



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
MESTRADO EM QUÍMICA

**GÊNESIS DE OLIVEIRA LIMA**

**OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS AUTO-MONTADAS DE OXIHALETOS DE  
BISMUTO E INVESTIGAÇÃO DAS SUAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E  
CATALÍTICAS**

**SÃO LUÍS**

**2018**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
MESTRADO EM QUÍMICA**

**GÊNESIS DE OLIVEIRA LIMA**

**OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS AUTO-MONTADAS DE OXIHALETOS DE  
BISMUTO E INVESTIGAÇÃO DAS SUAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E  
CATALÍTICAS**

**SÃO LUÍS**

**2018**

**GÊNESIS DE OLIVEIRA LIMA**

**OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS AUTO-MONTADAS DE OXIHALETOS DE  
BISMUTO E INVESTIGAÇÃO DAS SUAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E  
CATALÍTICAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Química com área de concentração em Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Aurélio P. Almeida

São Luís - MA

2018

Lima, Gênesis de Oliveira.

OBTENÇÃO DE ESTRUTURAS AUTO-MONTADAS DE OXIHALETOS DE BISMUTO E INVESTIGAÇÃO DAS SUAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E CATALÍTICAS / Gênesis de Oliveira Lima. – 2018

66 f.

Orientador: Márcio Aurélio P. Almeida

Dissertação (mestrado) – Universidade federal do Maranhão, Programa de pós-graduação em química / CCET, São Luis – MA, 2018.

1. Oxihaleto de bismuto
2. Nanopartículas
3. Fotocatálise
4. Fotoluminescência

**Professores da banca:**

---

Prof. Dr. Márcio Aurélio P. Almeida (UFMA)

---

Prof. Dr. Francisco Moura Filho (UNIFEI)

---

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra (UFMA)

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me permite mais esta oportunidade.

Ao meu orientador Prof. Dr. Márcio Aurélio P. Almeida pela paciência e dedicação, além de todos os conhecimentos compartilhado.

À minha família LIMA pelo apoio e motivação, em especial a minha mãe e ao meu pai (in memoriam) pelos ensinamentos.

Aos meus filhos (Tiago Silveira, Gabriel Silveira e Adna Júlia - entitada) e a Ada Rúbia por toda a paciência, apoio, compreensão, incentivo e muita confiança.

A Prof. Dr. José Renato de Oliveira Lima, meu irmão, que motivou, insistiu e contribuiu significativamente com várias considerações que ajudaram de forma efetiva para o cumprimento do presente trabalho.

Aos Professores Dr. Adeilton Maciel Pereira, Profa. Dra Gilza, Profa. Caritas, Prof. Dr. Clenilton (FISICA) por sempre se colocarem à disposição e por me atenderem sempre. Meus agradecimentos ao grupo de pesquisa NCCA por me acolherem e pelo compartilhamento de conhecimentos diversos (Sergiane, Thamara, Fernanda, Vanessa, Tonny, Carlos, Sandro, todos). Aos amigos e companheiros de aulas, desde disciplina em regime especial, em nome deles cito Adriano Lima. Aos alunos de IC pelas diversas conversas trocando conhecimentos e contribuições durante as práticas de laboratórios.

À Central Analítica de Materiais no Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – CCET, UFMA.

“Quando tudo nos parece dar errado  
Acontecem coisas boas  
Que não teriam acontecido  
Se tudo tivesse dado certo.”

Renato Russo

## RESUMO

Neste trabalho, foram obtidos oxihaleto de bismuto BiOX (X = cloro e bromo), em escala nano, por método hidrotérmico assistido por micro-ondas, por 6 h a 180 °C, via processo de dopagem com íon Ag<sup>+</sup> solução surfactantes iônicos (CTAB, SDS e template), os quais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de refletância difusa (DRS). As análises de caracterização mostraram a eficiência na obtenção de estruturas monofásicas com elevada cristalinidade, comprovado para espectroscopia de DRX e Raman. Embora o padrão DRX tenha mostrado perfis diferentes as modificações morfológicas resultaram em alterações na espessura e no formato. A medida de fotoluminescência para os óxidos Bi<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>OCl mostram bandas de emissão na região do UV e VIS com diferentes intensidades. Para as amostras BiOBr obtidas via solução surfactantes, as bandas de emissão fotoluminescente menos intensas comparadas à amostra BiOCl. Ambos as amostras, isso sugere ser consequência das mudanças estruturais do processo de síntese. Os fotocatalisadores obtidos foram testados para a degradação da solução aquosa (1,0 x 10<sup>-5</sup> mol/L) do corante rodamina B (Rh B) como modelo do contaminante solução. Os resultados, após 60 e 50 min as amostras de BiOCl e BiOBr, respectivamente, irradiada por UV-VIS resultando em melhor eficiência fotocatalítica para nanopartículas BiOBr do que as nanopartículas Bi<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>OCl. A fotocatalise, utilizando BiOBr, degradou 98% do corante RhB (em solução) em 40 min, utilizando a irradiação UV-Vis, o qual apresentou uma constante cinética  $k = 0,1227 \text{ cm}^{-1}$ . As nanopartículas Bi<sub>0,96</sub>Ag<sub>0,04</sub>OCl apresentaram uma taxa de fotodegradação menor para as mesmas condições usando as nanopartículas do fotocatalisador BiOBr, degradando 96% da solução de Rh B no tempo de 40 min e constante cinética  $k = 0,0971 \text{ cm}^{-1}$ . Os métodos de síntese utilizados para obtenção de BiOBr e Bi<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>OCl mostraram-se capazes de efetuar alterações estruturais, as quais foram comprovadas por medidas de fotoluminescência, mas pequenas quantidades de defeitos ainda estão presentes na estrutura o que contribui para a perda de eficiência fotocatalítica. Portanto, as nanopartículas obtidas via hidrotérmico assistido por micro-ondas mostraram eficientes para aplicações fotocatalíticas na degradação do corante orgânico Rh B em solução aquosa quando irradiada por UV-Vis.

**Palavras chave:** Oxihaletos de bismutos; nanopartículas; fotocatalise; fotoluminescência

## ABSTRACT

In this work was obtained nanostructured bismuth oxyhalides by different methods, which it was characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM), Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared (FTIR), and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). Both methods have shown efficiency in the obtaining of nanostructures with high crystallinity, which was proved for XRD and Raman spectroscopy. Though, the pattern XRD have shown different profiles the SEM images have shown few changes to morphology found out. The photoluminescence measure to  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{OCl}$  nanocrystals shown intensity different with the increase of  $\text{Ag}^+$  doping. Similarly, BiOBr nanocrystal obtained with templates, different photoluminescence intensity was observed. In both cases, this suggests structural changes during the synthesis process. The investigation of photocatalytic activity using RhB as a model of the contaminant has shown that BiOBr nanocrystals have a better photocatalytic activity than  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{OCl}$  nanocrystals. The photocatalysis using BiOBr, degraded 98 % of RhB dye (in solution) at 40 min using irradiation UV-Vis, which presented a kinetic constant  $k = 0.1227 \text{ cm}^{-1}$ . The  $\text{Bi}_{0.96}\text{Ag}_{0.04}\text{OCl}$  nanocrystals presented a slightly less photodegradation rate to same conditions used to BiOBr photocatalyst. It degraded 96 % at 40 min, with kinetic constant  $k = 0.0971 \text{ cm}^{-1}$ . The synthesis methods used to obtain BiOBr and  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{OCl}$  shown to be able to make structural changes, which have been proved for photoluminescence measures, but few amount defects still are present in the structure, which contributes to loss of photocatalytic efficient. Therefore, the nanoparticles obtained by microwave assisted hydrothermal showed efficient for photocatalytic applications in the degradation of organic dye Rh B in aqueous solution when irradiated by UV-Vis.

**Keywords:** Bismuth oxihalides; nanocrystals; photocatalysis; photoluminescence

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

---

Figura 1. Organograma de métodos aplicados para tratamento de corantes em efluentes.....	19
Figura 2. Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um óxido semiconductor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida (band gap), gerando sítios oxidativos e redutores que catalisam reações.....	21
Figura 3. Fórmula estrutural da rodamina B.....	24
Figura 4. DRX para as amostras BiOCl: (a) AM 0, (b) AM 2%, (c) AM 4% e (d) AM 6%....	32
Figura 5. DRX para as amostras BiOBr: (a) AM-P, (b) AM-C, (c) AM-S e (d) AM CS.....	33
Figura 6. Espectros Raman para amostras: a) BiOCl, b) AM 2%, c) AM 4% e d) AM 6%...	34
Figura 7. Espectros Raman para amostras: (a) AM - P, (b) AM - C, (c) AM - S e (d) AM - CS .....	35
Figura 8. Espectro FTIR para nanopartículas (a) BiOCl e (b) BiOBr.....	36
Figura 9. Micrografias MEV para (a)AM -BiOCl, (b) AM 2%, (c) AM 4% e (d) AM 6% obtidas através de equipamento modelo TM3030, marca HITACHI.....	37
Figura 10. Microscopia MEV amostras de (a) AM-BiOBr, (b) AM-C, (c) AM-S e (d) AM-CS.....	39
Figura 11. Espectros de refletância difusa UV-vis de a) AM-BiOCl, b) AM 2%, c) AM 4% e d) AM 6%.....	41
Figura 12. Espectros de refletância difusa UV-vis de (a) AM-C, (b) AM-S, (c) AM-CS.....	43
Figura 13. Espectro de fotoluminescência das amostras BiOCl dopadas AM-BiOCl, AM 2%, AM 4% e AM 6% em comprimento de onda de excitação de 350 nm.....	44
Figura 14. Espectro de fotoluminescência (FL) amostras BiOBr em solução surfactantes: AM - C, AM - S e AM - CS com comprimento de onda de excitação de 350 nm.....	45
Figura 15. Espectro UV-Vis para a reação de fotólise da solução de RhB a $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L.....	46
Figura 16. Espectros de absorção UV-Vis das amostras de BiOX, a) AM BiOCl, b) AM.....	47
Figura 17. Curvas da Cinéticas de degradação fotocatalítica amostras (BiOCl) AM Padrão, dopados AM 2%, AM 4% e AM 6%.....	48
Figura 18. Curvas das cinéticas de degradação fotocatalítica amostras (BiOBr) AM-P, AM-CTAB, AM-SDS e AM-CS.....	49
Figura 19. Curvas das cinéticas de degradação fotocatalítica (a) e (b) na presença de agentes marcadores de grupos e (c) e (d) barras percentuais de fotodegradação.....	52

## **LISTA DE TABELAS**

---

Tabela 1. Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados – POA's.....	15
Tabela 2. Valores estimados de valor de energia de band gap das nanoplacas BiOCl e BiOBr.....	41

## **APÊNDICES**

---

**APÊNDICE 1A.** Resumo quantitativos dos reagentes utilizados para a síntese BiOCl

**APÊNDICE 2A.** Resultados análise ICP-AES dos óxidos cloretos modificados

**APÊNDICE 3A.** Cinética de primeira ordem da degradação de Rh B com emprego de fotocatalisadores ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{OCl}$ ) AM 0 e dopados AM 4%

**APÊNDICE 3B.** Cinética de primeira ordem da degradação de Rh B com emprego de fotocatalisadores AM - P e dopados AM – S de BiOBr

**APÊNDICE 3C.** Cinética de primeira ordem da degradação de Rh B com emprego dos fotocatalisadores ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{OCl}$ ) AM 4% e BiOBr AM – CS com agente marcador Benzoquinona.

**APÊNDICE 1D.** Modos vibracionais Raman para as amostra de nanopartículas de BiOCl e BiOBr

## LISTA DE ABREVIATURAS

---

AZ.....	Azida de sódio
BC.....	Banda de condução.
BiOX.....	Óxido de bismuto.
BV.....	Banda de valença.
BQ.....	Benzoquinona
CTAB .....	Brometo de cetiltrimetilâmonio.
DRS .....	Espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis.
DRX.....	Difração de raio X.
Egap .....	Energia de <i>Band gap</i> .
F(R).....	Função Kubelka-Munk.
FL .....	Fotoluminescência.
IPA.....	Alcool isopropílico
MEV .....	Microscopia eletrônica de varredura.
MO.....	Metilene Orange (Aranjado de metila).
MB.....	Metilene Blue (Azul de metileno).
OR.....	Mecanismo Oswald Repining.
POA's .....	Processos oxidativos avançados.
Rh B.....	Rodamina B.
Rh 6G.....	Rodamina 6G
SDS.....	Dodecil sulfato de sódio.
UV .....	Ultravioleta.
Vis.....	Luz visível.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	15
2.1	Poluição ambiental causada por efluentes industriais. ....	17
2.1.1	Corante: características e propriedades químicas.....	18
2.2	Métodos de tratamento de efluentes industriais .....	19
2.2.1	Processos oxidativos avançados.....	21
2.3	Fotocatálise heterogênea com emprego de semicondutores.....	22
2.4	Métodos de obtenção de óxido haletos de bismuto .....	24
3	OBJETIVOS .....	26
3.1	Objetivo geral.....	26
3.2	Objetivos específicos.....	26
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	27
4.1	Procedimentos .....	27
4.1.1	Obtenção dos Nanopartículas .....	27
4.1.2	Caracterizações estruturais .....	28
4.1.2.1	Difração de raios X .....	28
4.1.2.2	Espectroscopia vibracional Raman .....	28
4.1.2.3	Espectroscopia vibracional de infravermelho (FT-IR).....	28
4.1.2.4	Espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente .....	29
4.1.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	29
4.1.2.6	Espectroscopia de Reflectancia Difusa .....	29
4.1.2.7	Medidas Fotoluminescentes .....	29
4.1.3	Ensaio fotocatalítico.....	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
5.1	Difração de raio X nanopartículas BiOCl .....	31
5.1.1	Espectroscopia vibracional Raman .....	34
5.1.2	Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR) .....	37
5.2	Morfologia dos nanopartículas.....	38
5.2.1	Microscopia eletrônica de varredura .....	38
6	PROPRIEDADES ÓPTICAS .....	41
6.1	Espectroscopia de reflectancia difusa.....	41
6.2	Espectroscopia de fotoluminescência (FL) .....	45

7	PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS.....	47
8	MECANISMOS DE FOTODEGRADAÇÃO.....	52
9	CONCLUSÃO .....	54
10	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	55
11	REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO .....	56

## 1 INTRODUÇÃO

A água como um dos recursos naturais essenciais para existência e manutenção da vida no meio ambiente, supre a necessidade em diversas atividades humanas, industriais assim como na agricultura, ou até mesmo para sistema de geração de energia elétrica, dentre outras. Sendo assim, deve ser considerada como um bem de valor inestimável numa visão social, econômica, cultural e ambiental.

O crescimento populacional e o avanço do desenvolvimento industrial nas últimas décadas, proporcionaram um aumento da necessidade de consumo por produtos industrializados resultando em maior exploração por insumos e lançamentos de resíduos ou subprodutos no meio ambiente sem nenhum tratamento prévio. Assim, o volume de efluentes gerado pelas indústrias têxteis durante seus processos, coloca o setor em destaque como grande responsável pela quantidade de resíduos orgânicos e inorgânicos (corantes) lançados no meio ambiente. Outros tipos de resíduo como agentes surfactantes, sais, óleos e graxas também tem como destino final em rios e lagos, ou até mesmo os lençóis freáticos.<sup>1</sup>

A toxicidade destes efluentes industriais está relacionada aos compostos recalcitrantes ou refratários, que não são degradados por microrganismo presentes em sistemas biológicos ficando acumulados nos corpos aquáticos.<sup>2</sup> Desta forma elevadas concentrações desses contaminantes podem causar efeitos cancerígenos,<sup>3,4</sup> mutagênicos<sup>5</sup> até mesmo a morte como resultado da bioacumulação em cadeia alimentar.

A comunidade científica tem empenhado grandes esforços nas questões ambientais no desenvolvimento de novas tecnologias capazes de reduzir o volume de contaminantes industriais lançados nos corpos d'água. Tais tecnologias visam não somente reduzir, mas também remover substâncias contaminantes por vários processos, dentre eles os de fotocatalise, os quais tem como objetivo final a mineralização de todos os contaminantes existentes.<sup>6</sup>

Vários estudos têm sido desenvolvidos objetivando tecnologias alternativas para o tratamento ou a remediação de efluentes industriais. Essas tecnologias visam preservar a qualidade dos corpos d'água e reduzir as consequências das atividades industriais e antropogênicas sobre o ambiente. Algumas técnicas de tratamento de resíduos têm sido empregadas, por exemplo: a incineração, a ultrafiltração, adsorção e precipitação, redução química de metais,<sup>7</sup> porém constatou-se desvantagens como a baixa eficiência e custo

elevado. Diferentemente, os processos biológicos, os quais se baseiam em processos aeróbicos ou anaeróbicos, mostram-se ser uma outra alternativa para tratamento de resíduo, pois estes processos possuem a capacidade de transformar contaminantes orgânicos em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ .<sup>8-10</sup> Estes processos têm como vantagem baixo custo, porém requerem maior tempo para degradação de poluentes orgânicos.<sup>11</sup>

Materiais em escala nanométrica, devido suas características físico-químicas, e fácil manipulação de sua área superficial, têm-se mostrado poderosas ferramentas para aplicações em processos foto-oxidativos. Dentre estes processos, os processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos/inorgânicos e um baixo custo operacional.<sup>12</sup>

A fotodegradação de contaminantes agrícolas,<sup>12</sup> hidrocarbonetos aromáticos policíclicos,<sup>13</sup> derivados de petróleo,<sup>14</sup> de corantes têxteis<sup>15</sup> são exemplos de contaminantes que são passíveis de aplicações fotocatalíticas via processos oxidativos avançados. Na Tabela 1 são ilustrados vários de tipos de POAs, os quais podem ser do tipo homogêneo e heterogêneo. Estes processos ocorrem por geração de espécies com grande poder oxidativo capazes de transformar os contaminantes em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos.<sup>16</sup>

Tabela 1. Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

<b>Sistemas Homogêneos</b>	<b>Com radiação</b>
	$\text{O}_3/\text{UV}$ ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ Feixes de elétrons
	Sem radiação
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton)
<b>Sistemas Heterogêneos</b>	Com radiação
	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	Sem radiação
	Eletron-Fenton

Fonte: Adaptado de LIMA (2017)

## 2 REFERÊNCIAL TEÓRICO

### 2.1 Poluição ambiental causada por efluentes industriais.

Nos últimos anos, milhares de corantes têm sido produzidos para os diversos setores industriais, e cerca de 90% destes são sintéticos, o que o fazem ter uma alta estabilidade no meio ambiente. Estima-se que, aproximadamente 100 mil tipos de corantes específicos estão disponíveis no mercado para os setores têxtil, alimentícios, farmacêuticos, plásticos, couro, celulose e outros.<sup>17</sup> Isso é preocupante, pois a contaminação ambiental é um dos principais problemas na sociedade atual. O descarte inadequado de contaminantes em diferentes matrizes ambientais, tais como solo, águas de abastecimento (ETA's) e águas naturais.<sup>18</sup> Tais ações são atribuídas as atividades industriais, as quais contribuem para um elevado índice de degradação ambiental dos corpos d'água.

