



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS, SAÚDE E TECNOLOGIA – CCSST



COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS –
PPGCM

LETÍCIA MARIA BRITO SILVA

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE
HETEROJUNÇÕES TIPO $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES**

Imperatriz - MA

2023

LETÍCIA MARIA BRITO SILVA

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE
HETEROJUNÇÕES TIPO BiOBr/FeWO₄ NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do grau de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Aurélio Pinheiro Almeida

Imperatriz - MA

2023

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

Silva, Letícia Maria Brito.

INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE
HETEROJUNÇÕES TIPO BiOBr/FeW04 NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES
/ Letícia Maria Brito Silva. - 2023.
64 f.

Orientador(a): Marcio Aurélio Pinheiro Almeida.
Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais/ccim, Universidade Federal do
Maranhão, Imperatriz, 2023.

1. Fotodegradação. 2. Heterojunção. 3. Propriedades
Fotocatalíticas. 4. . 5. . I. Almeida, Marcio Aurélio
Pinheiro. II. Título.

LETÍCIA MARIA BRITO SILVA

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE
HETEROJUNÇÕES TIPO BiOBr/FeWO₄ NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão, para obtenção do grau de Mestre em Ciências dos Materiais.

Aprovada em: 20/09/2023

BANCA EXAMINADORA



Documento assinado digitalmente
MARCIO AURELIO PINHEIRO ALMEIDA
Data: 11/02/2024 11:55:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcio Aurélio Pinheiro Almeida (Orientador)
PPGCM/ UFMA



Documento assinado digitalmente
CLENILTON COSTA DOS SANTOS
Data: 18/07/2024 17:50:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos (1º Examinador)
PPGFIS / UFMA



Documento assinado digitalmente
GERALDO EDUARDO DA LUZ JUNIOR
Data: 18/07/2024 19:00:23-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Junior (2º Examinador)
PPGQ/UESP

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, por guiar meus passos e me conduzir pelos melhores caminhos.

Agradeço aos meus pais Jamilton e Claudianne, por sempre investirem na minha educação, por todo suporte, amor e carinho. Ao meu irmão Pedro Henrique, por sempre está comigo e encher meus dias de alegria.

Agradeço ao meu namorado pelo companheirismo, aos meus amigos por todo o incentivo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Márcio Almeida pelos ensinamentos, dedicação e compreensão.

A UFMA pela oportunidade de fazer o curso de mestrado, aos professores por todos os conhecimentos repassados e a Capes pelo incentivo financeiro e apoio a esse projeto.

“Existe apenas um bem, a sabedoria, e apenas um mal, a ignorância”.

Sócrates

RESUMO

Atualmente a poluição dos recursos hídricos é um dos principais problemas ambientais a serem combatidos em diversos países. Dessa forma, os corantes sintéticos produzidos por indústrias têxteis, por exemplo, apresentam-se como um problema devido a sua composição diversificada e de difícil tratamento. Nesse sentido, os semicondutores têm se mostrado uma ótima ferramenta na fotodegradação de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Sendo assim, foram sintetizadas heterojunções do tipo BiOBr/FeWO₄ nas diversas composições de FeWO₄, e investigada as propriedades fotocatalíticas na degradação dos corantes rodamina B e alaranjado de metila. As heterojunções foram caracterizadas por difração de raios x, Espectroscopia FTIR, Espectroscopia Raman, Espectroscopia eletrônica de varredura e de transmissão, Espectroscopia dispersiva de raios x, e Espectroscopia de reflectância difusa. O padrão de difração de raios X para BiOBr foi indexado para estrutura tetragonal. Para as heterojunções, além dos picos difratados referente ao BiOBr, picos adicionais foram observados, o que foi atribuído para estrutura monoclinica do FeWO₄, o que sugere a existência da estrutura FeWO₄ na composição da heterojunção. Os espectros FTIR e Raman mostraram que além dos modos vibracionais referentes à estrutura do BiOBr, outros modos vibracionais foram observados, os quais foram atribuídos para estrutura do FeWO₄. As imagens de MEV mostraram para a estrutura BiOBr uma morfologia tipo microfloreas, enquanto para as heterojunções, foram observadas estruturas na forma de lamelas com pequenas estruturas na superfície, as quais foram atribuídas para FeWO₄. Para os estudos das propriedades eletrônicas, foi observada nos espectros de absorção das heterojunções uma maior absorção na região do visível, e valores de band gap semelhantes para todas as estruturas. Para atividade fotocatalítica das heterojunções BiOBr/FeWO₄ (5,10,15 e 20%) foi observado uma maior eficiência da atividade fotocatalítica na degradação do corante RhB e alaranjado de metila em comparação ao BiOBr puro, com exceção do BiOBr/FeWO₄-20% na degradação do alaranjado de metila que apresentou menor degradação. Os ensaios de sequestradores com álcool iso-propílico, bezoquinona, mostraram a existência das espécies oxidativas sendo eles os radicais superóxido e hidroxila, os quais participam diretamente no mecanismo de fotodegradação dos corantes.

Palavras-chave: Fotodegradação. Heterojunção. Propriedades fotocatalíticas

ABSTRACT

Currently, the pollution of water resources is one of the main environmental problems to be tackled in several countries. Therefore, synthetic dyes produced by textile industries, for example, present a problem due to their diverse composition and difficult treatment. In this sense, semiconductors have proven to be a great tool in the photodegradation of organic and inorganic contaminants. Therefore, BiOBr/FeWO₄ heterojunctions were synthesized in different compositions of FeWO₄, and the photocatalytic properties in the degradation of rhodamine B and methyl orange dyes were investigated. The heterojunctions were characterized by x-ray diffraction, FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy, scanning and transmission electron spectroscopy, dispersive x-ray spectroscopy, and diffuse reflectance spectroscopy. The X-ray diffraction pattern for BiOBr was indexed to tetragonal structure. For the heterojunctions, in addition to the diffracted peaks referring to BiOBr, additional peaks were observed, which were attributed to the FeWO₄ monoclinic structure, which suggests the existence of the FeWO₄ structure in the composition of the heterojunction. The FTIR and Raman spectra showed that in addition to the vibrational modes referring to the BiOBr structure, other vibrational modes were observed, which were attributed to the FeWO₄ structure. The SEM images showed a microflower-like morphology for the BiOBr structure, while for the heterojunctions, lamella-shaped structures with small structures on the surface were observed, which were attributed to FeWO₄. For the studies of electronic properties, a greater absorption in the visible region was observed in the absorption spectra of the heterojunctions, and similar band gap values for all structures. For the photocatalytic activity of BiOBr/FeWO₄ (5,10,15 e 20%) heterojunctions, a greater efficiency of the photocatalytic activity was observed in the degradation of the dye RhB and methyl orange compared to pure BiOBr, with the exception of BiOBr/FeWO₄-20% in the degradation of methyl orange, which showed lower degradation. Scavenger tests with iso-propyl alcohol, benzoquinone, showed the existence of oxidative species, namely superoxide and hydroxyl radicals, which directly participate in the photodegradation mechanism of dyes.

