3.5: Matriz do planejamento realizado

Experimento	Temperatura (°C)	Razão Fe/Bi	x_1	x_2
1	150	0,15	-1	-1
2	190	0,15	+1	-1
3	150	0,55	-1	+1
4	190	0,55	+1	+1
5	170	0,35	0	0
6	170	0,35	0	0
7	170	0,35	0	0

Os pontos que apresentaram os maiores valores para a atividade foram selecionados para validação com fenol. Primeiramente foi feito um novo ensaio preliminar para determinar o ponto de equilíbrio adsorção/dessorção para esses catalisadores em relação ao fenol (50 ppm) nas mesmas condições que esse ensaio foi realizado para a rodamina B. Em seguida, foi realizado ensaio de fotólise com o fenol (50 ppm). Após os ensaios preliminares, as reações com o fenol no visível foram conduzidas em triplicata nos mesmos moldes também em que foram realizadas as reações com a rodamina B.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção dedica-se a apresentação e discussão dos resultados obtidos a partir das metodologias apresentadas. Primeiramente será abordada a caracterização dos catalisadores e precursores. Posteriormente será discutida a atividade fotocatalíticas com base na rodamina B. Por último a validação dos resultados anteriores por meio da fotodegradação do composto fenol.

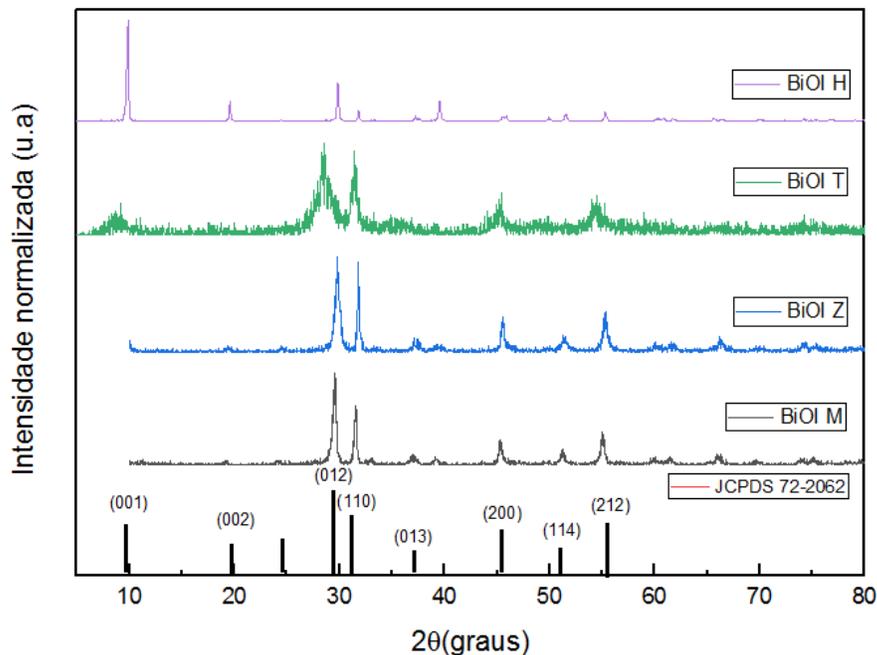
4.1 Caracterização dos precursores e catalisadores

Os catalisadores (α -Fe₂O₃/BiOI e α -Fe₂O₃/BiOBr) analisados nas seções seguintes foram todos sintetizados na temperatura de 170°C, por 16 h com relação molar 0.35 Fe/Bi.

4.1.1 Análise por difração de raios X (DRX)

As Figuras 4.1, a seguir, comparam os difratogramas dos materiais obtidos.

Figura 4.1a: Difratogramas comparativo entre os precursores BiOI (M, T, Z e H)

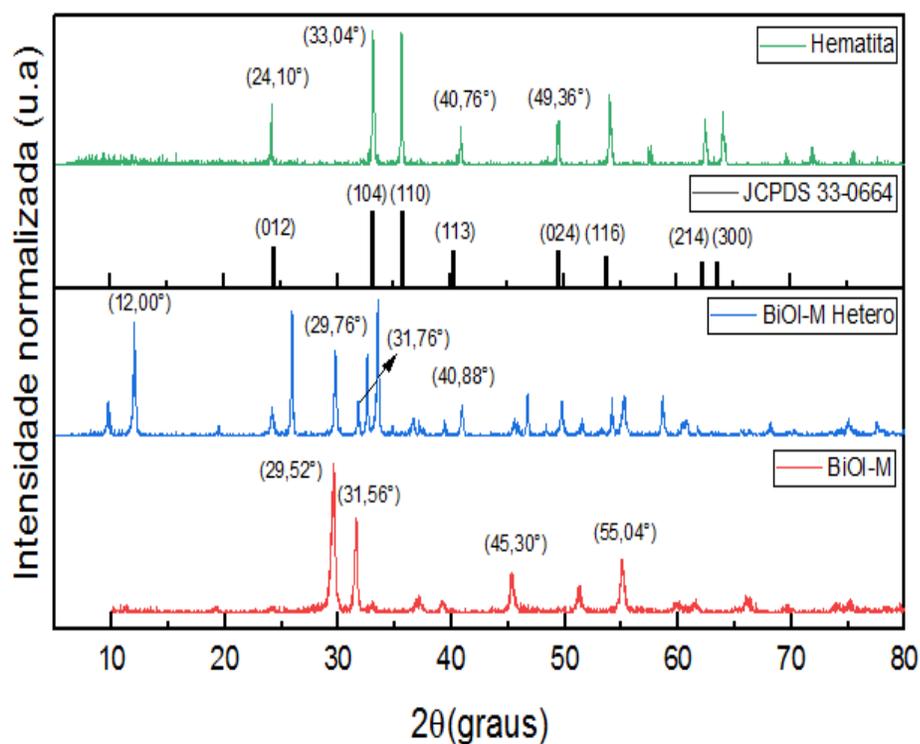


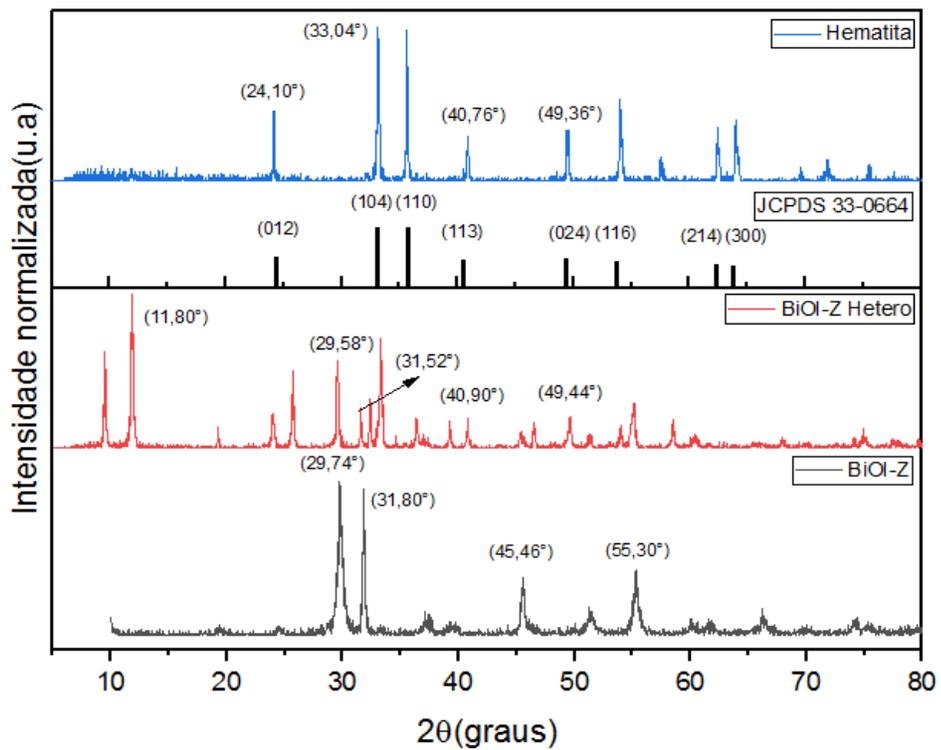
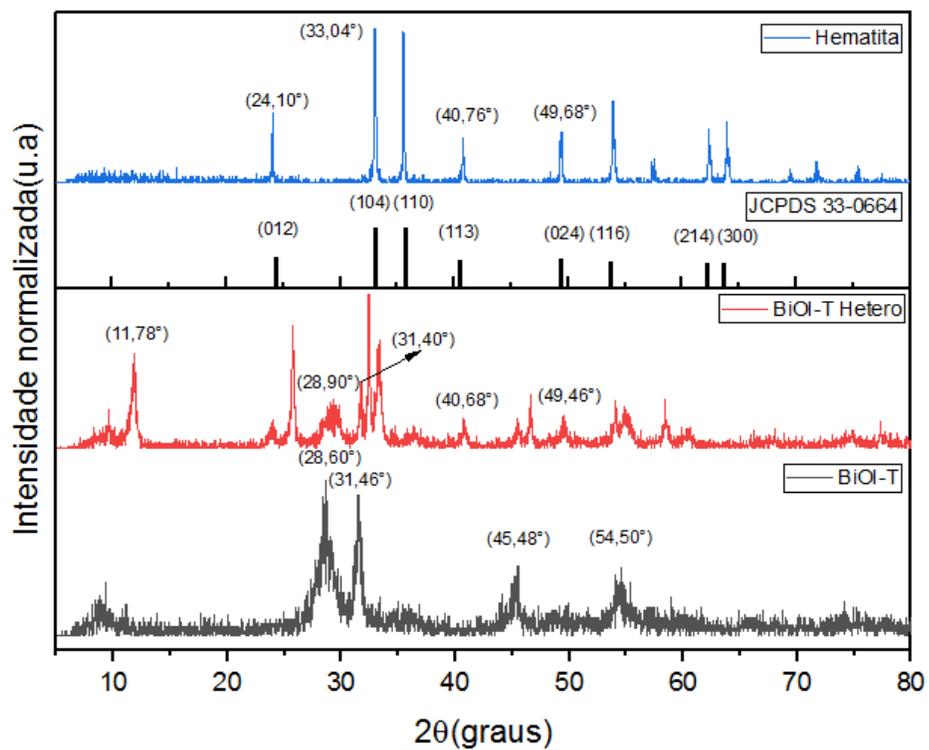
Como é possível observar na Figura 4.1a, os precursores sintetizados, BiOI (M, T, Z e H), apresentam seus principais picos de difração claramente associados a forma tetragonal do BiOI segundo cartão JCPDS n° 72-2062. Além disso, os difratogramas apresentam picos finos e

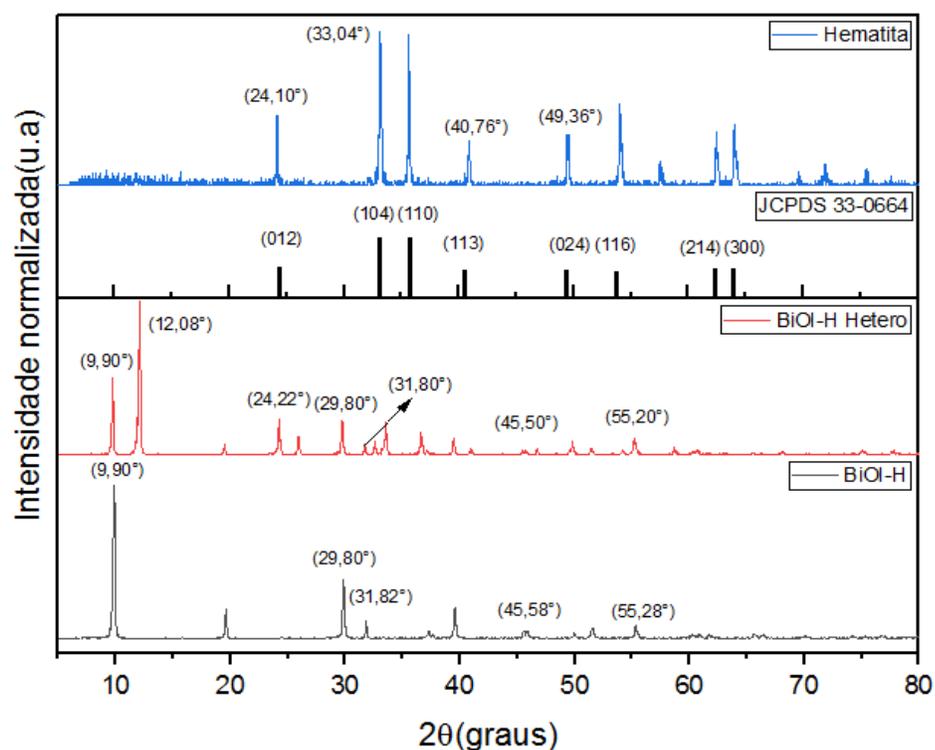
pontiagudos que denotam elevada cristalinidade dos produtos com exceção ao BiOI T que apresenta picos mais largos.

A intensidade das facetas e a consequente morfologia final do precursor está relacionada com o tipo de solvente empregado, pois as moléculas do solvente podem coordenar com o Bi^{3+} e inibir o crescimento de certas facetas. Nos precursores onde foi utilizado o EG como solvente (BiOI-M, T e Z) a intensidade do sinal é maior em direção às facetas (012) e (110) enquanto no método onde a água foi solvente (BiOI-H) se observou sinal mais intenso para a faceta (001). Essa tendência em relação ao crescimento das facetas foi observada em outros trabalhos que usaram em condições similares o EG como solvente (HU, 2014; ZHANG, 2008. BU, 2017; SHI, 2012; GAO, 2020) ou a água como solvente (LI, 2011; YU, 2016; SUN, 2015). O BiOI-T apresentou picos alargados em relação aos demais BiOI devido ao uso da molécula surfactante PVP uma vez que essa molécula captura e acelera o crescimento dos núcleos induzindo a formação de partículas maiores e regulares (SHI, 2012).

Figura 4.1b: Difratomogramas para catalisadores (BiOI com heterojunções) e hematita







A Figura 4.1 mostra também os difratogramas para o BiOI após heterojunção assim como da hematita para efeito de comparação. Os picos característicos do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ em termos de posição são bastante similares ao BiOI puro, sinal de que houve manutenção da estrutura tetragonal durante a síntese. Adicionalmente são observados no $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ a presença dos picos $2\theta = 24,1^\circ$, $33,1^\circ$, $40,76^\circ$ e $49,68^\circ$ que são característicos da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com simetria romboédrica segundo o cartão JCPDS n° 33-0664, o que indica a deposição desse material sobre o BiOI. Os picos dos catalisadores BiOI são finos e pontiagudos o que denota elevada cristalinidade.

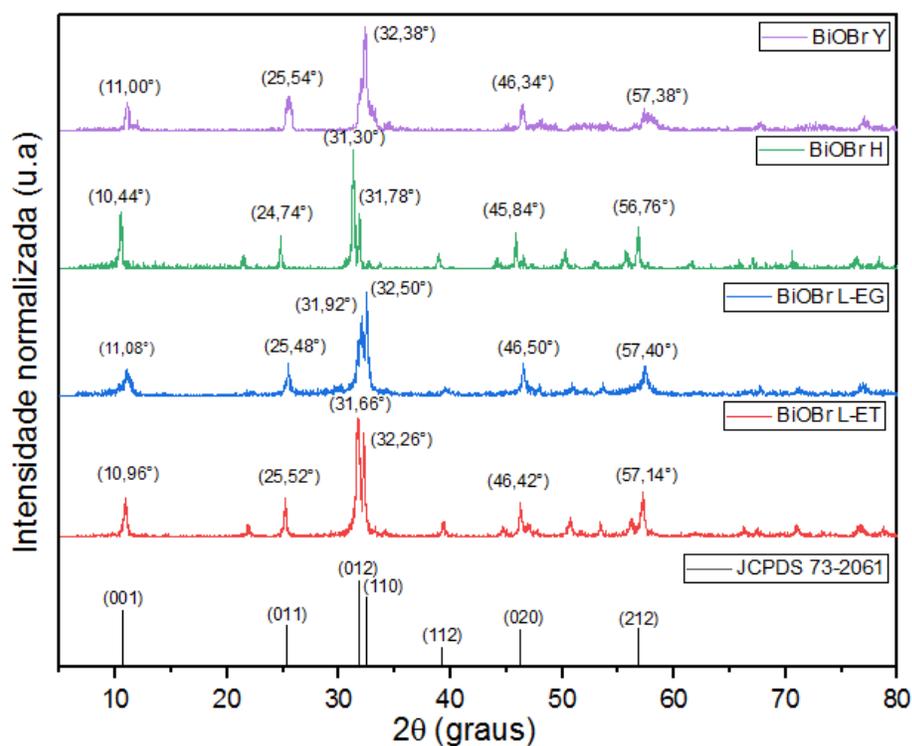
Nota-se que após a introdução da heterojunção sobre os precursores BiOI houve crescimento da faceta (001) de modo análogo ao BiOI-H, exceção feita justamente para o catalisador obtido para esse precursor. Adicionalmente em todos os catalisadores se observa o crescimento de um pico próximo do ângulo $2\theta = 11,80^\circ$ que não está relacionado aos precursores nem a hematita.

O crescimento da faceta (001) após o recobrimento com hematita pode ser explicado pela seguinte hipótese: durante o tratamento hidrotérmico as elevadas condições de temperatura e pressão dissolvem parte do precursor em solução novamente, essa parte que dissolveu volta a se

associar dessa vez coordenada pela água onde o crescimento em direção às facetas (001) é favorecido o que estaria de acordo com os resultados vistos para os precursores. Já a aparição de picos extras (não esperados segundo o padrão JCPDS) pode estar relacionada a substituição do Bi presente nas camadas de Bi_2O_3 pelo Fe da hematita. Essa possibilidade foi sugerida por Arakawa e colaboradores (1991) ao apontarem que o Fe poderia substituir o Bi o que levaria ao deslocamento dos picos observados no DRX.

As Figuras 4.2, a seguir, comparam os difratogramas entre os diferentes tipos de BiOBr (L-ET, L-EG, H e Y), a hematita e os catalisadores obtidos a partir dos dois materiais.

Figura 4.2a: Difratogramas comparativo entre os precursores BiOBr (L-ET, L-EG, H e Y)



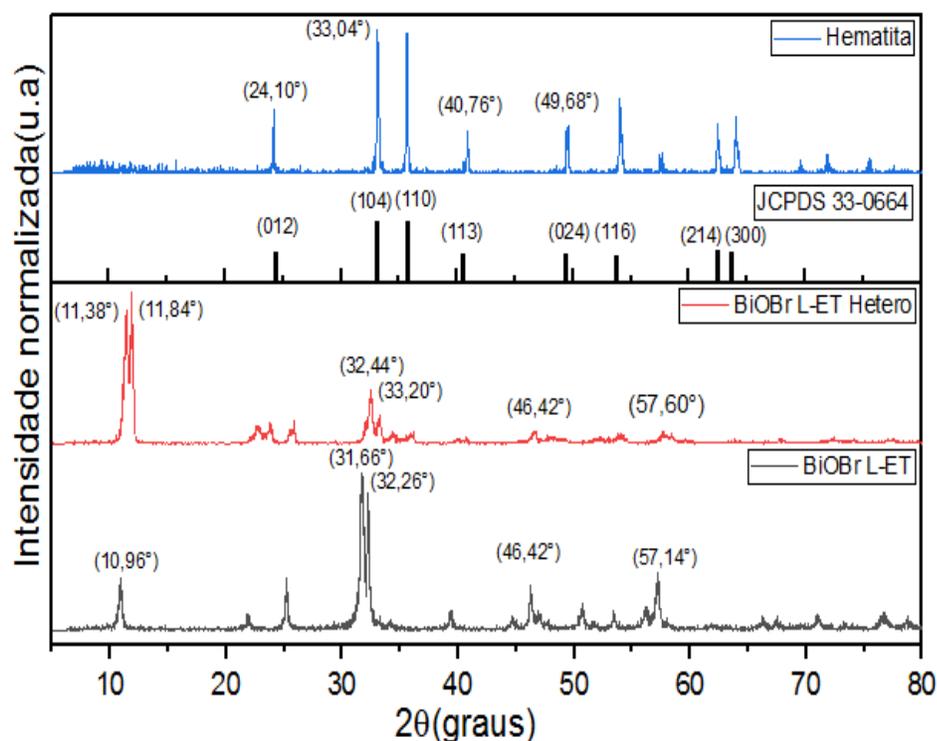
Os difratogramas apresentados pela Figura 4.2a para os precursores de BiOBr mostram picos finos e pontiagudos que apontam para elevada cristalinidade das amostras. Os picos acima assinalados estão em conformidade com a fase tetragonal do BiOBr segundo o cartão JCPDS número 73-2061 (ZHANG, 2013).