Nas indústrias têxteis, o tingimento dos tecidos é um dos processos mais importante. O tingimento é uma técnica praticada desde as antigas civilizações que envolve procedimentos que utilizam compostos orgânicos de elevada estabilidade e resistência à degradação natural, impactando no meio ambiente.<sup>19</sup> Nestes processos, estima-se que cerca de 20% do corante utilizado são descartados nos corpos d'água, tendo como consequência o desequilíbrio aquático devido à redução de taxa de luminosidade, o que afeta o processo de fotossíntese, alterando as demandas químicas e biológicas (DQO e DBO), o que afeta todos os organismos aquáticos.<sup>20</sup>

Em 2005, o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) publicou a Resolução Nº 357/2005 que estabelece as condições e padrões dos descartes de efluentes industriais. Nesta Resolução foram definidos os níveis de toxicidade dos efluentes (tabela na seção II sobre águas doces art.14, na Resolução Nº 357).<sup>21</sup> Em 2011, após alteração complementar na Resolução Nº 357 (Resolução Nº 430) foi estabelecido critérios para o atendimento das normas exigidas pelos orgaos ambientais. Assim, para as indústrias são exigidos o cumprimento desta Resolução.<sup>22</sup>

### 2.1.1 Corante: características e propriedades químicas

A diversidade dos corantes (naturais e sintéticos) utilizados pelas indústrias têxteis, nos processos de tingimento, é um fator preocupante devido ao grande potencial de poluição, toxicidade e caracterização.<sup>23</sup>

Os corantes podem ser classificados como: (1) de acordo com sua estrutura química, tais como, antraquinona, azo, diazo, e (2) segundo o modo de fixação da molécula na fibra, como corantes reativos, diretos, azóicos, ácidos, básicos, dispersivos, corantes à cuba, corantes de enxofre e corantes pré-metalizados.<sup>24</sup> Devido a sua estrutura química contendo anéis aromáticos, grupos aminas e azos, e grupos sulfônicos em sua constituição acabam sendo moléculas de difícil degradação, permanecendo no ambiente por um longo prazo. Por exemplo, o corante índigo carmim é considerado um indigóide altamente tóxico, podendo causar irritações na pele e na córnea.<sup>25, 26</sup> O corante possui propriedades cancerígenas e que interferem no desenvolvimento neural e o seu consumo pode ser fatal. Othman et al (2007)<sup>25</sup> demonstraram que o corante induz a ocorrência de tumores nos locais de aplicação e, quando administrado por via intravenosa, pode causar hipertensão grave, doenças cardiovasculares e problemas respiratórios.<sup>28</sup>

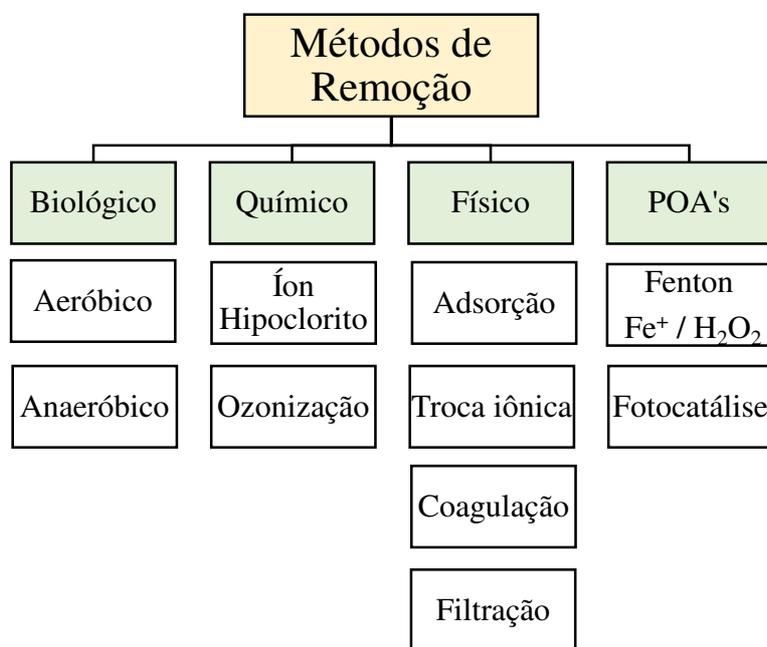
A rodamina B (RhB, ([9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3-xanteniliden]-dietilamônio) representa um dos corantes consumidos pelas indústrias têxteis.<sup>29</sup> É um corante de origem orgânica da classe das xantenas muito utilizada nas indústrias têxteis.<sup>30</sup> Considerado nocivo para os seres humanos e animais, por causar irritação na pele, olhos e vias respiratórias.<sup>31</sup> Estudos indicam que a RhB causa doenças carcinogênicas, neurotóxicas e toxidade crônica.<sup>32</sup> Por tais razões, o desenvolvimento e adequação de métodos para a remoção deste corante de efluentes industriais e meios aquáticos em geral assume elevada importância.<sup>33</sup>

## 2.2 Métodos de tratamento de efluentes industriais

A capacidade recalcitrante, a alta estabilidade química, e a ocorrência de grupos aromáticos, representam características de alguns dos principais componentes causadores contaminação das águas superficiais<sup>34</sup>. Os efeitos destes componentes nos corpos d'água são mais que apenas alterações dos aspectos visuais, alteram a coloração da água reduzindo a capacidade de penetração de luz e interferindo nos ciclos biológicos, na fotossíntese e na oxigenação dos sistemas aquáticos.<sup>18</sup>

Corantes insolúveis geralmente são de mais fácil de remoção por métodos mais simples como coagulação e/ou floculação. Diferentemente, os corantes solúveis em água requerem processos mais específicos, o que dificulta a escolha de métodos eficiente para a tratamento dos mesmos. A maioria das indústrias ainda utilizam processos de tratamentos convencionais que se baseiam na precipitação/coagulação seguido por oxidação biológica com uso de lodos ativos.<sup>18</sup> Na Figura 1, são ilustradas as principais técnicas de tratamentos de efluentes indústrias do tipo corantes.

**Figura 1:** Organograma de métodos aplicados para tratamento de efluentes do tipo corante.



Fonte: Próprio autor

Os métodos biológicos (uso de microrganismos) são dependentes do meio aeróbico ou anaeróbico. Os subprodutos formados nesse método são dióxido de carbono e água. Outros subprodutos como em dióxido de carbono (via aeróbico) e gás metano (via anaeróbica) também podem ocorrer. Esses métodos de biodegradação têm sido tradicionalmente utilizados em sistemas de tratamento de águas residuais têxteis devido ao baixo custo e por gerar produtos de baixa tóxicos. No entanto, estes métodos requerem um maior tempo de tratamento, e grandes áreas físicas, o que dificuldade na degradação de substâncias recalcitrantes.

Os métodos fundamentados na coagulação, flotação/sedimentação e adsorção são suficientes para remoção de material particulado em suspensão, porém insuficiente para descoloração e remoção de compostos orgânicos dissolvidos. A remoção destes corantes por adsorção e troca iônica, demonstram-se eficientes para mudança de fase sem oxidar o contaminante, assim sendo necessário um tratamento posterior por outros métodos.<sup>34</sup>

Dentre os métodos oxidativos, destaca-se o tratamento usando gás ozônio, íon hipoclorito e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) devido a rápida descoloração e degradação dos poluentes têxteis nos efluentes.<sup>35</sup> Este processo, o qual é chamado de ozonização possui um elevado potencial de oxidação ( $E_{oxi} = 2,07 \text{ V}$ ) que favorece a degradação oxidativa, e seus subprodutos não são tóxicos, porém a instabilidade do ozônio, e o alto custo deste método, o torna em algumas vezes um processo desfavorável.<sup>36</sup>

Tratamentos usando filtração, membrana, resina de troca iônica, irradiação ou adsorção são considerados métodos físicos. Dentre estes, o método de adsorção tem se destacado em relação aos demais métodos em virtude de sua eficiência na remoção de poluentes mais estáveis.<sup>37</sup>

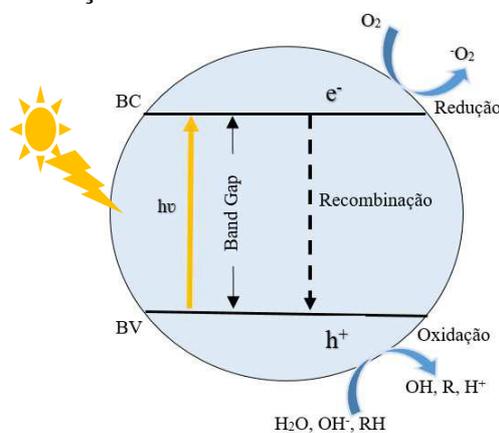
Dentre vários métodos anteriormente descritos, os métodos químicos como processo oxidativos avançados (POA) tem tido um destaque maior para descontaminação de áreas comprometidas por efluentes. Nestes métodos, o fotocatalisador é ativado via radiação, ocasionando a formação de espécies oxidativas, como o oxigênio singlete, peróxido de hidrogênio, radicais hidroxila, e superóxido, as quais possuem a capacidade de degradando completamente e/ou parcialmente as moléculas de corantes orgânicas solúveis.

### 2.2.1 Processos oxidativos avançados

Os POA é um dos métodos mais promissores que pode ser utilizados para a descontaminação de poluentes orgânicos recalcitrantes e/ou não biodegradáveis. Uma das vantagens desse processo é a capacidade de destruir completamente ou parcialmente os poluentes, à temperatura ambiente, convertendo-os em produtos finais atóxicos ou subprodutos intermediários de baixa toxicidade, como ácidos carboxílicos, dióxidos de carbonos e íons de haletos. Tal processo se caracteriza como homogêneos quando a reação ocorre em uma única fase. Em contrapartida, no POAs heterogêneos, o processo fotocatalítico ocorre em duas fases distintas. Em ambos os processos o fotocatalisador é ativado pela luz, dando início a uma série de reações químicas tendo como produto intermediário agentes oxidantes.<sup>38,39</sup>

Nos POAs do tipo heterogêneo, as reações ocorrem na superfície do fotocatalisador. Ao fotocatalisador, quando irradiado com radiação, os elétrons ( $e^-$ ) da banda de valência são promovidos para a banda de condução, formando assim uma deficiência na banda de valência ( $h^+$ ). Neste processo, os elétrons que estão próximos a superfície reagem com oxigênio adsorvido também na superfície formando espécies oxidativas como oxigênio singlete e superóxido. A deficiência eletrônica, conhecida como lacuna,  $h^+$ , pode reagir com moléculas de águas adsorvidas na superfície para formar o radical hidroxila ou radical peróxido, como ilustrado na Figura 2.<sup>40-43</sup> Um dos fatores indesejáveis no POA heterogêneo é recombinação de cargas, pois nesta etapa, o elétron antes na banda de condução, pode retornar de forma rápida o suficiente para a banda de valência limitando da atividade da fotocatalise heterogênea.<sup>43</sup>

**Figura 2.** Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um óxido semiconductor sob irradiação.



Fonte: Próprio autor

### 2.3 Fotocatálise heterogênea com emprego de semicondutores

A fotocatálise heterogênea teve seu início em 1972 com Fujishima e Honda com seus trabalhos eletroquímicos tendo como produto formado o hidrogênio. Desde então, diversas pesquisas voltadas para obtenção de fotocatalisadores tem sido desenvolvida para o entendimento os processos fotocatalíticos envolvendo os semicondutores.<sup>9, 44</sup> Nestes processos, os componentes estão em estados físicos completamente diferentes, e suas reações ocorrem geralmente na superfície dos fotocatalisadores, os quais podem ser óxidos, ou misturas de óxidos.<sup>45, 46</sup>

O princípio da fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{BiOBr}$ ,  $\text{BiOCl}$  e outros) induzida por uma fonte de radiação equivalente ao espectro UV ou visível. A atividade fotocatalítica de óxidos semicondutores ativos é dependente tanto de suas propriedades físicas e químicas quanto da sua composição, estrutura e morfologia.<sup>47</sup> Estas propriedades podem ser potencializadas quando os mais diversos tipos de método de obtenção de fotocatalisadores são empregados como, hidrotermal,<sup>48, 49</sup> solvoltermal,<sup>50</sup> template,<sup>51</sup> microwave,<sup>52</sup> sol-gel,<sup>53</sup> micro-emulsão,<sup>54</sup> dentre outros.

Entre os vários semicondutores, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um dos óxidos mais reportados na literaturas como fotocatalisador.<sup>55, 56</sup> No entanto, este óxido tem suas desvantagens devido sua faixa espectral de absorção na região do visível, o qual somente 5% do espectro luminoso visível é absorvido.<sup>41</sup> Algumas estratégias para síntese de  $\text{TiO}_2$  por incorporação de metais (Ag, Zn e outros) têm apresentado uma melhora no aumento na absorção da radiação visível nesses fotocatalisadores, portanto sendo estes passíveis de aplicações fotocatalítica com emprego de luz solar.<sup>57</sup>

Lima et al.<sup>9</sup> sintetizou filme de tungstato de cobre ( $\text{CuWO}_4$ ) por co-precipitação hidrotermal obtendo estrutura cristalina com band gap estimado de 2,45 eV com absorção espectral visível. Este composto degradou 45% da Rh B em solução aquosa (1,0  $\mu\text{mol/L}$ ) em pouco mais de 2 h quando irradiado com radiação ultravioleta. Validzic et al.<sup>56</sup>, sintetizou o tungstato de zinco ( $\text{ZnWO}_4$ ) via solução polimérica de surfactante e precipitação obteve nanopartículas com diâmetros de 6 a 11 nm e valores de band gap direto iguais a 3,62 e 3,21 eV com duas bandas de emissão na faixa do UV ao visível. Almeida, et al.<sup>57</sup> estudou a atividade fotocatalítica dos tungstatos de ferro e manganês ( $\text{MnWO}_4$  e  $\text{FeWO}_4$ ) obtidos via hidrotermal com agentes surfactante assistido por

microondas. Foram obtidos valores estimados de *band gap* entre 2,10 e 2,90 eV ( $\text{MnWO}_4$ ) e de 1,60 a 2,20 eV ( $\text{FeWO}_4$ ). A fotodegradação da Rh B e da rodamina 6G usando o  $\text{FeWO}_4$  como fotocatalisador mostrou-se mais eficiente quando comparado com o  $\text{MnWO}_4$ , o que foi atribuído ao menor valor de *band gap* e menor quantidade de defeitos estruturais. Huang et al.<sup>19</sup> obteve nanocompósito de tungstato de bismuto ( $\text{Bi/Bi}_2\text{WO}_6$ ) via solvotermal e observou que tal composto quando irradiado por luz visível, este foi capaz de formar radicais superóxidos capazes de degradar 4-clorofenol (CP) e da Rh B em solução.

Dentro de varias classes de óxidos com propriedades fotocatalíticas, os oxihaleto de bismuto ( $\text{BiOX}$ ,  $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{e I}^-$ ) têm atraído muito atenção por apresentarem estruturas bem definida, assim bem como *band gap* equivalente a região do visível.<sup>60</sup> Para o  $\text{BiOX}$ , várias estratégias de método de obtenção são apresentadas para na literatura.<sup>61,62</sup>

## 2.4 Métodos de obtenção de óxido haletos de bismuto

Os grupos de pesquisa em nanotecnologia têm dedicado atenção para a síntese de materiais nanoestruturados. Varias técnicas vêm sendo aplicadas e/ou desenvolvidas para obtenção de materiais nanométricos, como nanotubos, nanofios, nanoplacas ou folhas.<sup>64</sup>

Nesta perspectiva, diversas técnicas que usam direcionadores de estrutura, crescimento catalítico, eletroquímico resultam em nanoestruturas com propriedades diferentes. Cada método, a seu modo, ainda possui desvantagens como procedimentos complexos (vácuo e atmosfera), tratamento térmico em elevadas temperaturas. O método hidrotérmico surge com alternativa promissora para a síntese de materiais nanoestruturados. Este método permite o controle do tamanho da partícula, a distribuição tamanho e morfológico sob controle e sem necessidade de tratamento ou etapas posteriores. O método hidrotérmico foi empregado pela primeira vez em 1985 por E. T. Schaufthual no preparo de finas partículas de quartzo em um digestor Papin, ou seja, similar ao sistema de uma “panela de pressão”, neste caso sem a saída de gases.<sup>64</sup>

Após a década de 80, com a evolução de equipamentos de caracterização morfológica, como o MEV de alta resolução, foi possível observar morfologias específicas em dimensões nanométricas. Até este momento muito produtos obtidos das reações hidrotérmicas eram descartados por não possuir as fases cristalinas esperadas. atualmente os métodos hidrotérmicos são favorecidos pelo desenvolvimento da nanotecnologia, utilizando ferramentas que possibilitam criar sistemas cristalinos com elevado grau de organização, com morfologia e tamanhos controlados. Quando combinado com agentes direcionadores estruturais e ao sistema controlado de temperatura, agitação e pressão torna-se eficiente na obtenção de nanoestruturas e nanocompósitos para as mais diversas aplicações.<sup>64</sup>

O método de síntese hidrotermal assistido por microondas representa uma alternativa promissora para a obtenção de nanopartículas de oxihaleto de bismuto. A irradiação por microondas tem como vantagem a faticidade de aquecimento rápido e seletivo de materiais, além de possibilitar processos limpos e de baixo custo. O aquecimento de misturas empregando microondas na interação da matéria com o campo elétrico da irradiação incidente, originando a movimentação de íons e de dipolos induzidos ou permanentes das moléculas, movimentação esta que geralmente produz calor<sup>99</sup>. As energias correspondentes aos fótons são insuficientes para causar a ruptura das ligações não sendo capaz de modificar a estrutura das moléculas. Deste modo, as

microondas ocasionam a reorganização das cargas das moléculas polares e dos íons livres de materiais dielétricos, induzidas pelo campo elétrico das radiações.<sup>100</sup>

Os óxihaleto de bismuto BiOX possuem estrutura constituídas por intercalação (X - Bi - O - Bi - X) entre camadas simples de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  e camadas duplas de íons haleto que interagem através de forças de Van der Waals.<sup>63, 64</sup> Acredita-se que a formação de campos elétricos internos estáticos entre  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  e as camadas de haleto (aniônicos) induzam a separação mais eficiente dos pares elétron-lacuna fotoinduzidos, favorecendo as propriedades fotocatalíticas dos nanopartículas, especificamente em BiOX.<sup>65</sup> O emprego de um método de síntese adequado para BiOX resulta na obtenção de estruturas que sejam favoráveis à formação das bandas de valência (BV) e de condução (BC) permitindo o processo de formação de portadores de cargas fotoinduzidas.<sup>66</sup> Embora muitas vezes seja possível reduzir o valor de band gap, deve-se levar em consideração outros fatores relevantes como tipo de defeitos e as vacâncias superficiais de oxigênio (armadilhas de elétrons). Esses fatores que atuam facilitando a recombinação entre elétron-lacuna ( $e^- / h^+$ ) limitando a cinética fotocatalítica. Para obtenção de BiOX, vários métodos podem ser empregados como, hidrotérmico assistido por micro-ondas,<sup>67, 68</sup> dopagem com íons metálicos.<sup>69, 70</sup>

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo geral

Obter nanoestruturas auto-montadas de oxihaletos de bismuto  $\text{BiOX}$  ( $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) e investigação das suas propriedades fotocatalítica.