Keywords: photodegradation. heterojunction. photocatalytic properties

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema de fotocatalise heterogênea	21
Figura 2- Comparação das diferenças ou lacunas de energia entre a banda de valência e a banda de condução, em um metal, em um semiconductor e em um isolante.....	22
Figura 3 - Ilustração esquemática dos três tipos convencionais de heterojunção entre semicondutores: a) tipo I, b) tipo II e c) tipo III	25
Figura 4 - Ilustração esquemática da separação de cargas foto geradas em uma heterojunção p-n	26
Figura 5 - PDRX dos compostos: BiOBr puro; BiOBr/FeWO ₄ -5%; BiOBr/FeWO ₄ -10%; BiOBr/FeWO ₄ -15% e BiOBr/FeWO ₄ -20% e FeWO ₄	33
Figura 6- Espectros Raman para os compostos: (a) BiOBr puro, (b) BiOBr/FeWO ₄ -5%, (c) BiOBr/FeWO ₄ -10% (d) BiOBr/FeWO ₄ -15% e (e) BiOBr/FeWO ₄ -20%	35
Figura 7 - Espectros FTIR para (a) BiOBr, (b) BiOBr/FeWO ₄ -5%, (c) BiOBr/FeWO ₄ -10%, (d) BiOBr/FeWO ₄ -15%, (e) BiOBr/FeWO ₄ -20 % e (f) FeWO ₄	36
Figura 8 - Imagens MEV em diferentes ampliações para os compostos: (a-b) BiOBr puro, (c-d) BiOBr/ FeWO ₄ -5% e (e-f) BiOBr/ FeWO ₄ -15%	37
Figura 9- (a) Figura MEV de referência do BiOBr/ FeWO ₄ -15% para análise EDX, (b-f) Mapeamento EDX e (g) Imagem EDX de BiOBr/FeWO ₄ -15%	38
Figura 10 - (a) Imagem MET do FeWO ₄ e (b) SAED FeWO ₄	38
Figura 11 - (a) Imagem MET para heterojunções BiOBr/ FeWO ₄ – 15% e (b) Imagem HR-MET de heterojunções BiOBr/ FeWO ₄ – 15%	39
Figura 12 - Espectros EPR de baixa temperatura (a) BiOBr, (b) FeWO ₄ , (c) BiOBr/FeWO ₄ -5%, (d) BiOBr/FeWO ₄ -10% e (e) BiOBr/FeWO ₄ -15%.....	40
Figura 13 - Espectros UV-vis para BiOBr, BiOBr/FeWO ₄ -5%, BiOBr/FeWO ₄ -10%, BiOBr/FeWO ₄ -15%, BiOBr/FeWO ₄ -20 % e FeWO ₄	41
Figura 14- Energia de gap das heteroestruturas (a) BiOBr, (b) FeWO ₄ e (c) BiOBr/FeWO ₄ -15%.....	42
Figura 15- (a) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e as correspondentes curvas de distribuição de tamanho de poro BJH das amostras obtidas: (b) BiOBr, (c) FeWO ₄ e (d) Heterojunções BiOBr/FeWO ₄ - (5, 10,15 e 20%).....	44
Figura 16 - Respostas de fotocorrentes dos compostos: BiOBr, FeWO ₄ , BiOBr/FeWO ₄ -5%, BiOBr/FeWO ₄ -10%, BiOBr/FeWO ₄ -15% e BiOBr/FeWO ₄ -20%.....	46

Figura 17- Diminuição do espectro de absorção do (a) corante Rodamina B e (b) corante Alaranjado de metila em função do tempo com emprego de catalisador BiOBr/FeWO ₄ -15%	47
Figura 18- Curva de decaimento da degradação do (a) corante Rh B e (b) corante alaranjado de metila em função do tempo com emprego do BiOBr e heterojunções BiOBr/ FeWO ₄ ; Percentuais de degradação do corante Rh B (c) e AM (d) durante 30 min de irradiação da luz UV com utilização do BiOBr e heterojunções BiOBr/FeWO ₄	49
Figura 19 - Cinética de primeira ordem de degradação dos corantes (a) Rodamina B e (b) Alaranjado de Metila com emprego do BiOBr e heterojunções BiOBr/FeWO ₄	50
Figura 20- Experiências de captura de espécies ativas durante fotodegradação do corante Rh B na presença de BiOBr/FeWO ₄ -15% sob irradiação de luz UV e (b) Porcentagem de degradação do corante Rh B na presença de BiOBr/FeWO ₄ -15% com utilização de sequestradores.....	51
Figura 21 – Diagrama esquemático de transferência de elétrons foto gerados de FeWO ₄ para BiOBr sob irradiação de luz UV-vis	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Potencial redox de alguns oxidantes	20
Tabela 2 - Valores da Energia de band gap	43
Tabela 3 - Áreas superficiais específicas e tamanhos médios de poros de heterojunções BiOBr/FeWO ₄	45
Tabela 4 - Cinética de fotocatalise de Rodamina B e Alaranjado de Metila com BiOBr, BiOBr/FeWO ₄ - 5%, BiOBr/FeWO ₄ -10%, BiOBr/FeWO ₄ -15% e BiOBr/FeWO ₄ -20%.....	50

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

°C	-Graus Celsius
AM	-Amaranjado de Metila
BC	-Banda de Condução
BJH	-Barrett-Joyner-Halenda
BQ	-Benzoquinona
BV	-Banda de Valência
CCSST	-Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia
CO ₂	-Dióxido de Carbono
CONAMA	-Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	-Difração de raios X
EDTA	-Ácidos Etilenodiamino Tetra-Acético
EDX	- Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
FTIR	-Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
H ₂ O	-Água
H ₂ O ₂	-Peróxido de Hidrogênio
IPA	-Álcool Isopropílico
IUPAC	-International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	-Comitê unificado de padrões de difração de pó (Joint Committee of Powder Diffraction Standards – em inglês)
MA	-Maranhão
MET	-Microscopia Eletrônica de Transmissão
MET-AR	-Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
MEV	-Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	-Norma Brasileira
n°	-Número
PDRX	-Padrões de Difractogramas de Raios X
POAs	-Processos Oxidativos Avançados
POPs	-Poluentes Orgânicos Persistentes
PPGCM	-Coordenação do Programa de Mestrado em Ciência dos Materiais
REDOX	-Redução/Oxidação
RhB	-Rodamina B

RPE	–Ressonância paramagnética eletrônica
RSE	–Ressonância de Spin Eletrônico
UFMA	–Universidade Federal do Maranhão
UV	–Ultravioleta
UV-vis	–Ultravioleta Visível

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A - Imagens MEV em diferentes ampliações para os compostos: (a-b) BiOBr/ FeWO ₄ -10% e (c-d) BiOBr/ FeWO ₄ -20%.....	63
ANEXO B - Gráficos de Mott-Schottky para: (a) Filmes de BiOBr e FeWO ₄ e (b) Filmes de BiOBr	64

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1 Impactos ambientais de corantes da indústria têxtil	18
2.2 Processos oxidativos avançados	19
2.3 Fotocatálise heterogênea: um breve histórico	20
2.4 Semicondutores na fotocatálise	22
2.5 Heterojunção entre semicondutores.....	24
2.6 Fotocatalisadores BiOX (X= Cl, Br e I).....	26
2.7 Fotocatalisadores a base de MWO ₄ (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn).....	27
3 OBJETIVOS	29
3.1 Objetivo geral	29
3.2 Objetivos específicos.....	29
4 METODOLOGIA.....	30
4.1 Síntese FeWO ₄	30
4.2 Preparação das heterojunção BiOBr/FeWO ₄	30
4.3 Difração de raios X.....	30
4.4 Espectroscopia Raman.....	30
4.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	31
4.6 Medidas das propriedades ópticas	31
4.7 Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão	31
4.8 Medidas de ressonância paramagnética eletrônica.....	31
4.9 Medidas de área superficial	31
4.10 Medidas eletroquímicas.....	32
4.11 Avaliação da atividade fotocatalítica.....	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1 Difrátogramas de raios X.....	33
5.2 Espectroscopia Raman.....	34
5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	35
5.4 Microscopia eletrônica de varredura	36
5.5 Microscopia eletrônica de transmissão.....	38
5.6 Ressonância paramagnética eletrônica	40
5.7 Análise de estrutura eletrônica	41

5.8 Estudos de adsorção	43
5.9 Fotocorrente-tempo transiente	45
5.10 Atividade fotocatalítica.....	46
5.11 Experimento de identificação de espécies oxidativas.....	50
5.12 Mecanismo fotocatalítico	52
6 CONCLUSÃO.....	54
REFERÊNCIAS	55
ANEXOS	62

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, especialmente por consequência do aumento da população e das atividades industriais. A poluição antrópica está relacionada com descarte inapropriado de resíduos e esgotos nos corpos d'água, utilização inconsciente do solo, descarte impróprio de lixo domésticos, agrotóxicos, entre outros fatores. Com isso, essas implicações podem ser observadas através de alterações no solo, água e clima (Kunz *et al.*, 2002; Queiroz *et al.*, 2019).