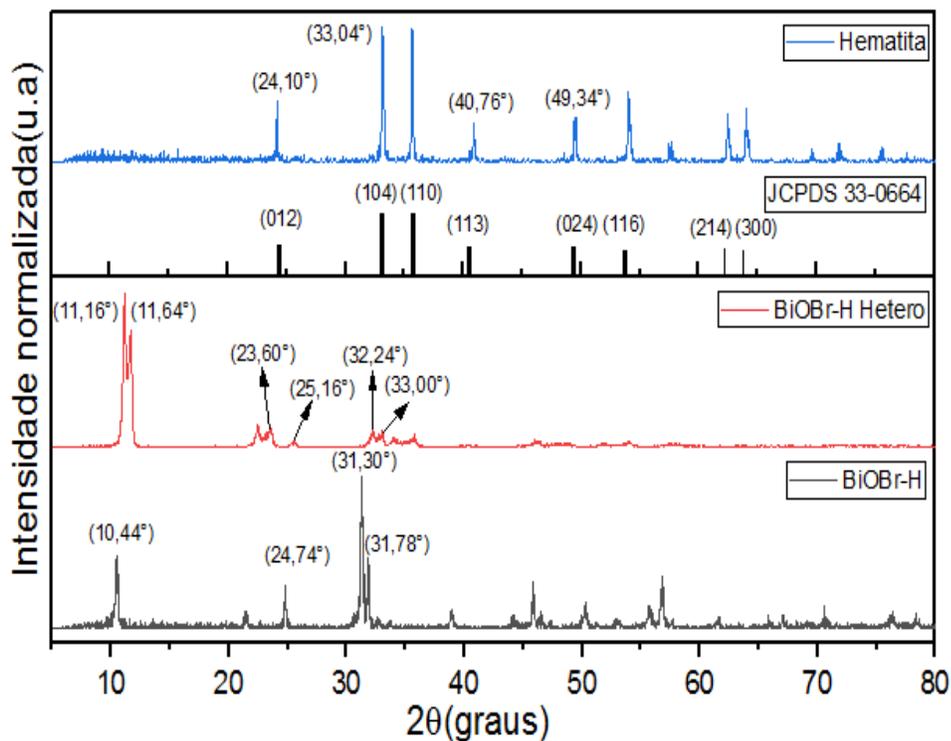
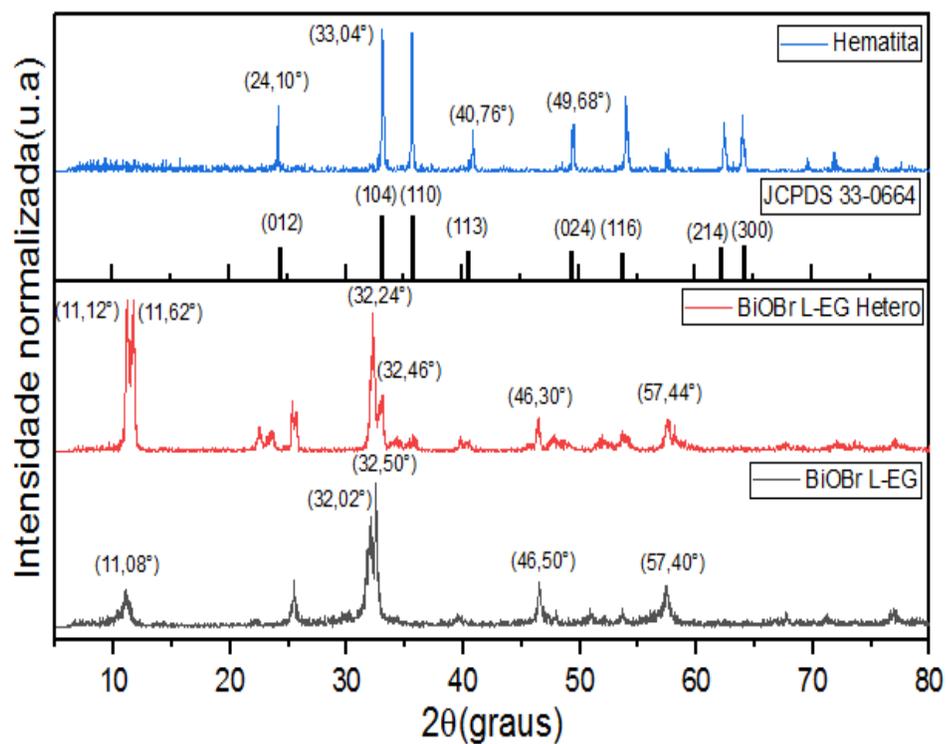
Os picos com as maiores intensidades são observados para as facetas (012) e (110) em todos os métodos de preparo, as maiores diferenças são observadas justamente em relação as

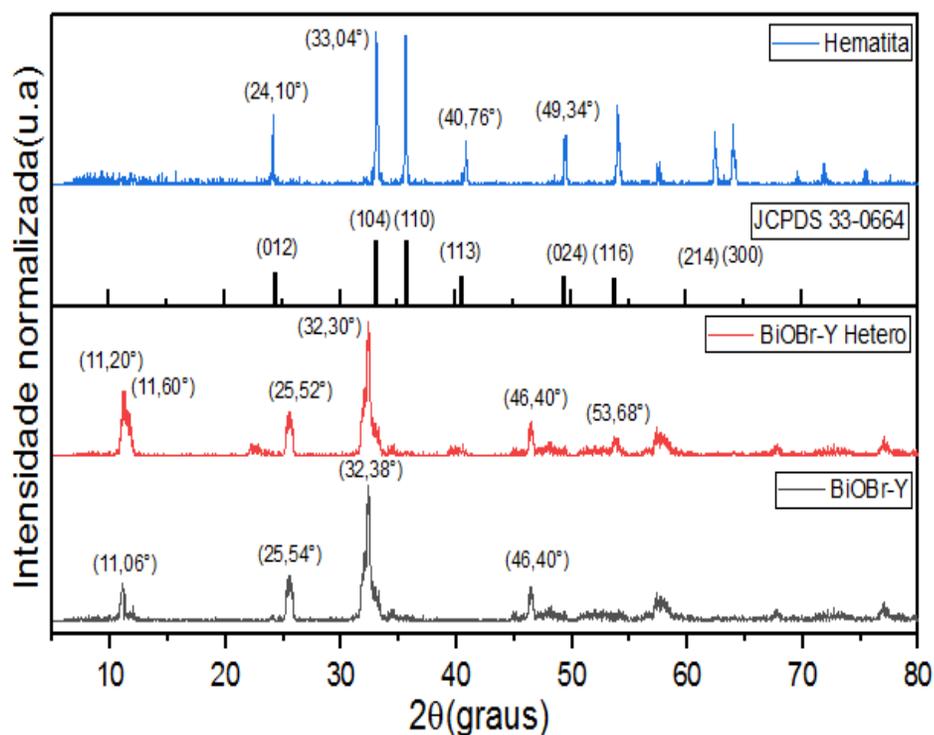
facetas com maior intensidade. Percebe-se pelos difratogramas que a relação entre as facetas (012) e (110) muda com aumento da viscosidade do solvente: nota-se que aumento da viscosidade (EG>ET>água) amplifica o sinal relativo à faceta (110) ao passo que a diminuição amplifica a faceta (012). Os difratogramas, portanto, indicam que o solvente pode alterar a morfologia dos BiOBr assim como modificou os BiOI, o que era esperado com base na literatura (CHENG, 2014).

Em comparação com os trabalhos de onde foram extraídas as metodologias para o BiOBr, percebe-se algumas diferenças em relação ao precursor BiOBr-H. No trabalho de Zhang e colaboradores (2013) o BiOBr sintetizado por eles apresenta sinal muito forte para a faceta (001) de modo análogo ao BiOI, neste trabalho o sinal obtido para essa faceta no BiOBr-H é bem menor. Como a única diferença entre os dois métodos é a fonte de bromo (KBr para Zhang e NaBr neste trabalho), logo se infere que o Na presente na solução pode ter inibido o crescimento da faceta (001).

Figura 4.2b: Difratogramas para catalisadores (BiOBr com heterojunções) e hematita.







Com respeito a heterojunção α -Fe₂O₃/BiOBr e a hematita pura, os difratogramas apresentados pela Figura 4.2b mostram que os produtos são altamente cristalinos. Os picos característicos do α -Fe₂O₃/BiOBr dados pelos ângulos $2\theta = 31,30^\circ$, $32,10^\circ$, $46,40^\circ$ e $53,80^\circ$ são semelhantes a fase tetragonal do BiOBr (JCPDS 73-2061) indicando manutenção da estrutura do oxihalogeneto. Também são encontrados no mesmo difratograma os picos característicos da α -Fe₂O₃ com estrutura romboédrica dados pelos ângulos $2\theta = 23,80^\circ$, $32,88^\circ$, $40,68^\circ$ e $53,88^\circ$ segundo o cartão JCPDS número 33-0664, o que aponta para deposição da hematita.

Assim como os catalisadores de BiOI, o tratamento hidrotérmico empregado para realizar a heterojunção modificou a estrutura dos precursores de BiOBr. As mudanças observadas nos difratogramas são bastante semelhantes com o obtido para os catalisadores de BiOI: aumento expressivo do sinal em direção a faceta (001) e o aparecimento de picos duplos na região próxima do ângulo $2\theta = 11^\circ$. Por analogia segue-se a mesma hipótese usada anteriormente relacionada a possível dissolução de parte do precursor combinada com a coordenação da água que pode ter favorecido o crescimento em direção a faceta (001), também se adota a hipótese da substituição do Bi por Fe para explicar os picos duplos observados nos catalisadores de BiOBr (ARAKAWA, 1991, LIUb, 2012).

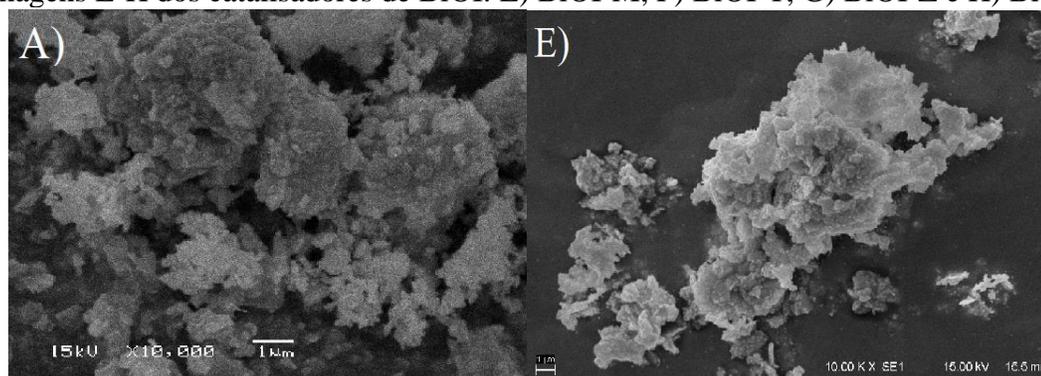
Em comparação com os demais catalisadores o BiOBr-Y foi o que menos apresentou mudanças após a adição da hematita. Segundo a hipótese da dissolução do precursor, como a dissolução/associação do precursor foi feita com o mesmo solvente (água destilada) a estrutura deveria sofrer poucas modificações como foi observado comparando o difratograma do precursor com o catalisador. Testes adicionais sem a presença de Fe seriam necessários para validar a hipótese.

4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiram comparar os diferentes métodos de síntese antes e após o acoplamento da heterojunção a fim de se saber se esse processo provoca alguma alteração estrutural.

A Figura 4.3 mostra as morfologias de BiOI obtidas para os diferentes métodos de síntese antes e após o acoplamento com a hematita. As morfologias apresentadas para os precursores na Figura 4.3 são semelhantes às obtidas pelos autores de onde foi extraída a metodologia de preparo, exceção feita ao BiOI-M, onde se esperavam nanoplacas e a morfologia encontrada foi indeterminada. Com base nas imagens verifica-se que as diferentes rotas de síntese alteram tanto a forma quanto o tamanho das estruturas dos precursores. A Tabela 4.1 relaciona as condições de síntese com as morfologias obtidas.

Figura 4.3: Imagens A-D dos precursores de BiOI: A) BiOI-M, B) BiOI-T, C) BiOI-Z e D) BiOI-H. Imagens E-H dos catalisadores de BiOI: E) BiOI-M, F) BiOI-T, G) BiOI-Z e H) BiOI-H



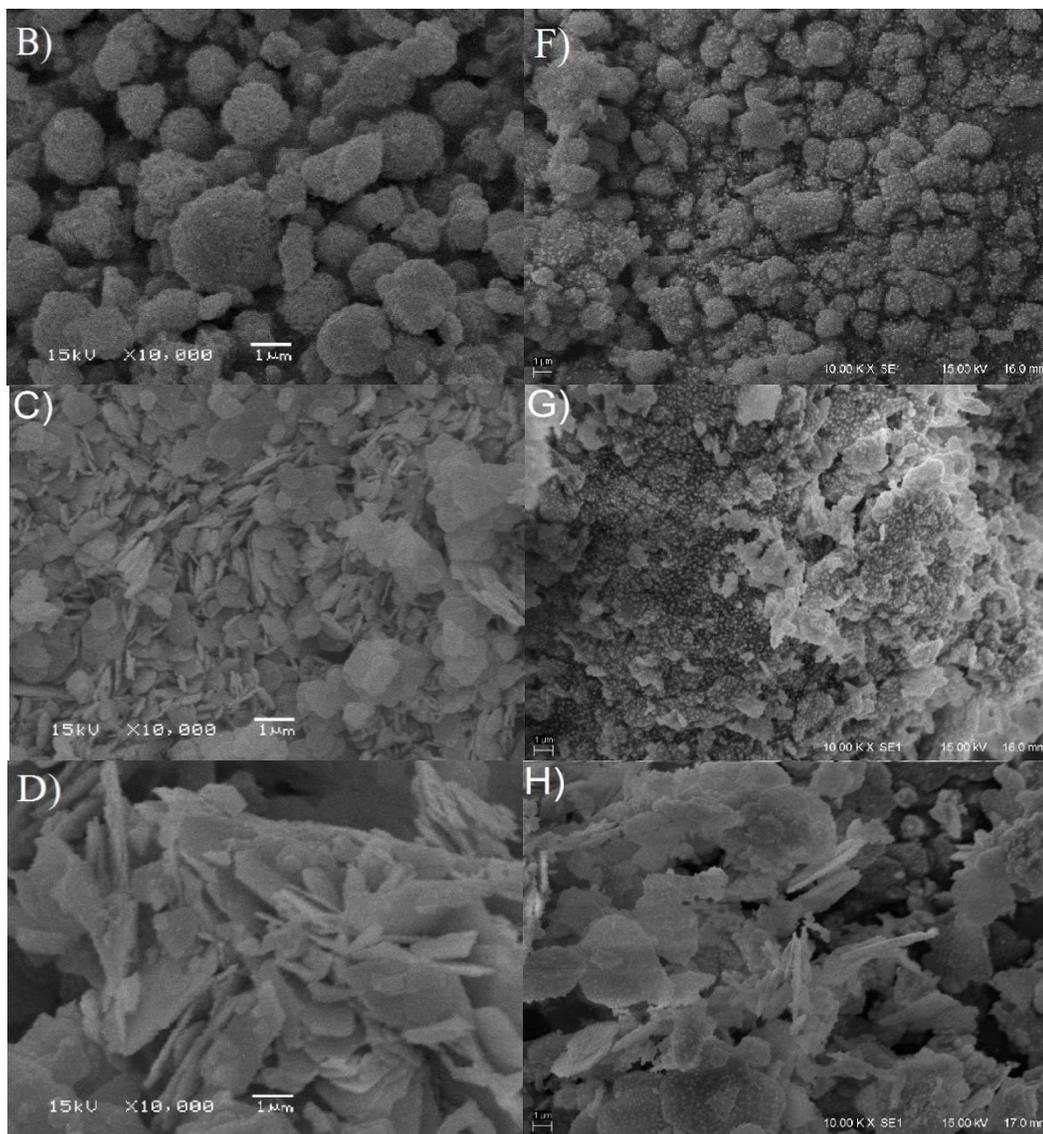


Tabela 4.1: Relação entre o método de preparo e a morfologia do precursor BiOI

Catalisador	Método de preparo	Morfologia obtida
BiOI-M	Solvotérmico com hidrólise	Indeterminado
BiOI-T	Solvotérmico com EG-PVP	Microesferas
BiOI-Z	Precipitação aquosa com Dmac-EG	Nanoplasas
BiOI-H	Precipitação aquosa em meio ácido	Nanoplasas

As diferenças observadas na Figura 4.3 para os precursores BiOI são decorrentes do tipo de solvente empregado (HU, 2014). O solvente mais viscoso, o EG empregado na rota

solvotérmica, conduziu a formação de estruturas tridimensionais enquanto os métodos por precipitação resultaram na morfologia por microplacas.

Comparando-se os métodos de precipitação entre si nota-se que o método de Zhang resultou na formação de nanoplacas maiores que método de Zanrosso. Segundo Hu e colaboradores (2014) solventes mais viscosos como o Dmac e EG orientam a formação do precursor em torno das facetas (012) e (110), que por sua vez origina nanoplacas menores que as obtidas pelas facetas (001). Para o caso dos métodos solvotérmicos, ambos utilizaram EG, mas enquanto o primeiro adicionou água para aumentar mobilidade dos reagentes (BiOI-M) o segundo adicionou PVP para retardar ainda mais a mobilidade (BiOI-T). Como consequência, o primeiro método não levou às microesferas observadas no segundo, gerando uma estrutura indeterminada. Esse resultado pode ter sido alcançado em razão do excesso de água empregada na síntese do BiOI-M (SHI, 2012).

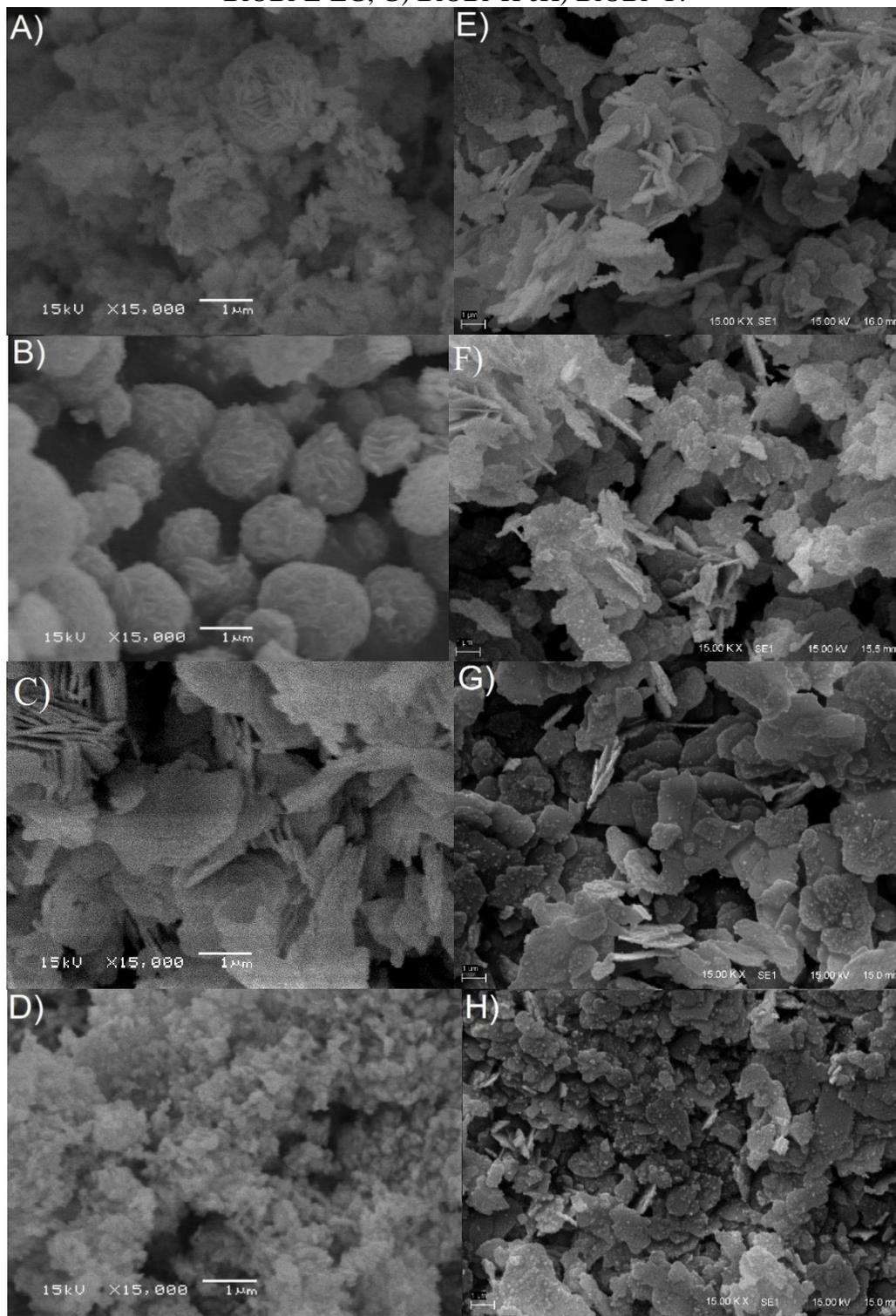
De acordo com a Figura 4.3 o processo de heterojunção pela rota hidrotérmica levou ao recobrimento da superfície dos precursores BiOI com nanoclusters (nanopartículas com morfologia indeterminada) de hematita. O tratamento levou à alterações na estrutura dos precursores em especial onde houve tratamento solvotérmico: no BiOI-M se observa aglomeração das estruturas com forma indeterminada enquanto no BiOI-T há redução da uniformidade das microesferas. Nos métodos por precipitação não se perceberam alterações importantes na morfologia dos precursores.

A Figura 4.4 mostra as morfologias de BiOBr obtidas para os diferentes métodos de síntese antes e após o acoplamento com a hematita e a Tabela 4.2 relaciona as condições de síntese com as morfologias obtidas para cada método de preparo.

Tabela 4.2: Relação entre o método de preparo e a morfologia para os precursores BiOBr.

Catalisador	Método de preparo	Morfologia obtida
BiOBr L-ET	Solvotérmico com etanol	Nanoflocos e microesferas
BiOBr L-EG	Solvotérmico com etileno glicol	Microesferas
BiOBr-H	Precipitação aquosa em meio ácido	Nanoplacas
BiOBr-Y	Precipitação	Indeterminado

Figura 4.4: Imagens A-D para os precursores de BiOBr: A) BiOBr L-ET, B) BiOBr L-EG, C) BiOBr-H e D) BiOBr-Y. Imagens E-H para os catalisadores de BiOBr: E) BiOBr L-ET, F) BiOBr L-EG, G) BiOBr-H e H) BiOBr-Y.



As morfologias apresentadas pela Figura 4.4 estão de acordo com os resultados obtidos pelos autores de onde foi extraída a metodologia de preparo, com exceção do BiOBr L-ET onde o autor obteve nanoplacas e nesse trabalho nanoflocos. Tal diferença pode ser creditada ao uso do reagente NaBr no lugar do brometo de cetrimônio (CTAB), originalmente empregado por Liu (2012). O CTAB, além de ser uma fonte de Br, orienta a formação de nanoestruturas tridimensionais diferentemente do NaBr. Além disso os autores informaram um possível uso exagerado de CTAB dando origem as nanoplacas.

As nanoestruturas obtidas para o BiOBr assim como BiOI tem sua morfologia afetada com base nos solventes empregados nas sínteses (IMAN, 2021). O uso de solventes mais viscosos levou a formação de estruturas tridimensionais mais bem definidas, enquanto o emprego da água como solvente resultou na formação de placas.

A metodologia para obtenção das heterojunções BiOBr promoveu o recobrimento dos precursores com hematita de modo análogo aos catalisadores de BiOI. No entanto, as alterações nas morfologias originais dos precursores foram mais acentuadas segundo a Figura 4.4. Após o recobrimento com hematita, o catalisador BiOBr-H foi o único onde o precursor manteve sua estrutura original. No caso do catalisador BiOBr L-ET as poucas microesferas que existiam foram convertidas em microplacas, no catalisador BiOBr L-EG todas as microesferas foram convertidas em microplacas.

Por último, no catalisador BiOBr-Y observou-se a formação de nanoplacas. É possível que a reação para a formação do precursor tenha sido incompleta, ou seja, a subsequente etapa de síntese hidrotérmica tenha finalizado a reação anterior uma vez que o tempo de síntese foi relativamente curto. Segundo Yuan (2017) a presença do íon Fe na solução coordena com o Bi provocando a formação das nanoplacas observadas.

4.1.3 Área superficial

A Figura 4.5 apresenta os dados comparativos de área superficial para os precursores e catalisadores de BiOI e BiOBr. A Figura 4.6 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ e os dados de área superficial para os diferentes tipos de BiOI antes e após o acoplamento com a Fe₂O₃. As isotermas obtidas são classificadas segundo a IUPAC (União Internacional de Química

Pura e Aplicada) como tipo IV onde se observa a presença de histerese H3 que é bastante comum em materiais que apresentam poros no formato de fenda.