#### 3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterização de nanoestruturas de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{OCl}$  via rota hidrotérmica assistida por microondas;
- Sintetizar e caracterização de nanoestruturas de  $\text{BiOBr}$  via rota hidrotérmica assistida por micro-ondas em meio solução de templates;
- Investigar as atividades fotocatalíticas ativada por irradiação UV-Vis de solução aquosa Rh B;
- Identificação de possíveis espécies oxidativas responsáveis pela fotodegradação do corante Rh B;

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Procedimentos

#### 4.1.1 Obtenção dos Nanopartículas

**BiOCl.** Em uma típica síntese, em 100 mL de água deionizada foi adicionado 1,46 g (3 mmol) de nitrato de bismuto [ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , pureza de 98%, Aldrich], e 0,22 g (3 mmol) de cloreto de potássio (KCl, pureza de 99%, Aldrich) e deixado sob agitação por 30 min. A suspensão foi transferida para um reator de teflon, colocado em um sistema micro-ondas e processado a 180 °C por 6 h. Ao término da reação, o precipitado foi separado, lavado com água deionizada, acetona, e seco em estufa por 6 h a 60 °C. Para esta amostra foi rotulada como AM0. APÊNDICE 1A, resumo quantitativos dos reagentes utilizados para a síntese BiOCl.

**Bi<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>OCl.** Para a dopagem de 2%, em 100 mL de água deionizada foram adicionados 1,45 g (2,94 mmol) de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  [ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , pureza de 98%, Aldrich] 0,22 g (3 mmol) de KCl (KCl, pureza de 99%, Aldrich) e 0,010 g (0,06 mmol) de  $\text{AgNO}_3$  ( $\text{AgNO}_3$ , pureza de 99%, Aldrich) e deixada em agitação por 30 min. A suspensão foi então transferida para um reator de teflon e processada à 180 °C por 6 h em um sistema hidrotermal assistido por micro-ondas. Após o tempo reacional, o produto foi separado, lavado com água deionizada, acetona, e seco em estufa por 6 h a 60 °C. Para as demais sínteses, como 4 e 6 % de  $\text{Ag}^+$ , foram usadas a metodologia anteriormente empregada, respeitando as devidas razões estequiométricas. Para as amostras com dopagem de 4 e 6 % foi adotado os códigos AM4 e AM6.

**BiOBr.** Para síntese de BiOBr (AM-P), 1,46 g (3 mmol) de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  [ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 98%, Aldrich] e 0,35 g (3 mmol) de KBr [KBr, pureza de 99%, Aldrich] foram dissolvidos em 100 mL de água deionizada e deixado sob agitação por 30 min. A suspensão foi então transferida para reator teflon e processado à 180 °C por 6 h sistema hidrotermal assistido por micro-ondas. Ao término da reação, o produto foi separado, lavado com água deionizada, acetona e seco em estufa por 6 h a 60 °C.

Para síntese de **BiOBr/CTAB (AM-C)**: Em 100 mL de solução de CTAB a 1,0 mM, foram dissolvidos 1,46 g (3 mmol) de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  e 0,35 g (3 mmol) de KBr. As etapas seguintes foram realizadas como descrito anteriormente. A síntese de BiOBr/SDS (AM-S), foi seguida a mesma metodologia empregada para BiOBr/CTAB. Para síntese com mistura de CTAB/SDS (AM-CS), foram misturados 50 mL de solução de CTAB a 2,0

mM e 50 mL de solução de SDS a 2,0 mM. A essa solução foram adicionados 1,45 g (3 mmol) de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , e 0,35 g (3 mmol) de KBr.

#### 4.1.2 Caracterizações estruturais

##### 4.1.2.1 Difração de raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de raios-X (DRX, BRUKER D8 ADVANCE) com radiação de  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e com passo de varredura de  $0,02^\circ/\text{min}$  para um intervalo em  $2\theta$  de 5 a  $80^\circ$ . Os resultados obtidos foram contidos em um banco de dados (PDF - *Powder Diffraction File*) compilados pelo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standard*). Todas as medidas feitas à temperatura ambiente.

##### 4.1.2.2 Espectroscopia vibracional Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em um Espectrômetro Raman iHR 550 (Horiba) acoplado a um microscópio Olympus BX 40. O sinal Raman foi excitado por um laser He-Ne ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) em configuração de retroespalhamento. Análises realizadas a temperatura ambiente. As medidas foram feitas no LIVE (Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância) do programa de Pós-Graduação em Física, localizado no Centro de Ciências Exatas e Tecnologia – CCET da Universidade Federal do Maranhão.

##### 4.1.2.3 Espectroscopia vibracional de infravermelho (FT-IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram adquiridos em um Espectrofotômetro Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) modelo IRPrestige-21 (SHIMADZU) na faixa de  $800$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  usando solução sólida de KBr.

#### 4.1.2.4 Espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente

A quantificação do íon  $\text{Ag}^+$  nas amostras de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{OCl}$  foram determinadas no espectrofotômetro de emissão com plasma acoplado indutivamente, ICP-AES (ICPE-9800, SHIMADZU), onde 0,01 g de cada amostra (AM2, AM4 e AM6) foram solubilizada em 25 mL de solução água régia 1:1 ( $\text{HNO}_3$ :  $\text{HCl}$ ), conforme o limite de detecção do instrumento.<sup>71</sup>

#### 4.1.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As caracterizações de morfologia das amostras foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura HITACHI e Modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha), ambos operados a 5 kV.

#### 4.1.2.6 Espectroscopia de Reflectancia Difusa

As medidas de reflectancia difusa (DRS) foram realizadas utilizando o método de pó sendo utilizado um espectrofotômetro NIR Cary modelo 5G, com varredura de comprimento de onda na faixa de 200 nm a 800 nm, e varredura de 600 nm/min.

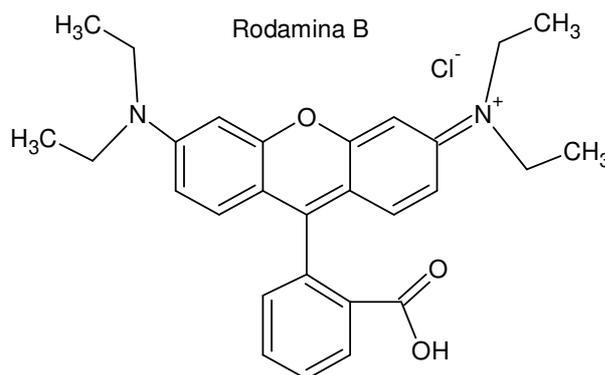
#### 4.1.2.7 Medidas Fotoluminescentes

As medições de fotoluminescência (FL) foram realizadas com um monocromador Monospec 27 da Thermal Jarrel Ash (Estados Unidos) e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplado a um sistema de aquisição composto de um lock-in SR-530, controlado por um microcomputador. Um laser de  $\text{Kr}^{++}$  da Coherent Innova 90C-K (Estados Unidos) com comprimento de onda de 355 nm usado como fonte de excitação, mantendo potência máxima de saída em 200 mW.

### 4.1.3 Ensaios fotocatalíticos

A investigação das atividades fotocatalíticas dos oxialetos obtidos foi realizada em um reator de vidro com sistema de controle de temperatura por recirculação de água a 25 °C. Uma fonte de irradiação ultravioleta UV (370 - 420 nm) focada perpendicularmente à superfície da suspensão catalisada, distante 15 cm da superfície. Em um reator fotocatalítico contendo solução ( $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L) de RhB foi adicionado 100 mg do fotocatalisador de rodamina B (Rh B, Figura 3) e deixado por 30 min a fim de atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção entre o fotocatalisador e o corante RhB em solução. Em seguida, a suspensão foi irradiada por luz UV-Vis, e coletando alíquotas de 6 mL em diferentes intervalos de tempo. As alíquotas coletadas foram centrifugadas para remoção do catalisador e realizado a leitura sobrenadante em espectrofotômetro UV-Vis UV-1800, SHIMADZU.

**Figura 3.** Fórmula estrutural da rodamina B.



Fonte: Próprio autor

Para a identificação das espécies oxidantes fotodegradativa foi adicionado ao sistema de fotocatalise (solução RhB e fotocatalisador) 1,08 mg (0,01 mmol) de benzoquinona [ $C_6H_4O_2$ ] (agente sequestrador de radical superóxido); 0,6 mg (0,01 mmol) de azida de sódio [ $NaN_3$ ] (agente sequestrador de oxigenio singlete) e 15 $\mu$ L (0,01 mmol) álcool isopropílico [ $C_3H_8O$ ] como agente sequestrador de radicais hidroxila, respectivamente, em testes fotocatalíticos individuais. Cada composto atua capturando as espécies oxidantes ativas geradas durante a fotoexcitação do catalisador para fotodegradação da Rh B em solução aquosa.<sup>70</sup>

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

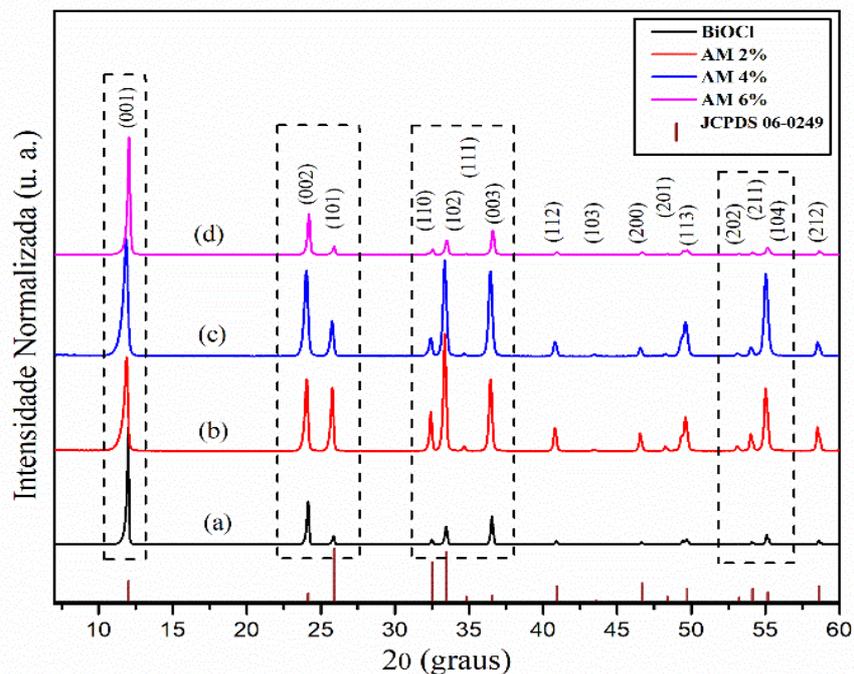
### 5.1 Difração de raio X nanopartículas BiOCl

A estrutura cristalina para as nanopartículas sintetizadas (BiOCl e BiOBr) derivam da estrutura do tipo matlockite tetragonal. Nesta, o átomo de Bi está coordenado por quatro átomos de O numa superfície e por quatro átomos de haletos outra, formando uma célula unitária  $Z = 2$ . O desenvolvimento das nanopartículas é orientado para o eixo c da estrutura tetragonal através de interações das camadas halogênicas internas, do tipo Van der Waals (interações fracas), em cada célula unitária.<sup>66</sup>

A Figura 4 ilustra os padrões de difração de raios X (DRX) para as amostras AM0, AM2, AM4 e AM6. Todos os picos foram indexados para a estrutura tetragonal pura (monocristalina) do grupo espacial P4/nmm, segundo o padrão JCPDS 06-0249, os quais estão coerentes com as literaturas.<sup>67, 72</sup> Em todas as amostras, observou-se que os picos correspondentes ao plano (001) são os de maior intensidade em relação aos demais para cada amostras, o que pode ser atribuído ao método de síntese, pois o mesmo cria mais faces expostas deste plano de rede, as quais são faces foto-reativas para BiOX.<sup>67</sup>

Na Figura 4(d), o pico referente ao plano (001) apresenta um estreitamento, o qual indica a pureza cristalina (monofásico) e um aumento para o tamanho das partículas, assim como os demais picos de DRX da amostra. A intensidade relativa dos picos referentes aos planos (001), (002), (101), (110), (102) e (003) de todas as amostras variam quanto a suas intensidades e larguras para as três amostras dopadas, o que pode estar relacionado com a incorporação do íon  $\text{Ag}^+$  (Apêndice 2A) que ativa os planos de facetas expostas.<sup>72</sup> Tripathi et al. (2015) sintetizou nanoplacas BiOCl dopadas com  $\text{Ag}^+$  com tamanhos médios iguais a 26, 33 e 28 nm, para as concentrações estequiométricas de 2, 4 e 6%, respectivamente, indicando que o crescimento destas nanoplacas depende da concentração ideal da espécie dopante.

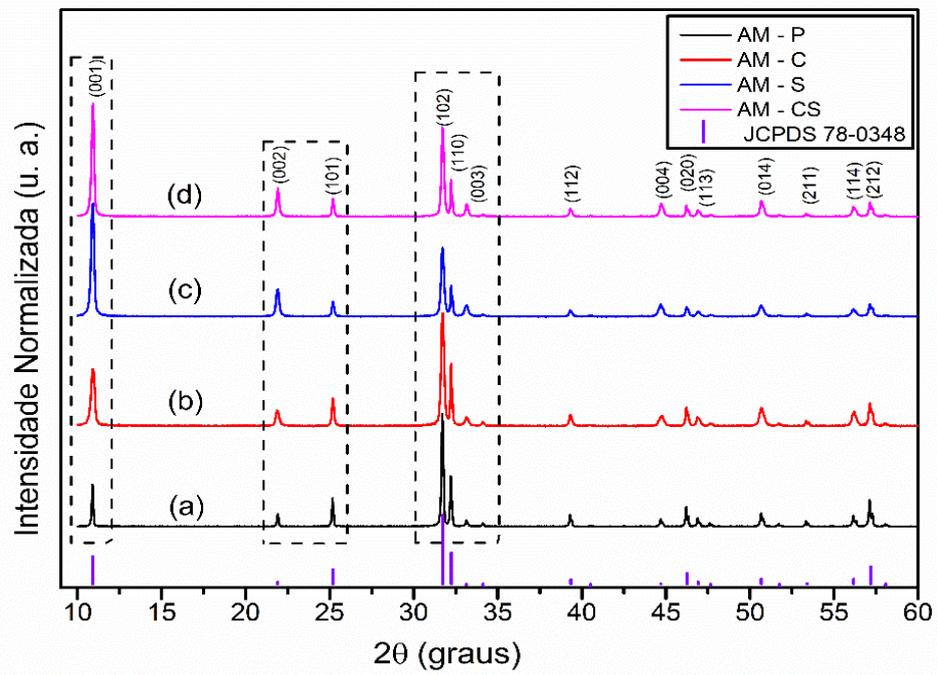
**Figura 4.** Padrões de DRX para as amostras: (a) AM 0, (b) AM 2%, (c) AM 4% e (d) AM 6%



Fonte: Próprio autor

A Figura 5 ilustra os difratogramas para nanopartículas BiOBr. Assim como para BiOCl, todos os PDRX foram indexados para estrutura tetragonal monocristalina de grupo espacial P4/nmm (JCPDS 78-0348), coerentes com a literatura.<sup>74</sup> Para a amostra AM-C (template catiônico), Figura 5(b), o pico (102), de maior intensidade semelhante ao perfil do pico da amostra AM-P indicando que o agente CTAB pode não ter influenciado nas mudanças morfológicas como esperado para a síntese das nanoplaquetas BiOX.<sup>75</sup> A Figura 5(c-d), ilustra a difração com perfis idênticos para os planos (001) além da inversão de intensidade dos picos em (002) e (101) comparados às outras amostras. A inversão pode ser devido a atuação e à característica iônica do surfactante SDS provocando distorções estruturais. Na Figura 5(c) observa o perfil do pico (001) com a base mais alargada quando comparado a AM-CS que pode atribuído à redução do tamanho dos nanopartículas obtidos e a razão  $I(001)/I(102)$  nsidade relativa do pico em (001) é maior que o pico (102) na Figura 5(c) da amostra AM – S. Os surfactantes utilizados contribuíram para o crescimento unidirecional dos nanopartículas de BiOBr em eixo de orientação de um plano específico.<sup>58</sup>

**Figura 5.** Padrões DRX para as amostras BiOBr: (a) AM-P, (b) AM-C, (c) AM-S e (d) AM-CS



Fonte: Próprio autor

### 5.1.1 Espectroscopia vibracional Raman

De acordo com a teoria de grupo, o BiOX de estrutura tetragonal  $P4/nmm$  ( $D_{4h}^{74}$ ) com duas fórmulas moleculares por célula unitária ( $Z = 2$ ). Os modos vibracionais estão distribuídos conforme a representação irreduzível

$$\Gamma_{(\text{raman} + \text{IR})} = 2A_{1g} + 2A_{2u} + B_{1g} + 3E_g + 2E_u \quad (\text{Eq. 01})$$

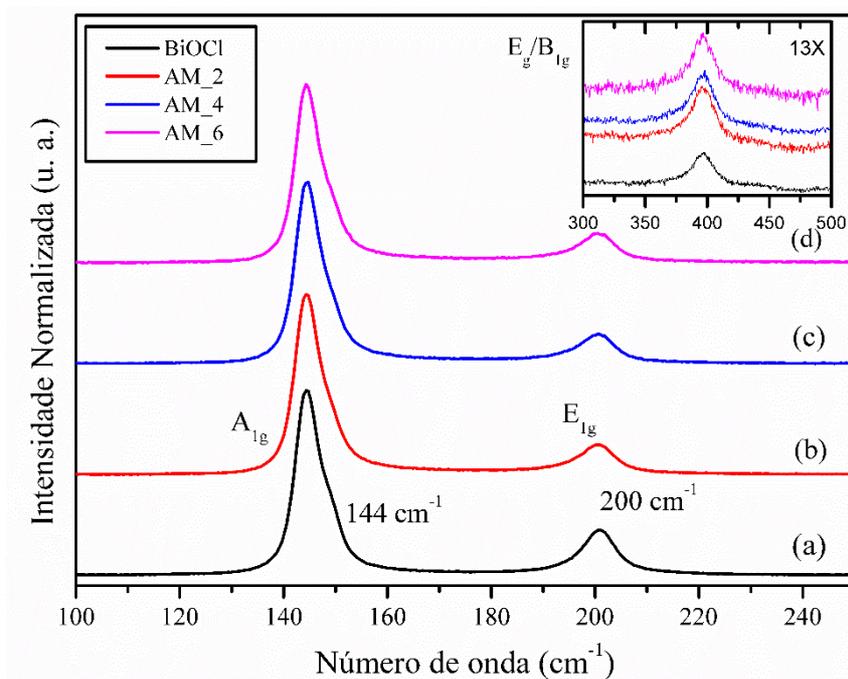
Dos modos vibracionais descritos previamente,  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  e  $E_g$  são ativos no Raman e os demais são ativos no infravermelho.<sup>76</sup> Nas Figura 6 e 7 são apresentados os espectros de Raman para os compostos BiOCl e BiOBr, respectivos, sintetizados em diferentes métodos, por dopagem e outro em soluções surfactante.