A poluição dos recursos hídricos tem recebido grande destaque na sociedade moderna, principalmente por ser um meio limitado e que precisa de cuidados rapidamente. Várias são as causas de tal problema, mas o avanço industrial tem uma participação satisfatória nesse cenário. A indústria têxtil se destaca por produzir uma grande quantidade de efluentes, os quais são coloridos e provenientes de corantes que não foram fixados nas fibras durante o processo de tingimento (Kunz *et al.*, 2002).

Na maioria dos casos, os efluentes industriais são descartados sem o tratamento devido, cuja composição não corresponde aos parâmetros determinados pela Resolução CONAMA nº 430/11 (Silva, 2019). Essa conduta ocasiona alterações em ciclos biológicos prejudicando principalmente a fotossíntese. Além disso, o ser humano também pode ser afetado, pois algumas classes de corantes, especialmente azocorantes, e seus subprodutos, possuem potencial cancerígeno e ou mutagênicos. Com o intuito de solucionar essas implicações, pesquisadores têm realizado estudos em busca de aprimoramento ou novas tecnologias para a degradação destes poluentes em efluentes têxteis (Kunz *et al.*, 2002).

Como consequência dos estudos pioneiros realizados em 1972 por Fujishima e Honda, foi possível observar que uma suspensão de TiO_2 , quando irradiada em uma célula eletroquímica, promovia a oxidação da água gerando H_2 e O_2 . Esse estudo foi base para diversas pesquisas sobre processos fotocatalíticos com semicondutores envolvendo a oxidação da água e compostos orgânicos (Mendonça, 2014).

Em 1984, Nick Serpone e Michael Gratzel realizaram estudos com TiO_2 e CdS. Assim, analisaram que a junção desses dois componentes promoveu a separação das cargas fotogeradas (elétrons, e^- , e buracos, h^+), que ocasionou a diminuição da taxa de recombinação entre elas. Ao ocorrer a absorção de energia os e^- fotogerados na banda de condução (BC) do CdS são deslocados para a BC do TiO_2 ; já os h^+ fotogerados continuam na banda de valência (BV) do CdS, que ocorre a separação espacial entre o par e^-/h^+ e o aumento do tempo de

vida destes. Desde então, a combinação de semicondutores com propriedades distintas em um único material tem ganhado destaque devido à capacidade de melhorar significativamente o desempenho catalítico em diversas aplicações quando comparados aos compostos isolados. (Bueno *et al.*, 2019).

Os fotocatalisadores a base de bismuto tem despertado interesse entre pesquisadores devido a sua estrutura e boas propriedades com resposta a luz visível. A série BiOX (X= Br, Bi e Cl) tem se destacado devido ao alto desempenho fotocatalítico e boa estabilidade. BiOBr, BiOCl e BiOI são semicondutores que possuem banda indireta e baixa taxa de recombinação elétron-buraco. Possuem uma estrutura em camada que proporciona eficiência na separação de pares elétron-buraco fotogerados.

O BiOBr possui estrutura cristalina tetragonal, formada a partir do enlace de placas de (Bi_2O_2) com placas de bromo duplo originando uma estrutura em camadas. Essas camadas são separadas por espaços de van der Waals e compostas por ligação covalente entre átomos. A estrutura cristalina característica por camadas abertas proporciona espaços propícios para a polarização de átomos e orbitais, estabelecendo assim um campo eletrostático interno próprio no decorrer da orientação do cristal perpendicular às placas (Bi_2O_2) e (Br_2).

Particularmente, o BiOBr apresenta uma ótima atividade fotocatalítica, porém pode ser otimizado através da heterojunção entre semicondutores, uma vez que essa técnica melhora a eficiência quântica fotocatalítica, a separação de carga do sistema, e aumenta a faixa de absorção na região do visível. A diferença de níveis de energia na junção entre dois semicondutores complementares possibilita a separação de cargas efetiva e a transferência de elétron e vacâncias fotogeradas. Várias pesquisas têm se dedicado no estudo de heterojunções a base de BiOBr, como: $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiOBr}$ (Zhou *et al.*, 2020), WO_3/BiOBr (Yu *et al.*, 2022) e $\text{BiOBr}/\text{C}_3\text{N}$ (Zhong *et al.*, 2023), e tem sido bastante promissoras trazendo contribuições significativas para o meio ambiente e para área da energia renovável (Zhang *et al.*, 2019).

Nas últimas décadas, o interesse no meio científico pelos tungstatos de metais de transição tem aumentado significativamente em virtude das suas excelentes propriedades ópticas e eletrônicas. Tungstatos de íons metálicos são classificados como materiais cerâmicos que normalmente detém da fórmula MWO_4 , em que M significa um cátion metálico bivalente (M = Fe, Zn, Ba, Ca, Sr, etc.) (Severo, 2015). Em particular, o FeWO_4 apresenta uma boa resposta em relação a irradiação de luz visível, porém possui uma alta taxa de recombinação de pares e^-/h^+ , o que prejudica a sua utilização na fotocatalise. Em busca de melhorar o desempenho fotocatalítico do FeWO_4 vários trabalhos têm se dedicado a estudar a

heterojunção com outros semicondutores, como: $\text{FeWO}_4/\text{WO}_3$ (Liu *et al.*, 2020), $\text{FeWO}_4/\text{SnO}_2$ (Karthika *et al.*, 2020) e $\text{FeWO}_4/\text{BiOCl}$ (Shi *et al.*, 2022).

De acordo com a literatura, a modificação da estrutura de materiais através de diferentes métodos de síntese, proporciona melhorias nas suas propriedades fotocatalíticas. Porém, a fotocatalise ainda apresenta desafios em relação à recombinação de pares elétrons-buraco, tendo em vista que a eficiência do processo fotocatalítico na superfície de semicondutores está diretamente relacionada à separação de cargas, que por sua vez pode ser prejudicada pela rápida recombinação dos portadores de cargas fotogerados.

As estratégias para evitar essa limitação são: dopagem, carregamento de metal e/ou formação de heteroestruturas, sendo essa última a mais promissora devido à sua viabilidade e eficácia na separação de pares elétrons-buraco. Na maioria dos casos, as heterojunções são formadas a partir da combinação de um semicondutor do tipo *p* com um semicondutor do tipo *n*, podendo ter três possibilidades de alinhamentos de bandas de energia, divididas como tipo-I, tipo-II e tipo-III (Andrade *et al.*, 2023).