Figura 4.5: Gráfico comparativo entre a área superficial dos precursores e catalisadores de BiOI e BiOBr

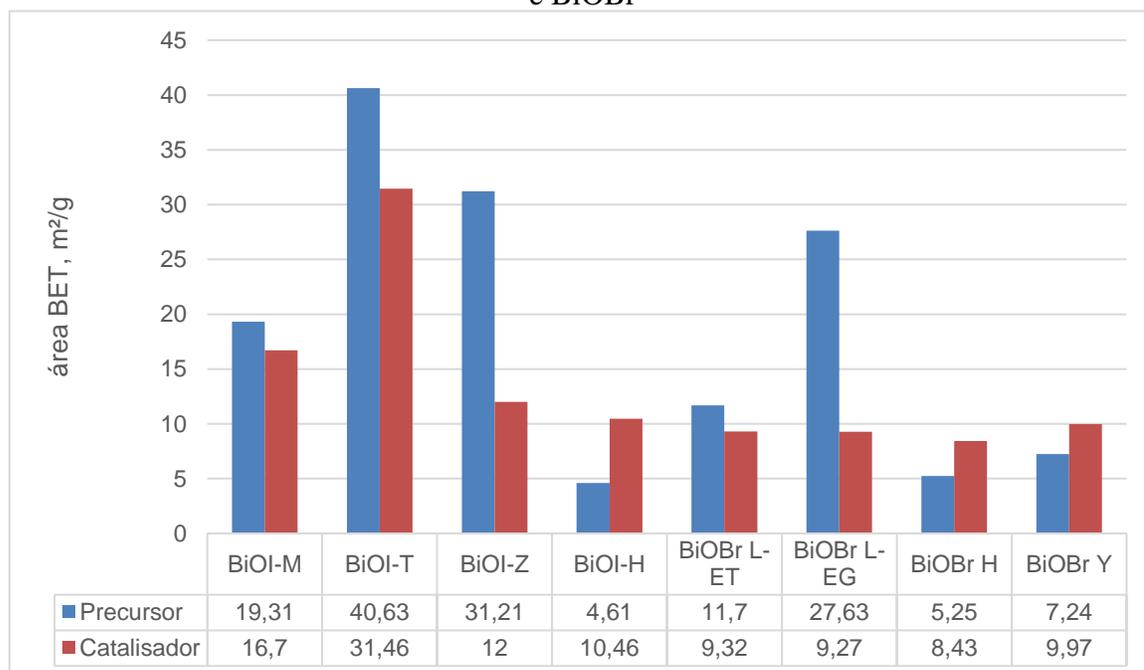
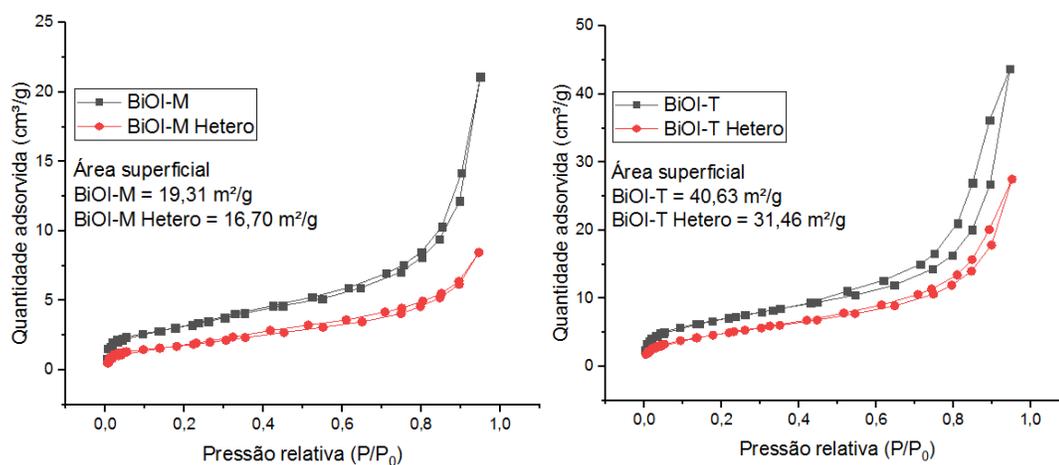
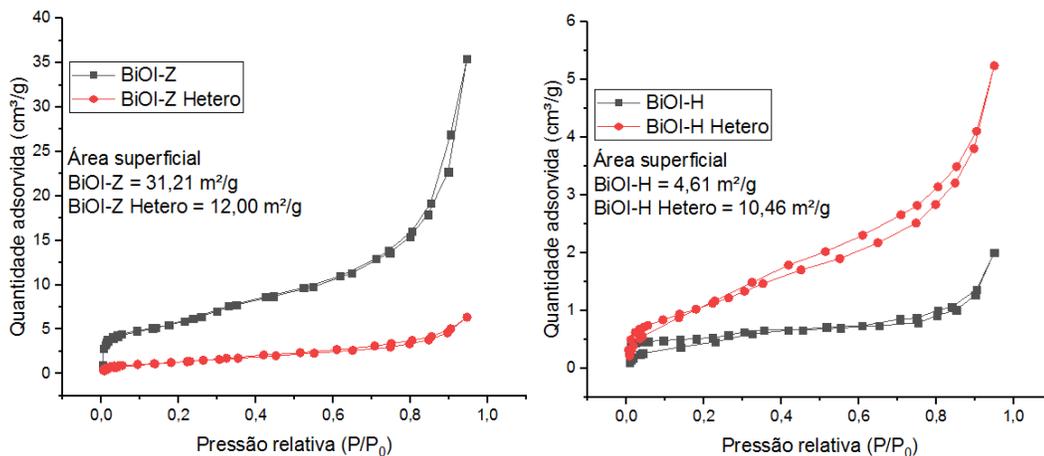


Figura 4.6: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para precursores e catalisadores de BiOI





Nota-se que o tipo de preparo afeta drasticamente a área superficial dos catalisadores. O BiOI-T foi o que apresentou a maior área superficial, enquanto o BiOI-H a menor. Esse resultado está associado ao tipo de solvente empregado na síntese. Solventes mais viscosos formam nanoplacas menores que ao se agregarem em estruturas 3D deixam vários espaços entre elas no formato de fendas as quais são interpretadas como poros (Ribeiro, 2016), resultando em aumento da área superficial medida. Apesar de BiOI-Z ter sido obtido por precipitação, há uma fase preliminar solvotérmica que envolve o uso dos solventes Dmac e EG e, por esse motivo, sua área superficial é superior ao BiOI-M.

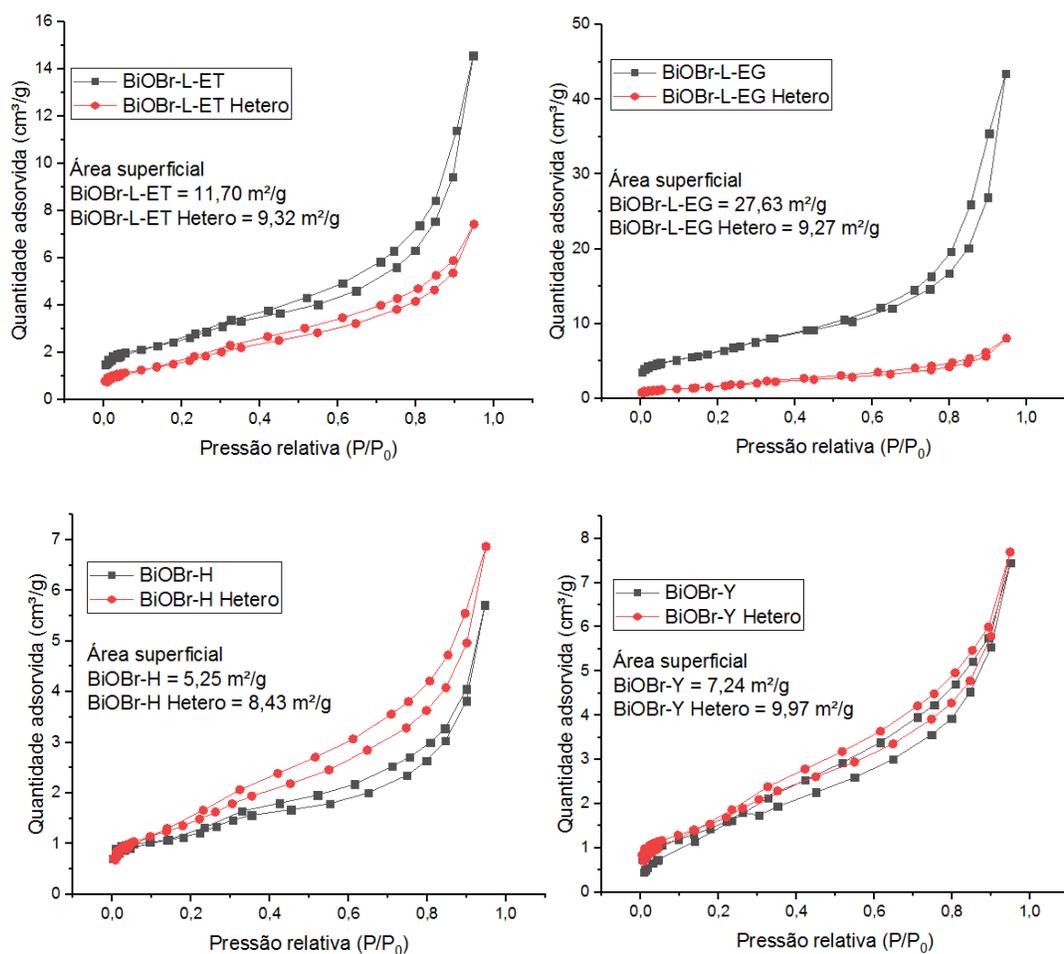
Com exceção do BiOI-H, é possível observar expressiva redução na área superficial dos catalisadores quando são comparados com os precursores que lhe deram origem. Segundo Liu (2012,b) pode estar relacionada a migração das facetas apontada pela análise em DRX. Como as facetas determinam o tamanho das nanoplacas há uma mudança na sobreposição dessas estruturas. A água utilizada para deposição de Fe₂O₃ paulatinamente vai promovendo a formação de nanoplacas associadas a faceta (001) que em razão do tamanho se sobrepõem de forma diferente ao favorecer uma estrutura bidimensional, como resultado há diminuição do número de fendas e redução da área superficial.

Em direção contrária há aumento da área superficial em BiOI-H e BiOI-Y após heterojunção, o efeito é atribuído ao Fe³⁺ presente na solução que orienta na formação de estruturas tridimensionais, supõe-se que durante a formação dos oxihalogenetos o Fe retarde o crescimento das nanoplacas e dessa forma gere aumento da área superficial (YUAN, 2017). No

entanto, esse efeito seria menor que o de troca de solventes de forma que somente nos precursores formados por coprecipitação houve aumento de área superficial.

A Figura 4.7 abaixo apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e os dados de área superficial para os diferentes tipos de BiOBr antes e após o acoplamento com a Fe_2O_3 .

Figura 4.7: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para precursores e catalisadores de BiOBr



As isotermas para o BiOBr apresentam as mesmas características do BiOI: tipo IV típica de materiais com mesoporos e histerese H3 que denotam poros em formato de fendas. Nesse caso o BiOBr-L-EG foi o oxihalogeneto com maior área superficial e o BiOBr-H o menor. Os resultados são análogos ao BiOI e são atribuídos novamente ao efeito do solvente na formação das facetas que constituem as nanoplacas presentes nos precursores (LIU, 2012).

Em relação à adição da Fe_2O_3 houve novamente alteração na área superficial. Nos métodos solvotérmicos (L-ET e L-EG) a área reduziu bastante em razão do efeito da transferência de facetas ocasionada pela água. Nos métodos que já se empregava a água como solvente (Y e H) ocorreu aumento da área superficial, novamente o resultado é atribuído ao Fe^{3+} presente na solução conforme a hipótese sugerida na discussão das isotermas do BiOI.

4.1.4 Energia de Band-gap

A Figura 4.8 mostra as curvas de absorvância para o BiOI antes e após adição da Fe_2O_3 , a partir dessas curvas foi calculado o valor de band-gap segundo que se encontra no anexo B (RIBEIRO, 2016). A Tabela 4.3 resume os valores de band gap calculados para o BiOI e o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$.

As curvas de absorvância na Figura 4.8 mostram que todos os BiOI podem ser excitados na região do visível visto que absorvem bem comprimentos de onda acima dos 400 nm. Em quase todas as amostras para o BiOI as curvas de absorvância possuem forte absorção em torno de 600 nm, exceção feita pelo BiOI-T onde a curva foi deslocada para comprimentos de onda com maior energia. A hipótese sugerida é que o uso de PVP tenha introduzido defeitos na superfície com tamanhos compatíveis com o comprimento de onda incidente que descola as posições das bandas de valência e condução alterando assim o band-gap, esse fenômeno é conhecido por efeito do confinamento quântico e foi observado em outros trabalhos envolvendo essa molécula (SENASU, 2022). Os valores de band-gap para o BiOI são próximos dos encontrados na literatura: 1,70 – 1,80 eV (HU, 2014). Exceto para o precursor BiOI T com band-gap de 2,06 eV.

A adição de hematita deslocou a curva de absorção dos BiOI. Nos catalisadores M, Z e H houve um alargamento do band-gap com absorção de energia em região de maior comprimento de onda (*Red Shift*) em comparação ao BiOI puro, resultado semelhante foi obtido por Niu e colaboradores (2020). Em sentido contrário no catalisador T a curva se moveu em sentido inverso para região de menor comprimento de onda (*Blue Shift*) por conta dos defeitos introduzidos pelo PVP. Como resultado há aumento dos valores de band-gap para os catalisadores M, Z e H e redução para T como se nota a partir da Tabela 4.3.

Figura 4.8: Curvas de absorção para o BiOI e α -Fe₂O₃/BiOI

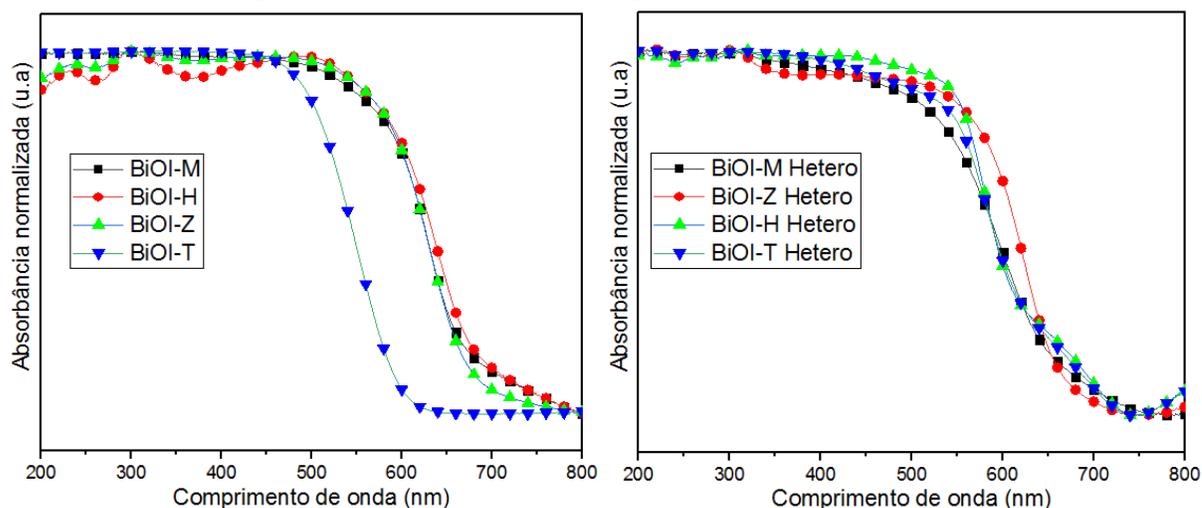


Tabela 4.3: Energia de band-gap para o BiOI e α -Fe₂O₃/BiOI

Precursor	Band-gap (eV)	Catalisador	Band-gap (eV)
BiOI-M	1,79	BiOI-M	1,85
BiOI-T	2,06	BiOI-T	1,90
BiOI-Z	1,81	BiOI-Z	1,86
BiOI-H	1,78	BiOI-H	1,94
Hematita	1,92		

A Figura 4.9 mostra as curvas de absorbância para o BiOBr antes e após adição da Fe₂O₃, enquanto a Tabela 4.3 resume os valores de band gap calculados para o BiOBr e o α -Fe₂O₃/BiOBr. As curvas de absorbância para o BiOBr são quase idênticas e com absorção forte a partir de 450 nm. Esse resultado aponta que os catalisadores são ativos na luz visível e que os métodos de preparo não influenciaram na absorbância do BiOBr. Os valores de band-gap dos catalisadores da Tabela 4.4 são correspondentes àqueles encontrados na literatura para o BiOBr: 2,8 eV (Zheng, 2016).

Após a adição da α -Fe₂O₃ nota-se deslocamento da curva de absorbância em direção a comprimentos de onda de menor energia (*Red Shift*) conforme mostra a Figura 4.9. O resultado aponta para redução do band-gap dos catalisadores de BiOBr cujos valores podem ser visualizados na Tabela 4.4. O menor band-gap torna mais fácil a captura dos fótons na região do visível para geração das cargas foto geradas (Liu, 2012b).

Figura 4.9: Curvas de absorção para o BiOBr e α -Fe₂O₃/BiOBr

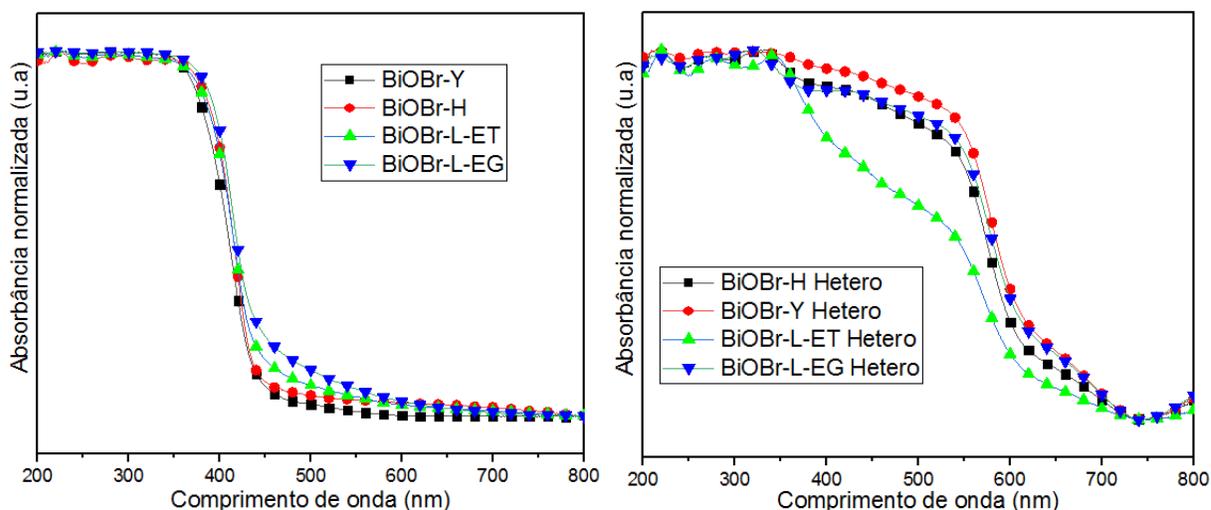


Tabela 4.4: Energia de band-gap para o BiOBr e α -Fe₂O₃/BiOBr

Precursor	Band-gap (eV)	Catalisador	Band-gap (eV)
BiOBr-L-ET	2,76	BiOBr-L-ET	1,97
BiOBr-L-EG	2,71	BiOBr-L-EG	1,95
BiOBr-H	2,80	BiOBr-H	1,98
BiOBr-Y	2,79	BiOBr-Y	1,95
Hematita	1,92		

4.2 Atividade fotocatalítica dos precursores

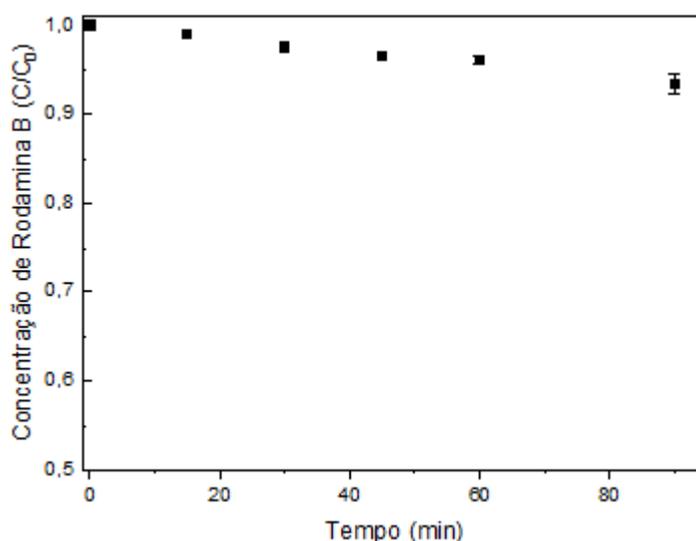
O objetivo desta seção é avaliar a atividade fotocatalítica dos catalisadores precursores (BiOI, BiOBr e α -Fe₂O₃). Para a maioria dos experimentos foi utilizada como molécula alvo o corante rodamina B em razão do fácil preparo e baixa toxicidade. As amostras contendo rodamina B podem ser facilmente analisadas em espectrofotômetro e, adicionalmente é um corante amplamente utilizado em ensaios de fotodegradação na literatura o que permite comparações. Os dados utilizados para a construção dos gráficos a seguir podem ser acessados no apêndice A.

4.2.1 Ensaios preliminares

a) Fotólise

O objetivo da fotólise é avaliar a fotodegradação do poluente na ausência de catalisadores. A Figura 4.10 mostra a curva de degradação para fotólise de rodamina B 25 ppm a 30 °C por 60 min.

Figura 4.10: Ensaio de Fotólise para Rodamina B
($C_0 = 25$ ppm, 30 °C, pH = 5, $C_{cat} = 0$ g/L)



Em média a fotólise de rodamina B atingiu 7 % de degradação após 90 minutos de ensaio. Isso estabelece um constante cinética de pseudo primeira ordem, na ausência de catalisador de $0,0007 \text{ min}^{-1}$. Como a constante é muito próxima de zero a fotólise foi considerada desprezível.

b) Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção objetivam determinar o tempo necessário para que se atinja o equilíbrio de adsorção-dessorção da molécula alvo na superfície do catalisador. Os ensaios para os precursores foram conduzidos na ausência de radiação com rodamina B (25 ppm), a 30 °C durante 60 minutos com concentração de catalisador em 1 g/L. A Figura 4.11 mostra a curva de adsorção para os catalisadores do tipo BiOI e a Figura 4.12 para os catalisadores do tipo BiOBr.

Figura 4.11: Curva de adsorção de rodamina B para os precursores BiOI e hematita ($C_0 = 25$ ppm, 30°C , $\text{pH} = 5$, irrad = escuro, $C_{\text{cat}} = 1$ g/L)

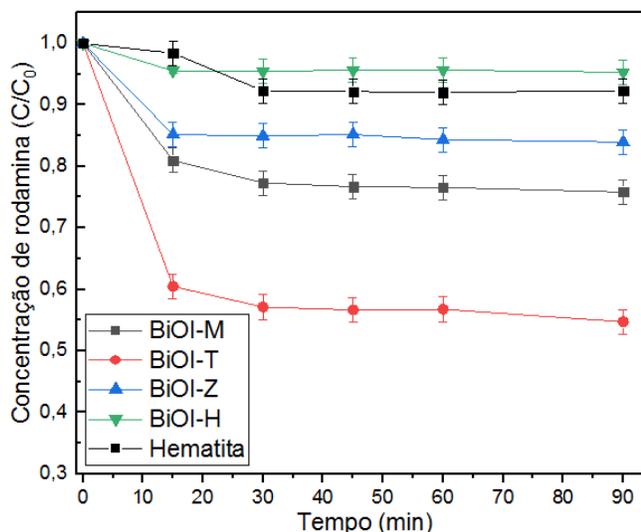
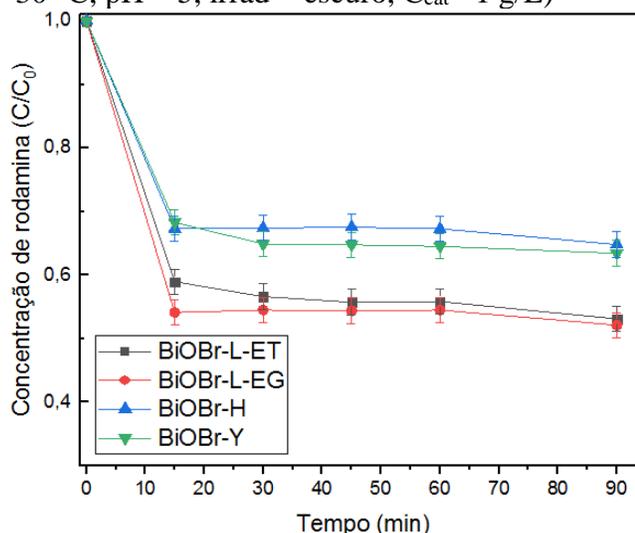


Figura 4.12: Curva de adsorção de rodamina B para os precursores BiOBr ($C_0 = 25$ ppm, 30°C , $\text{pH} = 5$, irrad = escuro, $C_{\text{cat}} = 1$ g/L)



De acordo com as Figuras 4.11 e 4.12 a rodamina B atinge o ponto de equilíbrio de adsorção/dessorção com a superfície dos catalisadores a partir de 30 minutos no escuro para o BiOI, o BiOBr e a hematita. Desta maneira, ficou estabelecido que todos os ensaios de fotoatividade seriam precedidos por um “tempo de escuro” de 30 min.

As Figuras 4.13 mostram a relação entre a área superficial e o percentual adsorvido. Os gráficos foram gerados no *software* Excel. Em relação a quantidade adsorvida não há uma relação direta com a área superficial como se observa na Figura 4.13a para os precursores do BiOI, uma

vez que o BiOI Z com maior área superficial adsorve menos que o BiOI-M. Na figura 4.13b não se pode confirmar a relação linear para os precursores do BiOBr em razão da proximidade entre os pontos extremos.