As vibrações simétricas geralmente dar origem a bandas Raman mais intensas do que vibrações assimétricas, as bandas forte observadas a  $144 \text{ cm}^{-1}$  para BiOCl e a  $112 \text{ cm}^{-1}$  para BiOBr são atribuídos ao modo interno de alongamento Bi – X. Da mesma forma bandas observadas a  $201 \text{ cm}^{-1}$  e  $162 \text{ cm}^{-1}$  para o cloreto, brometo, respectivamente, são atribuídos ao modo de alongamento interno  $E_g$  Bi-X.

Todas as amostras BiOCl (Figura 6), exibem modos vibracionais de alta e baixa intensidade em  $144$  e  $201 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, e um outro modo vibracional de fraca intensidade em  $396 \text{ cm}^{-1}$ . Para o modo vibracional em  $144 \text{ cm}^{-1}$ , mais intenso, este é atribuído o estiramento do modo  $A_{1g}$  interno Bi–Cl, enquanto que em  $201 \text{ cm}^{-1}$ , este é atribuído ao modo  $E_g$  do estiramento interno para Bi–Cl. Por fim, o modo vibracional de fraca intensidade em  $396 \text{ cm}^{-1}$ , em destaque no inserte ampliado 13 vezes, pode ser atribuído a uma mistura de modos  $E_g$  e  $B_{1g}$ , movimento dos átomos de oxigênio na rede cristalina.<sup>77</sup>

Ainda na Figura 6(b-d) notou-se que para as amostras dopadas, os modos vibracionais são mais alargados e de menor intensidade, quando comparados com a amostra padrão BiOCl, características estas que refletem a pureza monocristalina e a redução do tamanho dos partículas resultante do método de síntese por dopagem.<sup>78</sup> Dados estes que estão coerente com análises de DRX. No BiOCl, o modo  $E_g$  é provavelmente mascarado pela banda forte a  $144 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto a banda de  $60 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo  $A_{1g}$ .

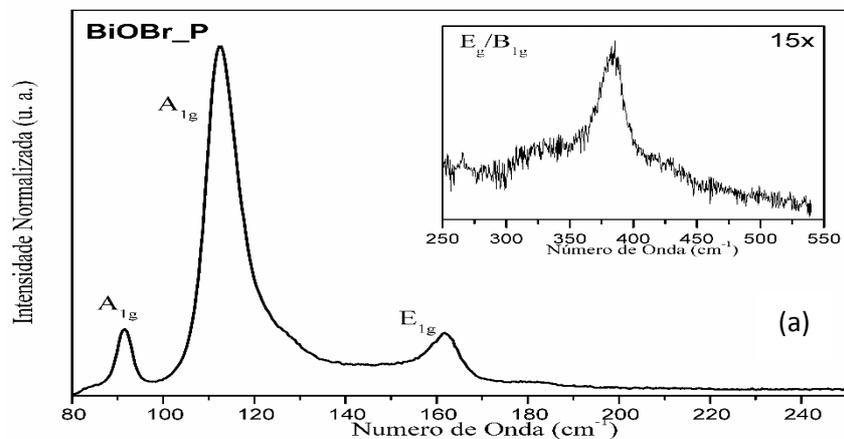
**Figura 6.** Espectros Raman para amostras: a) BiOCl, b) AM 2%, c) AM 4% e d) AM 6%

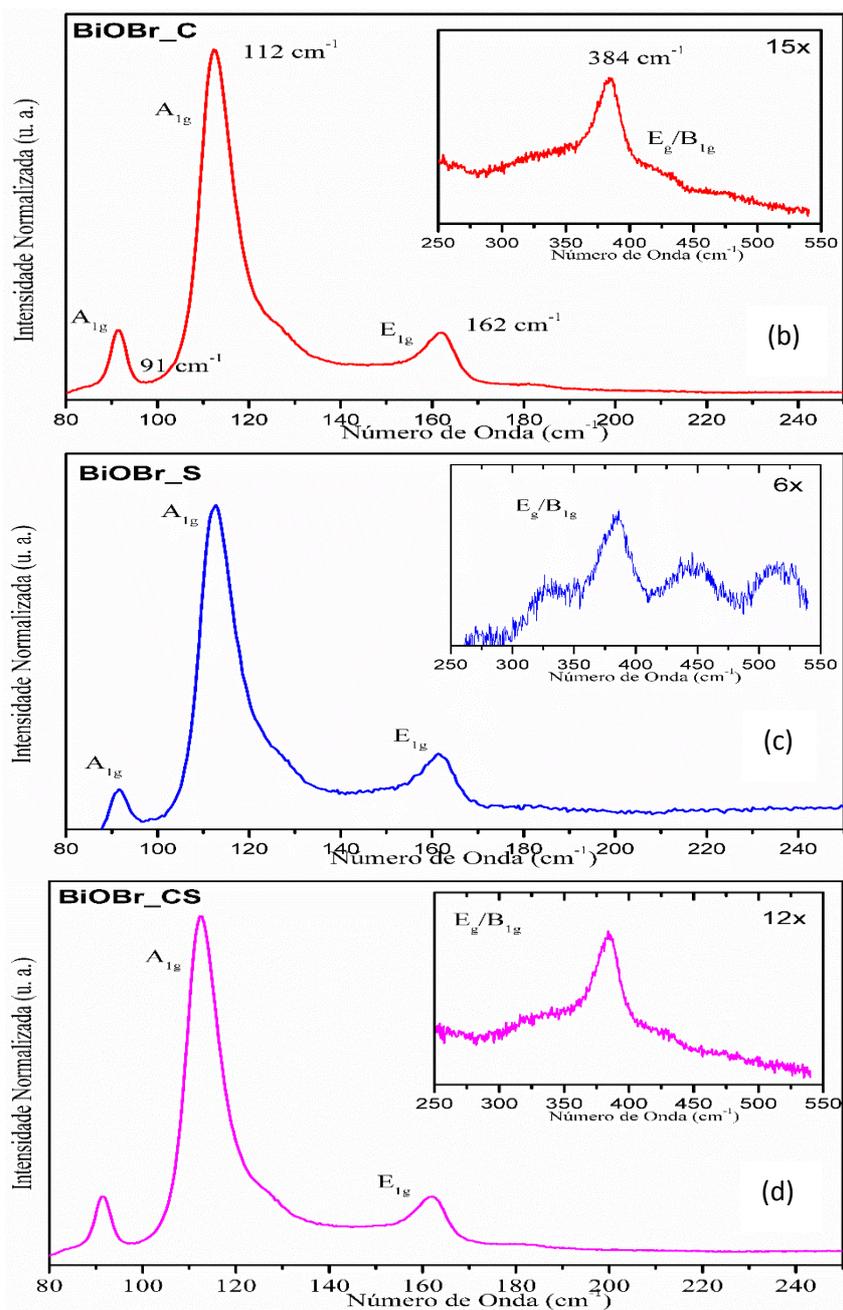


Fonte: Próprio autor

Na Figura 7, são ilustrados os espectros Raman para as amostras de BiOBr. Estes espectros Raman apresentam perfis semelhantes ao BiOCl, porém com modos vibracionais em menor número de onda. A banda em  $92\text{ cm}^{-1}$  modo deve ser atribuído ao modo  $A_{1g}$  da ligação Bi – O. A banda intensa mais, em  $112\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída ao estiramento Bi–Br (modo  $A_{1g}$ ), enquanto os demais modos vibracionais em  $162\text{ cm}^{-1}$  e  $384\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos para estiramento interno Bi – Br (modo  $E_g$ ) e movimento dos átomos de oxigênio na rede cristalina, modo  $E_g/B_{1g}$ .<sup>76</sup>

**Figura 7.** Espectros Raman para amostras: (a) AM - BiOBr, (b) AM - C, (c) AM - S e (d) AM - CS



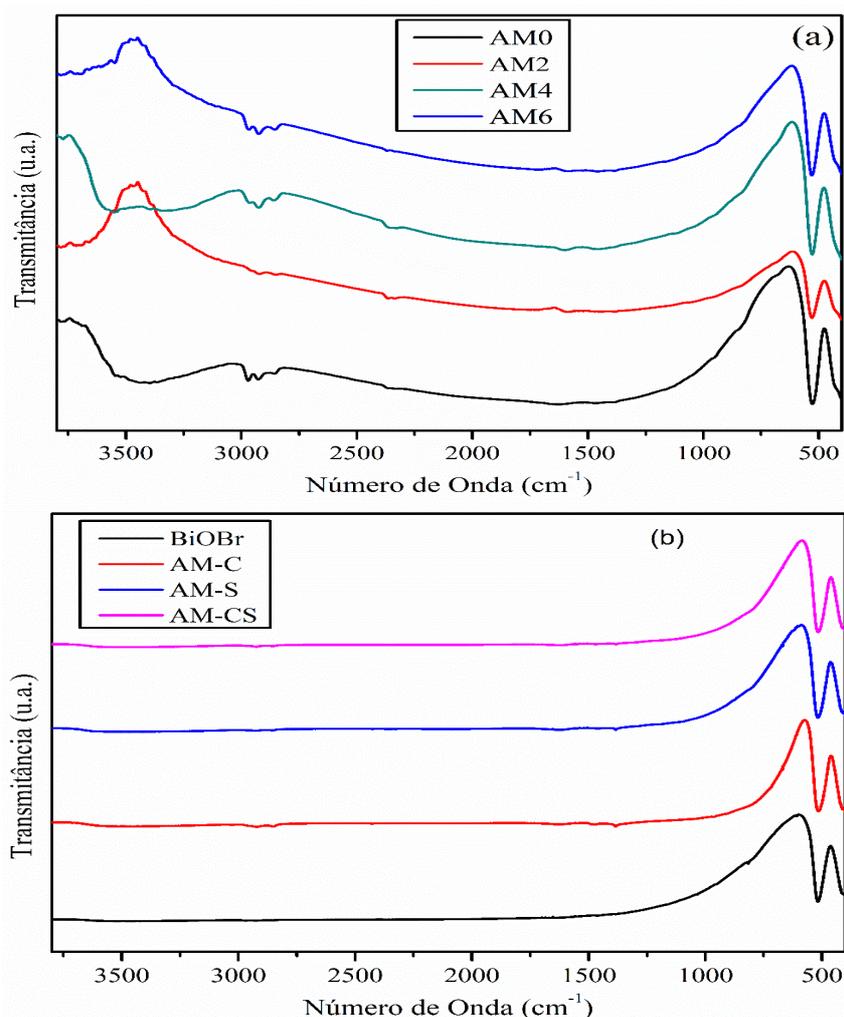


Fonte: Próprio autor

### 5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Os espectros FTIR para amostras de BiOX (X = Cl ou Br) são ilustrados na Figura 8(a-b). Os estiramentos para amostras de BiOX são apresentadas na região entre 800 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . Em aproximadamente 527 e 520  $\text{cm}^{-1}$ , na Figura 8(a-b) respectivamente, o estiramento de forte intensidade corresponde a  $\nu_s(\text{Bi} - \text{O})$ , modo  $A_{2u}$ . Uma banda de fraca (ombro) absorção em 420  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a  $\nu_s(\text{O} - \text{Cl})$  e  $\nu_s(\text{O} - \text{Br})$ .<sup>79</sup> Em seus resultados de FTIR, Song et al. (2010)<sup>79</sup> relatou a existência de estiramento  $\nu_s(\text{Bi} - \text{X})$  e  $\nu_{as}(\text{Bi} - \text{X})$  observados em 1455 e 1083  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, confirmando a formação dos BiOX pelo método hidrotérmico empregado. Na Figura 8, foram verificadas bandas fracas formadas entre 1380 e 1622  $\text{cm}^{-1}$  que correspondem a absorção de  $\text{CO}_2$  resultante tanto da síntese quanto do preparo da análise FTIR, e também vibrações de flexão dos grupos O – H livres em água.<sup>73, 80</sup>

**Figura 8.** Espectro FTIR para nanopartículas (a) BiOCl e (b) BiOBr



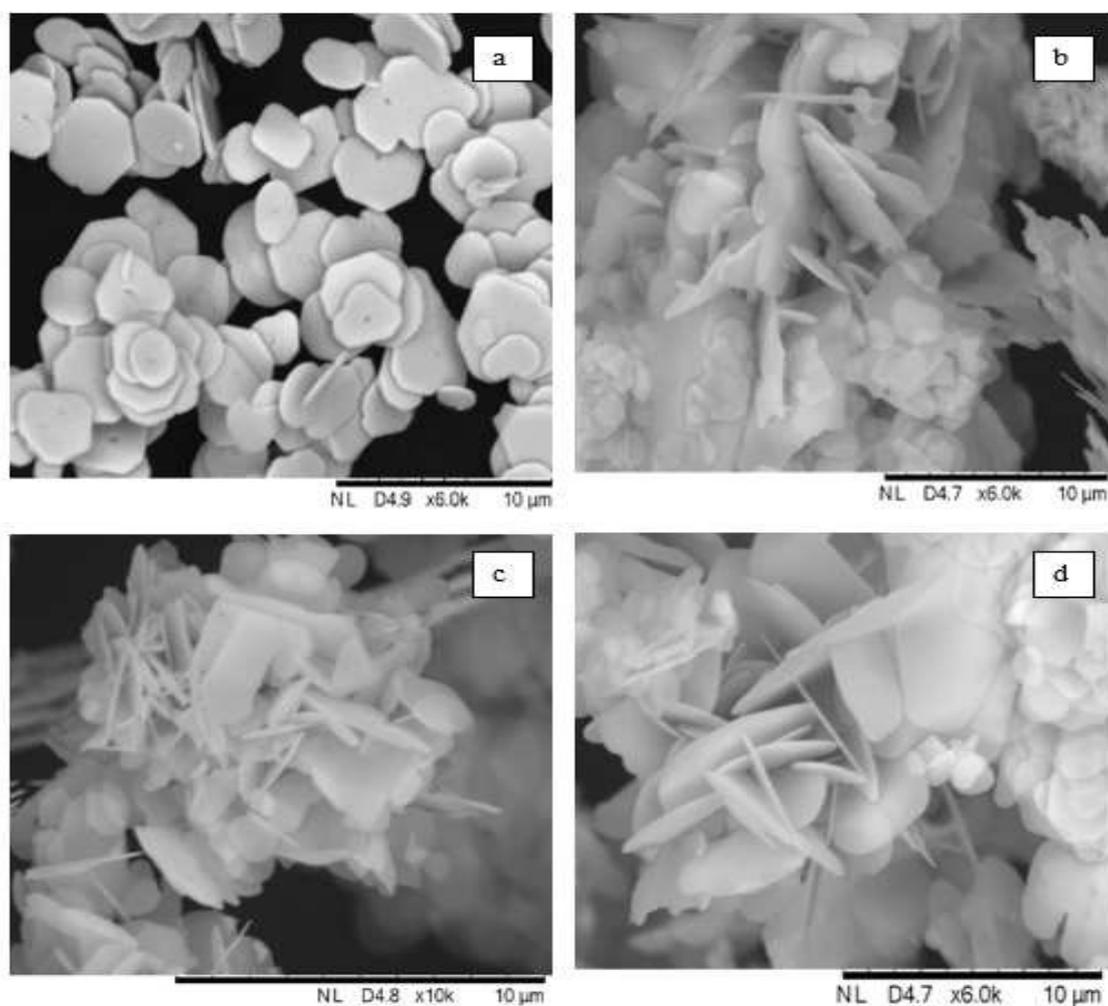
Fonte: Próprio autor

## 5.2 Morfologia dos nanopartículas

### 5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias dos nanopartículas, na Figura 9, revelam as características morfológicas dos materiais de BiOCl. Nessa Figura é possível observar que as morfologias para BiOCl padrão apresenta forma de placas com bordas e cantos arredondados com espessura em torno de 30 nm. No entanto para as amostras dopadas com  $\text{Ag}^+$ , Figura 9(b-d), exibe o formato de nanolamelas, o que pode ser resultado do processo de dopagem e do método de síntese.<sup>78</sup> A nova morfologia obtida nas amostras dopadas resultou em lamelas com espessura de aproximadamente 2,7 nm, o que pode facilitar a migração dos elétrons foto gerados para as superfícies redox.<sup>80, 81</sup>