Visando abordar a problemática sobre como as heterojunções tipo $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ e suas propriedades fotocatalíticas podem influenciar na degradação de contaminantes emergentes, esse trabalho se justifica pela relação direta entre as propriedades fotocatalíticas dos semicondutores na degradação de corantes sintéticos. Portanto, torna-se importante a utilização de heteroestruturas que sejam capazes de garantir a separação de carga com maior eficiência. Dessa forma, o presente trabalho partiu da necessidade de entender como o estudo sobre a obtenção de heterojunções tipo $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ e a investigação de suas propriedades fotocatalíticas na degradação de contaminantes emergentes podem impactar direta ou indiretamente a comunidade científica, trazendo contribuições para pesquisas atuais ou futuras.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Impactos ambientais de corantes da indústria têxtil

O tingimento de tecidos é uma operação produtiva milenar, sendo realizada desde as antigas civilizações com uso de corantes naturais, de origem vegetal ou animal. No decorrer dos séculos, a elevação da demanda por tecidos coloridos impulsionou a descoberta de novos meios de obtenção de pigmentos. A partir do século XVIII, surgiram os corantes minerais à base de sais inorgânicos e, a partir do século XIX, surgiam efetivamente os corantes sintéticos para produção fabril em virtude da Revolução Industrial (Demarchi; Santana, 2022).

Na atualidade, é bastante significativa a importância econômica da indústria têxtil em termos global. No Brasil, por exemplo, o setor é um dos que mais gera empregos diretos e indiretos para fábricas instaladas em diferentes localidades do país. Por outro lado, a indústria têxtil ainda é uma das que mais geram impactos ambientais, principalmente em decorrência da poluição de efluentes e utilização excessiva de recursos hídricos, que pode chegar à proporção de 150 litros de água para 1 quilograma de tecido (Faccioli *et al.*, 2020; Ferreira *et al.*, 2019; Gois *et al.*, 2016).

Antes de prosseguir, para fins de entendimento, esclarece-se que “impacto ambiental” consiste em qualquer modificação de propriedades físico-químicas e biológicas do meio ambiente devido a materiais ou energia envolvidos em ações humanas que interferem negativamente a saúde da sociedade, a biota e os recursos da natureza. E, no que tange a poluição de efluentes, convém destacar a NBR 9800 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), que conceitua efluente líquido industrial como despejos de resíduos líquidos de processos produtivos que podem ser comprovados como poluentes devido à composição desses líquidos (ABNT, 1987; CONAMA, 1986).

Com base no conceito de impactos ambientais, pode-se caracterizar a cadeia produtiva da indústria têxtil como permeada de impactos ambientais desde o cultivo do algodão. Delimitando-se aos efluentes líquidos, deve-se chamar a atenção para a etapa de tingimento, que também envolve processos de lavagem. É fácil compreender que os resíduos líquidos de fábricas do setor têxtil são carregados de produtos químicos, principalmente daqueles responsáveis por pigmentarem tecidos que são potenciais poluentes. Nesse aspecto, é bastante comum que fixadores e corantes não fixados em tecidos sejam transferidos para rios por meio de efluentes, em particular os corantes solúveis em água, resultando em águas fortemente

coloridas e, sobretudo, com prováveis elevados níveis de substâncias danosas à saúde animal e humana (Gois *et al.*, 2016; Narimatsu *et al.*, 2020).

Mais especificamente aos impactos ambientais causados por efluentes com corantes da indústria têxtil, convém asseverar que é um processo relativamente complexo a descontaminação de recursos naturais líquidos. Dessa forma, ecossistemas presentes em recursos naturais hídricos podem ser afetados criticamente devido a dificuldades na passagem de radiação solar, gerando interferências em fotossíntese e na respiração de seres marinhos. Ademais, o ser humano também pode ter sua saúde afetada até mesmo de forma indireta por consumir águas e animais contaminados (Toniollo; Zancan; Wüst, 2015).

2.2 Processos oxidativos avançados

Segundo Almeida (2013), os Processos Oxidativos Avançados (POAs) fazem parte das oxidações químicas e são reações capazes de formar radicais oxidantes. Com isso, transformam parcial ou totalmente as moléculas orgânicas/inorgânicas (poluentes) em espécies como água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2) ou ânions inorgânicos (não tóxicos ou de baixo nível de toxicidade). Esse tipo de processo tem se destacado como tecnologia emergente, limpa e eficaz no tratamento do ar e água contaminados. No entanto, os produtos gerados pelos POAs merecem certa atenção, pois em alguns casos estes podem gerar compostos mais tóxicos e menos biodegradáveis do que os originais. Por precaução, é de suma importância considerar na avaliação de tecnologias de tratamentos a formação de poluentes orgânicos persistentes (POPs) e outros subprodutos tóxicos. Tendo em vista a degradação dos POPs, vários métodos como fotólise, fotocatalise, ozonólise, oxidação Fenton, tratamento de água supercrítica, biodegradação e outros têm sido estudados e utilizados para tal função (Araújo *et al.*, 2016; Vallejo *et al.*, 2015).

Os POAs são capazes de degradar substâncias recalcitrantes através de reações de oxidação que ocorrem com a geração *in situ* de radicais livres como hidroxila, superóxido e oxigênio sigleto (Almeida, 2013). Em particular, o radical hidroxila ($\bullet OH$) é o mais utilizado devido ao seu potencial de oxidação de 2,8 V no que se refere ao eletrodo padrão de hidrogênio, como é mostrado na Tabela 1, e ainda possui a capacidade de degradar todos os compostos orgânicos e reagir de 10^6 e 10^{12} vezes mais rápido do que o O_3 , sendo assim altamente oxidante (Nascimento *et al.*, 2017).

Tabela 1 - Potencial redox de alguns oxidantes

Espécie	Potencial Redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Adaptado de Teixeira e Jardim (2004).

Os POAs podem ser divididos em duas grandes classes: sistemas homogêneos e heterogêneos. Nos sistemas homogêneos, o catalisador e contaminante estão em uma única fase, mistura homogênea, e a degradação do contaminante pode ocorrer a partir da fotólise direta com UV e geração do radical hidroxila. Já os sistemas heterogêneos (catalisador e contaminantes em fases distintas) contam com a presença de catalisadores semi-condutores que aumentam a velocidade da reação de modo a atingir o equilíbrio químico, sem que haja alteração química (Teixeira; Jardim, 2004).

2.3 Fotocatálise heterogênea: um breve histórico

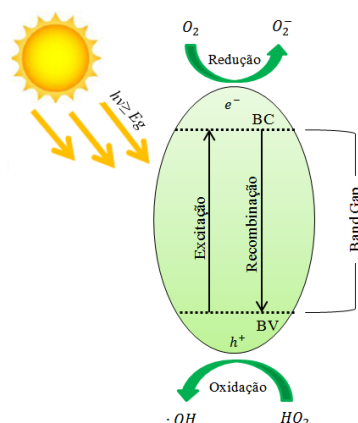
A Fotocatálise heterogênea é um processo em que ocorre a foto-exitação de elétrons dos semicondutores devido à radiação de luz natural ou artificial. Nesse processo os elétrons da banda de valência (BV) são promovidos para a banda de condução (BC), originando vacâncias (h^+) na banda de valência e elétrons na banda de condução (Nascimento *et al.*, 2017).

A banda de valência é a camada com energia mais baixa e os elétrons não possuem movimentos livres; já a banda de condução possui energia mais alta e os elétrons podem se movimentar (Davis; Huang, 1989). Entre essas duas bandas existem uma camada denominada de zona de “*band-gap*”.

Para que os elétrons sejam transferidos da banda de valência para a banda de condução é necessário que haja uma energia de irradiação ($h\nu$) maior ou igual à energia de “*band-gap*”. Essa energia de irradiação é proveniente de fótons emitidos por fontes de luz natural (solar) ou artificial (lâmpadas).

Essa movimentação de elétrons resulta em buracos (h_{bv}^+) e par de elétrons/lacuna (e_{bc}^-/h_{bv}^+) podem rearranjar-se ou deslocar-se para a superfície do semiconductor, conduzindo a reações de oxidação-redução. A radical hidroxila pode se originar a partir de reações de redução entre o e_{bc}^- e oxigênio, ou devido às reações de oxidação entre h_{bv}^+ e o grupo hidroxila ou h_{bv}^+ e água, como é ilustrado na Figura 1 (Araújo *et al.*, 2016).