Figura 4.13a: Relação entra a área superficial e o percentual adsorvido para os precursores de BiOI ($C_0 = 25$ ppm, 30 °C , pH = 5, irrad = escuro, $C_{cat} = 1,0$ g/L)

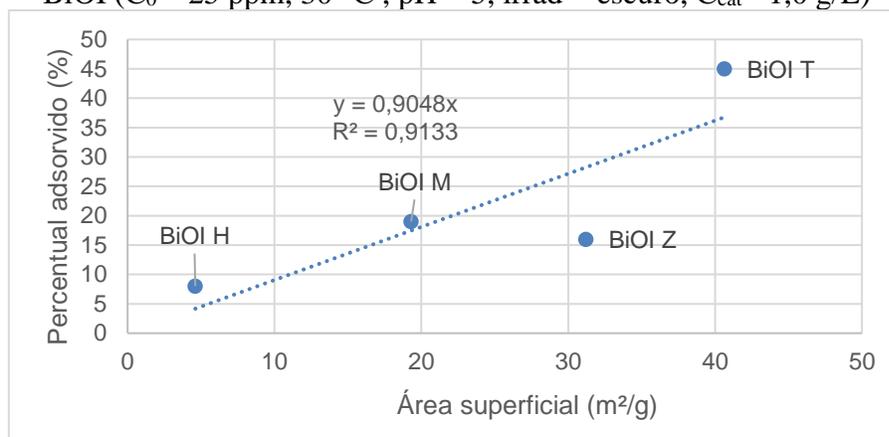
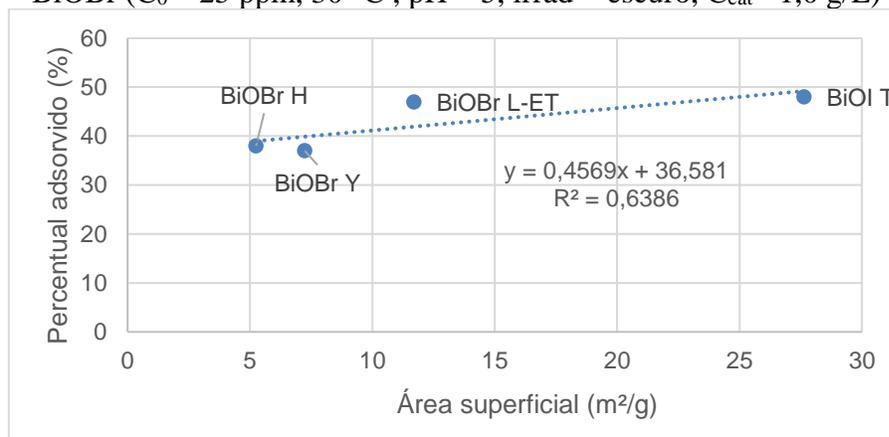


Figura 4.13b: Relação entra a área superficial e o percentual adsorvido para os precursores de BiOBr ($C_0 = 25$ ppm, 30 °C , pH = 5, irrad = escuro, $C_{cat} = 1,0$ g/L)



Dentre os precursores de BiOI o BiOI-T foi o que mais adsorveu (45%), seguido de BiOI-M (19%), BiOI-Z (16%) e BiOI-H (8%). Em relação aos BiOBr os precursores L-EG (48%) e L-ET (47%) foram os que mais adsorveram, seguidos de H (38%) e Y (37%). Dentro da margem de erro L-EG e L-ET são equivalentes, assim como H e Y também o são. Os resultados são esperados com base na área superficial que foi superior para os catalisadores obtidos pela via solvotérmica que pelos métodos por precipitação.

Comparando-se os dois oxihalogenetos se percebe que o BiOBr obteve maior adsorção em média que o BiOI mesmo com menor área superficial, isso pode ser explicado com base na

carga superficial dos catalisadores e da molécula alvo, que está intrinsicamente relacionado ao pKa. A rodamina B tendo seu valor de pH igual a 4 possui carga superficial aproximadamente zero, quando o pH é inferior a esse valor a molécula assume carácter positivo e quando superior ela assume carácter negativo. Os ensaios foram conduzidos com pH entre 4,5 – 5 e para essa faixa o BiOBr assume carácter positivo e o BiOI negativo. Portanto a adsorção de rodamina B é favorecida para o BiOBr e desfavorecida para o BiOI, em termos de atração e repulsão eletrostáticas, o que interfere na adsorção e deve impactar também na atividade fotocatalítica uma vez que a adsorção é uma das etapas fundamentais da FH (AHMAD, 2016; CHAKRABORTY, 2021).

4.2.2 Ensaio de Fotodegradação

A Figura 4.14 mostra as curvas de degradação da rodamina B para os precursores BiOI em função do tempo. Todos os ensaios foram precedidos de 30 minutos de escuro para se atingir equilíbrio de adsorção/dessorção. Dentre os BiOI o precursor com a maior eficiência fotocatalítica foi BiOI-T que apresentou degradação média de 64 % de rodamina B seguido de BiOI-H (47%), BiOI-Z (46%) e BiOI-M (28%). A Figura 4.15 mostra a relação entre a área superficial e a atividade fotocatalítica.

Figura 4.14: Curva de degradação de rodamina B no visível para os precursores BiOI ($C_0 = 25$ ppm, $30\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, irrad = visível, $C_{\text{cat}} = 1,0$ g/L)

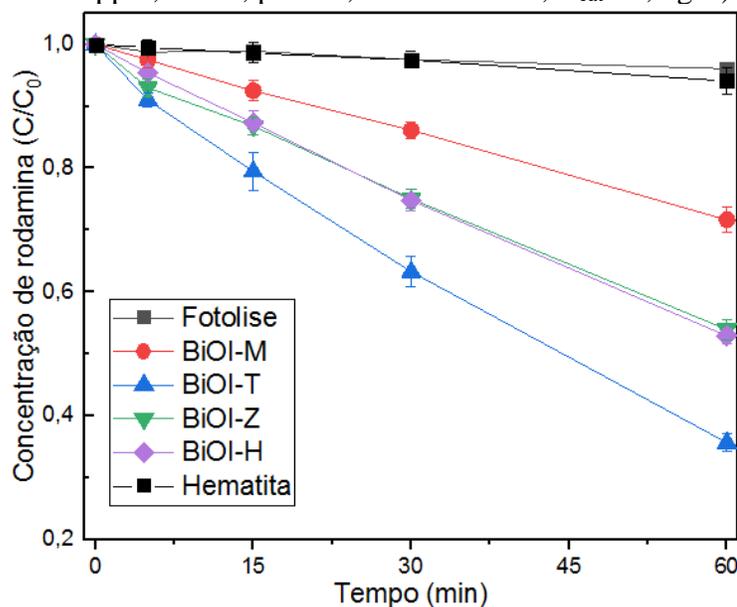
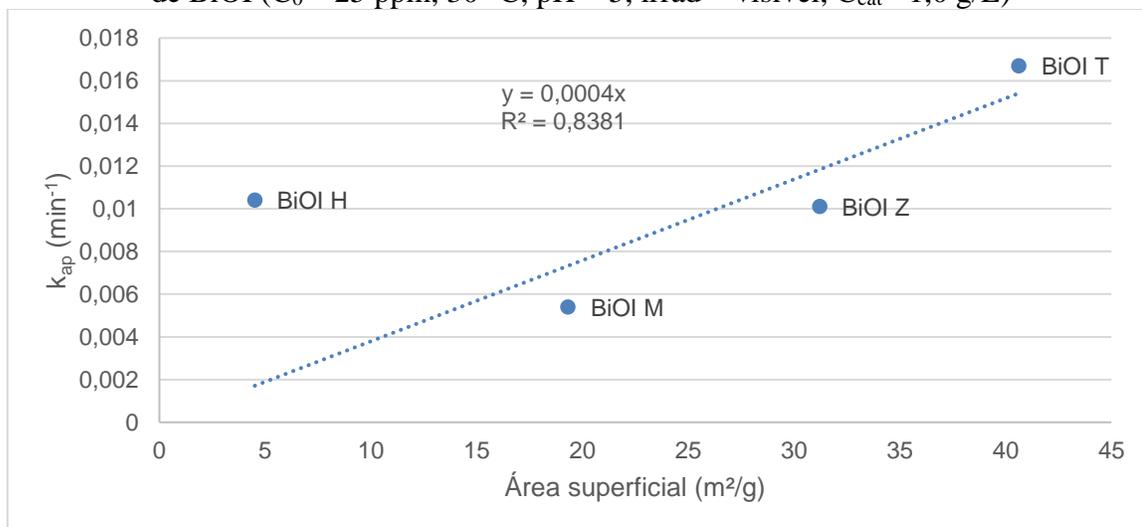


Figura 4.15: Relação entre a área superficial e a constante cinética k_{ap} para os precursores de BiOI ($C_0 = 25$ ppm, 30 °C, pH = 5, irrad = visível, $C_{cat} = 1,0$ g/L)



Segundo a Figura 4.15 não há relação entre a área superficial e a constante cinética k_{ap} . Se esperava que com maior área superficial e maior adsorção se eleva-se a atividade do material. Esse resultado indica a influência de outros fatores. A literatura indica que é a própria morfologia, onde determinadas facetas como a (110) são mais ativas que as demais na FH (YU, 2016). O BiOI-M foi o material que apresentou menor degradação, apesar dos métodos solvotérmicos potencializarem a formação de facetas (110). Esse resultado é contrário ao que se observou na literatura.

A Figura 4.16 mostra as curvas de degradação da rodamina B para o BiOBr em função do tempo. Todos os ensaios foram precedidos de 30 minutos de escuro para se atingir equilíbrio de adsorção/dessorção. Os precursores BiOBr apresentaram eficiência fotocatalítica muito superior ao BiOI, com conversões acima de 95%. Dentre os BiOBr o precursor que apresentou a melhor eficiência fotocatalítica foi L-ET que atingiu degradação média de 100 %, assim como o L-EG, sendo a curva de degradação do primeiro mais acentuada. Ambos são seguidos pelo BiOBr-H (98 %) e BiOBr-Y (96 %). A Figura 4.17 mostra a relação entre a área superficial e a constante k_{ap} .

Figura 4.16: Curva de degradação de rodamina B no visível para o BiOBr ($C_0 = 25$ ppm, $30\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, irrad=visível, $C_{\text{cat}} = 1,0$ g/L)

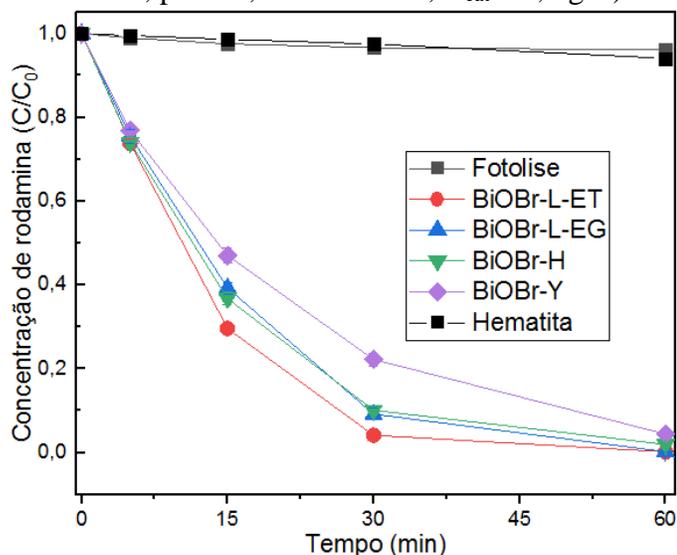
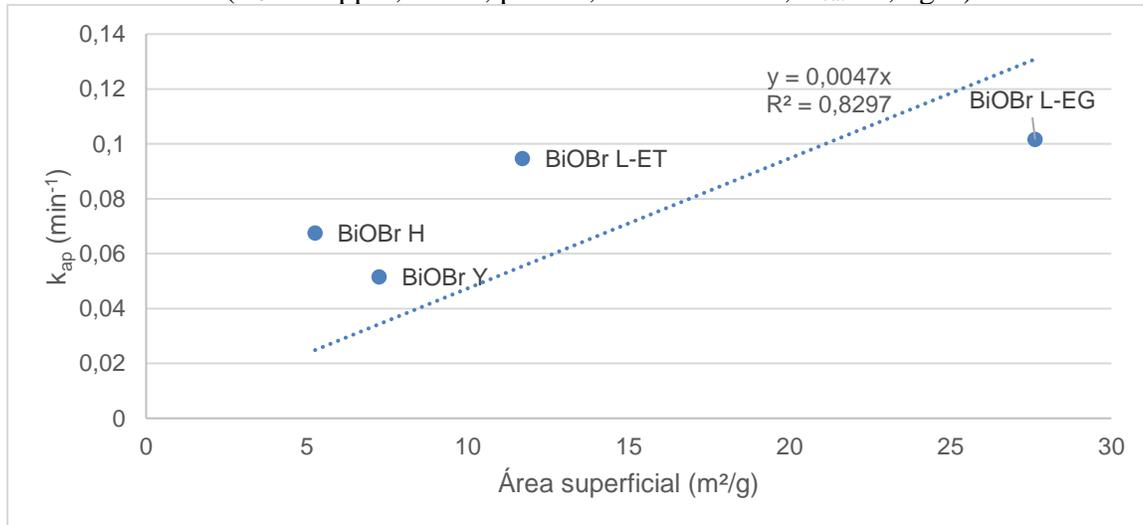


Figura 4.17: Relação entre a área superficial e a constante cinética k_{ap} para os precursores de BiOBr ($C_0 = 25$ ppm, $30\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, irrad = visível, $C_{\text{cat}} = 1,0$ g/L)



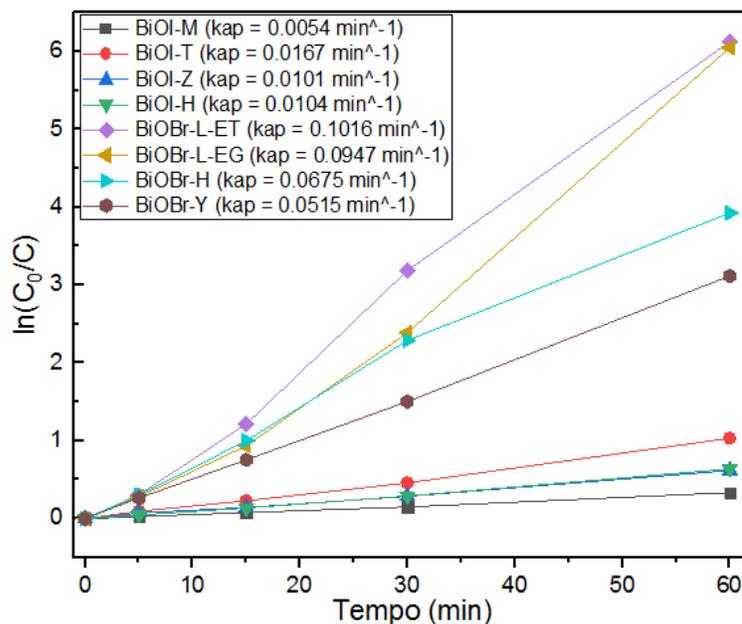
A Figura 4.17 revela que não há relação entre a área superficial e a constante cinética k_{ap} para os precursores de BiOBr. Assim como para os precursores de BiOI, o resultado aponta que outros fatores influenciam na atividade fotocatalítica o que demandaria a realização de mais experimentos que não puderam ser realizados nesse trabalho.

Por meio da cinética de reação é possível comparar em termos quantitativos a eficiência de degradação tanto do BiOI quanto para o BiOBr. A cinética para as reações envolvendo os BiOX foi investigada segundo um modelo de pseudoprimeira ordem, a seguir:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap}t$$

Onde k_{ap} é a constante cinética aparente da reação (min^{-1}), C_0 é a concentração inicial de rodamina B, C é a concentração final de rodamina B no tempo t . A Figura 4.18 compara a cinética de degradação entre o BiOI e o BiOBr para rodamina B. Nota-se grande diferença entre a atividade dos oxihalogenetos. O k_{ap} calculado para os precursores BiOI (M, T, Z e H) foi de 0,0054, 0,0167, 0,0101 e 0,0104 min^{-1} respectivamente. Enquanto para os precursores de BiOBr (L-ET, L-EG, H e Y) o k_{ap} calculado foi de 0,1016, 0,0947, 0,0675 e 0,0515 min^{-1} respectivamente. Observa-se que a atividade fotocatalítica BiOBr menos ativo é pelo menos 3 vezes maior que o BiOI mais ativo, o que indica grande afinidade da rodamina B pelo BiOBr.

Figura 4.18: Comparação entre os precursores de BiOI e BiOBr através da cinética de degradação da rodamina B ($C_0 = 25$ ppm, 30°C , $\text{pH} = 5$, irrad = visível, $C_{\text{cat}} = 1,0$ g/L)



Há três razões que explicam a superioridade do BiOBr em relação ao BiOI na fotodegradação da rodamina B no visível. A primeira é a afinidade eletrostática entre o corante e o BiOBr uma vez que para a faixa de pH empregada nos ensaios, a superfície do catalisador

assume carácter de íon positivo e a rodamina B carácter de íon negativo, favorecendo a atração (AHMAD, 2016). Enquanto isso, o BiOI assume carga negativa semelhante a rodamina B o que aumenta a repulsão entre o corante e o catalisador (CHAKRABORTY, 2021). A segunda razão é a posição da banda de valência (BV) que é a responsável pelo potencial de redução dos oxihalogenetos de bismuto: no BiOI o valor da BV é bem inferior quando comparado ao do BiOBr, o que limita seu potencial de degradação. Por último, o baixo valor de band-gap do BiOI, por mais que aumente a capacidade de absorção de fótons no visível, permite a recombinação de cargas em virtude da proximidade entre as BV e BC. No BiOBr, o maior band-gap dificulta a recombinação aumentando o tempo de vida disponível das cargas para a reação (SHARMA, 2019).

4.3 Avaliação da atividade fotocatalítica das heterojunções

O objetivo desta seção é avaliar a atividade fotocatalítica das heterojunções (α -Fe₂O₃/BiOI e α -Fe₂O₃/BiOBr). Para esse fim, foi utilizada como molécula alvo o corante rodamina B. Os catalisadores mais ativos, selecionados via planejamento fatorial de experimentos, foram empregados na fotodegradação de fenol a fim de validar sua eficiência fotocatalítica frente a uma molécula incolor e altamente recalcitrante.

4.3.1 Ensaios preliminares

Os catalisadores empregados nos ensaios preliminares foram sintetizados nas seguintes condições: relação molar de 0,35 entre Fe/Bi, temperatura de autoclave a 170 °C com tempo de síntese de 16 horas. Os dados utilizados para construção dos gráficos abaixo estão no anexo C.

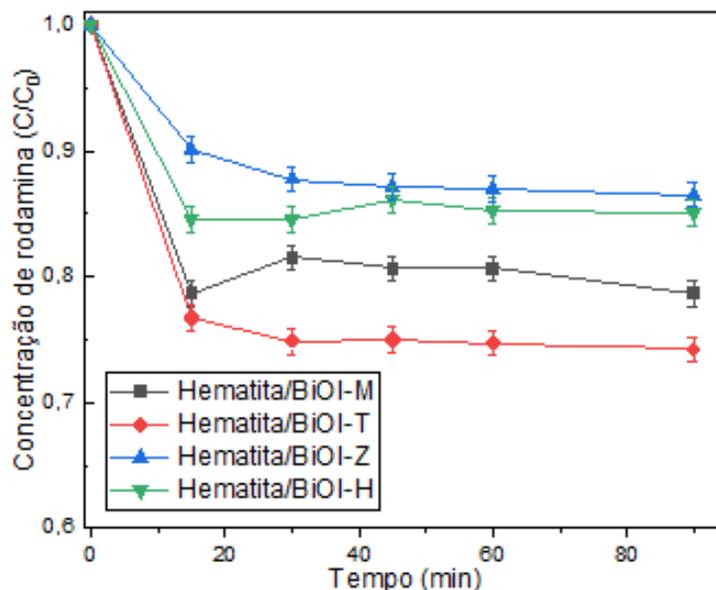
a) Ensaios de adsorção

Os ensaios para os catalisadores foram conduzidos na ausência de radiação com rodamina B (25 ppm), a 30 °C durante 60 minutos com concentração de catalisador em 1 g/L. A Figura 4.19 mostra a curva de adsorção para os catalisadores do tipo α -Fe₂O₃/BiOI e a Figura 4.20 para os catalisadores do tipo α -Fe₂O₃/BiOBr.

De acordo com a Figura 4.19, os catalisadores de BiOI atingem o equilíbrio de adsorção/dessorção com a rodamina B a partir de 30 min no escuro. Com base nesse resultado, os

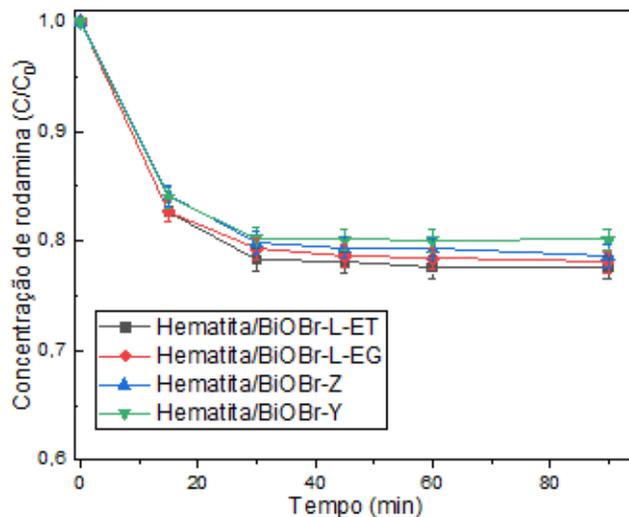
ensaios de fotoatividade envolvendo rodamina B e catalisadores de BiOI são precedidas de 30 min de tempo de escuro. Dentre os catalisadores mostrados na figura 4.19 o BiOI-T foi o que mais adsorveu (26 %) seguido por BiOI-M (21 %), BiOI-H (15 %) e BiOI-Z (13 %). A adsorção dos dois últimos é equivalente pela margem de erro. Comparando o antes e depois da adição da hematita sobre a estrutura dos precursores, nota-se uma mudança na capacidade de adsorção com diminuição expressiva em BiOI-T (46 % para 26 %), leve diminuição para BiOI-M (26 % para 21 %) e BiOI-Z (16 % para 13 %) e aumento para BiOI-H (5 % para 15 %). Esses resultados estão de acordo com as variações observadas para a área superficial das heterojunções na seção 4.1.3.

Figura 4.19: Curva de adsorção de rodamina B para os catalisadores $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ ($C_0 = 25$ ppm, 30°C , $\text{pH} = 5$, irrad = visível, $C_{\text{cat}} = 1,0$ g/L)



Segundo a Figura 4.20, os catalisadores de BiOBr atingem o equilíbrio de adsorção/dessorção com a rodamina B a partir de 30 min no escuro. De modo análogo aos catalisadores de BiOI, ficou estabelecido o tempo de 30 min de escuro como etapa preliminar para os ensaios de fotoatividade envolvendo rodamina B e catalisadores de BiOBr

Figura 4.20: Curva de adsorção de rodamina B para os catalisadores $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ ($C_0 = 25$ ppm, 30°C , $\text{pH} = 5$, irrad = visível, $C_{\text{cat}} = 1,0$ g/L)



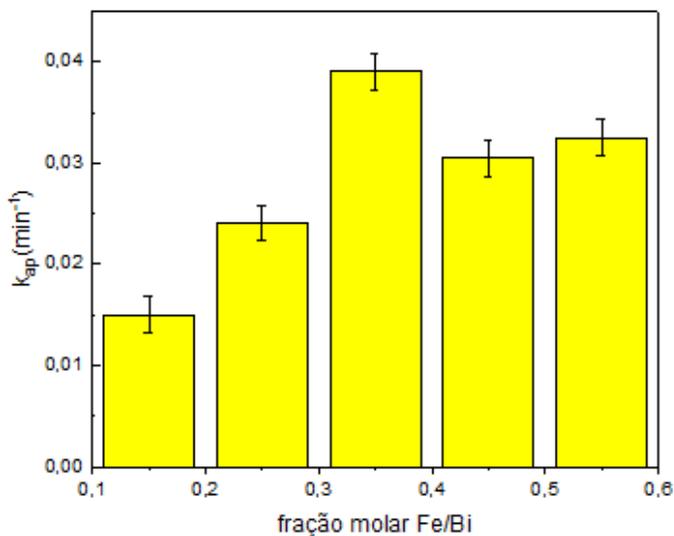
Nos catalisadores de BiOBr é observada uma convergência para uma adsorção em torno dos 22 %. Comparando os catalisadores BiOBr antes e após a adição da hematita há uma redução na adsorção de 47 % para 22 % para BiOBr L-ET, 46 % para 21 % para BiOBr L-EG, 35% para 21 % para BiOBr-H e de 34 % para 20 % para BiOBr-Y.