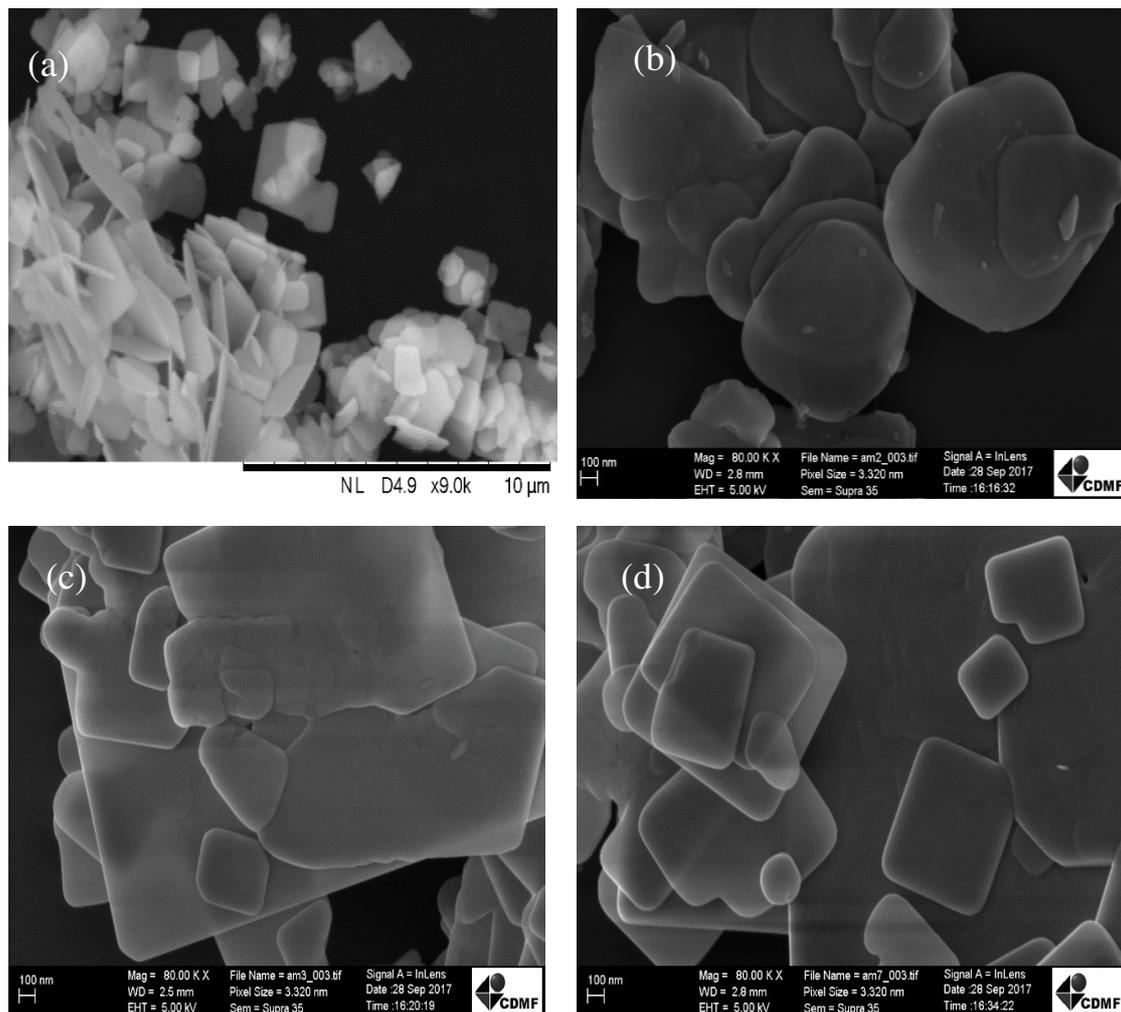
**Figura 9.** Imagens de MEV para (a)AM 0, (b) AM 2, (c) AM 4 e (d) AM 6



Fonte: Próprio autor

A Figura 10 ilustra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de BiOBr obtidas com emprego de surfactantes (CTAB, SDS e o misturas de templates). Morfologia de nanoplacas, mas com pequenas quantidades de lamelares foi observado para a padrão (AM-P), Figura 10(a). Notou-se, que para as amostras obtidas com emprego de templates, Figura 10(b-d), a morfologia não variou de forma significativa, apenas seu tamanho, o que pode ser resultado das diferentes interações da cadeia do template, cadeia carregada negativamente ou positivamente, com as superfícies de alta energia durante o processo de nucleação. Possivelmente, as novas morfologias podem ser explicadas pelo mecanismo de maturação de Oswald (“Oswald Ripening” - OR). Neste mecanismo, as pequenas partículas em suspensão tendem a se redissolver e transferir sua massa para partículas maiores adquirindo maior estabilidade termodinâmica.<sup>82, 83</sup> Os templates são atuantes no controle do formato das nanoplacas durante o processo de crescimento no centro de nucleação. O diâmetro nuclear de um surfactante corresponde ao dobro do tamanho da cauda do monômero, numa direção preferencialmente orientada.<sup>84</sup> Isso indica que o processo de nucleação e a formação da morfologia são responsáveis pela formação de vários tipos de defeitos internos na rede cristalina, ou em grande parte.<sup>85</sup>

**Figura 10.** Imagens de MEV amostras de (a) AM-BiOBr, (b) AM-C, (c) AM-S e (d) AM-CS



Fonte: Próprio autor

## 6 PROPRIEDADES ÓPTICAS

### 6.1 Espectroscopia de reflectancia difusa

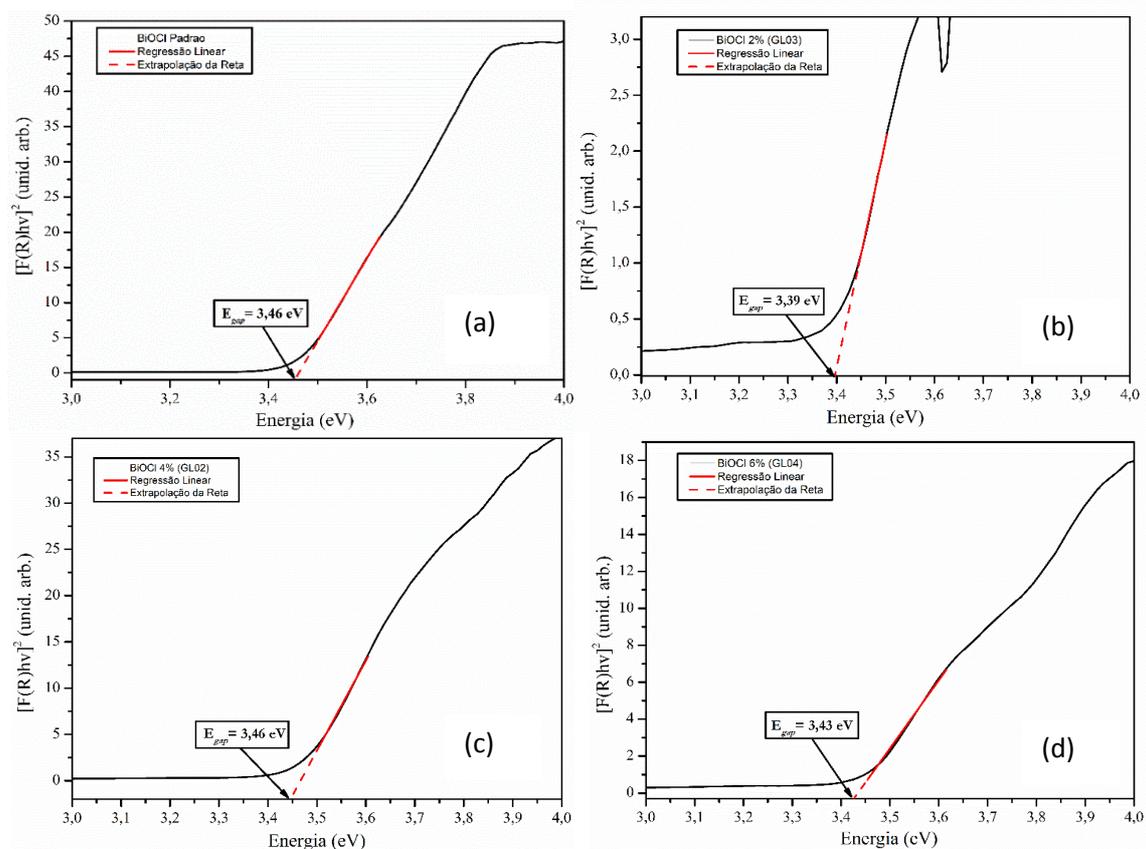
Os valores de energia de band gap, para as amostras de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{OCl}$  e  $\text{BiOBr}$  foram estimados pelo método Tauc combinado com a função de Kubelka-Munk, como descrita na equação 2:

$$[F(R_\infty)hv] = A(hv - E_g)^n \quad (\text{eq. 2})$$

onde,  $A$ ,  $hv$ , e  $E_g$  são: constante de proporcionalidade, energia o fóton, e band gap, respectivamente. Nessa equação  $n$  foi assumido como sendo igual 2, o que é descrito para tais estruturas por se tratarem de transições indiretas para os semicondutores, como foi identificado por Yue, D. et al. (2016).<sup>75</sup>

Para as amostras  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{OCl}$ , Figura 11, os valores de band gap encontrados foram 3,46, 3,39, 3,46 e 3,43 eV para as amostras 0,0 - 2,0 - 4,0 e 6,0 %, respectivamente. Nota-se que a relação entre os valores não segue a ordem de aumento da quantidade do íon  $\text{Ag}^+$  dopante. A variação significa que o suporte  $\text{BiOCl}$  possui uma capacidade de incorporação do dopante e que sua influência nas mudanças estruturais, tamanho da nanoplaca, é insignificante comparada ao efeito plasmônico superficial dos íons  $\text{Ag}^+$  no intervalo entre as bandas BV e BC.<sup>86</sup> Os íons  $\text{Ag}^+$  na estrutura da NP causam o efeito plasmônico, resultado da excitação das nanopartículas  $\text{Ag}/\text{BiOCl}$  por radiação eletromagnético que promove os elétrons para a BC contribuindo como oscilador harmônico em resposta ao campo elétrico oscilante, a exemplo a luz, causando uma absorção denominada banda de ressonância plasmônica superficial mantendo as transições eletrônica entre  $\text{BV} \rightarrow \text{BC}$  e o tempo de separação das cargas.<sup>82</sup>

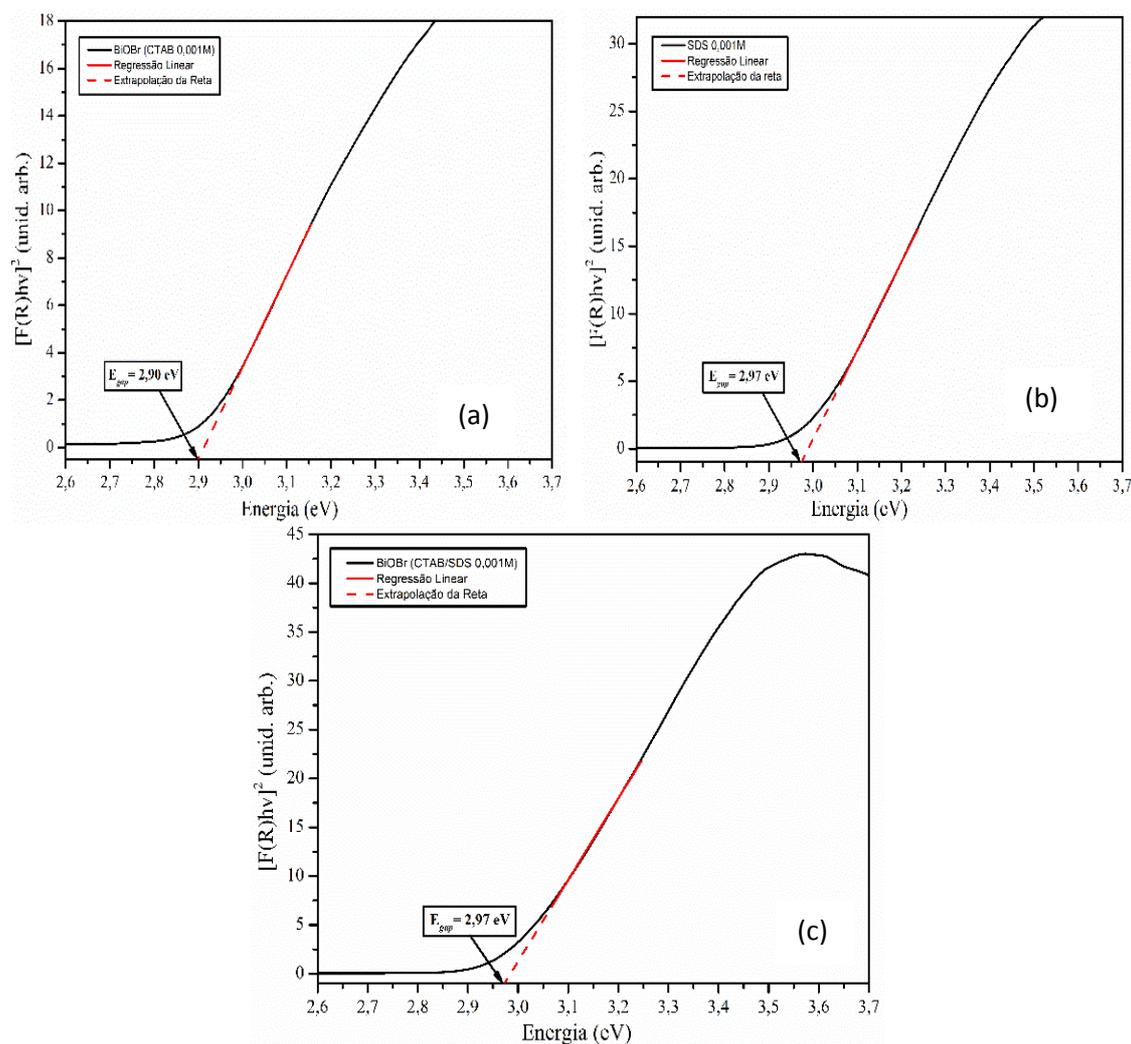
**Figura 11.** Espectros de refletância difusa para (a) AM-BiOCl, (b) AM 2%, (c) AM 4% e (d) AM 6%.



Fonte: Próprio autor

Na Figura 12, são ilustrados os gráficos de DRS para AM-P (BiOBr). Na literatura o valor estimado de band gap para BiOBr é de 2,90 eV.<sup>61</sup> Para as amostras obtidas neste trabalho os valores encontrados foram de (2,90), (2,97) e (2,97) eV para as amostras AM-C, AM-S e AM-CS, respectivamente. A amostra AM-C o valor estimado 2,90 eV é igual a amostra AM-P, indicando que o surfactante CTAB não altera significativamente os valores de seus band gap, o que pode ser também complementado pelos dados DRX, Figura 12(a-b), de perfil semelhantes.

**Figura 12.** Espectros de refletância difusa UV-Vis de (a) AM - C, (b) AM - S, (c) AM - CS



Fonte: Próprio autor

Nas amostras AM-S e AM-CS, observa-se através dos valores de band gap que os valores são maiores comparados às amostras AM-P e AM-C. A diferença entre os valores de band gap para a série BiOBr pode ser relacionada ao grau de desordem estrutural causado pelos diferentes meios de obtenção das nanopartículas, visto que as condições, o método e o tempo de síntese foram mantidos. Possíveis distorções que ocorrem na estrutura da nanopartícula podem ser associadas ao acoplamento da radiação eletromagnética com o tetraedro  $[Bi_2O_2]^{2+}$  defeitos (distorções) são capazes de promover elétrons devido a característica iônica dos agentes surfactantes. As transições típicas para BiOBr ocorre por excitação eletrônica dos elétrons nos orbitais hibridizado O 2p e Bi 6s  $[Bi_2O_2]^{2+}$  da BV para os orbitais 4p na BC.<sup>73</sup> Nas amostras AM-S e AM-CS, os valores

de band gap também foram iguais (2,97 eV). Os valores de band gap para as duas séries são melhor ilustrados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Valores estimados de energia de band gap para amostras de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{OCl}$  e  $\text{BiOBr}$

Amostra	Valores de $E_{gap}$ (eV)	Amostra	Valores de $E_{gap}$ (eV)
BiOCl	3,46	BiOBr	2,90 *
$\text{Bi}_{0,98}\text{Ag}_{0,02}\text{OCl}$	3,39	BiOBr/CTAB	2,90
$\text{Bi}_{0,96}\text{Ag}_{0,04}\text{OCl}$	3,46	BiOBr/SDS	2,97
$\text{Bi}_{0,94}\text{Ag}_{0,06}\text{OCl}$	3,43	BiOBr/ <i>Template</i>	2,97

Fonte: Próprio autor

\*referencia número 59.