Figura 1- Esquema de fotocatalise heterogênea



Fonte: Baseado em Araújo *et al.* (2016).

Almeida (2013) fez uma breve revisão sobre o histórico da fotocatalise heterogênea e relatou os trabalhos de Eibner como sendo o pioneiro nessa área. Eibner (1911a; 1911b) estudou a descoloração do pigmento azul da prússia sob a irradiação da luz em óxido de zinco (ZnO). Fujishima, Zhang e Trik (2008) relatam como primeiro trabalho sobre fotocatalise sendo os estudos de Renz em 1921, pelo qual foi demonstrada a redução de TiO_2 com a irradiação de luz em solução contendo glicerol.

A partir dos trabalhos de Baur e Perret, foi originado o mecanismo de redox por meio de estudos sobre a redução da prata em uma reação fotocatalítica, fornecendo peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Depois disso, Goodove e Jacobsen realizaram estudos de modo a compreender o mecanismo de redução. Goodove concluiu que a titânia, de fato, funcionava como catalisador através de estudos que utilizavam óxidos no processo de fotocatalise para degradar corantes (Goodove; Kitchener, 1938).

Já Jacobsen realizou o mesmo trabalho que Goodove, mas, em contrapartida, utilizou diversos tipos de TiO_2 . Segundo ele, a titânia sofria uma redução para TiO_3 , porém, era reversível devido à quantidade de oxigênio existente no meio. Esse oxigênio fazia com que houvesse oxidação e o TiO_3 formava TiO_2 . Ele concluiu também que as moléculas orgânicas

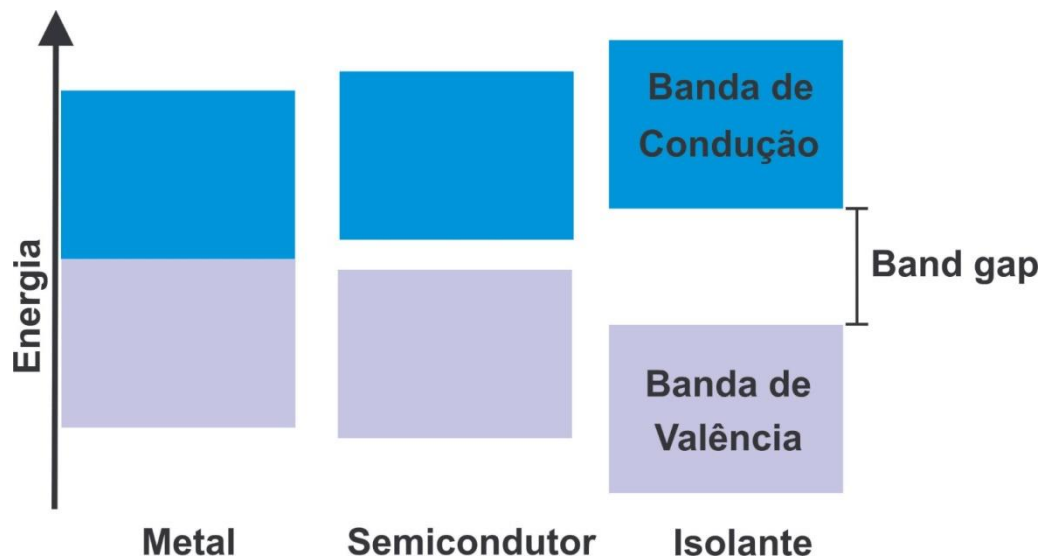
sofriam oxidação e se tornavam ácidos carboxílicos e dióxido de carbono, sendo esse processo irreversível (Almeida, 2013; Fujishima; Zhang; Trik, 2008).

Em 1972, Fujishima e colaboradores realizaram um trabalho que serviu como base para as demais pesquisas relacionadas à fotocatalise e a função energética nos anos a diante. Nesse estudo, foi demonstrada a fotoeletroquímica solar em solução de eletrólito com a presença de radiação UV-vis e de um eletrodo de semicondutor tipo-n (TiO_2) e um contra-eletrodo de platina, originando, assim, oxigênio molecular e gás hidrogênio (Almeida, 2013; Fujishima; Honda, 1972).

2.4 Semicondutores na fotocatalise

A condutividade elétrica em sólidos resulta da diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, assim como o de grau de ocupação dessas bandas. Como é demonstrado na Figura 2, nos metais a banda de valência e condução são adjacentes, permitindo assim que os elétrons transitem livremente entre elas, sendo desprezível a quantidade de energia para a realização desse processo. Dessa forma, os metais são ótimos condutores de corrente elétrica (Chang; Goldsby, 2013).

Figura 2- Comparação das diferenças ou lacunas de energia entre a banda de valência e a banda de condução, em um metal, em um semicondutor e em um isolante



Fonte: Dados do autor (2013).

Nos materiais isolantes a diferença de energia da banda de valência e da banda de condução é significativamente maior do que nos metais, com isso a excitação do elétron da BV para BC possui maior dificuldade. Em comparação ao tamanho da lacuna de energia entre

esses dois materiais, existe um intermediário chamado de semicondutor, sendo que esse material possui a lacuna de energia da BV para BC muito menor do que para os materiais isolantes, e caso seja fornecido energia para estes sólidos se tornam condutor (Chang; Goldsby, 2013).

Os semicondutores podem ser intrínsecos, que se trata dos que apresentam alto teor de pureza, e a banda de valência carregada de elétrons e uma banda de condução vazia com uma pequena lacuna entre elas que permite a locomoção dos elétrons entre as bandas. À medida que aumenta a temperatura, mais elétrons são excitados e passam da banda de valência para banda de condução com maior facilidade, diminuindo assim a resistência do semicondutor (Atkins; Jones; Laverman, 2018).

Por sua vez, os semicondutores extrínsecos são aqueles que, para aumentar a condutividade elétrica do sólido, precisam da adição de dopagem que é feita pela introdução de pequenas quantidades de impurezas na estrutura. A inclusão dessas impurezas pode originar semicondutores do tipo *n*, em que os elétrons adicionais ocupam a banda de condução do semicondutor, normalmente vazia. Esse material possui excesso de elétrons de carga negativa, por isso o uso do tipo “*n*” (Atkins; Jones; Laverman, 2018).

Quando o material dopado tem menos elétrons na banda de valência e não está completamente preenchida, origina “buracos” com carga positiva, esse tipo de condutor é chamado de semicondutor do tipo *p*. Esses semicondutores do tipo *p* e tipo *n* podem estar em contato formando junções tipo *p-n*, permitindo que a corrente ocorra em uma única direção.

Quando o eletrodo com carga negativa está ligado ao semicondutor do tipo *p*, a corrente não flui, pois os buracos do semicondutor tipo *p* são atraídos a ele; enquanto os elétrons do semicondutor tipo *n* são atraídos para o outro eletrodo com carga positiva. Quando ocorre o inverso, a polaridade é invertida e o eletrodo negativo ligado ao semicondutor do tipo *n*, os elétrons passam desse semicondutor por meio do semicondutor do tipo *p* para o eletrodo positivo (Atkins; Jones; Laverman, 2018).

Para explicar a ocupação das bandas se utiliza a função de Fermi, há um algoritmo sigmoidal com limitação de dois elétrons por nível proporciona a probabilidade de um estado de energia “*E*” estar ocupado um elétron livre após o equilíbrio termodinâmico. De acordo com a Equação (1) (Bueno *et al.*, 2019):

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

Na Equação (1), T é a temperatura absoluta do sistema em Kelvin, k_b é a constante de Boltzmann (aproximadamente $1,38065 \cdot 10^{-23}$ J/K) e E_f é o nível de Fermi, sendo um parâmetro de referência em relação ao comportamento elétrico do material (Bueno *et al.*, 2019).