As alterações vistas para a adsorção estão associadas com a migração de facetas apontadas pela análise de DRX, associada a troca de solventes como visto na seção 4.1.1, em especial para os métodos solvotérmicos. A mudança na posição das facetas altera a morfologia do material e, conseqüentemente, tem impacto direto na área superficial, o que pode alterar a atividade fotocatalítica do catalisador. A água promove o crescimento de nanoplaquetas com menor área superficial (HU, 2014; RIBEIRO, 2016; YU, 2016; SUN, 2015) e como resultado os métodos solvotérmicos foram afetados negativamente, com redução da adsorção. Por outro lado, quando a heterojunção é obtida através do mesmo solvente utilizado na formação do precursor não deveria se esperar uma mudança significativa na adsorção. No entanto, houve aumento considerável na adsorção para BiOI-H, BiOBr-H e BiOBr-Y. Segundo Yuan e colaboradores (2016) o Fe presente durante a síntese do BiOBr pode alterar sua morfologia e área superficial, nos BiOBr obtidos com Fe os pesquisadores observaram aumento na área superficial e no nível estrutural dos BiOBr em relação aos que foram sintetizados na ausência de Fe. Desta forma, conclui-se que há influência do Fe na morfologia dos BiOX, no entanto ela é menor que a da troca de solventes.

b) Influência da relação Fe/Bi sobre a constante k

A Figura 4.21 apresenta a relação entre a constante cinética de reação e as frações de ferro para o catalisador BiOI-M. Os ensaios foram realizados pelo menos 3 vezes para cada relação molar usando a como molécula alvo rodamina B e as barras representam a média desses ensaios. Foi considerado erro máximo de 5 %. O objetivo dessa análise era encontrar o ponto de inflexão entre a fração molar e a constante cinética a fim de se traçar os limites superior e inferior da variável fração molar para planejamento de experimentos. O ponto de inflexão é formado uma vez que a partir de certo ponto o acréscimo de hematita reduz a atividade ao invés de promovê-la (Mehraj, 2016). Observa-se claro ponto de inflexão quando se chega à relação de 0,35 Fe/Bi. Considerou-se a faixa molar entre 0,15 e 0,55 Fe/Bi adequada para os experimentos com todos os catalisadores.

Figura 4.21: Relação fração Fe/Bi com a constante k ($C_0 = 25$ ppm, 30 °C, pH = 5, irrad = visível, $C_{cat} = 1,0$ g/L)

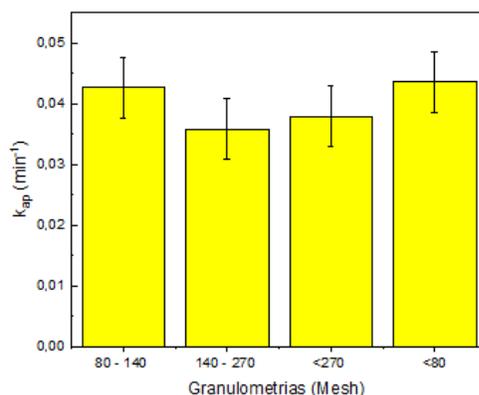


c) Análise da granulometria sobre a constante k

Para avaliar a influência da granulometria na cinética de degradação da rodamina B, foram realizadas análises usando o catalisador BiOI-M como referência com as barras representando uma média de pelo menos 3 ensaios. A Figura 4.22 mostra a constante cinética

para cada faixa de granulometria. Se esperava que com a diminuição do tamanho do grão houvesse aumento da atividade fotocatalítica, no entanto não há diferença significativa entre as frações considerando um intervalo de 95 % de confiança. No restante do trabalho será mantida a fração <80 Mesh para todas as heterojunções uma vez que foi a mesma granulometria usada para os precursores.

Figura 4.22: Efeito da granulometria sobre a atividade fotocatalítica ($C_0 = 25$ ppm, 30 °C, pH = 5, irrad = visível, $C_{cat} = 1,0$ g/L)

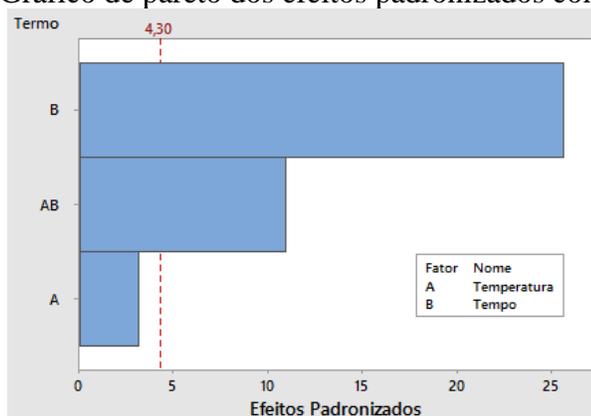


4.3.2 Síntese dos catalisadores – Planejamento Fatorial de Experimentos

a) Catalisador BiOI-M

A Figura 4.23, a seguir, mostra a relação entre os efeitos tempo e temperatura de síntese por meio de gráfico de pareto tendo como resposta a constante cinética k_{ap} , considerou-se significância de 5 %. Os dados para análise de variância (Anova) para os modelos, efeitos e interações podem ser visualizadas no anexo C.

Figura 4.23: Gráfico de pareto dos efeitos padronizados com significância de 5%



Dentre os efeitos principais o tempo se mostrou significativo, sendo acentuadamente negativo (cerca de 10 vezes o efeito da temperatura) sobre a constante cinética. Em outras palavras, o aumento do tempo acarretou grande redução sobre a atividade do catalisador. O efeito de interação da temperatura e tempo é positivo, no entanto, é um efeito que carece de significado físico uma vez que para tempos de síntese inferiores a 12 h e temperatura de 130 °C inexistem hematita, a qual ainda se encontra em formação (YANG, 2012).

Durante a análise por DRX foi observada uma migração de facetas de menor tamanho para as de maior tamanho em razão da troca do solvente pela água na etapa hidrotérmica. Essa transferência, na maioria dos casos, resultou em diminuição da área superficial. Com o prolongamento do tempo de reação há diminuição da área superficial em virtude da migração da faceta com maior atividade fotocatalítica (110) para uma com menor atividade (001) (SUN, 2015), o que contribuiu para diminuição da atividade do catalisador. A temperatura está relacionada com o aumento do tamanho da partícula, o que opera em desfavor da constante cinética como foi apontado no trabalho de Zheng e colaboradores (2016), mas que se mostrou menos impactante que o tempo. Como o tempo de síntese é um efeito acentuadamente negativo e 13 h é o tempo mínimo sem o risco de ter hematita ainda em formação (YANG, 2012), foi fixado esse valor para os demais planejamentos fatoriais executados na seção seguinte.

b) Influência da relação molar Fe/Bi para os demais catalisadores de BiOI

Para os demais catalisadores foi executado o mesmo planejamento fatorial 2^2 com repetição do ponto central, apenas foi trocada a variável tempo pela relação molar Fe/Bi. Para a realização dos experimentos foi adotada granulometria menor que 80 Mesh e tempo de síntese de 13 h, conforme foi definido nos ensaios preliminares. Os modelos foram ajustados segundo Equação 6, onde foi adotado critério de significância de 5 % para os efeitos. A tabela com os dados para a análise de variância e os dados de reação para os experimentos pode ser encontrado no anexo C. As Figuras 4.24 mostram por meio de gráficos de Pareto a relação entre a resposta (constante k) e os efeitos (fração Fe/Bi e temperatura) para os catalisadores $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$. A Tabela 4.5 mostra os modelos gerados pelo planejamento.

Figura 4.24: Gráfico de pareto dos efeitos padronizados com significância de 5% para os catalisadores BiOI-T (I), BiOI-Z (II) e BiOI-H (III)

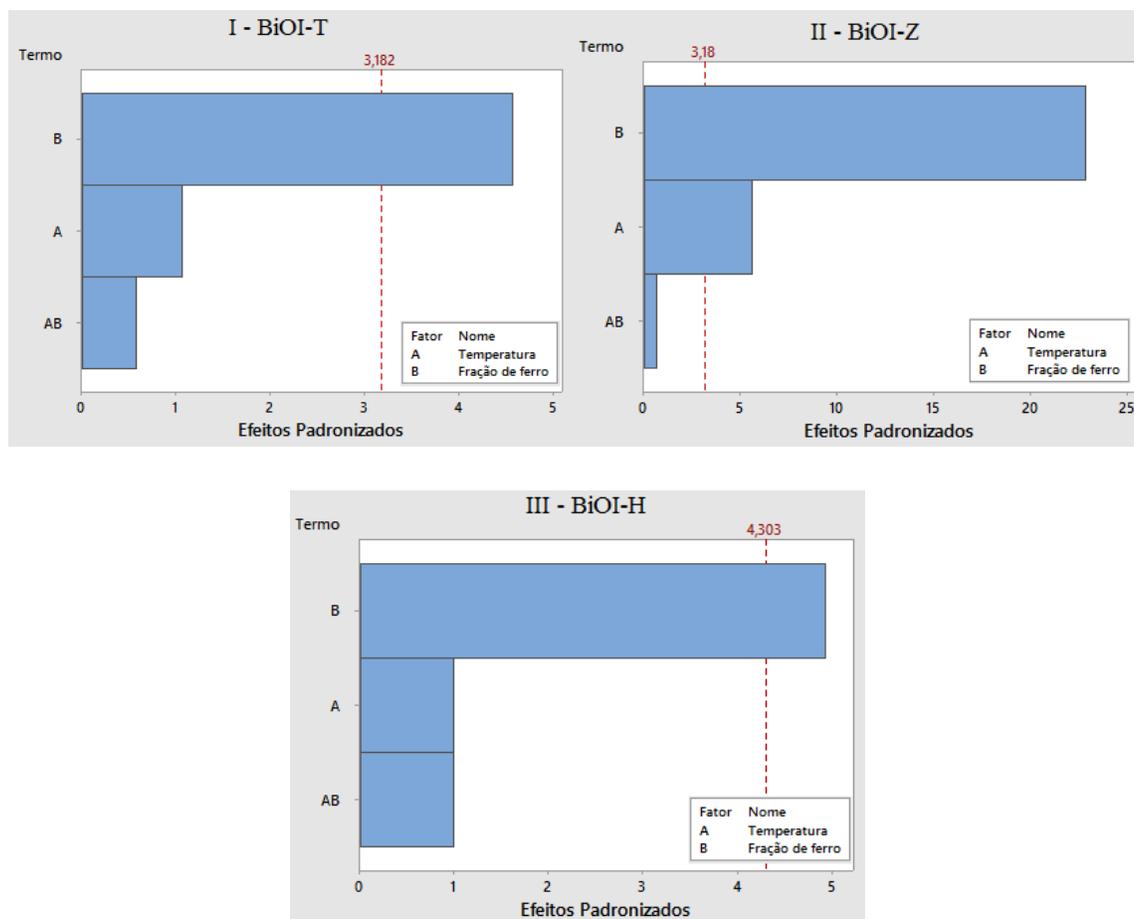


Tabela 4.5: Modelos não-codificados gerados pelo planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central para o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ (T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Fe = fração de ferro)

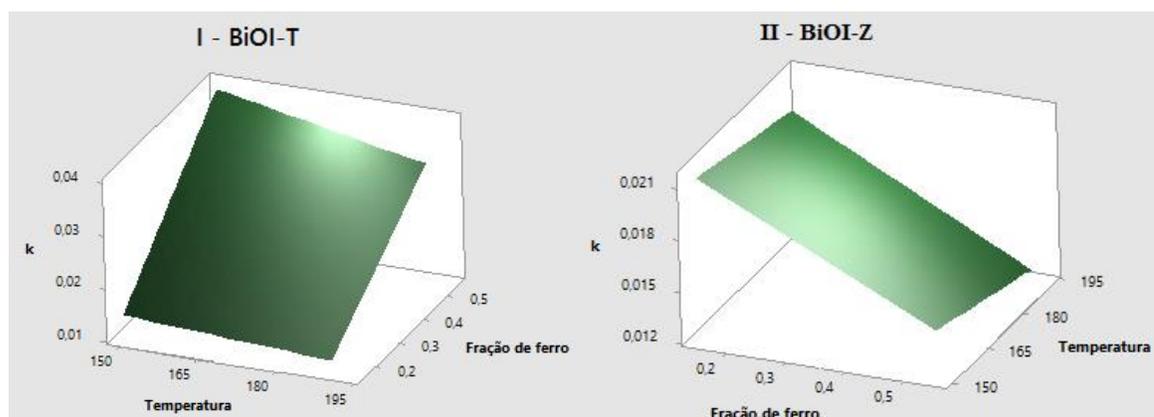
Catalisador	Equação de regressão não-codificada	Percentual explicado pelo modelo (%)
BiOI-T	$K_{ap} = 0,00855 - 0,000005*T + 0,11450*Fe - 0,000350*T*Fe$	99,0
BiOI-Z	$K_{ap} = 0,02887 - 0,000034*T - 0,01300*Fe - 0,000025*T*Fe$	99,38
BiOI-H	$K_{ap} = 0,00936 + 0,000013*T + 0,0236*fe - 0,000088*T*fe$	99,03

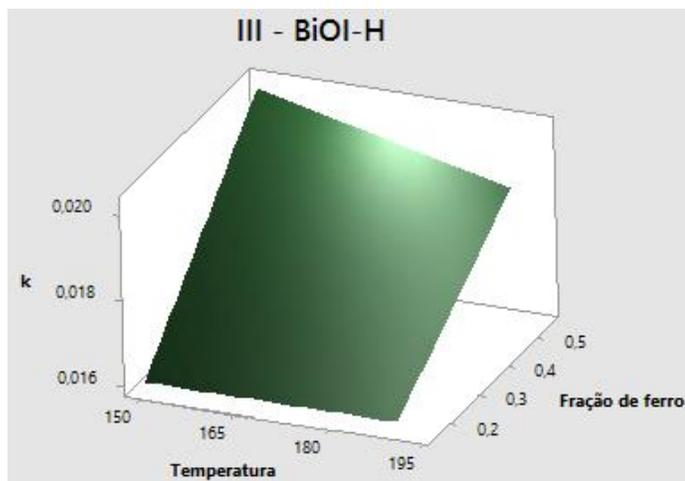
Nota-se, pelos gráficos de pareto, que o efeito da fração de ferro foi significativo em todos os catalisadores de BiOI e, além disso, se mostrou o mais importante dentre os demais (temperatura e interação). O efeito da fração de ferro foi positivo nos catalisadores BiOI-T e BiOI-H, ou seja, o aumento da fração provoca aumento da constante, ao contrário do catalisador BiOI-Z, onde o efeito é negativo. Para cada catalisador existe um máximo onde a relação Fe/Bi confere maior atividade fotocatalítica para o material como foi observado para o catalisador BiOI-M. No caso do catalisador BiOI-Z, o intervalo estudado ultrapassou esse máximo e qualquer adição de Fe sobre o BiOI diminui a atividade porque o excesso de Fe promove recombinação entre as cargas fotogeradas (MEHRAJ, 2016).

A temperatura foi significativa apenas no catalisador BiOI-Z onde apresentou efeito negativo. O aumento da temperatura depois de certo ponto acarreta diminuição da atividade devido a diminuição da área superficial (ZHENG, 2016). Os efeitos de interação não foram significativos em nenhum dos catalisadores de BiOI. A Tabela 4.5 mostra que os modelos explicam a variação observada no sistema para os catalisadores BiOI (T, Z e H) respectivamente por 99,0 %, 99,38 e 99,03 % o que é um bom ajuste para os dados.

Os gráficos de superfície da Figura 4.25 mostram que a fração molar de Fe/Bi tem um impacto na atividade muito maior que a temperatura, esse resultado fica evidente pela inclinação da superfície. Observando a Figura 4.25 e com base nos resultados anteriores, pode-se concluir que o método de preparo dos precursores influi diretamente na atividade da heterojunção uma vez que os catalisadores responderam de forma diferente as variáveis temperatura e fração de ferro.

Figura 4.25: Gráfico de superfície para os catalisadores α -Fe₂O₃/BiOI. I – BiOI-T, II – BiOI-Z e III – BiOI-H





A Figura 4.26 mostra a cinética de degradação usando como referência os melhores pontos para os catalisadores de BiOI na fotodegradação de rodamina B segundo reação de pseudo-primeira ordem. A Tabela 4.6, em sequência, apresenta os dados cinéticos de forma quantitativa para os precursores e os catalisadores de BiOI com os maiores valores de k_{ap} .

Figura 4.26: Cinética de degradação para os catalisadores de BiOI (T, Z e H) frente a rodamina B.

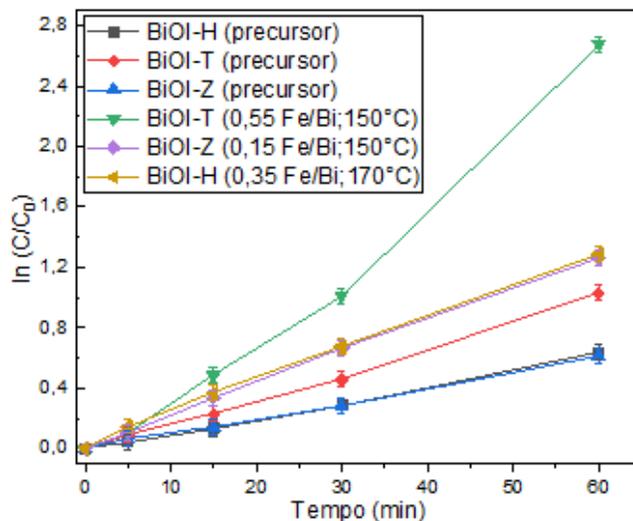


Tabela 4.6: Comparação entre a atividade dos precursores e catalisadores de BiOI

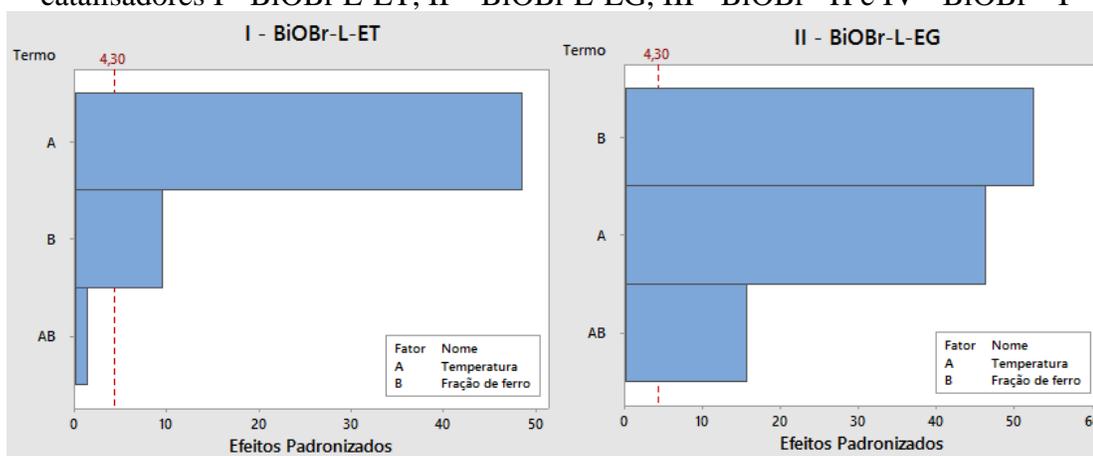
Material	Temperatura	Fe/Bi	k_{ap} (min^{-1})
BiOI-T	Não se aplica	Não se aplica	0,0167
BiOI-H	Não se aplica	Não se aplica	0,0104
BiOI-Z	Não se aplica	Não se aplica	0,0101

Material	Temperatura	Fe/Bi	k_{ap} (min^{-1})
BiOI-T/ Fe_2O_3	150 °C	0,55	0,0419
BiOI-H/ Fe_2O_3	170 °C	0,35	0,0229
BiOI-Z/ Fe_2O_3	150 °C	0,15	0,0213

O catalisador com maior atividade foi o BiOI-T com k_{ap} de $0,0419 \text{ min}^{-1}$ (0,55 Fe/Bi e 150 °C), valor quase 7 vezes maior que do seu precursor. Os catalisadores BiOI-Z e BiOI-H apresentaram como melhor resultado um k_{ap} de $0,0229 \text{ min}^{-1}$ (0,15 Fe/Bi e 150 °C) e de $0,0213 \text{ min}^{-1}$ (0,35 Fe/Bi e 170 °C), esses valores são duas vezes maiores que o obtidos para os precursores desses catalisadores. Como resultado se nota que o catalisador BiOI-T foi mais beneficiado pela heterojunção que os demais catalisadores de BiOI. Influência da relação molar Fe/Bi para os catalisadores de BiOBr

A Figura 4.27 mostra por meio de gráficos de pareto a relação entre a resposta (constante k_{ap}) com os efeitos (fração Fe/Bi e temperatura) para os catalisadores $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$. A Tabela 4.7 mostra os modelos gerados pelo planejamento.

Figura 4.27: Gráfico de pareto dos efeitos padronizados com significância de 5% para os catalisadores I - BiOBr L-ET, II - BiOBr L-EG, III - BiOBr- H e IV - BiOBr- Y



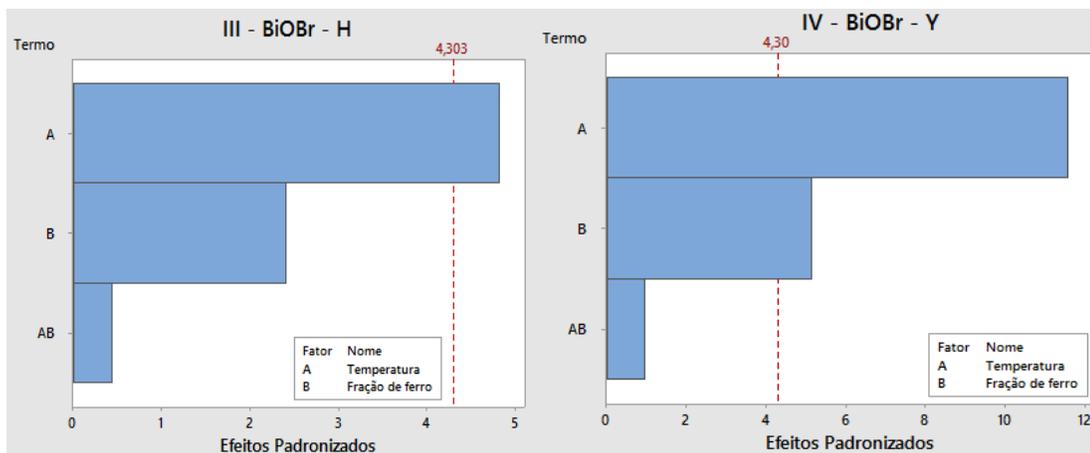


Tabela 4.7: Modelos não-codificados gerados pelo planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central para o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ (T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$), Fe = fração de ferro)

Catalisador	Equação de regressão não-codificada	Percentual explicado pelo modelo (%)
BiOBr-L-ET	$K_{ap} = -0,03643 + 0,000807*T - 0,0368*Fe + 0,000119*T*Fe$	99,4
BiOBr-L-EG	$K_{ap} = 0,03333 + 0,000192*T - 0,08087*Fe + 0,000787*T*Fe$	99,5
BiOBr-H	$K_{ap} = 0,0025 + 0,000383*T + 0,0420*Fe - 0,000150*T*Fe$	97,7
BiOBr-Y	$K_{ap} = -0,0452 + 0,000685*T - 0,0207*Fe + 0,000331*T*Fe$	98,8

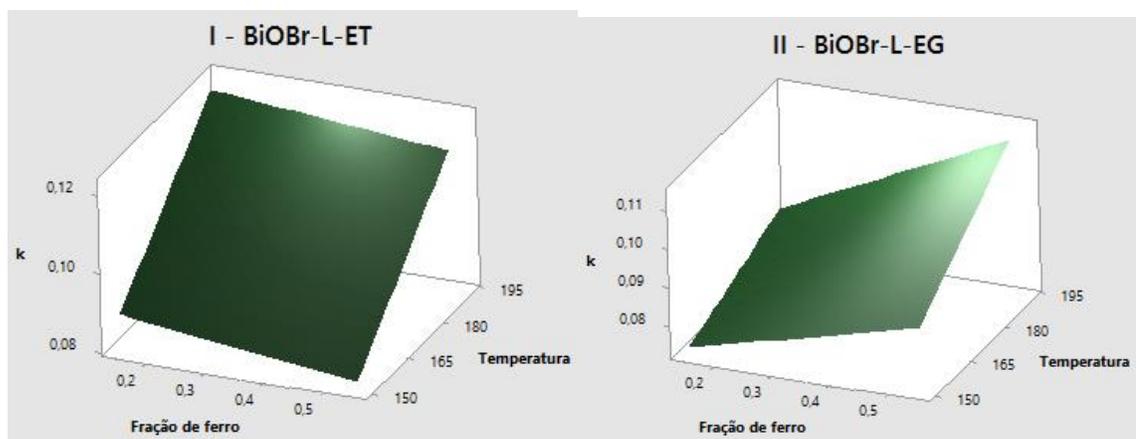
Nota-se pelos gráficos de pareto que os catalisadores de BiOBr foram afetados de forma bem diferente do que foi apresentado para os catalisadores de BiOI. O efeito da temperatura foi significativo em todos os catalisadores de BiOBr onde só não foi o efeito mais importante no catalisador BiOBr-L-EG. O efeito da temperatura foi positivo em todos os catalisadores BiOBr, ou seja, o aumento da temperatura provoca aumento da constante. O aumento da temperatura favorece a atividade até após certo ponto devido a um aumento da cristalinidade, mas ao mesmo tempo aumenta o tamanho da partícula o que reduz a área superficial (ZHENG, 2016). Os

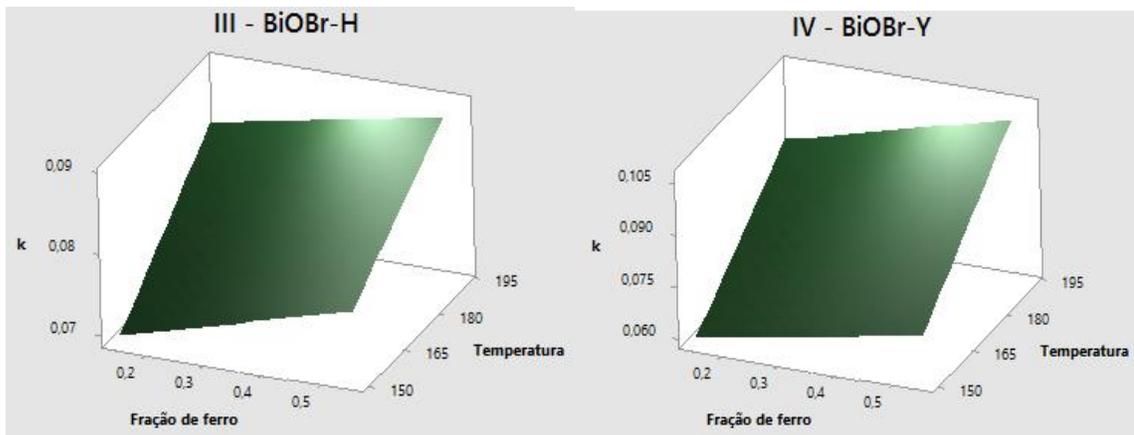
resultados do pareto apontam que para a o intervalo estudado os catalisadores de BiOBr ainda se encontram numa região onde o aumento de temperatura promove a atividade. Além disso, os catalisadores de BiOBr se mostraram mais sensíveis a temperatura que os catalisadores de BiOI.