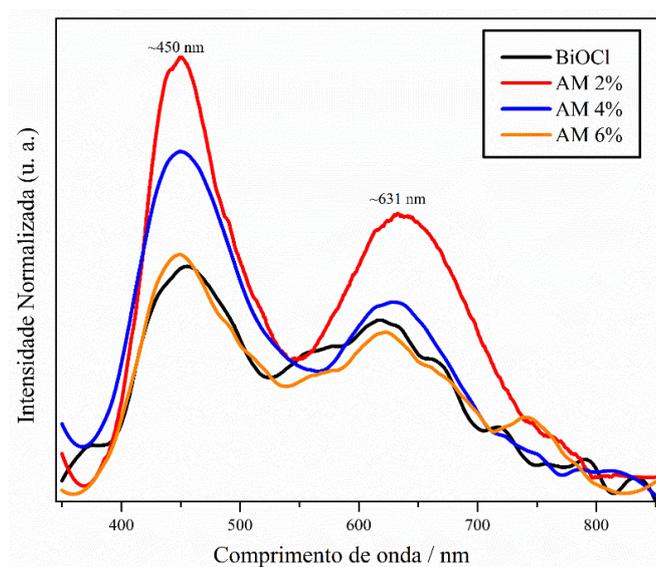
Portanto, pode-se afirmar que o resultado obtido é consequência da atuação do efeito dos surfactantes que criam diferentes subníveis de energia criados pelas interações entre os orbitais, durante a construção das bandas BV e BC de transição eletrônicas. Também, pode ser atribuída aos possíveis alongamentos das ligações internas nos clusters  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  pela interação entre os íons Bi e O.<sup>87</sup>

## 6.2 Espectroscopia de fotoluminescência (FL)

As Figuras 13 e 14 mostram as bandas de emissão de fotoluminescência (FL) referentes às amostras de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{OCl}$  e  $\text{BiOBr}$  excitados por irradiação de 350 nm à temperatura ambiente. Tanto para a amostra  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{OCl}$  quanto  $\text{BiOBr}$  em seus espectros de FL apresentam perfis semelhantes. Notou-se, a ocorrência de duas bandas no espectro de emissão (FL) uma em  $\sim 450$  nm, de maior intensidade, e outra em  $\sim 631$  nm, tais bandas compreendendo os comprimentos de onda correspondente ao azul e vermelho, respectivamente.

As emissões fotoluminescentes observadas ocorrem das possíveis transições eletrônicas causadas por excitação do  $\text{Bi}^{3+}$  ligado covalentemente ao  $\text{O}^{2-}$  no grupo  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  em curto tempo de excitação de  $10^{-8}$  s.<sup>88</sup> A fotoexcitação do grupo induz a transição entre os subníveis energéticos  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}_1$  de menor para maior capacidade energética, respectivamente.<sup>89</sup> A banda emissão em menor comprimento de onda próximo ao ultravioleta UV pode ser atribuída à transição característica do íon  $\text{Bi}^{3+}$  para  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^1\text{S}_0$ <sup>89</sup> e enquanto a segunda banda, de menor intensidade pode ser atribuída a transição  $\text{Bi}^{3+}$   $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  que corresponde à emissão visível.<sup>90</sup>

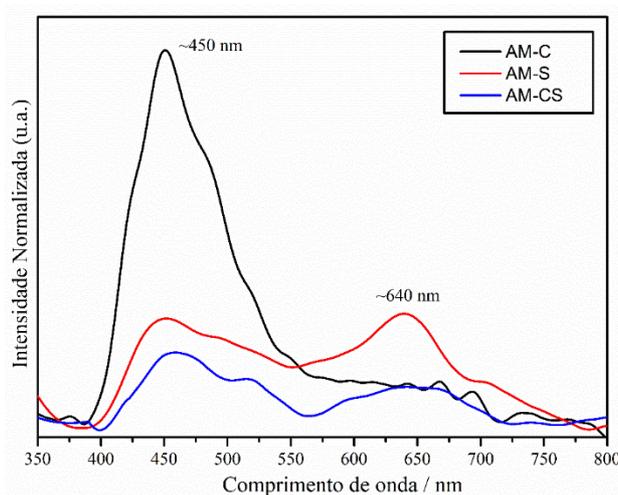
**Figura 13.** Espectro de fotoluminescência das amostras  $\text{BiOCl}$  dopadas AM- $\text{BiOCl}$ , AM 2%, AM 4% e AM 6%.



Fonte: Próprio autor

Na Figura 13, foi observado uma tendência de um aumento da intensidade das bandas de FL com o aumento da concentração de íons de  $\text{Ag}^+$ , quando comparado com amostra padrão, porém uma redução da intensidade da FL para a amostra dopada com 6% o que pode ser atribuído ao efeito quenching, ou seja, o abaixamento da temperatura de forma rápida.<sup>91</sup> Diferentemente, para as amostras obtidas em meio solução de templates, para suas FL, foram observados uma redução de intensidade, perfil este que sugere um aumento de cristalinidade e valor de bad gap, o que corrobora com dados PDRX (Figura 5) e reflectância difusa, Figura 12.

**Figura 14.** Espectro de fotoluminescência (FL) amostras BiOBr modificadas em solução surfactantes: AM - C, AM - S e AM – CS com comprimento de onda de excitação de 350 nm



Fonte: Próprio autor

## 7 PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

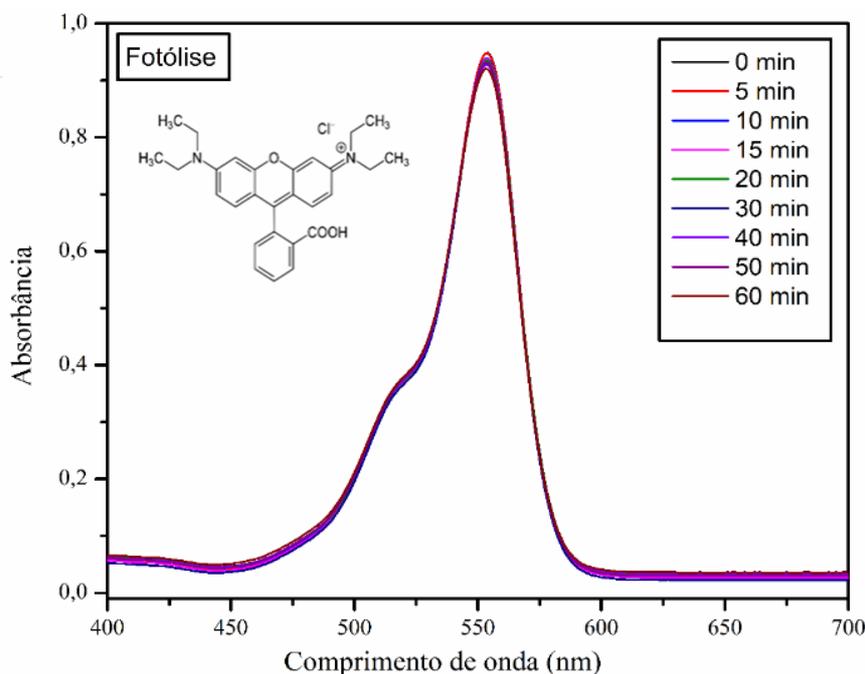
A cinética de fotodegradação do corante RhB foi analisada como sendo da cinética de pseudo-primeira ordem expressada pela equação 3, abaixo:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot t \quad (\text{Eq. 3})$$

onde  $C_0$  e  $C$  são as concentrações inicial,  $t$  é o tempo da cinética, e  $k$  é constante de velocidade.<sup>92</sup>

A Figura 15, ilustra o espectro de absorção para fotólise do RhB na ausência de catalisador, no qual foi observado uma redução muito discreta de intensidade da banda de absorção do espectro UV-Vis em torno de ~554 nm.

**Figura 15.** Espectro UV-vis para a reação de fotólise da solução de RhB a  $1,0 \times 10^{-5}$  mol/L

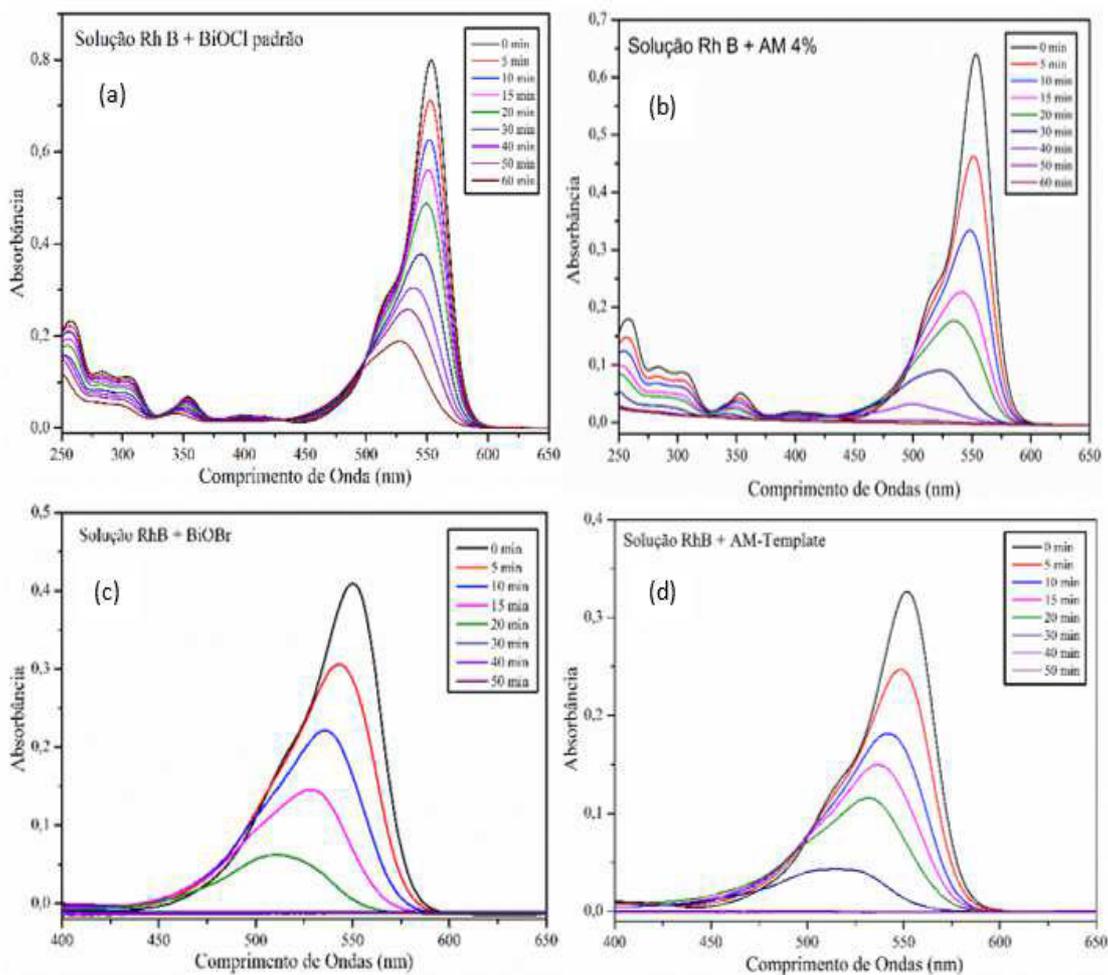


Fonte: Próprio autor

A Figura 16 mostra os espectros de fotodegradação do RhB usando diferentes fotocatalisadores de BiOX. Nota-se que a atividade fotocatalítica para os óxidos de BiOBr foi mais eficiente do que óxidos BiOCl dopados. Para a série BiOBr, o fotocatalisador foi mais eficiente degradando ~ 98% do Rh B em 40 min, enquanto que para série BiOCl a

foto-degradação para o mesmo corante fotodegradou ~ 94%, nas mesmas condições. No processo de foto-degradação, além da redução da intensidade da banda em 554 nm, também foi observado um deslocamento de bandas para menores valores de comprimento de onda (blue-shift), o que pode ser devido a remoção sucessivas dos grupos etila da rodamina B tendo como produto ao final somente a rodamina, a qual tem absorção máxima em 497 nm, observações reportadas na literatura.<sup>93</sup>

**Figura 16.** Espectros de absorção UV-vis das amostras de BiOX, (a) AM BiOCl, (b) AM 4%, (c) AM BiOBr e (d) AM CS



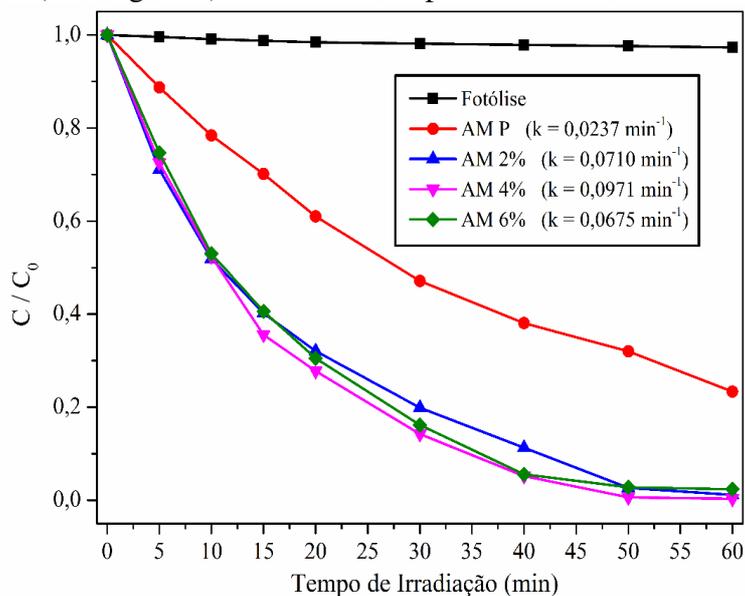
Fonte: Próprio autor

Para melhor observação da cinética de fotodegradação, os ensaios com fotocatalisadores são ilustrados nas curvas de decaimento nas Figuras 17 e 18. Nessa figura foi possível observar que o uso AM-P a degradação foi de 75% com valor de  $k = 0,0237 \text{ min}^{-1}$  (Figura 17). Para as amostras dopadas com de íons  $\text{Ag}^+$  foi observado um aumento da cinética de degradação com valores 98%, e curvas semelhantes para todas as amostras  $\text{BiOCl}$  dopadas com os valores de  $k$  muito similares, Figura 17.

Os íons de prata são responsáveis pelo aumento do efeito indutivo aos elétrons fotogerados na presença de luz sobre a superfície das nanoplacas. O efeito da dopagem com íons aumenta a capacidade de espalhamento e absorção de luz na região do visível, atuando como dissipadores de elétrons, promovendo uma eficiente separação dos portadores de cargas. Nota-se no que a cinética reacional aumenta até AM 4%, e em seguida diminui indicando que o teor de  $\text{Ag}^+$  acima de 4% não contribui para a fotodegradação por reduzir a transferência de elétrons da BC do  $\text{BiOCl}$  para os sítios metálicos. O excesso da dopagem dificulta o acesso e a entrada de luz visível que ativa a fotodegradação.<sup>94</sup> No APÊNDICE 2A, os gráficos da cinética de degradação das amostras  $\text{BiOCl}$ .

Como resultado, um efeito sinérgico da capacidade de captação de luz que é fortalecida, separação eficiente de portadores de carga pelo efeito da ressonância plasmônica em superficial plana<sup>95</sup> e de estrutura eletrônica e morfologia favorável permitindo que esses nanomateriais à base de bismuto modificados por dopagem com  $\text{Ag}^+$  atuem na degradação da Rh B em solução com desempenho cinético inferior as amostras de  $\text{BiOBr}$ .<sup>63</sup>

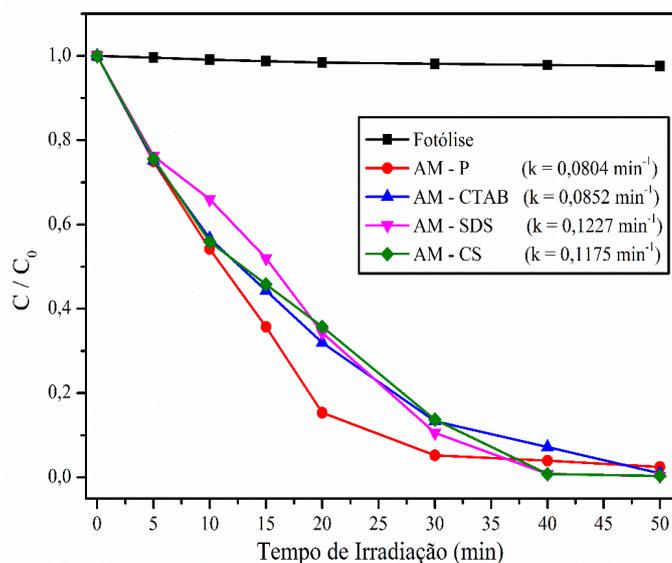
**Figura 17.** Curva de decaimento para degradação fotocatalítica do RhB usando fotocatalisadores ( $\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{OCl}$ ) AM Padrão, dopados AM 2%, AM 4% e AM 6%.



Fonte: Próprio autor

Na Figura 18, são ilustrado as curvas de degradação para amostras BiOBr. Por meio do estudo da constante cinética  $k$ , observou-se variações, porém pouco significativas. A proximidade destes valores pode ser verificada através das semelhanças entre morfologia das nanoplacas AM-S e AM-CS. O efeito específico dos surfactantes permite obter nanoestruturas modificadas controlando o crescimento dos cristais unidirecional e o tamanho das nanoplacas BiOBr.<sup>96</sup> A atividade fotodegradativa dos óxibrometos (BiOBr) foram mais eficientes, quando comparada à fotodegradação com óxicloretos dopados (BiOCl) levando em consideração as mesmas condições experimentais.

**Figura 18.** Curva de decaimento para degradação fotocatalítica do RhB usando fotocatalisadores (BiOBr) AM-P, AM-CTAB, AM-SDS e AM-CS



Fonte: Próprio autor

A degradação para os compostos BiOCl (dopagem) e BiOBr (sufarctante) pode ser comparada através dos valores de  $k$ . De modo geral, entre as amostras, o BiOCl possui os menores valores de  $k$ , logo utiliza maior tempo de fotocatalise que as amostras BiOBr. Sendo então demonstrativo de eficiência fotodegradativa dos fotocatalisadores propostos para degradar a rodamina B em solução. Cabe destacar, para o composto BiOCl, que a amostra AM4 (dopada) demonstrou possuir uma melhor cinética de reação ( $k = 0,0971 \text{ cm}^{-1}$ ) que pode ser justificada pela capacidade de incorporação de  $\text{Ag}^+$  e demonstrando que a quantidade de íons incorporados interfere na atividade fotocatalítica. Para as amostras BiOBr obtidas em SDS o melhor desempenho na degradação de Rh B foi  $k = 0,1227 \text{ cm}^{-1}$ . No APÊNDICE 2B, os gráficos da cinética de degradação para as amostras

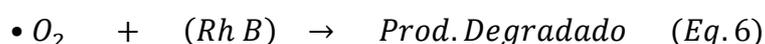
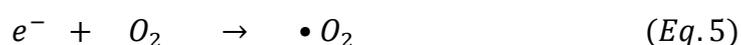
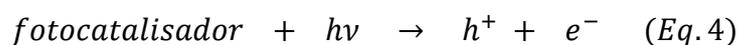
No processo de fotodegradação do RhB usando fotocatalisadores de BiOBr, semelhante aos espectros de absorção para os ensaios usando amostras de  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{OCl}$ , foi observada um deslocamento de bandas para menores valores de comprimento de onda, Figura 18(a-d), o que pode ser atribuído pelos mesmos fatores previamente discutidos.