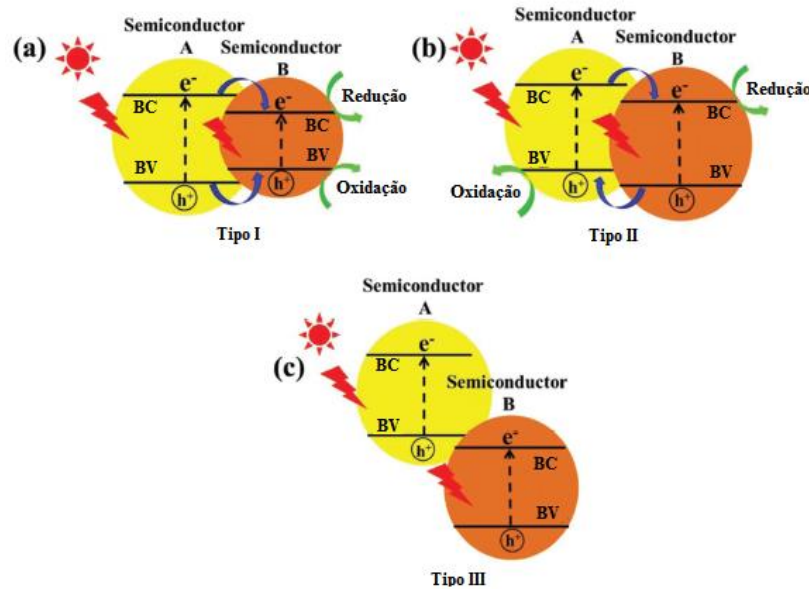
Os semicondutores se destacam na utilização como fotocatalisadores, devido ao seu baixo valor de lacuna de energia de band gap, e por ser um material com estrutura de banda intermediária entre condutores e isolantes. Fotocatalisadores são materiais que em decorrência da diminuição da entalpia de ativação livre da reação podem atuar como catalisadores (Santana, 2021).

2.5 Heterojunção entre semicondutores

Uma heterojunção é definida como a junção entre dois semicondutores diferentes, que possuem estrutura de banda distinta, podendo gerar um alinhamento entre as bandas. Geralmente, as heterojunções são construídas a partir da combinação de um semicondutor tipo p com um semicondutor tipo n , com a possibilidade de três alinhamentos de bandas de energia diferentes, podendo ser classificadas em três tipos dependendo da relação das bandas entre os materiais componentes, como mostrado na Figura 3 (Low *et al.*, 2017).

Na heterojunção do tipo I (Figura 3a), a BC do semicondutor B é menor do que a BC de A, enquanto a BV de B é maior do que a de A, logo, ao ser irradiado luz, os elétrons e buracos se concentrarão nos níveis BC e BV do semicondutor B, dessa forma, os e^- e os h^+ não poderão ser separados efetivamente, dificultando a utilização desse tipo de heterojunção na fotocatalise. Na heterojunção do Tipo II (Figura 3b), os níveis BC e BV do semicondutor A são maiores do que os níveis BC e BV de B, portanto, ocorrerá uma transferência dos elétrons fotogerados em A para o semicondutor B, já os buracos fotogerados em B migrarão para o semicondutor A, ocasionando assim uma separação espacial dos pares elétron-lacuna. A heterojunção do tipo III (Figura 3c) é semelhante ao tipo II, porém nesse modelo os bandgaps não se sobrepõem devido ao extremo intervalo escalonado. Sendo assim, não acontece a migração de elétrons e buracos entre os dois semicondutores, tornando inviável a sua utilização na fotocatalise. Dessa forma, entre os tipos de heterojunções citados o que mais se adequa ao uso na fotocatalise é o tipo II, devido a sua estrutura propicia para separação espacial de pares elétron-buraco (Low *et al.*, 2017).

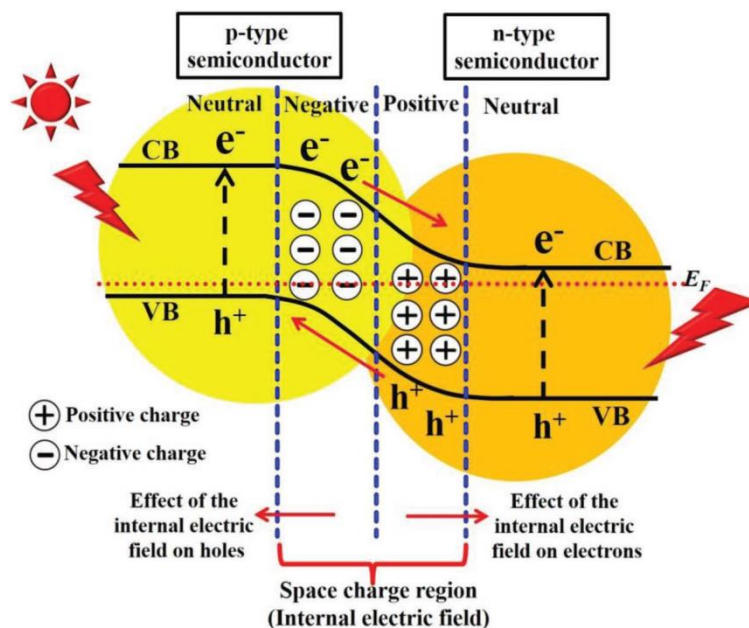
Figura 3 - Ilustração esquemática dos três tipos convencionais de heterojunção entre semicondutores: a) tipo I, b) tipo II e c) tipo III



Fonte: Low *et al.* (2017).

Na heterojunção tipo $p-n$ (Figura 4), ocorre a aceleração da migração elétron-buraco de modo a melhorar a recombinação elétron-buraco dos semicondutores. Nessa heterojunção, o catalisador é obtido através da combinação entre um semicondutor do tipo p e outro tipo n , e antes da irradiação de luz, acontece uma difusão dos elétrons do semicondutor do tipo n por meio da interface $p-n$ para o semicondutor do tipo p , ocasionando uma espécie carregada positivamente. Ao passo que ocorre esse processo, os buracos do semicondutor do tipo p tendem a difundir-se para o semicondutor do tipo n , originando uma espécie carregada negativamente. Essa difusão prosseguirá até que haja o equilíbrio do nível Fermi do sistema alcançado. Resultando na geração de um campo elétrico interno próximo a interface $p-n$. Dessa forma, os e^-/h^+ fotogerados nos semicondutores do tipo p e n migrarão devido a influência do campo elétrico interno para a BC do semicondutor do tipo n e para a BV do semicondutor do tipo p , respectivamente, ocasionando a separação espacial e consequentemente o aumento do tempo de vida das cargas (Bueno, 2019).

Figura 4 - Ilustração esquemática da separação de cargas fotogeradas em uma heterojunção p-n



Fonte: Low *et al.* (2017).

2.6 Fotocatalisadores BiOX (X= Cl, Br e I)

Vários materiais têm sido investigados com o intuito de obter novos materiais híbridos com melhor desempenho fotocatalítico (Serpone; Emeline, 2012; Ahmad; Ghatak; Ahuja, 2020). Com isso, a comunidade científica tem se dedicado a estudar a classe de semicondutores BiOX (X= Cl, Br e I) tendo em vista as suas significativas propriedades fotocatalíticas (Santana, 2021; Henríquez *et al.*, 2017).

Fu *et al.* (2019), sintetizaram a heteroestrutura WS₂/BiOBr por meio de síntese hidrotérmica, e estudaram as propriedades fotocatalíticas do composto. O fotocatalisador WS₂/BiOBr apresentou uma boa atividade fotocatalítica na degradação de vários poluentes sob irradiação de luz visível, dentre eles corantes orgânicos, antibióticos e fenóis. Essa eficiência estava ligada à alta captação de luz conjugada com a separação/transferência de carga bem-sucedida. Também foi observado que as eficiências de degradação variava com a natureza do poluente e que espécies oxidantes como superóxidos e radical hidroxila desempenhavam um papel importante na degradação.