A fração de ferro foi significativa em todos os catalisadores BiOBr, exceto no BiOBr-H que foi o único catalisador dentre todos os analisados onde esse efeito não foi significativo. O intervalo escolhido para a fração de ferro não foi adequado para esse catalisador uma vez que o modelo não identificou a fração de ferro como um efeito significativo e sabe-se que contraria outros resultados encontrados na literatura (MEHRAJ, 2016; YUAN, 2016; LIU, 2012b, TALREJA, 2021).

A Tabela 4.7 mostra que os modelos explicam a variação observada no sistema para os catalisadores BiOBr (L-ET, L-EG, H e Y) respectivamente por 99,4 %, 99,5 %, 97,7 % e 98,8 %. Os percentuais obtidos indicam que os dados se ajustaram bem ao modelo. A Figura 4.28 mostra os gráficos de superfície de resposta (k_{ap}) em função dos efeitos.

Figura 4.28: Gráfico de superfície da constante k_{ap} em relação aos efeitos fração de ferro e temperatura para os α -Fe₂O₃/BiOBr: I – BiOBr-L-ET, II – BiOBr-L-EG, III – BiOBr-H e IV – BiOBr-Y





A partir dos gráficos de superfície da Figura 4.28 se verifica que cada catalisador de BiOBr respondeu de forma distinta em relação aos catalisadores de BiOI. Nota-se pelas superfícies que o método de preparo dos precursores influi diretamente na atividade da heterojunção. Para os catalisadores de BiOBr a temperatura teve efeito sobre a constante k muito maior que o observado para os catalisadores de BiOI. O efeito da temperatura se mostrou mais significativo que a fração de ferro, exceto para o catalisador BiOBr-H. A Figura 4.29 mostra a cinética de degradação dos catalisadores de BiOBr frente a rodamina B segundo reação de pseudo-primeira ordem. A Tabela 4.8, apresenta os dados cinéticos de forma comparativa entre os precursores de BiOBr e os catalisadores com as maiores constante k_{ap} obtidas.

Figura 4.29: Cinética de degradação para os catalisadores de BiOBr (L-ET, L-EG, H e Y) frente a rodamina B.

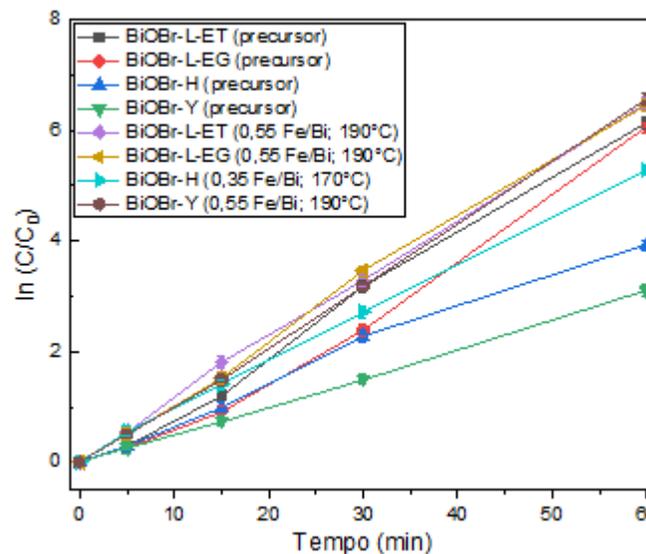
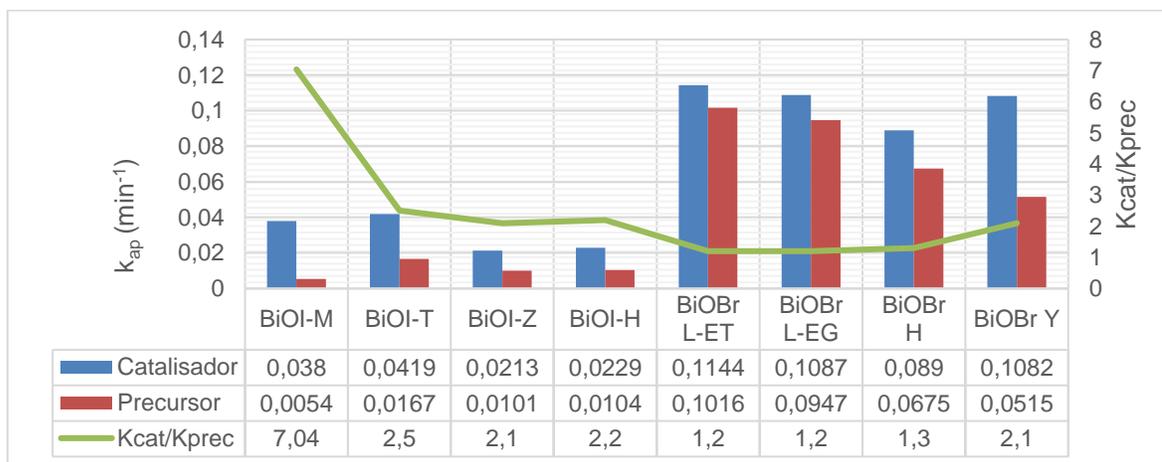


Tabela 4.8: Comparação entre a atividade dos precursores e catalisadores de BiOBr

Material	Temperatura	Fe/Bi	k_{ap} (min^{-1})
BiOBr L-ET	Não se aplica	Não se aplica	0,1016
BiOBr L-EG	Não se aplica	Não se aplica	0,0947
BiOBr H	Não se aplica	Não se aplica	0,0675
BiOBr Y	Não se aplica	Não se aplica	0,0515
BiOBr L-ET/ Fe_2O_3	190 °C	0,15	0,1144
BiOBr L-EG/ Fe_2O_3	190 °C	0,55	0,1087
BiOBr H/ Fe_2O_3	170 °C	0,35	0,0890
BiOBr Y/ Fe_2O_3	190 °C	0,55	0,1082

Para esses catalisadores houve uma quantidade maior de pontos onde se viu a atividade do catalisador ser inferior ao precursor, em especial ao BiOBr-L-EG. O maior valor de k para o catalisador BiOBr-L-EG foi de $0,1087 \text{ min}^{-1}$ (0,55 Fe/Bi e 190 °C) e todos os demais são inferiores ao precursor. Esse resultado indica que os intervalos escolhidos para as variáveis podem não ser adequados para avaliar a atividade desse catalisador. Para o catalisador BiOBr-L-ET o melhor k foi de $0,1144 \text{ min}^{-1}$ (0,15 Fe/Bi e 190 °C) e o menor k foi de $0,0742 \text{ min}^{-1}$ (0,15 Fe/Bi e 150 °C) que é inferior ao k do precursor. A Figura 4.30 mostra um gráfico de barras comparando o k_{ap} dos catalisadores com maior atividade frente a rodamina B a partir dos resultados dos planejamentos de experimentos.

Figura 4.30: comparação entre a constante k_{ap} dos catalisadores de BiOI e BiOBr frente a rodamina B.



Nota-se pela Figura 4.30 que os catalisadores de BiOBr apresentaram atividade fotocatalítica muito superior aos catalisadores de BiOI. O catalisador BiOBr L-ET foi o material que apresentou a maior atividade frente a rodamina B. O gráfico também mostra que os precursores sintetizados a partir dos métodos solvotérmicos forneceram catalisadores com atividade superior em relação aos catalisadores obtidos a partir de métodos por coprecipitação.

A maior atividade dos catalisadores do BiOBr deve-se a posição da banda de valência do BiOBr superior ao BiOI (SHARMA, 2019) e a afinidade desse oxihalogeneto com a rodamina B no pH em torno de 5 (AHMAD, 2016). Esses fatores em conjunto contribuíram com a maior eficiência fotocatalítica dos catalisadores de BiOBr. Além disso, os resultados apresentados pela Figura 4.30 permitem concluir que precursores sintetizados pela rota solvotérmica são um melhor ponto de partida melhor para construir uma heterojunção por meio do tratamento hidrotérmico que os precursores obtidos por precipitação.

Os pontos com os maiores valores de atividade vistos nas Tabelas 4.6 e 4.8 na degradação de rodamina B foram selecionados para validação frente ao fenol.

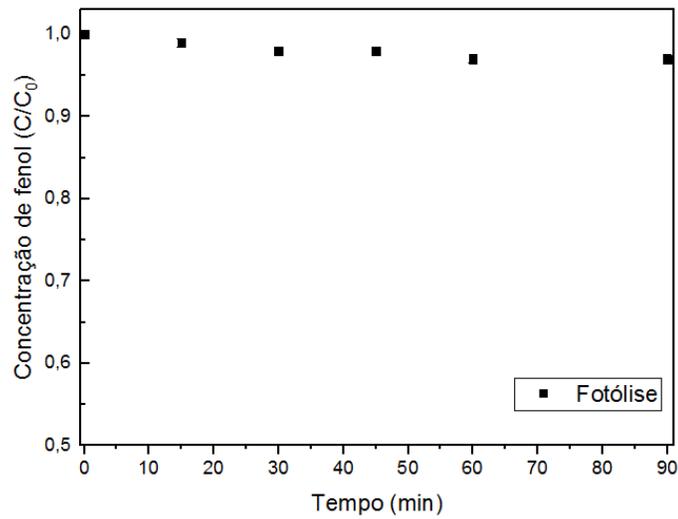
4.3.3 Validação com fenol

Essa seção tem por objetivo verificar a atividade fotocatalítica dos catalisadores obtidos na seção anterior frente ao fenol a fim de se eliminar o efeito da fotosensitização. A primeira parte é um ensaio de adsorção, em seguida, são realizados em triplicata os ensaios de fotodegradação.

a) Fotólise

A Figura 4.31 mostra a curva de degradação do fenol (50 ppm) sob luz visível na ausência de catalisadores a 30 °C, volume reaciona de 50 mL durante 90 min. A degradação de fenol somente pela luz visível foi inferior a 2 % o que é considerado valor desprezível.

Figura 4.31: Ensaio de fotólise para o fenol ($C_0 = 50$ ppm, 30°C , $\text{pH} = 5$, Irrad = visível $C_{\text{cat}} = 0$ g/L)



b) Ensaio de adsorção

As Figuras 4.32 mostram a curva de adsorção para os catalisadores de BiOI e BiOBr frente ao fenol (50 ppm) nas seguintes condições: 30°C , 50 mL, 1 g/L (concentração do catalisador), no escuro. Os catalisadores para o ensaio preliminar foram sintetizados a 170°C , 16 h de estufa e 0,35 mmol de Fe/Bi.

Figura 4.32a: Curva de adsorção de fenol para os catalisadores $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOI}$ ($C_0 = 50$ ppm, 30°C , $\text{pH} = 5$, Irrad = escuro $C_{\text{cat}} = 1$ g/L)

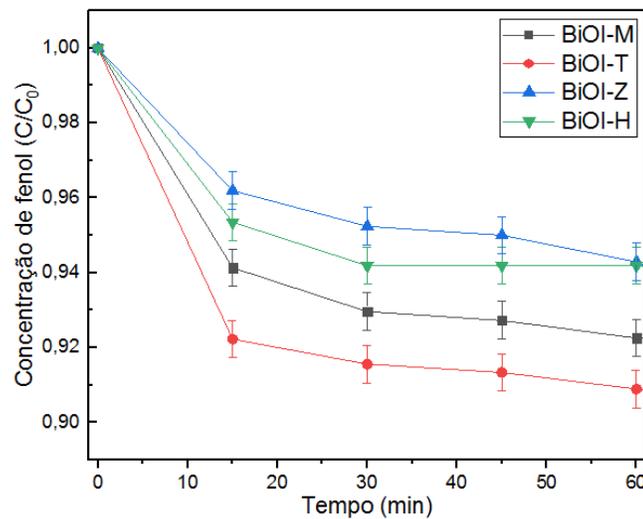
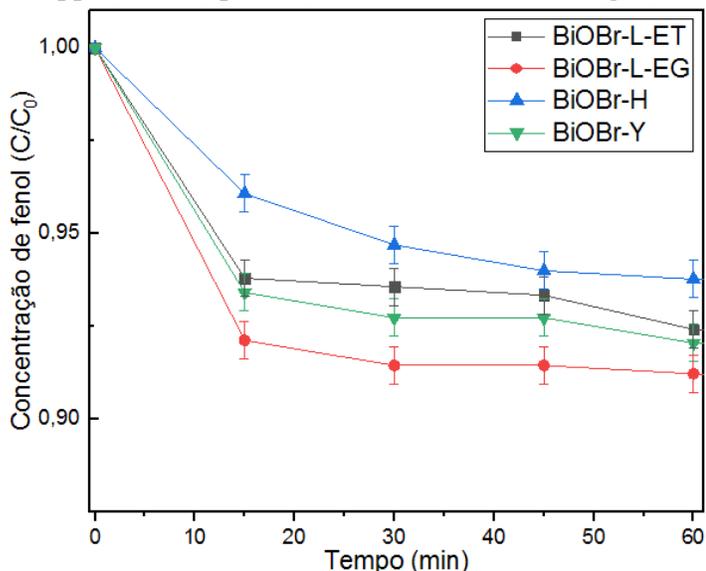


Figura 4.32b: Curva de adsorção de fenol para os catalisadores $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{BiOBr}$ ($C_0 = 50$ ppm, $30\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, Irrad = escuro $C_{\text{cat}} = 1\text{ g/L}$)



De acordo com as Figuras 4.32 o equilíbrio de adsorção/dessorção para os catalisadores é alcançado após 30 minutos no escuro dentro da margem de erro de 5%. Os catalisadores de BiOI (M, T, Z e H) adsorveram respectivamente 8 %, 10 %, 6 % e 6 % enquanto os catalisadores de BiOBr (L-ET, L-EG, H e Y) adsorveram respectivamente 7 %, 9 %, 6 % e 7 %. Observa-se que os valores de adsorção são próximos para todos os catalisadores (em torno de 8%). Com base nesses resultados, os ensaios de atividade para o fenol foram precedidos por um tempo de escuro de 30 min.

A Figura 4.33a mostra a relação entre a área superficial e o percentual adsorvido para os catalisadores de BiOI, a Figura 4.33b procede do mesmo modo para os catalisadores de BiOBr. Nota-se pelas figuras que há uma relação entre a adsorção e a área superficial para os catalisadores de BiOI. Para os catalisadores de BiOBr não há relação alguma entre a área superficial e o percentual adsorvido. Os resultados são semelhantes ao que foi obtido para os precursores com a rodamina B.

Figura 4.33a: relação entre o percentual adsorvido de fenol e a área superficial para os catalisadores de BiOI

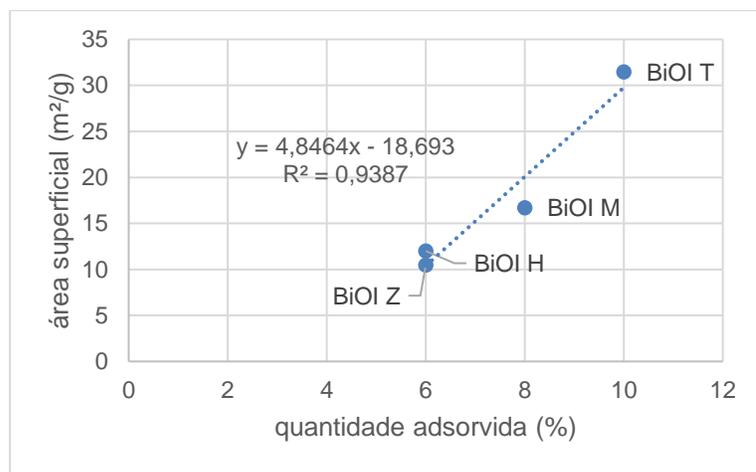
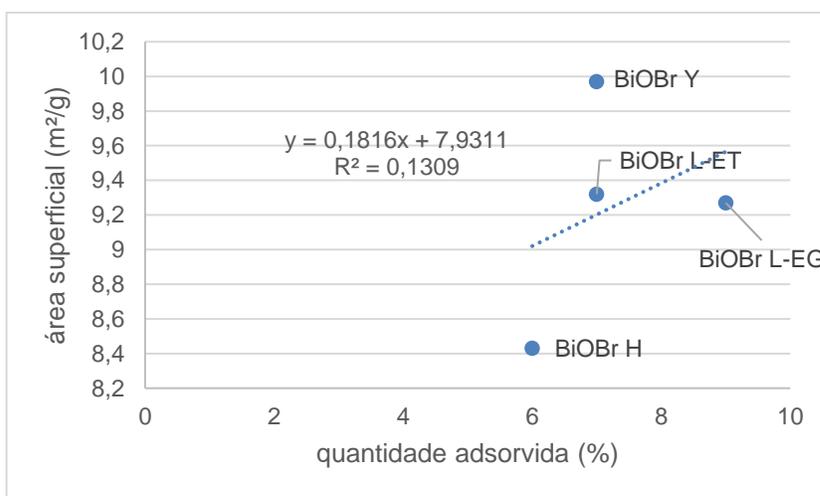


Figura 4.33b: relação entre o percentual adsorvido de fenol e a área superficial para os catalisadores de BiOBr

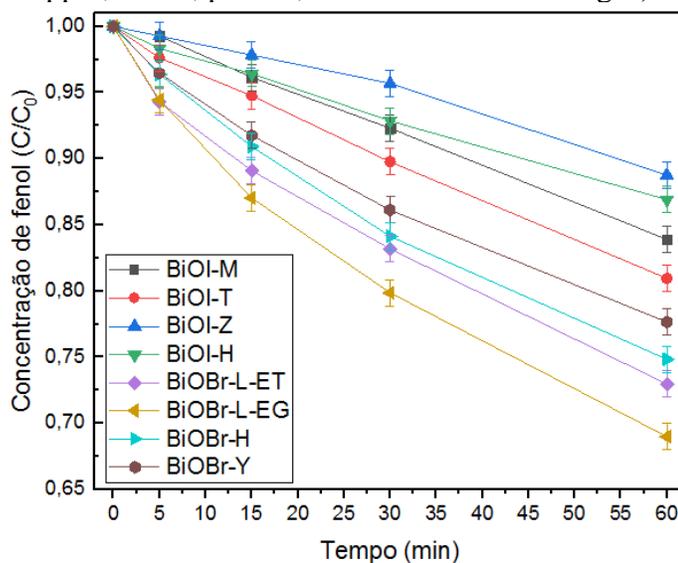


c) Ensaios de fotodegradação

A Figura 4.34 mostra as curvas de degradação para o fenol (50 ppm) para os catalisadores de BiOI e BiOBr. Os experimentos foram realizados em torno do pH 5 uma vez que o pH controla o grau de ionização do fenol, o que pode influenciar na atividade fotocatalítica, já que íon fenolato ($C_6H_5O^-$) presente em pH básico é mais estável que o fenol devido ao efeito de ressonância presente no anel benzênico (DLAMINI, 2022). As demais condições para os ensaios

fotocatalíticos permanecem as mesmas: isotérmico a 30 °C, volume reacional de 50 mL e concentração de catalisador de 1 g/L sob luz visível durante 60 min. Antes de ligar a lâmpada os ensaios permaneceram 30 minutos para se atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção.

Figura 4.34: curvas de degradação do fenol para os catalisadores BiOI e BiOBr ($C_0 = 50$ ppm, 30 °C, pH = 5, Irrad = visível $C_{cat} = 1$ g/L)



De acordo com a Figura 4.34 todos os catalisadores testados são capazes de degradar o fenol, esse resultado indica que esses materiais de fato são capazes de degradar a matéria orgânica e não apenas o grupo cromóforo presente nos corantes. Os catalisadores com a maior e a menor conversão de fenol foram o BiOBr-L-EG (31 %) e o BiOI-Z (11 %). Nota-se que os valores obtidos para o fenol são bem inferiores ao que foi alcançado para as soluções de rodamina B, se atribui essa queda de atividade a presença do anel benzênico no fenol que é bastante estável e torna o processo fotocatalítico mais complexo, além disso a rodamina B pode sensibilizar alguns catalisadores como o BiOBr (AHMAD, 2016). Os catalisadores de BiOI (M, T, Z e H) apresentaram respectivamente 16 %, 19 %, 11 % e 13% enquanto para os catalisadores de BiOBr (L-ET, L-EG, H e Y) foram respectivamente 27 %, 31 %, 25 % e 23 %.

Como resultado se observa que os catalisadores de BiOBr foram mais eficientes que os de BiOI para degradar o fenol. Por mais que a heterojunção p-n reduza a taxa de recombinação das cargas fotogeradas, ela não resolve a questão da baixa posição da banda de valência para o BiOI que é bastante inferior ao BiOBr (SHARMA, 2019), o que impacta na redução da atividade fotocatalítica.

Para o estudo da cinética de reação os dados foram ajustados segundo reação de pseudo-primeira ordem. A Figura 4.35 e a Tabela 4.9 comparam a cinética de degradação entre os catalisadores de BiOI e BiOBr para fenol.