## 8 MECANISMOS DE FOTODEGRADAÇÃO

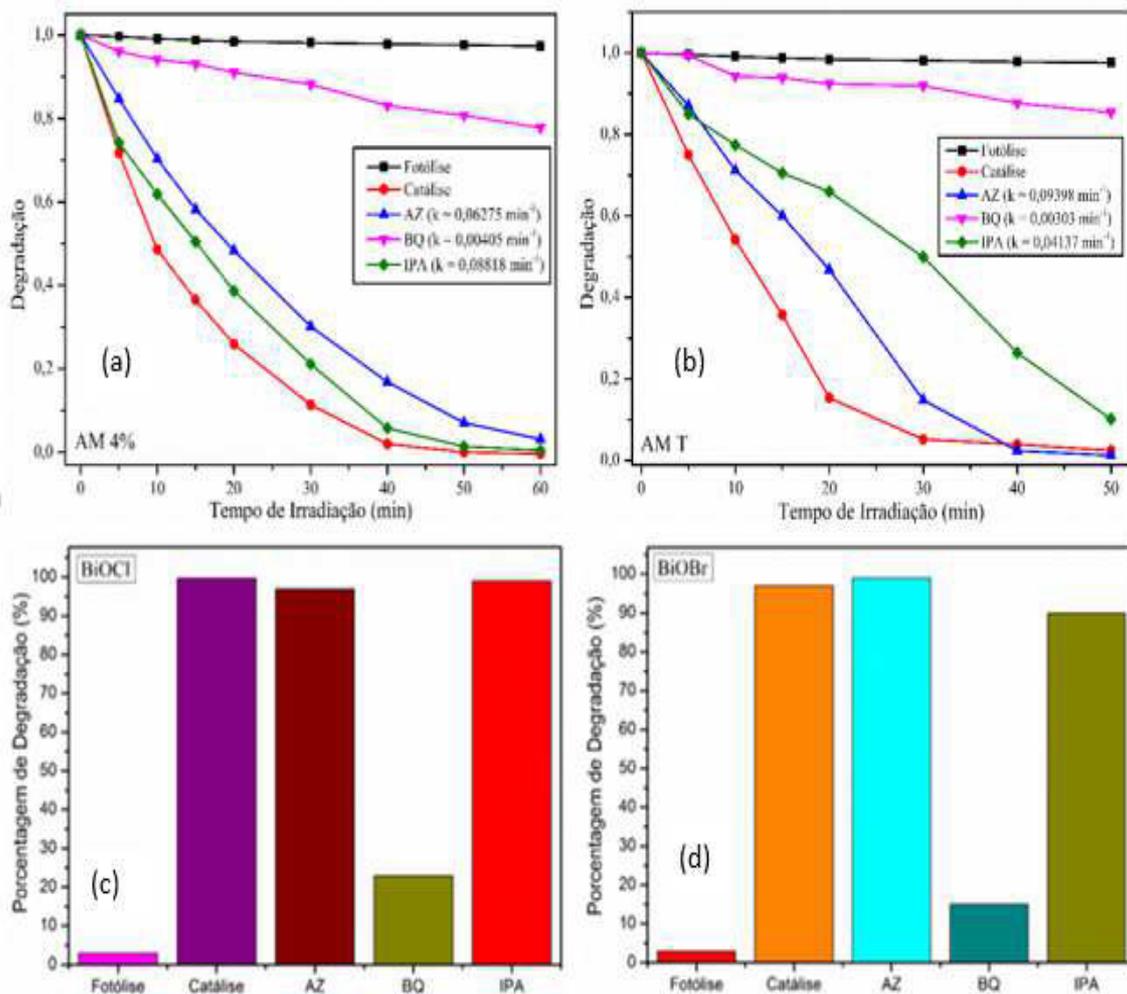
Para um melhor entendimento do mecanismo de degradação da RhB foram realizados ensaios com marcadores com intuito de identificar as espécies oxidativas presentes na fotocatalise. Adicionando sequestradores das espécies intermediarias durante a fotodegradação, álcool isopropílico (IPA), benzoquinona (BQ) e azida de sódio (AZ), que são espécies que capturam grupos  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$  e  $^1\text{O}_2$ , foi possível fazer identificar a espécie ativa de maior concentração no meio fotocatalítico.<sup>75</sup>

A Figura 19, mostra as curvas de degradação através constante da cinética de degradação,  $k$ , e o histograma representando a atuação dos agentes marcadores durante a fotodegradação com BiOX. Cada agente é responsável por capturar grupos específicos, possibilitando entender o mecanismo reacional e a influência sobre a cinética da degradação observada pela diminuição do valor da constante da cinética,  $k$ . Para as duas séries de BiOX o agente capturador que interferiu nas reações intermediárias de fotocatalise foi a benzoquinona (BQ), o qual é específico para captura de radicais superóxidos,  $\cdot\text{O}_2^-$ . A redução da quantidade de radicais superóxidos durante a reação diminui a fotodegradação oxidativa do corante RhB em solução.<sup>92</sup> No APENDICE 3C os gráficos com os valores da cinética de degradação com emprego de agentes identificador de espécies ativas na fotodegradação.

Para o mecanismo de fotodegradação, assumimos que os elétrons da banda de valência podem ser fotoexcitados para banda de condução, e as espécies adsorvidas na superfície podem reagir com elétrons ou lacuna para formar radicais ativos ( $\cdot\text{OH}$  e  $\text{O}_2$ ). O oxigênio ( $\text{O}_2$ ) adsorvido na superfície, pode reagir com os elétrons para gerar  $\cdot\text{O}_2^-$ , enquanto a moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  podem de reagir com lacuna para formar radicais hidroxila ou radicais peróxido. Portanto, a atividade fotocatalítica do composto BiOCl / BiOBr foi reduzida de forma significativa quando foi adicionado quantidades de benzoquinona, sugerindo que a espécie ativa trata-se do  $\cdot\text{O}_2^-$  como mostrado na Figura 19. Portanto para o mecanismo de fotodegradação para a séries BiOX pode ser representado na pelas equações 4-6, abaixo.



**Figura 19.** Curvas das cinéticas de degradação fotocatalítica (a) e (b) na presença de agentes marcadores de grupos e (c) e (d) barras percentuais de fotodegradação.



Fonte: Próprio autor

## 9 CONCLUSÃO

Nanomateriais  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{OCl}$  e  $\text{BiOBr}$  monofásicos foram obtidos, o que foi comprovado por DRX. A investigação das características estruturais (DRX, RAMAN, FTIR) demonstraram a formação de nanoestruturas tetragonais. As microscopias de MEV mostraram como cada técnica de modificação proposta interferiu na morfologia dos nanomateriais  $\text{BiOCl}$  (nanoplacas para lamelas) e  $\text{BiOBr}$  (lamelas para nanoplacas). Sugere-se que o método de obtenção e as modificações estruturais tenham resultado em defeitos pontuais provocados por distorções nas ligações  $\text{Bi-O}$  e  $\text{Bi-X}$ . Tais defeitos são significativos para alterações nos valores de  $E_g$ , estimados por espectros DRS, que indicam os desdobramentos de níveis de energia intermediários dentro do band gap. A fotodegradação do corante Rh B pelas nanopartículas de  $\text{BiOCl}$  e  $\text{BiOBr}$  mostrou-se eficiente. O  $\text{BiOCl}$  mostrou-se menos eficiente que as nanopartículas de  $\text{BiOBr}$  considerando o tempo de fotocatalise, 60 e 50 min, respectivamente, degradando 98% do corante Rh B em solução aquosa. Resultados estes que são satisfatórios comparados à cinética de degradação por processos não catalisados.

## 10 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para continuidade deste trabalho são:

- ✓ Investigar a recuperação e a capacidade de ciclos de degradação.
- ✓ Avaliar qualitativamente os subprodutos da degradação da Rh B em solução
- ✓ Estudo da resistividade elétrica das nanopartículas por fotocorrente

## 11 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

1. SILVA, M. C.; CORRÊA, A. D.; TORRES, J. A.; AMORIM, M. T. Descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo (*Brassica campestris*). **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 889-894, 2012.
2. ALMEIDA, E., ASSALIN, M. R., ROSA, M. A., & DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, No.5, p. 818-824, 2004.
3. BACCARO, ALEXANDRE LB; GUTZ, IVANO GR. Photoelectrocatalysis on semiconductors: from the fundamentals to its conformation at the nanoscale level. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326-339, 2018.
4. SHIMADA, T.; YAMAZAKI, H.; MIMURA, M.; INUI, Y.; GUENGERICH F. P. Interindividual variations in human liver cytochrome P-450 enzymes involved in the oxidation of drugs, carcinogens and toxic chemicals: studies with liver microsomes of 30 Japanese and 30 Caucasians. **Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, v. 270, n. 1, p. 414-423, 1994.
5. CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinzaleve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. Dissertação de Mestrado, IPEN - USP, São Paulo, SP, 2010.
6. ALVARES, A. B. C. , C. DIAPER & S. A. PARSONS Partial Oxidation by Ozone to Remove Recalcitrance from Wastewaters - a Review, **Environmental Technology**, 22:4, 409-427, 2001.
7. HORAN, J.N., **Biological wastewater treatment systems: theory and operation**. Willey: Chichester, 1999.
8. ZAMORA, P. P.; ESPOSITO, E.; REYES, J.; DURÁN, N. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 186-190, 1997.
9. LIMA, A. E. B. **Propriedades estrutural, fotoeletroquímica e fotocatalítica de filme poroso de CuWO<sub>4</sub> na degradação de Rodamina B**. 2017. 81p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí. Teresina.
10. KUNZ, A.; ZAMORA, P.P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n.1, p. 78-82, jun. 2002
11. FIOREZE, MARIELE; DOS SANTOS, ELIANE PEREIRA; SCHMACHTENBERG, NATANA. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

12. DEVIPRIYA, S.; YESODHARAN, S. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 86, n. 3, p. 309-348, 2005/03/31/ 2005.
13. WOO, O. T.; CHUNG, W. K.; WONG, K. H.; CHOW, A. T.; WONG, P. K. Photocatalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Intermediates identification and toxicity testing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, n. 2, p. 1192-1199, 2009/09/15/ 2009.
14. KUMARI, B.; SINGH, D. P. A review on multifaceted application of nanoparticles in the field of bioremediation of petroleum hydrocarbons. **Ecological Engineering**, v. 97, p. 98-105, 2016/12/01/ 2016.
15. ZAYANI, G.; BOUSSELMI, L.; MHENNI, F.; GHRABI, A. Solar photocatalytic degradation of commercial textile azo dyes: Performance of pilot plant scale thin film fixed-bed reactor. **Desalination**, v. 246, n. 1, p. 344-352, 2009/09/30/ 2009
16. CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinzaleve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. Dissertação de Mestrado, IPEN - USP, São Paulo, SP, 2010.
17. MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, n. 1, p. 1-59, 2009.
18. ZEN, B. P. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2016).
19. HUANG, Y.; KANG, S.; YANG, Y.; QIN, H.; NI, Z.; YANG, S.; LI, X. Facile synthesis of Bi/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanocomposite with enhanced photocatalytic activity under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 196, p. 89-99, 2016.
20. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Resolução do CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> . Acesso em: 08 de Agosto de 2018.
21. BRASIL, CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBINETE. **Resolução da Conama nº 430. Resolução vigente publicadas em 16 de maio de 2011.** Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em 08 de Agosto de 2018.
22. GUARATINI, C. C.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

23. SAGGIORO, E., PAVESI, T., FERREIRA, L. F. V., MOREIRA, J., & OLIVEIRA, A. **Fotocatálise solar na remediação de corantes indigoides usados no tingimento de fios de algodão**. Trabalho apresentado no III Seminário de I&DT, organizado pelo C3i – Centro Interdisciplinar de Investigação e Inovação do Instituto Politécnico de Portalegre, realizado nos dias 6 e 7 de Dezembro de 2012.
24. SILVA, KESIA KARINA DE OLIVEIRA SOUTO. **Caracterização do efluente líquido no processo de beneficiamento do índigo têxtil**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2007.
25. OTHMAN, I.; MOHAMEND, R.M.; IBRAHEM, F.M. Study of photocatalytic oxidation of indigo carmine dye on Mn-supported TiO<sub>2</sub>. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, Cairo, v. 189, p. 80-85, 2007.
26. MOHITE, S. V.; GANBAVLE, V. V.; RAJPURE, K. Y. Solar photoelectrocatalytic activities of rhodamine-B using sprayed WO<sub>3</sub> photoelectrode. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 655, p. 106-113, 2016.
27. OLIVEIRA, H. G.; FERREIRA, L. H.; BERTAZZOLI, R.; LONGO, C. Remediation of 17- $\alpha$ -ethinylestradiol aqueous solution by photocatalysis and electrochemically-assisted photocatalysis using TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> electrodes irradiated by a solar simulator. **Water research**, v. 72, p. 305-314, 2015.
28. SOYLAK, M.; UNSAL, Y. E.; YILMAZ, E.; TUZEN, M. Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction. **Food and chemical toxicology**, v. 49, n. 8, p. 1796-1799, 2011.
29. KATAOKA, F.P. **Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas pelo método hidrotérmico**. 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2011.
30. SHIMADA, T.; YAMAZAKI, H.; MIMURA, M.; INUI, Y.; GUENGERICH F. P. Interindividual variations in human liver cytochrome P-450 enzymes involved in the oxidation of drugs, carcinogens and toxic chemicals: studies with liver microsomes of 30 Japanese and 30 Caucasians. **Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics**, v. 270, n. 1, p. 414-423, 1994.
31. PEREIRA, W.S.; FREIRE, R.S. **Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes**. *Química Nova*, v. 28, p. 130-136, 2005.

32. KUNZ, A.; ZAMORA, P.P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n.1, p. 78-82, jun. 2002
33. MARTÍNEZ-GARCÍA, A.; VENDRA, V. K.; SUNKARA, S.; HALDANKAR, P.; JASINSKI, J.; SUNKARA, M. K. Tungsten oxide-coated copper oxide nanowire arrays for enhanced activity and durability with photoelectrochemical water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 48, p. 15235-15241, 2013.
34. BRITTO, J. M.; VARELA, M. D. C. R. S. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, p. 1678-7064, 2008.
35. ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Biores. Technol.** v. 77, p. 247–255, 2001
36. CANCINO, J., MARANGONI, V. S., & ZUCOLOTTI, V. Nanotecnologia em medicina: aspectos fundamentais e principais preocupações. **Química Nova**, 37(3), 521-526, 2014.
37. BEZERRA, P. C. S. **Síntese e caracterização de TiO<sub>2</sub> puro e dopado com boro, nitrogênio ou prata para aplicação em fotocatalise**. 2016. 83f. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2016.
38. CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W, K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. **Water research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.
39. NOGUEIRA, A. E. **Síntese e propriedades fotocatalíticas do titanato de bismuto obtido pela rota dos complexos oxidantes de peróxido**. 2014
40. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental. **Química Nova**, v.21, n.1, p.69-72, 1998.
41. LIMA, A. E. B. **Propriedades estrutural, fotoeletroquímica e fotocatalítica de filme poroso de CuWO<sub>4</sub> na degradação de Rodamina B**. 2017. 81p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí. Teresina.
42. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972.
43. MACIEL, A. P., LEITE, E. R., LONGO, E., & VARELA, J. A. Método sol-gel modificado para obtenção de alumina nanoencapsulada com terras raras. **Cerâmica**, 52-57, 2005.
44. FELTRIN, J., SARTOR, M. N., DE NONI JR, A., BERNARDIN, A. M., HOTZA, D., & LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. **Cerâmica**, 59, 620-632, (2013).

45. FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 14, p. 2664-2672, 2007.
46. GAO, M.; ZHANG, D.; PU, X.; LI, H.; LV, D.; ZHANG, B.; SHAO, X. Facile hydrothermal synthesis of Bi/BiOBr composites with enhanced visible-light photocatalytic activities for the degradation of rhodamine B. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 211-216, 2015.
47. RIBEIRO, CAMILA SILVA. **Síntese de catalisadores à base de bismuto e suas aplicações em fotocatalise heterogênea sob radiação visível**. Dissertação de mestrado, 2016.
48. BI, J., WU, L., ZHANG, Y., LI, Z., LI, J., & FU, X. Solvothermal preparation, electronic structure and photocatalytic properties of PbMoO<sub>4</sub> and SrMoO<sub>4</sub>. **Applied Catalysis B: Environmental**, 91(1-2), 135-143, 2009.
49. MENG, X.; ZHANG, Z. Bismuth-based photocatalytic semiconductors: introduction, challenges and possible approaches. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p. 533-549, 2016.
50. MOGHADDAM, FIROUZ MATLOUBI; BARDAJEE, GHASEM REZANEJADE; ISMAILI, HOSSEIN. Microwave-assisted one-pot synthesis of symmetrical 4H-pyran-4-ones. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 5, p. 1024-1027, 2007.
51. ASIRI, A. M., AL-AMOUDI, M. S., AL-TALHI, T. A., & AL-TALHI, A. D. Photodegradation of Rhodamine 6G and phenol red by nanosized TiO<sub>2</sub> under solar irradiation. **Journal of Saudi Chemical Society**, 15(2), 121-128, 2011.
52. TAN, Z., FANG, M., DU, H., SONG, L., REN, D., TANG, X., ... & LIANG, X. Production of biodiesel catalyzed by *Candida rugosa* lipase at interface of w/o microemulsion system. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 25(9), 1704-1711, 2014.
53. PAZ, DIEGO S. **Síntese e caracterização do composto TiO<sub>2</sub> dopado com nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob luz visível e irradiação solar**. ANO????
54. MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. D.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009. **Dissertação de mestrado**, 90 p.: 30 cm. Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2012.