Um estudo sobre nanofios de BiOCl dopados com Ti para degradação fotocatalítica piezoelétrica de poluentes orgânicos realizado por Liu *et al.* (2022), mostrou que, nanofios de Ti-BiOCl foram sintetizados com sucesso por um método hidrotérmico de uma etapa, os quais

foram capazes de degradar 79% de RhB em 60 min, tendo um desempenho de 1,84 vezes maior do que as nanofolhas de BiOCl, além de mais do que 3,04 vezes maior que as microesferas de BiOCl. Foi também observado que nanofios de Ti-BiOCl podem remover cerca de 93,97% de poluentes orgânicos da tetraciclina em 10 min. Deduzindo assim que os nanofios de Ti-BiOCl apresentam excelente desempenho fotocatalítico piezoelétrico para a remoção de poluentes orgânicos, sendo uma ótima opção para o tratamento de águas residuais orgânicas.

Wang *et al.* (2023a) se dedicou a estudar o aprimoramento da atividade fotoeletroquímica por fotoânodos de heterojunção ZnO/BiOI na oxidação da água. Filmes finos de fotoânodos de heterojunção ZnO/BiOI foram preparados através de deposição química de vapor assistida por aerossol, para então investigar o impacto da temperatura de crescimento e da espessura do filme na funcionalidade de oxidação da água. Concluíram que a heterojunção ZnO/BiOI exibiu um aumento significativo na atividade fotoeletroquímica, e em comparação ao ZnO e BiOI puros, a heterojunção apresentou melhor desempenho. Além do mais, deduziram que as melhorias sinérgicas no desempenho fotoeletroquímico da heterojunção ZnO/BiOI podem está relacionadas ao aumento da absorção de luz visível na heterojunção e a melhor separação efetiva dos portadores de carga entre as camadas BiOI e ZnO.

2.7 Fotocatalisadores a base de MWO_4 (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn)

Nas últimas décadas, por meio de uma série de pesquisas foi discutido que fotocatalisadores contendo tungstênio (W) possuem a capacidade de produzir gás H_2 e O_2 em solução aquosa contendo reagentes de sacrifício. Com isso, muitos pesquisadores têm se esforçado no desenvolvimento de novas técnicas e rotas de síntese de estruturas do tipo MWO_4 (M = Mn, Fe, Zn) e seus derivados, visto que estes compostos podem ser obtidos por métodos relativamente baratos envolvendo seus sais inorgânicos como precursores (Santana, 2021).

Raja *et al.* (2018) sintetizaram nanocompósitos $MnWO_4$ /BiOI através do método de deposição e precipitação, para testar a eficiência das atividades fotocatalíticas e fotoeletroquímicas sob irradiação de luz visível na degradação da solução aquosa de azul celestin. Foram estudados nanocompósitos tipo $MnWO_4$ /BiOI em diferentes proporções para efeito de comparação, e a partir de testes fotocatalíticos foi possível sugerir que os nanocompósitos $MnWO_4$ /BiOI possuem maior atividade para a degradação desses poluentes

do que o BiOI e o MnWO_4 puros sob irradiação com luz visível, sendo dentre os nanocompósitos preparados o que apresenta a melhor atividade fotocatalítica da degradação se destaca o de 3% $\text{MnWO}_4/\text{BiOI}$.

NiWO_4 e o nanocompósito $\text{NiWO}_4\text{-RGO}$ com diferentes % em peso de RGO foram sintetizados por Botsa *et al.* (2020) a partir do método hidrotérmico, com intuito de degradar Azul de Metileno e orto-nitrofenol sob irradiação de luz visível. Os resultados comprovaram que 15% em peso do compósito $\text{NiWO}_4\text{-RGO}$ degradou 95% do Azul de Metileno em cerca de 150 min e 82% de orto-nitrofenol em 240 min, sob luz visível. Esse e outros trabalhos demonstram que o emprego do MWO_4 associados a estruturas de outros materiais pode potencializar as propriedades fotocatalíticas das espécies individuais

De maneira similar ao descrito acima, Gao *et al.* (2018) investigou as propriedades fotocatalíticas do $\text{FeWO}_4/\text{BiOBr}$, porém a partir de um método de síntese hidrotérmica e pelo estudo da degradação da doxiciclina. Encontrou-se melhora significativa na degradação desse poluente sob luz visível quando em contato com $\text{FeWO}_4/\text{BiOBr}$. Os resultados mostraram que essa heterojunção, quando em proporções específicas tornou o processo de recombinação elétron-buraco mais lento, o que foi benéfico para o desempenho fotocatalítico.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Síntese, caracterização de heterojunções BiOBr/FeWO₄ e investigação das propriedades fotocatalíticas na degradação do corante de RhB e alaranjado de metila.

3.2 Objetivos específicos

- Estudar a influência da composição de FeWO₄ em BiOBr nas propriedades fotocatalíticas quando combinados em diferentes percentuais (5, 10, 15 e 20% mol/mol) em BiOBr/FeWO₄;
- Testar a eficiência fotocatalítica de BiOBr/FeWO₄ em Rodamina B e Alaranjado de Metila;
- Fazer experimentos com sequestradores de espécies oxidantes para melhor entender qual espécies oxidativa responsável pela fotodegradação;
- Propor um mecanismo de fotodegradação.

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese FeWO₄

Em um béquer com 80 mL de água deionizada, foram adicionados 2 mmol de tungstato de sódio (99% Sigma-Aldrich) e 2 mmol de sulfato de ferro (II) amoniacal (99% Sigma-Aldrich). A mistura foi agitada por 30 min, transferida para um reator autoclave e processada por 12 h a 160 °C. O produto foi separado por centrifugação, lavado com água deionizada e mantido em uma estufa por 12 h a 50 °C para secar.

4.2 Preparação das heterojunção BiOBr/FeWO₄

Em um béquer contendo 20 mL de água destilada, foram adicionados 2 mmol de KBr e deixado agitando, resultando na **solução A**. Em um balão de 250 mL contendo 80 mL de água deionizada, foram adicionados 2 mmol de Bi(NO₃)₃ [98% Sigma-Aldrich] e deixados por 10 min no ultrassom, seguido da adição de quantidade estequiométrica de FeWO₄ (5, 10, 15, e 20% mol/mol) e deixados no ultrassom por 10 min, **solução B**. A solução A foi lentamente adicionada na solução B e colocada em refluxo por 24 h. O produto foi separado por centrifugação, lavado com água deionizada e deixado em uma estufa por 12 h a 50 °C para secar.

4.3 Difração de raios X

Os padrões de difração de raio-X (PDRX) das amostras obtidos em um difratômetro de raios X Bruker, modelo D8 Advance. O equipamento foi operado sob as condições de 40 kV e 40 mA. A radiação utilizada para as medidas foi de Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) e com passo de varredura de 0,02° para um intervalo em 2θ de 5 a 60°.

4.4 Espectroscopia Raman

As medidas Raman foram realizadas num espectrômetro Raman, modelo T64000, fabricado pela Horiba/Jobin Yvon. Acoplado ao espectrômetro fica um microscópio BX41 Olympus, com várias lentes objetivas, incluindo uma lente 20x de longa distância de trabalho (WD= 20,4 mm), e um detector tipo CCD (Charge-Coupled Device) resfriada com nitrogênio

líquido. Um laser DPSS (Diode-Pumped Solid State) com $\lambda = 532$ nm foi usado como fonte de excitação, com filtros óticos apropriados para evitar aquecimento local das amostras.