Figura 4.35: Cinética de degradação do fenol segundo reação de pseudo-primeira ordem para os catalisadores BiOI e BiOBr ($C_0 = 50$ ppm, 30°C , $\text{pH} = 5$, Irrad = visível $C_{\text{cat}} = 1$ g/L)

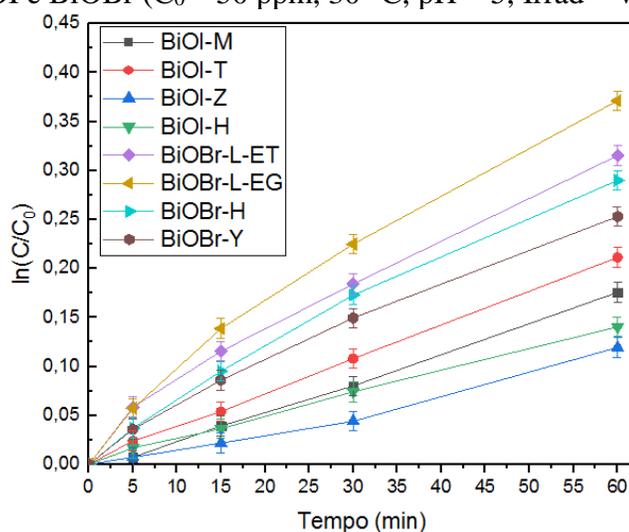


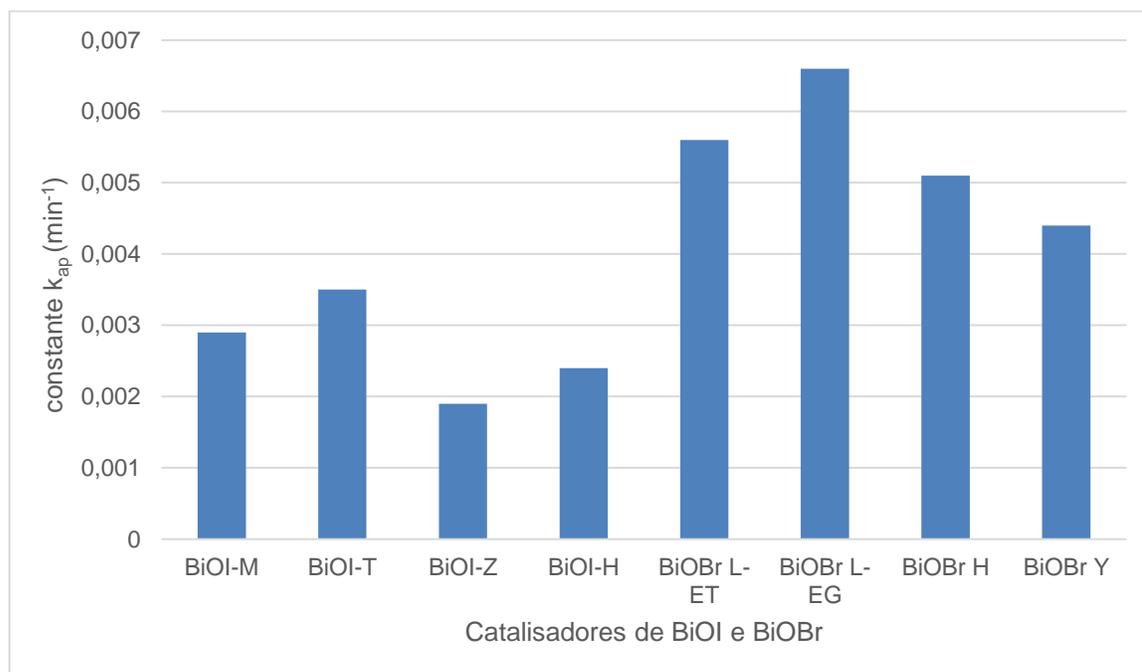
Tabela 4.9: Comparação entre a atividade dos catalisadores de BiOI e BiOBr na degradação do fenol

Material	Temperatura	Fe/Bi	k_{ap} (min^{-1})
BiOI-M/ Fe_2O_3	0,35	170	0,0029
BiOI-T/ Fe_2O_3	0,55	150	0,0035
BiOI-Z/ Fe_2O_3	0,15	150	0,0019
BiOI-H/ Fe_2O_3	0,35	170	0,0024
BiOBr L-ET/ Fe_2O_3	190°C	0,15	0,0056
BiOBr L-EG/ Fe_2O_3	190°C	0,55	0,0066
BiOBr H/ Fe_2O_3	170°C	0,35	0,0051
BiOBr Y/ Fe_2O_3	190°C	0,55	0,0044

Percebe-se pelo gráfico que há um bom ajuste linear entre os dados e a cinética de reação de pseudo-primeiro ordem. Para os catalisadores de BiOI (M, T, Z e H) o k_{ap} calculado foi respectivamente de 0,0029, 0,0035, 0,0019 e $0,0024 \text{ min}^{-1}$ com R^2 de 0,987, 0,99, 0,986 e 0,984. Para os catalisadores de BiOBr (L-ET, L-EG, H e Y) o k_{ap} calculado foi respectivamente de 0,0056, 0,0066, 0,0051 e $0,0044 \text{ min}^{-1}$ com R^2 de 0,982, 0,983, 0,990 e 0,989. Os valores de k_{ap}

obtidos para o fenol são muito inferiores daqueles calculados para reações com rodamina B em razão da dificuldade em degradar o anel benzênico. A Figura 4.36 mostra um gráfico de barras comparando o k_{ap} dos catalisadores com maior atividade frente ao fenol.

Figura 4.36: comparação entre os catalisadores com maior atividade frente ao fenol



Observando o gráfico da Figura 4.36 fica evidente que os catalisadores de BiOBr são mais eficientes na degradação do fenol comparado com os catalisadores de BiOI. O catalisador BiOBr L-EG foi o que apresentou maior atividade dentre todos os materiais estudados para o fenol.

O melhor desempenho dos catalisadores de BiOBr decorre da posição favorável da banda de valência desse oxihalogeneto que o confere maior potencial de oxidação comparado com o BiOI, além disso o seu band-gap maior do BiOBr desfavorece recombinações entre as bandas de valência e condução. Os catalisadores de BiOBr foram mais eficientes em degradar tanto a rodamina B quanto o fenol em comparação com os catalisadores de BiOI o que sugere o BiOBr um material mais promissor para construção de heterojunções.

Os catalisadores provenientes de precursores formados a partir dos tratamentos solvotérmicos obtiveram maior atividade fotocatalítica frente ao fenol, o resultado idêntico foi encontrado na fotodegradação da rodamina B. Esses resultados tanto da rodamina B quanto para o fenol permitem concluir que os métodos solvotérmicos oferecem precursores como melhor ponto de partida em relação aos métodos por coprecipitação para construção de heterojunções.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta dissertação foi avaliada a construção de heterojunção p-n entre os precursores oxihalogenetos de bismuto (BiOI e BiOBr) e a hematita para obtenção de catalisadores com atividade fotocatalítica superior em relação aos materiais de origem. Para tanto foram realizadas reações de fotodegradação no visível do corante rodamina B e, em etapa posterior, do fenol.

- a) Através dos DRX observou-se que tanto os catalisadores quanto os precursores apresentam elevada cristalinidade. Além disso, a estrutura tetragonal dos precursores BiOI e BiOBr se mantém após a adição da hematita. São observados picos adicionais relacionados a substituição do Bi pelo Fe e a modificação da intensidade em alguns picos que foi mais intenso para o BiOBr.
- b) As imagens por MEV indicam a formação de morfologias variadas para os precursores: microesferas, nanoflocos e nanoplacas. Para o BiOI-M e BiOBr-Y não foi possível identificar uniformidade no material sendo classificado como indeterminado. Os precursores obtidos pela rota solvotérmica foram os mais afetados pela heterojunção e o responsável seria o solvente aquoso que provoca maior mobilidade entre os reagentes. No catalisador BiOBr-Y houve crescimento da uniformidade com a aparição das nanoplacas no lugar da morfologia indeterminada, o que aponta para o Fe como elemento modificador da estrutura do oxihalogeneto.
- c) A heterojunção provocou redução da área superficial em quase todos os materiais, exceto no BiOI-H, BiOBr-H e BiOBr-Y. Os métodos solvotérmicos foram os que tiveram maior redução (61,5 % de redução para o BiOI-Z e 66,4 % para o BiOBr-L-EG). Nos catalisadores BiOI-H, BiOBr-H e BiOBr-Y houve aumento da área superficial respectivamente de 126,8 %, 60,57 % e 37,7 %.
- d) Os gráficos de absorvância dos catalisadores mostram que todos são capazes de absorver fótons no visível. Nos catalisadores de BiOI a heterojunção provocou um alargamento do band-gap (*red-shift*), exceto no BiOI-T. Nos catalisadores de BiOBr a heterojunção encurtou o band-gap (*blue-shift*).

- e) Em relação aos ensaios de fotodegradação do corante rodamina B todos os catalisadores mostraram atividade superior aos precursores. Os resultados mostraram que não necessariamente um precursor com maior atividade gera um catalisador também mais ativo. No geral os precursores obtidos pelos métodos solvotérmicos geraram catalisadores mais ativos.
- f) O planejamento de experimentos mostrou que a relação molar Fe/Bi é a variável com maior influência sobre a atividade dos catalisadores seguido da temperatura. O efeito de interação foi significativo em apenas no catalisador BiOBr-L-EG. O planejamento mostrou que a curvatura é um fator importante em ao menos 4 catalisadores o que indica a necessidade de adicionar mais pontos experimentais (pontos axiais) para se ter uma melhor avaliação dessa região.
- g) Todos os catalisadores se mostraram ativos frente ao fenol eliminando a hipótese de sensitização por corante. O fenol por conter na sua molécula o anel benzênico se mostrou mais difícil de degradar que a rodamina B. Os catalisadores de BiOBr se mostraram melhores que os de BiOI em degradar o fenol em razão da posição da banda de valência.
- h) Por ordem de atividade os catalisadores mais ativos na degradação da rodamina B foram o BiOBr L-ET, BiOBr L-EG, BiOBr Y, BiOBr H, BiOI-T, BiOI-M, BiOI-H e BiOI-Z com k_{ap} de 0,1144, 0,1087, 0,1082, 0,0890, 0,0419, 0,0380, 0,0229 e 0,0213 min^{-1} respectivamente.

Para trabalhos futuros se sugere:

- I) Tentar realizar a heterojunção juntamente com a síntese dos precursores em única etapa.
- II) Realizar as heterojunções com o mesmo solvente empregado na síntese dos precursores.
- III) Tentar realizar as heterojunções empregando a magnemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) no lugar da hematita. Por ser magnético é mais fácil a separação.
- IV) Avaliar a atividade desses catalisadores imobilizados sobre filmes poliméricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, A.; MENG, X.; YUN, N.; ZHANG, Z. Preparation of Hierarchical BiOBr Microspheres for Visible Light-Induced Photocatalytic Detoxification and Disinfection. *Journal of Nanomaterials*, v. 2016, 2016.

ALVES, C. A.; ACIOLE, S. D. G. Formaldeído em Escolas: uma Revisão. *Química Nova*, v. 35, n. 10, São Paulo, 2012.

ARAKAWA, M.; HIROSE, T.; TAKEUCHI, H. EPR Study of Local Position for Fe³⁺ in Layer Oxide Bi₂WO₆. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 60, p. 4319-4325, 1991

ARUMUGAM, M.; CHOI, M. Y. Recent Progress on Bismuth Oxyiodide (BiOI) Photocatalyst for Environmental Remediation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 21, p. 237-268, 2020.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Editora da Unicamp, ed. 2^a, Campinas – São Paulo, 2001.

BU, Y.; XU, J.; LI, Y.; LIU, Q.; ZHANG, X. Enhanced Photocatalytic Activity of BiOI Under Visible Light Irradiation by the Modification of MoS₂. *Royal Society of Chemistry*, v. 7, p. 42398-42406, 2017.

CHAKRABORTY, M.; BERA, K. K.; CHATTERJEE, S.; GHOSH, A.; BHATTACHARYA, S. K. Synthesis of Mesoporous BiOI Flower and Facile in-situ Preparation of BiOI/BiOCl Mixture for Enhanced Photocatalytic Degradation of Toxic Dye, Rhodamine-B. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, v. 8, 2021.

CHENG, H.; HUANG, B.; DAI, Y. Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) Nanostructures for Highly Efficient Photocatalytic Applications. **Nanoscale**, v. 6, p. 2009-2026, 2014.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structures, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. VCH Publishers, Weinheim, Germany, 1996.

CRUZ, L. S.; SCIENA, C. R.; CORREA, D. S.; PARIS, E.C. **Síntese por Coprecipitação de Nanopartículas de Hidroxiapatita e Óxido Cúprico para Aplicação no Agronegócio**. In: Simpósio Nacional de Instrumentação e Agropecuária 2014, São Carlos, SP Anais do SIAGRO: ciência, inovação e mercado 2014. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação, 2014. p. 439-442. Editores: Carlos Manoel Pedro Vaz, Débora Marcondes Bastos Pereira Milori, Silvio Crestana.

DLAMINI, M. C.; DLAMINI, M. L.; MENTE, P.; TLHAOLE, B.; ERASMUS, R.; NKANDIMENG, M. S. M. MOMA, J. A. Photocatalytic Abatement of Phenol on Amorphous TiO₂-BiOBr-Bentonite Heterostructure Under Visible Light Irradiation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 111, p. 419-436, 2022.

DONG, S.; FENG, J.; FAN, M.; PI, Y.; HU, L.; HAN, X.; LIU, M.; SUN, J.; SUN, J. Recent Developments in Heterogenous Photocatalytic Water Treatment Using Visible Light-Responsible Photocatalyst: a Review. **The Journal of Royal Society Chemistry**, v. 5, p. 14610-14630, 2015.

GAO, P.; YIN, Z.; YONGZE, L.; DU, Z.; DUAN, Z.; ZHANG, L. Solvothermal Synthesis of Multiwall Carbon Nanotubes/BiOI Photocatalyst for the Efficient Degradation of Antipyrine Under Visible Light. **Environmental Research**, v. 185, 2020.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, 2004.

HAO, R.; XIAO, X.; ZUO, X.; NAN, J.; ZHANG, W. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209–210, p. 137-145, 2012.

HE, R.; LOU, Z.; GUI, J.; TANG, B.; XU, D. Room-temperature Synthesis of BiOI/Graphene Oxide Foam Composite for Phenol Removal Under Visible Light. **Applied Surface Science**, v. 504, n. 28, 2020.

HERRMANN, J.-M. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**. São Paulo: Soc Brasileira Química, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

HU, J.; WENG, S.; ZHENG, Z.; PEI, Z.; HUANG, M.; LIU, P. Solvents Mediated-Synthesis of BiOI Photocatalyst with Tunable Morphologies and their Visible-Light Driven Photocatalytic Performance in Removing of Arsenic from Water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 264, p. 293-302, 2014.

HUTCHINGS, G. H.; VEDRINE, J. C. **Heterogenous Catalyst Preparation**. In: BAERNS, M. (ed). *Basic Principles in Applied Catalysis*: Springer, p. 215-258, 2004.

IMAN, S. S.; ADNAM, R.; KAUS, N. H. M. The Photocatalytic Potencial of BiOBr for Wastewater Treatment: A min-review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, 2021.

JIANG, J.; GAO, J.; LI, T.; CHEN, Y.; WU, Q.; XIE, T.; LIN, Y.; DONG, S. Visible-Light-Driven Photo-Fenton Reaction with α -Fe₂O₃/BiOI at Near Neutral pH: Boosted Photogenerated Charge Separation, Optimum Operating Parameters and Mechanism Insight. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 554, p. 531-543, 2019

LEI, Y.; WANG, G.; SONG, S.; FAN, W.; PANG, M.; TANG, J.; ZHANG, H. Room temperature, template-free synthesis of BiOI hierarchical structures: Visible-light photocatalytic and electrochemical hydrogen storage properties. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 13, p. 3273-3278, 2010.

LI, A. D.; LIU, W. C. **Optical properties of Ferroelectric nanocrystal/polymer composites** In: Tjong, S. C.; MAI, Y. W. (ed). *Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites*: Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, Reino Unido, p. 108-158, 2010.

LI, T. B.; CHEN, G.; ZHOU, C.; SHEN, Z. Y.; JIN, R. C.; SUN, J. X. New Photocatalyst BiOCl/BiOI Composites with Higly Enhanced Visible Light Photocatalytic Performance. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 25, p. 6751-6758, 2011.

LIN, L.; HUANG, M.; LONG, L.; SUN, Z.; ZHENG, W.; CHEN, D. Fabrication of a threedimensional BiOBr/BiOI photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic performance. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, Part A, p. 11493-11501, 2014.

LIU, Z. S.; WU, B. T.; XIANG, D. H.; ZHU, Y. B.; Effects of Solvents on Morphology and Photocatalytic activity of BiOBr Synthesized by Solvothermal Method. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 11, p. 3753-3757, 2012.

LIU, Z.; WU, B.; ZHU, Y.; YIN, D.; WANG, L. Fe-íons Modified BiOBr Mesoporous Microspheres with Excellent Photocatalytic Property. **Catalysis Letters**, v. 142, p. 1489-1497, 2012b.

LOPES, B. C. **Efeitos da Fotólise e Fotocatálise Heterogênea Sobre a Dinâmica de Fármacos Presentes em Esgoto Sanitário Tratado Biologicamente**. 2014. (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

MAJI, S. K.; MUKHERJEE, N.; MONDAL, A.; ADHIKARY, B. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of α -Fe₂O₃ Nanoparticles. **Polyhedron**, v. 33, n. 1, p. 145-149, 2012.

MEHRAJ, O.; PIRZADA, B. M.; MIR, N. A.; KHAN, M. Z.; SABIR, S. A Highly Efficient-Visible-Driven Novel p-n Junction Fe₂O₃/BiOI Photocatalyst: Surface Decoration of BiOI Nanosheets with Fe₂O₃ Nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 387, p. 642-651, 2016.

MISHRA, M.; CHUN, D. M. α -Fe₂O₃ as a Photocatalytic Material: a Review. **Applied Catalyst A: General**, v. 498, p. 126-141, 2015

MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. D. F. Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção da água e ar. Campinas/SP. 2 2005.

NIU, J.; DAI, P.; WANG, K.; ZHANG, Z.; ZHANG, Q.; YAO, B.; YU, X. Microwave-assisted Synthesis of High Efficient α -Fe₂O₃/BiOI Composites and its Performance in Photocatalytic Degradation of Organic Pollutans. **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 6, p. 2327-2336, 2020.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; NIU MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction Chemistry. **Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

PILONETTO, A. **Preparação e Caracterização de Fotocatalisadores Baseados na Modificação de TiO₂ e em Compostos de Ag para a Aplicação na Degradação do Fenol**. 2016. (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo.

RAO, B. G.; MUKHERJEE, D.; REDDY, B. M. **Novel Approaches for Preparation of Nanoparticles**. In: FICAI, D.; GRUMEZESCU, A. M. (ed). *Nanostructures for Novel Therapy*: Elsevier, p. 1-36, Hyderabad/India, 2017.

RANE, A. V.; KANNY, K.; ABITHA, V. K.; THOMAS, S. Chapter 5 – **Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites**. In: BHAGYARAJ, S. M.;

OLUWAFEMI, O. S.; KALARIKKAL, N.; THOMAS, S. (ed). Synthesis of Inorganic Nanomaterials: Woodhead Publishing, p. 121-193, 2018.

RIBEIRO, S. C. **Síntese de Catalisadores à Base de Bismuto e suas Aplicações em Fotocatálise Heterogênea sob Radiação Visível**. 2016. (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SENASU, T.; CHANKHANITTHA, T.; HEMAVIBOOL, K.; NANAM, S. Solvothermal Synthesis of BiOBr Photocatalyst with an Assistant of PVP for Visible-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Fluoroquinone Antibiotics. **Catalyst Today**, v. 384-386, n. 15, p. 209-227, 2022.

SHI, X.; CHEN, X.; CHEN, X.; ZHOU, S.; LOU, S. Solvothermal Synthesis of BiOI Hierarchical Spheres with Homogeneous Sizes and their High Photocatalytic Performance. **Material Letters**, v. 68, n. 1 p. 296-299, 2012.

SIVULA, K.; FORMAL, F. L.; GRÄTZEL, M. Solar Water Splitting: Progress Using Hematite (α -Fe₂O₃) Photoelectrodes. **ChemSusChem**, v. 4, p. 432-449, 2011.

SOUZA FILHO, I. A. **Busca por Fotocatalisadores Ativos no Visível – Estudo dos Sistemas SrSnO₃: N E SrSnO₃/g-C₃N₄**. (2020). (Doutorado). Universidade de Brasília, Brasília.

SUN, L.; XIANG, L.; ZHAO, X.; JIA, C. J.; YANG, J.; JIN, Z.; CHENG, X.; FAN, W. Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity of BiOI/BiOCl Heterojunctions: Key Role of Crystal Facet Combination. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 6, p. 3540-3551, 2015.

TALREJA, N.; ASHFAQ, M.; CHAUHAN, D.; MERA, A. C.; RODRÍGUEZ, C. A. Strategic Doping Approach of the Fe-BiOI Microstructure: An Improved Photodegradation Efficiency of Tetracycline. **ACS Omega**, v. 6, p. 1575-1583, 2021

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados Conceitos Teóricos. Campinas/SP. 3 2004.

TEJA, A. S.; KOH, P. Y. Synthesis, Properties and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 55, p. 22-45, 2009.

TORRES, C. F. **Síntese, modificação, caracterização e mecanismos de formação de semicondutores fotoativos de bismuto**. 2019. (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, WANG, P. A Review on Fenton-like Processes for Organic Wasterwater Treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 762-787, 2016

WANG, J.; FU, S.; HUANG, L.; LU, Y.; LIU, X.; ZHANG, J.; HU, Z.; ZHU, Y. Heterojunction Engineering and Ideal Factor Optimization Toward Efficient MINP Perovskite Solar Cells. **Advanced Energy Materials**, v. 11, n. 48, 2021

WEN, X. J.; ZHANG, C.; NIU, C. G.; ZHANG, L.; HUANG, D. W.; WANG, X. Y.; ZHANG, X. G.; ZENG, G. M. Facile Synthesis of a Visible-Light α -Fe₂O₃/BiOBr Composite with High Photocatalytic Performance. **Royal of Chemistry Society**, v. 6, p. 4035-4042, 2016.

XU, R.; FENG, S. New Materials in Hydrothermal Synthesis. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, p. 239 – 247, 2001.

YANG, S.; XU, Y.; ZHANG, G.; GAO, D. Size-controlled Synthesis, Magnetic Property, and Photocatalytic Property of Uniform α -Fe₂O₃ Nanoparticles via a Facile Additive-free Hydrothermal Route. **The Royal Society of Chemistry**, v. 14, p. 7915-7921, 2012.

YU, X.; YANG, J.; YE, K.; FU, X.; ZHU, Y.; ZHANG, Y. Facile One-step Synthesis of BiOCl/BiOI Heterojunctions with Exposed {001} facet for Highly Enhanced Visible Light Photocatalytic Performances. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 71, p. 45-49, 2016.

YUAN, M. TIAN, F.; LI, G.; ZHAO, H.; LIU, Y.; CHEN, R. Fe(III)-Modified BiOBr Hierarchitectures for Improved Photocatalytic Benzly Alcohol Oxidation and Organic Pollutans Degradation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, p. 5935-5943, 2017.

ZANROSSO, C. D.; PIAZZA, D.; LANSARIN, M. A. Polymeric Hybrid Films with Photocatalytic Activity Under Visible Light. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, 2018.

ZHANG, X.; AI, Z.; FALONG, J.; ZHANG, L. Generalized One-pot Synthesis, Characterization Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 747-753, 2008.

ZHANG, W.; ZHANG, Q.; DONG, F. Visible-Light Photocatalytic Removal of NO in Air over BiOX (X = Cl, Br, I) Single-Crystal Nanoplates Prepared at Room Temperatura. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 6740-6746, 2013.

ZHENG, Y.; LI, C.; MENG, X.; ZHANG, Z. A Conjugated Composite of α -Fe₂O₃ and BiOBr with Enhanced Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 426, p.16-28, 2016.

ZHENG, Y.; ZHANG, X.; ZHAO, J.; YANG, P. Assembled Fabrication of α -Fe₂O₃/BiOCl Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Performance. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 585-594, 2018.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. D. F. Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, Campinas/SP, 1998.