55. FERREIRA, I.V.L.; DANIEL, L.A. **Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. Engenharia Sanitária e Ambiental, São Carlos, v.9, n.4, p. 335-342, 2004.
56. VALIDŽIĆ, I. L., SAVIĆ, T. D., KRSMANOVIĆ, R. M., JOVANOVIĆ, D. J., NOVAKOVIĆ, M. M., POPOVIĆ, M. Č., & ČOMOR, M. I. Synthesis, strong room-temperature PL and photocatalytic activity of ZnO/ZnWO<sub>4</sub> rod-like nanoparticles. **Materials Science and Engineering: B**, 177(9), 645-651, 2012.
57. ALMEIDA, M. A. P. **Propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas dos tungstatos de ferro e manganês**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar): São Carlos - SP, 2013. 156 f.
58. YING, J. Y. Preface to the Special Issue: Sol–Gel Derived Materials. **Chemistry Materials**, v. 9, p. 2247-2248, 1997.
59. GONDAL, M. A.; CHANG, X.; ALI, M. A.; YAMANI, Z. H.; ZHOU, Q.; JI, G. Adsorption and degradation performance of Rhodamine B over BiOBr under monochromatic 532 nm pulsed laser exposure. **Applied Catalysis A: General**, v. 397, n. 1, p. 192-200, 2011.
60. CHANG, X., GONDAL, M. A., AL-SAAD, A. A., ALI, M. A., SHEN, H., ZHOU, Q., ... & JI, G. Photodegradation of Rhodamine B over unexcited semiconductor compounds of BiOCl and BiOBr. **Journal of colloid and interface science**, 377(1), 291-298, 2012
61. EKTHAMMATHAT, N.; KIDARN, S.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T. Hydrothermal synthesis of Ag-doped BiOI nanostructure used for photocatalysis. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 6, p. 5559-5572, 2015.
62. DASH, A., SARKAR, S., ADUSUMALLI, V. N., & MAHALINGAM, V. Microwave synthesis, photoluminescence, and photocatalytic activity of PVA-functionalized Eu<sup>3+</sup>-doped BiOX (X= Cl, Br, I) nanoflakes. **Langmuir**, 30(5), 1401-1409, (2014).
63. CHENG, H.; HUANG, B.; DAI, Y. Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. **Nanoscale**, v. 6, n. 4, p. 2009-26, Feb 2014.
64. TADJARODI, A.; AKHAVAN, O.; BIJANZAD, K.; KHIAMI, M. M. Mechanochemically prepared BiOCl nanoplates for removal of rhodamine B and pentachlorophenol. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 147, n. 4, p. 685-696, 2016/04/01 2016.
65. CHEN, M.; YU, S.; ZHANG, X.; WANG, F.; LIN, Y.; ZHOU, Y. Insights into the photosensitivity of BiOCl nanoplates with exposing {001} facets: The role of oxygen vacancy. **Superlattices and Microstructures**, v. 89, p. 275-281, 2016/01/01/ 2016.

66. SHANG, M., WANG, W., & ZHANG, L. Preparation of BiOBr lamellar structure with high photocatalytic activity by CTAB as Br source and template. **Journal of Hazardous Materials**, 167(1-3), 803–809. 2009.
67. JIANG, J., ZHANG, L., LI, H., HE, W., & YIN, J. J. Self-doping and surface plasmon modification induced visible light photocatalysis of BiOCl. **Nanoscale**, 5(21), 10573-10581. (2013).
68. LI, K.-L.; LEE, W. W.; LU, C.-S.; DAI, Y.-M.; CHOU, S.-Y.; CHEN, H.-L.; LIN, H.-P.; CHEN, C.-C. Synthesis of BiOBr, Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br, and Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Br<sub>2</sub> by controlled hydrothermal method and their photocatalytic properties. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 5, p. 2688-2697, 2014/09/01/ 2014.
69. TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. de F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Caderno temático**, v. 3, p. 83, 2004.
70. QI, Y. L.; ZHENG, Y. F.; YIN, H. Y.; SONG, X. C. Enhanced visible light photocatalytic activity of AgBr on {001} facets exposed to BiOCl. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 712, p. 535-542, 2017/07/25/ 2017.
71. TADJARODI, A.; AKHAVAN, O.; BIJANZAD, K.; KHIAMI, M. M. Mechanochemically prepared BiOCl nanoplates for removal of rhodamine B and pentachlorophenol. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 147, n. 4, p. 685-696, 2016.
72. YING, J. Y. Preface to the Special Issue: Sol–Gel Derived Materials. **Chemistry Materials**, v. 9, p. 2247-2248, 1997.
73. LI, B.; SHAO, L.; ZHANG, B.; WANG, R.; ZHU, M.; GU, X. Understanding size-dependent properties of BiOCl nanosheets and exploring more catalysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 653-663, 2017.
74. TRIPATHI, G. K.; SAINI, K. K.; KURCHANIA, R. Synthesis of nanoplate bismuth oxychloride—a visible light active material. **Optics and Spectroscopy**, v. 119, n. 4, p. 656-663, 2015.
75. GAO, M.; ZHANG, D.; PU, X.; LI, H.; LV, D.; ZHANG, B.; SHAO, X. Facile hydrothermal synthesis of Bi/BiOBr composites with enhanced visible-light photocatalytic activities for the degradation of rhodamine B. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 211-216, 2015.
76. YUE, D.; ZHANG, T.; KAN, M.; QIAN, X.; ZHAO, Y. Highly photocatalytic active thiomolybdate [Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>]<sub>2</sub>- clusters/BiOBr nanocomposite with enhanced sulfur tolerance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 183, p. 1-7, 2016.
77. NA, Y.; KIM, Y.-I.; WON CHO, D.; PRADHAN, D.; SOHN, Y. Adsorption/photocatalytic performances of hierarchical flowerlike BiOBr<sub>x</sub>Cl<sub>1-x</sub> nanostructures for methyl orange, Rhodamine B and methylene blue. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 27, p. 181-190, 2014.

78. KIM, W. J.; PRADHAN, D.; MIN, B.-K.; SOHN, Y. Adsorption/photocatalytic activity and fundamental natures of BiOCl and BiOCl<sub>1-x</sub>I<sub>1-x</sub> prepared in water and ethylene glycol environments, and Ag and Au-doping effects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 147, p. 711-725, 2014.
79. SONG, J.-M.; MAO, C.-J.; NIU, H.-L.; SHEN, Y.-H.; ZHANG, S.-Y. Hierarchical structured bismuth oxychlorides: self-assembly from nanoplates to nanoflowers via a solvothermal route and their photocatalytic properties. **CrystEngComm**, v. 12, n. 11, p. 3875-3881, 2010.
80. TRIPATHI, G. K.; SAINI, K. K.; KURCHANIA, R. Synthesis of nanoplate bismuth oxychloride—a visible light active material. **Optics and Spectroscopy**, v. 119, n. 4, p. 656-663, 2015.
81. LI, B.; SHAO, L.; ZHANG, B.; WANG, R.; ZHU, M.; GU, X. Understanding size-dependent properties of BiOCl nanosheets and exploring more catalysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 653-663, 2017.
82. HAIDER, ZEESHAN; ZHENG, JIN YOU; KANG, YOUNG SOO. Surfactant free fabrication and improved charge carrier separation induced enhanced photocatalytic activity of {001} facet exposed unique octagonal BiOCl nanosheets. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 29, p. 19595-19604, 2016.
83. NETTO-FERREIRA, J. C. Catalytic Reactions Employing the Plasmon Effect of Supported Metal Nanoparticles. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, 2015.
84. GOODWIN, James. **Colloids and interfaces with surfactants and polymers**. John Wiley & Sons, 2009.
85. SUGIMOTO, T., Preparation of monodispersed colloidal particles, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 28, 1987, Pages 65-108.
86. BAKSHI, M. S. How Surfactants Control Crystal Growth of Nanomaterials. **Crystal Growth & Design**, v. 16, n. 2, p. 1104-1133, 2016.
87. KONG, L.; JIANG, Z.; LAI, H. H. C.; XIAO, T.; EDWARDS, P. P. Does noble metal modification improve the photocatalytic activity of BiOCl? **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23, n. 3, p. 286-293, 2013.
88. YUE, D.; ZHANG, T.; KAN, M.; QIAN, X.; ZHAO, Y. Highly photocatalytic active thiomolybdate [Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>]<sup>2-</sup> clusters/BiOBr nanocomposite with enhanced sulfur tolerance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 183, p. 1-7, 2016.
89. MENG, X.; ZHANG, Z. Bismuth-based photocatalytic semiconductors: introduction, challenges and possible approaches. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p. 533-549, 2016.
90. GALANTE, M. T. **Eletrodos de óxidos de bismuto, tungstênio e prata para redução fotocatalítica de CO<sub>2</sub>**. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 2015.

91. SETLUR, A. A.; SRIVASTAVA, A. M. The nature of Bi<sup>3+</sup> luminescence in garnet hosts. **Optical Materials**, v. 29, n. 4, p. 410-415, 2006.
92. ILMER, M.; GRABMAIER, B. C.; BLASSE, G. Luminescence of Bi<sup>3+</sup> in gallate garnets. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 2, p. 204-206, 1994.
93. LIU, Z.; RAN, H.; NIU, J.; FENG, P.; ZHU, Y. One-pot synthesis of bismuth oxyhalide/oxygen-rich bismuth oxyhalide heterojunction and its photocatalytic activity. **J Colloid Interface Sci**, v. 431, p. 187-93, 2014.
94. VIANA, C. C. B.; PAES JR, H. R. Estudo da degradação da intensidade de fotoluminescência de filmes finos de óxido de alumínio dopados com cério (Time degradation of photoluminescence intensity of cerium doped aluminum oxide thin films). **Cerâmica**, v. 51, n. 317, p. 24-29, 2005.
95. SILVA, R. M.; BATISTA BARBOSA, D. A.; DE JESUS SILVA MENDONÇA, C.; DE OLIVEIRA LIMA, J. R.; SILVA, F. C.; LONGO, E.; MACIEL, A. P.; DE ARAUJO PASCHOAL, C. W.; ALMEIDA, M. A. P. Morphological evolution and visible light-induced degradation of Rhodamine 6G by nanocrystalline bismuth tungstate prepared using a template-based approach. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 96-97, p. 83-91, 2016.
96. CHANG, F.; WANG, X.; LUO, J.; WANG, J.; XIE, Y.; DENG, B.; HU, X. Ag/Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub> composite: A case study of visible-light-driven plasmonic photocatalyst. **Molecular Catalysis**, v. 427, p. 45-53, 2017.
97. CHENG, H.; HUANG, B.; DAI, Y. Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. **Nanoscale**, v. 6, n. 4, p. 2009-26, Feb 2014.
98. LIANG, L.; LIU, H.; TIAN, Y.; HAO, Q.; LIU, C.; WANG, W.; XIE, X. Fabrication of novel CuWO<sub>4</sub> hollow microsphere photocatalyst for dye degradation under visible-light irradiation. **Materials Letters**, v. 182, p. 302-304, 2016.
99. MALUF, N.E.C. **Preparação, caracterização e estudo da eficiência na fotodegradação e adsorção de Rodamina B de heteroestruturas de TiO<sub>2</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 2016. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.
100. TALBOT, J.; MCKITTRICK, J. Review—Electrophoretic Deposition of Phosphors for Solid-State Lighting. **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, v. 5, p. R3107-R3120, 2016.
101. FORTUNY, M., RAMOS, A. L. D., DARIVA, C., EGUES, S. D. S., SANTOS, A. F., NELE, M., & COUTINHO, R. C. C. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. **Química Nova**, 31(6), 1553-1561, 2008.

102. BERLAN, J. Microwaves in chemistry: another way of heating reaction mixtures. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 581-589, 1995.

## APÊNDICES

### APÊNDICE 1A. Resumo quantitativos dos reagentes utilizados para a síntese BiOCl

Amostra	[Ag <sup>+</sup> ]		Bi <sup>3+</sup>		KCl
	X (%)	mmol	X (%)	mmol	mmol
AM 0	0	-	100	3	3
AM 2	2	0,06	98	2,94	3
AM 4	4	0,12	96	2,88	3
AM 6	6	0,18	94	2,82	3

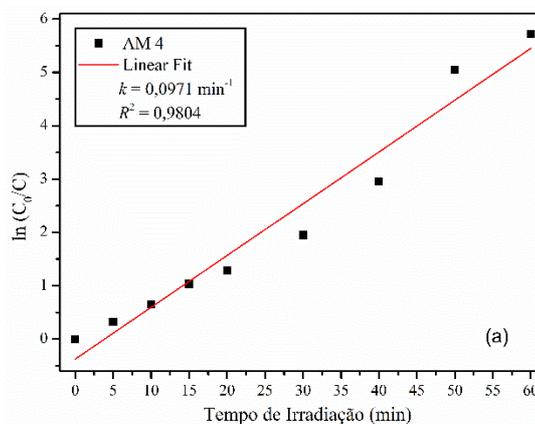
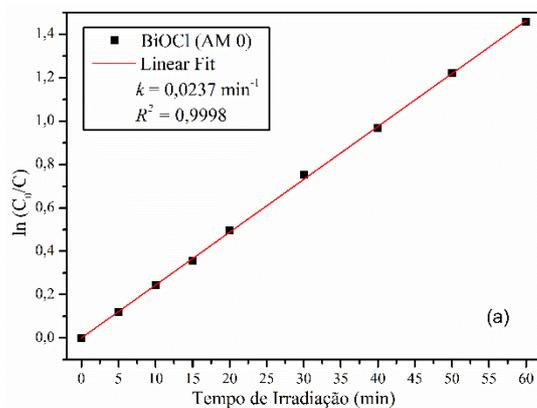
Fonte: Próprio autor

### APÊNDICE 2A. Resultados análise ICP-AES dos óxidos cloretos modificados

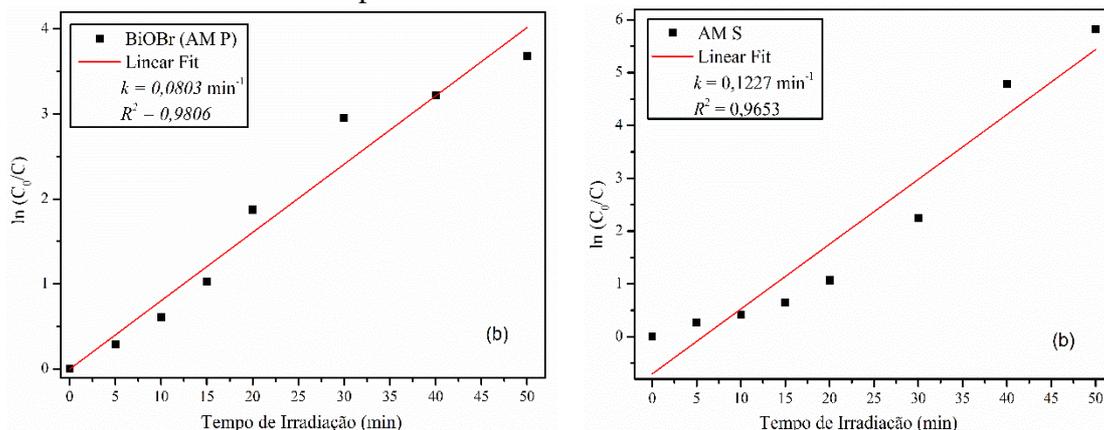
Amostras BiOCl-Ag	[Ag <sup>+</sup> ] disponível (mmol/L)	[Ag <sup>+</sup> ] incorporado (mmol/L)	(%) de Ag <sup>+</sup> incorporado.
AM 2 % de Ag <sup>+</sup>	0,024	0,0099 (SD = 0,0000)	41,2
AM 4 % de Ag <sup>+</sup>	0,048	0,0196 (SD = 0,0002)	40,8
AM 6 % de Ag <sup>+</sup>	0,072	0,0379 (SD = 0,0003)	52,6

Fonte: Próprio autor

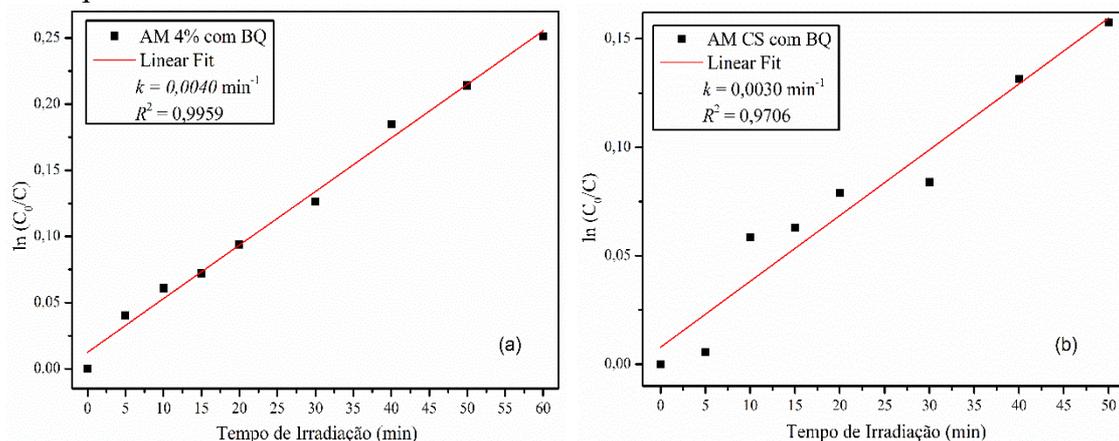
### APÊNDICE 3A. Cinética de primeira ordem da degradação de Rh B com emprego de fotocatalisadores (Bi<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>OCl) AM 0 e dopados AM 4%



**APÊNDICE 3B.** Cinética de primeira ordem da degradação de Rh B com emprego de fotocatalisadores AM P e dopados AM – S de BiOBr



**APÊNDICE 3C.** Cinética de primeira ordem da degradação de Rh B com emprego dos fotocatalisadores  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Ag}_x\text{OCl})$  AM 4% e BiOBr AM – CS com agente marcador Benzoquinona



**APÊNDICE 4.** Modos vibracionais para as nanopartículas BiOCl e BiOBr

	BiOCl (em $\text{cm}^{-1}$ )	BiOBr (em $\text{cm}^{-1}$ )	Ligação	Modos
1		92	$\nu_{\text{ass}}(\text{Bi} - \text{O})$	$E_g$
2	144	112	$\nu_{\text{sf}}(\text{Bi} - \text{O})$	$A_{1g}$
3	201	162	$(\text{Bi} - \text{X})$	$E_g$
4	398	398	O	$E_g / B_{1g}$