ZHONG, H.; MIRKOVIC, T.; SCHOLE, G. D. **Nanocrystal Synthesis**. In: ANDREWS, D. L.; SCHOLE, G. D.; WIEDERRECHT, G. P. (ed). *Comprehensive Nanoscience and Technology*: Academic Press, v. 5, p. 153-201, Toronto/Canada, 2011.

ZHU, M.; WANG, Y.; MENG, D.; QIN, X.; DIAO, G. Hydrothermal Synthesis of Hematite Nanoparticles and Their Electrochemical Properties. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 116, n. 30, p. 16276-16285, 2012.

ZHU, Y.; ZHU, R.; XI, Y.; ZHU, J. ZHU, G.; HE, H. Strategies for Enhancing the Heterogeneous Fenton Catalytic Reactivity: A Review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 255, 2019.

APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção serão apresentados os dados experimentais obtidos durante os ensaios preliminares e fotocatalíticos com as moléculas alvo. Primeiramente são apresentados os dados para a rodamina B e em sequência para o fenol.

Tabelas A.1: ENSAIOS COM RODAMINA B

<i>Fotólise</i>	
<i>Tempo (min)</i>	<i>C/C₀</i>
0	1
15	0,98919 ± 0,0012
30	0,97538 ± 0,0053
45	0,96609 ± 0,0025
60	0,96087 ± 0,0036
90	0,93474 ± 0,0104

Adsorção para os precursores de BiOI				
Tempo (min)	Concentração do catalisador (C/ C ₀)			
	BiOI-M	BiOI-T	BiOI-Z	BiOI-H
0	1	1	1	1
15	0,80981 ± 0,04	0,60479 ± 0,05	0,85185 ± 0,02	0,95545 ± 0,04
30	0,77300 ± 0,04	0,57125 ± 0,05	0,84938 ± 0,02	0,95427 ± 0,05
45	0,76687 ± 0,02	0,56646 ± 0,03	0,85185 ± 0,03	0,95662 ± 0,05
60	0,76564 ± 0,05	0,56766 ± 0,03	0,84320 ± 0,04	0,95662 ± 0,04
90	0,75828 ± 0,05	0,54730 ± 0,05	0,83950 ± 0,05	0,95310 ± 0,05

Ensaio de degradação para os precursores de BiOI				
Tempo (min)	Concentração do catalisador (C/ C ₀)			
	BiOI-M	BiOI-T	BiOI-Z	BiOI-H
0	1	1	1	1
5	0,97505 ± 0,0129	0,91001 ± 0,0106	0,92997 ± 0,0143	0,95378 ± 0,007
15	0,92482 ± 0,0164	0,79479 ± 0,0313	0,86828 ± 0,0137	0,87344 ± 0,019
30	0,86150 ± 0,0133	0,63264 ± 0,0243	0,75051 ± 0,0143	0,74798 ± 0,017
60	0,71672 ± 0,0208	0,35658 ± 0,0142	0,53928 ± 0,0161	0,52897 ± 0,011

Cinética de degradação para os precursores de BiOI

Tempo (min)	ln (C/ C ₀)			
	BiOI-M	BiOI-T	BiOI-Z	BiOI-H
0	0	0	0	0
5	0,02526	0,09430	0,07259	0,04737
15	0,07814	0,22967	0,14123	0,13563
30	0,14906	0,45784	0,28700	0,29076
60	0,33306	1,03117	0,61751	0,63716

Adsorção para os precursores de BiOBr

Tempo (min)	Concentração do catalisador (C/ C ₀)			
	BiOBr-L-ET	BiOBr-L-EG	BiOBr-H	BiOBr-Y
0	1	1	1	1
15	0,58955 ± 0,05	0,54114 ± 0,05	0,67288 ± 0,04	0,68292 ± 0,05
30	0,56592 ± 0,04	0,54488 ± 0,05	0,67412 ± 0,05	0,64878 ± 0,05
45	0,55721 ± 0,04	0,54364 ± 0,05	0,67537 ± 0,05	0,64756 ± 0,05
60	0,55845 ± 0,05	0,54488 ± 0,04	0,67288 ± 0,04	0,64512 ± 0,05
90	0,53109 ± 0,05	0,52119 ± 0,04	0,64801 ± 0,04	0,63414 ± 0,05

Ensaio de degradação para os precursores de BiOBr

Tempo (min)	Concentração do catalisador (C/ C ₀)			
	BiOBr-L-ET	BiOBr-L-EG	BiOBr-H	BiOBr-Y
0	1	1	1	1
5	0,73805 ± 0,010	0,75488 ± 0,017	0,73970 ± 0,013	0,76818 ± 0,015
15	0,29638 ± 0,010	0,39299 ± 0,013	0,36773 ± 0,014	0,47047 ± 0,018
30	0,04139 ± 0,007	0,09195 ± 0,013	0,10132 ± 0,008	0,22235 ± 0,015
60	0,00218 ± 0,0005	0,00236 ± 0,0001	0,01974 ± 0,002	0,04436 ± 0,003

Cinética de degradação para os precursores de BiOBr

Tempo (min)	ln (C/ C ₀)			
	BiOBr-L-ET	BiOBr-L-EG	BiOBr-H	BiOBr-Y
0	0	0	0	0
5	0,30373	0,28118	0,30150	0,26372
15	1,21609	0,93396	1,00040	0,75400
30	3,18468	2,38642	2,28940	1,50346
60	6,12451	6,04840	3,92475	3,11540

Adsorção para os catalisadores de BiOI

Tempo (min)	Concentração do catalisador (C/ C ₀)			
	BiOI-M	BiOI-T	BiOI-Z	BiOI-H
0	1	1	1	1
15	0,78660 ± 0,04	0,76687 ± 0,05	0,90061 ± 0,04	0,84519 ± 0,05
30	0,81513 ± 0,04	0,74846 ± 0,05	0,87730 ± 0,05	0,84519 ± 0,05
45	0,80645 ± 0,03	0,74969 ± 0,04	0,87116 ± 0,05	0,86142 ± 0,05
60	0,80645 ± 0,05	0,74723 ± 0,03	0,86993 ± 0,05	0,85268 ± 0,04
90	0,78660 ± 0,03	0,74233 ± 0,04	0,86503 ± 0,04	0,85018 ± 0,05

Adsorção para os catalisadores de BiOBr

Tempo (min)	Concentração do catalisador (C/ C ₀)			
	BiOBr-L-ET	BiOBr-L-EG	BiOBr-H	BiOBr-Y
0	1	1	1	1
15	0,82682 ± 0,02	0,82682 ± 0,05	0,84146 ± 0,04	0,83950 ± 0,03
30	0,78292 ± 0,04	0,79268 ± 0,04	0,79878 ± 0,04	0,80246 ± 0,05
45	0,78048 ± 0,04	0,78658 ± 0,04	0,79390 ± 0,04	0,80123 ± 0,05
60	0,77560 ± 0,03	0,78414 ± 0,05	0,79268 ± 0,04	0,8 ± 0,05
90	0,77560 ± 0,03	0,78048 ± 0,03	0,78658 ± 0,04	0,80123 ± 0,04

Cinética de degradação alterando relação molar Fe/Bi para o catalisador BiOI-M

Tempo (min)	ln (C/ C ₀)				
	0,15 Fe/Bi	0,25 Fe/Bi	0,35 Fe/Bi	0,45 Fe/Bi	0,55 Fe/Bi
0	0	0	0	0	0
5	0	0,06252	0,158071	0,06032	0,082829
15	0,135126	0,282644	0,503926	0,350885	0,387347
30	0,382497	0,645079	1,043953	0,769133	0,831003
60	0,964849	1,506922	2,389693	1,967275	2,195636

Cinética de degradação alterando granulometria para o catalisador BiOI-M

Tempo (min)	ln (C/ C ₀)			
	80 Mesh	140 Mesh	< 270 Mesh	< 80 Mesh
0	0	0	0	0
5	0,157951	0,162952	0,16683901	0,225068
15	0,60766	0,532461	0,54618128	0,547383
30	1,303725	1,079723	1,15256254	1,047627
60	2,615277	2,334561	2,66224742	2,585152

Cinética de degradação para o catalisador BiOI-T (planejamento)

Tempo (min)	ln (C/ C ₀)				
	150°C/13h/0,15	190°C/13h/0,15	150°C/13h/0,55	190°C/13h/0,55	170°C/13h/0,35
0	0	0	0	0	0
5	0,054439584	0,032996645	0,109515071	0,097850052	0,051772187
15	0,160089931	0,117137938	0,489901783	0,341175255	0,251122014
30	0,357493269	0,333483397	1,008062403	0,768244529	0,493357125
60	1,131965158	0,971161217	2,678636316	2,215655511	1,317949193

Cinética de degradação para o catalisador BiOI-Z (planejamento)

Tempo (min)	ln (C/ C ₀)				
	150°C/13h/0,15	190°C/13h/0,15	150°C/13h/0,55	190°C/13h/0,55	170°C/13h/0,35
0	0	0	0	0	0
5	0,111497946	0,100653977	0,079386483	0,056143271	0,100179003
15	0,338982791	0,307477422	0,210653838	0,175565851	0,285310567
30	0,661286078	0,597461494	0,426787259	0,368853403	0,534880887
60	1,258136032	1,179873469	0,886861363	0,772955437	1,034503101

Cinética de degradação para o catalisador BiOI-H (planejamento)

Tempo (min)	ln (C/ C ₀)				
	150°C/13h/0,15	190°C/13h/0,15	150°C/13h/0,55	190°C/13h/0,55	170°C/13h/0,35
0	0	0	0	0	0
5	0,03675481	0,060383772	0,075605018	0,045153102	0,141736464
15	0,193113747	0,217100355	0,263396668	0,241032996	0,370590978
30	0,384039123	0,405260453	0,527606489	0,475416302	0,675428132
60	0,779305971	0,782719172	1,018058175	0,940492715	1,287549288

Cinética de degradação para o catalisador BiOBr-L-ET (planejamento)

Tempo (min)	ln (C/ C ₀)				
	150°C/13h/0,15	190°C/13h/0,15	150°C/13h/0,55	190°C/13h/0,55	170°C/13h/0,35
0	0	0	0	0	0
5	0,460194976	0,642170894	0,495321437	0,570197897	0,591915199
15	1,433495963	1,947496192	1,230359559	1,808439158	1,739367608
30	2,492887538	4,14472077	2,287080906	3,280911216	3,742642019
60	4,834693344	6,447305863	4,382026635	6,499787041	6,472263119

Cinética de degradação para o catalisador BiOBr-L-EG (planejamento)

Tempo (min)	ln (C/ C ₀)				
	150°C/13h/0,15	190°C/13h/0,15	150°C/13h/0,55	190°C/13h/0,55	170°C/13h/0,35
0	0	0	0	0	0
5	0,281183949	0,303535128	0,320505014	0,356897141	0,523544396
15	0,933965303	0,889262059	1,007510926	0,985505801	1,523216737

30	2,386421075	1,85295503	2,334381867	2,371800162	3,454738149
60	6,048403894	4,185098925	4,899331225	5,079850363	6,450470422

Cinética de degradação para o catalisador BiOBr-H (planejamento)

Tempo (min)	ln (C/ C ₀)				
	150°C/13h/0,15	190°C/13h/0,15	150°C/13h/0,55	190°C/13h/0,55	170°C/13h/0,35
0	0	0	0	0	0
5	0,442346495	0,561904992	0,350103179	0,522403906	0,573043164
15	1,024394263	1,293203938	0,943582874	1,325139938	1,404823398
30	1,821472367	2,408623345	2,082523208	2,550045952	2,724340825
60	3,767382516	4,54025064	4,279747786	4,891851758	5,281711757

Cinética de degradação para o catalisador BiOBr-Y (planejamento)

Tempo (min)	ln (C/ C ₀)				
	150°C/13h/0,15	190°C/13h/0,15	150°C/13h/0,55	190°C/13h/0,55	170°C/13h/0,35
0	0	0	0	0	0
5	0,266020576	0,427837406	0,421773846	0,509406177	0,268506351
15	0,866458358	1,337363738	1,128465252	1,500532551	1,031624452
30	1,810919967	2,881561128	2,347705528	3,189482526	2,351979046
60	3,756830116	5,420534999	4,324868221	6,556778356	4,756210888

Tabela A.2: ENSAIOS COM O FENOL

Adsorção para os catalisadores de BiOI

Tempo (min)	Concentração do catalisador (C/ C ₀)			
	BiOI-M	BiOI-T	BiOI-Z	BiOI-H
0	1	1	1	1
15	0,94131 ± 0,04	0,92222 ± 0,05	0,96190 ± 0,05	0,95348 ± 0,03
30	0,92957 ± 0,04	0,91555 ± 0,05	0,95238 ± 0,04	0,94186 ± 0,03
45	0,92723 ± 0,05	0,91333 ± 0,04	0,95 ± 0,03	0,94186 ± 0,03
60	0,92253 ± 0,05	0,90888 ± 0,04	0,94285 ± 0,03	0,94186 ± 0,05
90	0,91784 ± 0,02	0,90444 ± 0,04	0,94047 ± 0,05	0,93720 ± 0,05

Adsorção para os catalisadores de BiOBr

Tempo (min)	Concentração do catalisador (C/ C ₀)			
	BiOBr-L-ET	BiOBr-L-EG	BiOBr-H	BiOBr-Y
0	1	1	1	1
15	0,93793 ± 0,03	0,92117 ± 0,04	0,96073 ± 0,03	0,93409 ± 0,04
30	0,93563 ± 0,05	0,91441 ± 0,04	0,94688 ± 0,03	0,92727 ± 0,04

45	$0,93333 \pm 0,05$	$0,91441 \pm 0,04$	$0,93995 \pm 0,05$	$0,92727 \pm 0,05$
60	$0,92413 \pm 0,05$	$0,91216 \pm 0,05$	$0,93764 \pm 0,05$	$0,92045 \pm 0,04$
90	$0,92413 \pm 0,04$	$0,90765 \pm 0,05$	$0,93533 \pm 0,04$	$0,92045 \pm 0,05$

Cinética de degradação para os catalisadores de BiOI

Tempo (min)	ln (C/ C ₀)			
	BiOI-M	BiOI-T	BiOI-Z	BiOI-H
0	0	0	0	0
5	0,00723	0,02409	0,00720	0,01680
15	0,03922	0,05380	0,02176	0,03636
30	0,08004	0,10800	0,04401	0,07410
60	0,17561	0,21130	0,11927	0,14035

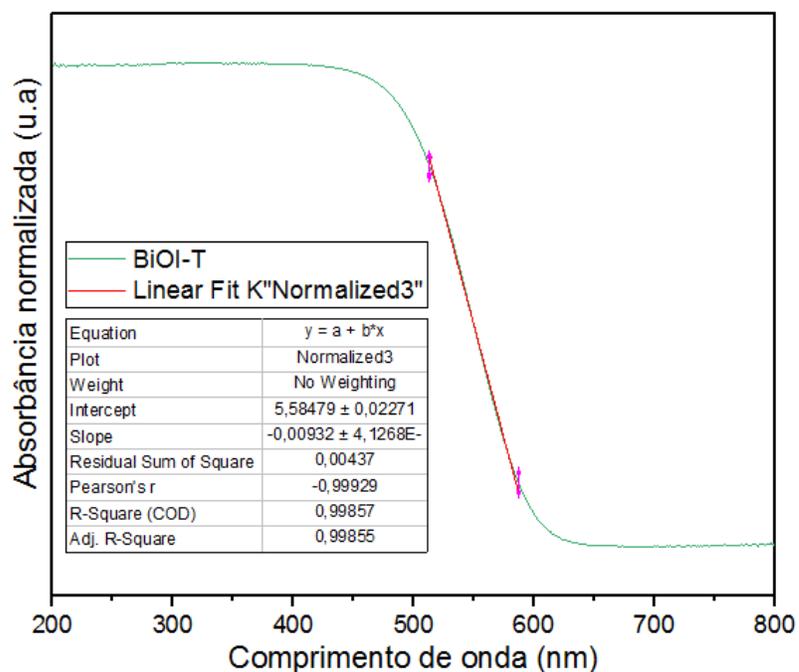
Cinética de degradação para os precursores de BiOBr

Tempo (min)	ln (C/ C ₀)			
	BiOBr-L-ET	BiOBr-L-EG	BiOBr-H	BiOBr-Y
0	0	0	0	0
5	0,05849	0,05715	0,03695	0,03593
15	0,11551	0,13883	0,09508	0,08594
30	0,18414	0,22488	0,17284	0,14945
60	0,31533	0,37133	0,28995	0,25299

APÊNDICE B – MÉTODOLOGIA PARA CÁLCULO DE BAND-GAP

A metodologia usada para o cálculo do band-gap foi extraída do trabalho de Ribeiro (2016). Após submeter a amostra sólida ao procedimento de varredura na região de 200 a 800 nm se obtém o espectro de absorção a seguir dado pela Figura 1B representado pelo precursor BiOI-T.

Figura 1B: Espectro de absorção no UV-vis para o catalisador BiOI-T



Através da ferramenta *Linear fit* do *software* OriginPro 2018 se traçou uma reta tangente na região de maior inclinação da curva dado pela reta vermelha acima. A partir dessa reta se obteve a equação linear abaixo:

$$y = a + bx$$

Onde y é a absorbância normalizada, a o coeficiente linear, b o coeficiente angular e x o comprimento de onda.

Estendendo-se a reta tangente até o eixo x (quando $y = 0$) chega-se ao comprimento característico (λ_g) do material. A seguir tomando-se como exemplo os valores para o precursor BiOI-T se obtém que o λ_g é de:

$$\lambda_g = -\frac{a}{b} = -\frac{5,44192}{-0,00906} = 600,65 \text{ nm}$$

Por meio do comprimento característico se calcula a energia de band-gap através da equação de onda abaixo:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda_g}$$

Onde E é a energia da onda (nesse caso o band-gap), h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo e λ_g o comprimento de onda característico. Para os valores do precursor BiOI-T tem-se:

$$E_g = \frac{4,136 * 10^{-15} (eV \cdot s) * 2,998 * 10^{17} (nm \cdot s^{-1})}{600,65 \text{ nm}} = 2,06 \text{ eV}$$

APÊNDICE C – DADOS DA ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Esta seção disponibiliza os dados referentes a análise de variância para os modelos obtidos para os planejamentos fatoriais da seção 4.3.2. As Tabelas abaixo mostram as análises de variâncias para cada modelo.

Tabela 1C: Análise de variância para o catalisador BiOI-M

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P
Modelo	4	610,582	99,76%	610,582	152,645	0,005
Linear	2	495,700	80,99%	495,700	247,850	0,003
Temperatura	1	7,290	1,19%	7,290	7,290	0,089
Tempo	1	488,410	79,80%	488,410	488,410	0,002
Interações de 2 fatores	1	88,360	14,44%	88,360	88,360	0,008
Temperatura*Tempo	1	88,360	14,44%	88,360	88,360	0,008
Curvatura	1	26,522	4,33%	26,522	26,522	0,027
Erro	2	1,487	0,24%	1,487	0,743	
Total	6	612,069	100,00%			

Tabela 2C: Análise de variância para o catalisador BiOI-T

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P
Modelo	4	0,000587	99,96%	0,000587	0,000147	0,001
Linear	2	0,000510	86,85%	0,000510	0,000255	0,000
Temperatura	1	0,000026	4,43%	0,000026	0,000026	0,005
Fração de ferro	1	0,000484	82,42%	0,000484	0,000484	0,000
Interações de 2 fatores	1	0,000008	1,34%	0,000008	0,000008	0,015
Temperatura*Fração de ferro	1	0,000008	1,34%	0,000008	0,000008	0,015
Curvatura	1	0,000069	11,77%	0,000069	0,000069	0,002
Erro	2	0,000000	0,04%	0,000000	0,000000	
Total	6	0,000587	100,00%			

Tabela 3C: Análise de variância para o catalisador BiOI-Z

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P
Modelo	3	0,000051	99,46%	0,000051	0,000017	0,001
Linear	2	0,000051	99,38%	0,000050	0,000025	0,000
Temperatura	1	0,000003	5,69%	0,000003	0,000003	0,011
Fração de ferro	1	0,000048	93,69%	0,000048	0,000048	0,000
Interações de 2 fatores	1	0,000000	0,08%	0,000000	0,000000	0,556
Temperatura*Fração de ferro	1	0,000000	0,08%	0,000000	0,000000	0,556
Erro	3	0,000000	0,54%	0,000000	0,000000	
Curvatura	1	0,000000	0,54%	0,000000	0,000000	0,002
Erro Puro	2	0,000000	-0,00%	0,000000	0,000000	
Total	6	0,000051	100,00%			

Tabela 4C: Análise de variância para o catalisador BiOI-Z

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P
Modelo	4	0,000103	99,03%	0,000103	0,000026	0,019
Linear	2	0,000013	12,31%	0,000013	0,000006	0,073
Temperatura	1	0,000000	0,47%	0,000000	0,000000	0,428
Fração de ferro	1	0,000012	11,83%	0,000012	0,000012	0,039
Interações de 2 fatores	1	0,000000	0,47%	0,000000	0,000000	0,428
Temperatura*Fração de ferro	1	0,000000	0,47%	0,000000	0,000000	0,428
Curvatura	1	0,000089	86,25%	0,000089	0,000089	0,006
Erro	2	0,000001	0,97%	0,000001	0,000001	
Total	6	0,000104	100,00%			

Tabela 5C: Análise de variância para o catalisador BiOBr-L-ET

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P
Modelo	4	0,001666	99,94%	0,001666	0,000416	0,001
Linear	2	0,001197	71,80%	0,001197	0,000598	0,001
Temperatura	1	0,001153	69,15%	0,001153	0,001153	0,000
Fração de ferro	1	0,000044	2,65%	0,000044	0,000044	0,001

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P
Interações de 2 fatores	1	0,000001	0,05%	0,000001	0,000001	0,001
Temperatura*Fração de ferro	1	0,000001	0,05%	0,000001	0,000001	0,000
Curvatura	1	0,000468	28,08%	0,000468	0,000468	0,011
Erro	2	0,000001	0,06%	0,000001	0,000000	
Total	6	0,001667	100,00%			

Tabela 6C: Análise de variância para o catalisador BiOBr-L-EG

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P
Modelo	4	0,001159	99,97%	0,001159	0,000290	0,001
Linear	2	0,000799	68,93%	0,000799	0,000400	0,000
Temperatura	1	0,000350	30,16%	0,000350	0,000350	0,000
Fração de ferro	1	0,000449	38,77%	0,000449	0,000449	0,000
Interações de 2 fatores	1	0,000040	3,42%	0,000040	0,000040	0,004
Temperatura*Fração de ferro	1	0,000040	3,42%	0,000040	0,000040	0,004
Curvatura	1	0,000320	27,62%	0,000320	0,000320	0,001
Erro	2	0,000000	0,03%	0,000000	0,000000	
Total	6	0,001159	100,00%			

Tabela 7C: Análise de variância para o catalisador BiOBr-H

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P
Modelo	4	0,000647	97,73%	0,000647	0,000162	0,045
Linear	2	0,000218	32,89%	0,000218	0,000109	0,065
Temperatura	1	0,000174	26,31%	0,000174	0,000174	0,041
Fração de ferro	1	0,000044	6,58%	0,000044	0,000044	0,138
Interações de 2 fatores	1	0,000001	0,22%	0,000001	0,000001	0,704
Temperatura*Fração de ferro	1	0,000001	0,22%	0,000001	0,000001	0,704
Curvatura	1	0,000428	64,62%	0,000428	0,000428	0,017
Erro	2	0,000015	2,27%	0,000015	0,000008	
Total	6	0,000662	100,00%			

Tabela 8C: Análise de variância para o catalisador BiOBr-Y

Fonte	GL	SQ Seq	Contribuição	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor-P
Modelo	4	0,001279	98,81%	0,001279	0,000320	0,024
Linear	2	0,001230	95,06%	0,001230	0,000615	0,012
Temperatura	1	0,001027	79,37%	0,001027	0,001027	0,007
Fração de ferro	1	0,000203	15,69%	0,000203	0,000203	0,036
Interações de 2 fatores	1	0,000007	0,54%	0,000007	0,000007	0,440
Temperatura*Fração de ferro	1	0,000007	0,54%	0,000007	0,000007	0,440
Curvatura	1	0,000042	3,21%	0,000042	0,000042	0,145
Erro	2	0,000015	1,19%	0,000015	0,000008	
Total	6	0,001294	100,00%			