4.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para as amostras foram adquiridos em solução (1%) de iodeto de cério (CsI), previamente seco, que foi utilizado como padrão para fazer uma pastilha. O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros foi um IR Prestige-21 (Shimadzu).

4.6 Medidas das propriedades ópticas

As medidas de absorbância UV-Vis e reflectância difusa foram adquiridas em um espectrofotômetro UV-VIS-NIR (Shimadzu, modelo UV-3600 Plus) na região entre 300 e 800 nm.

4.7 Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão

As medidas de morfologia das amostras BiOBr/FeWO₄, foram adquiridas em um Microscopia eletrônica de varredura (MEV) JEAOL 7100FT, operado a 200 kV. As medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras foram adquiridas em um microscópio eletrônico de transmissão JEOL 2100F operado a 200kV.

4.8 Medidas de ressonância paramagnética eletrônica

As medidas de Ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para as amostras foram realizadas a temperatura ambiente em um espectrômetro de EPR EMX Plus Bruker, operado em banda-X 9,56 GHz e potência de micro-ondas de 50 mW, respectivamente (Lyu *et al.*, 2019).

4.9 Medidas de área superficial

As medidas de área superficial para as amostras foram realizadas pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) em um analisador volumérico, Belsorp Max, MicrotracBel, sugundo a metodologia (Wang *et al.*, 2023b).

4.10 Medidas eletroquímicas

Medições de fotocorrente foram realizadas com um analisador eletroquímico (PalmSen EIS, Compact Elec trochemical Interfaces) e sistema padrão de três eletrodos com o eletrodo ITO modificado amostras como eletrodo de trabalho, uma folha de Pt como contra-eletrodo e Ag/AgCl (KCl saturado) como eletrodo de referência. A célula eletroquímica foi preenchida com volume de 5mL de solução aquosa de Na₂SO₄ a 0,5 M usado como eletrólito. A fotoresposta do fotocatalisador foi medida a 0,00 V, na presença e ausência de luz visível luz de uma lâmpada LED de 30W. Todas as medições eletroquímicas foram realizadas à temperatura ambiente. No procedimento, o eletrodo ITO foi primeiro limpo com acetona e etanol mistura (1:1), seguida de secagem sob fluxo de nitrogênio. Então, um volume de 20 L de suspensão de BiOBr (1mg mL⁻¹) foi transferido sobre eletrodo ITO, que tinha área definida por uma circunferência de 3 mm de diâmetro e deixado secar em temperatura ambiente para obter o eletrodo ITO modificado com BiOBr.

4.11 Avaliação da atividade fotocatalítica

Em um em béquer de 250 mL foram adicionados 100 mL de solução 1,0x10⁻⁵ M de corante (RhB ou alaranjado de Metila). Na solução foi adicionada 100 mg de fotocatalisador e disperso no ultrassom por 10 min. A suspensão foi transferida para o reator fotocatalítico e deixado em agitação por 30 min para alcançar o equilíbrio de adsorção/dessorção. A suspensão foi irradiada (350 – 420 nm) em um reator fotoquímico, seguido feito coleta de alíquotas de 6 mL da solução, durante o tempo de irradiação. As alíquotas coletadas foram analisadas por Espectroscopia de Absorção UV-vis, Shimadzu 1800, tomando como base a banda de maior absorção do corante. Os estudos cinéticos foram realizados considerando o sistema como cinética de pseudo-primeira ordem. Para a detecção dos possíveis agentes oxidantes, foram adicionados, em meio fotocatalítico, 1 mL de *iso*-propanol para a detecção do radical hidroxila, 0,1 mmol de benzoquinona e 0,1 mmol de EDTA.

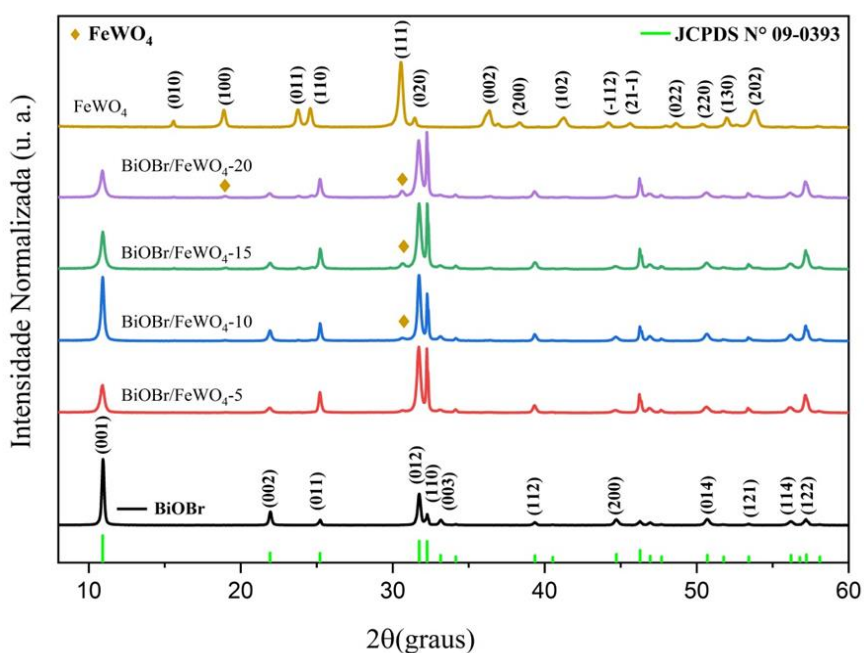
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difratogramas de raios X

Os padrões de difração de raios X (PDRXs) para as amostras são apresentados na Figura 5. Nessa figura foi possível ver que as amostras apresentam boa cristalinidade, e nenhuma impureza para as heterojunções foi identificada. O PDRX para o BiOBr apresenta picos de difração em 2θ 10.95, 21.95, 25.23, 31.74, 32.29, 33.16, 39.33, 44.69, 50.69, 53.39, 56.17 e 57,18 atribuídos aos respectivos planos (001), (002), (011), (012), (110), (003), (112), (200), (014), (121), (114) e (122) os quais podem ser indexados ao BiOBr em sua fase tetragonal de acordo com dados do Comitê unificado de padrões de difração de pó (JCPDS) ficha N° 09-0393 (Zhang *et al.*, 2019).

No PDRX do BiOBr puro se destaca o pico (001) por possuir maior intensidade em relação aos demais picos, isso ocorre devido mudança na orientação parcial da rede tetragonal. Fato similar foi observado em trabalhos recentes na literatura, Zhang *et al.* (2013) demonstraram que produtos BiOBr, preparados pela hidrólise de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sob diferentes condições de solvente, mostraram aumento na intensidade do pico (001) devido a alta exposição das facetas (001).

Figura 5 - PDRX dos compostos: BiOBr puro; BiOBr/ FeWO_4 -5%; BiOBr/ FeWO_4 -10%; BiOBr/ FeWO_4 -15% e BiOBr/ FeWO_4 -20% e FeWO_4



Fonte: Dados da pesquisa (2023)

Nos padrões de DRX para as heterojunções de BiOBr/FeWO₄ (5,10, 15 e 20%), foi possível notar uma diminuição do pico (001) referente ao BiOBr, o que pode ser atribuído a redução dos cristalitos para dimensões nanométricas. O aumento da intensidade dos picos (012) e (110) sugere a exposição das facetas desses planos. Os picos em 18,96 ° e 30,61° referentes aos planos (100) e (111), respectivamente, são atribuídos aos cristais de FeWO₄, que apresentam estrutura monoclinica tipo wolframita, JCPDS n° 46-1446 (Gao; Liu, 2017). É visível que, com aumento da concentração de FeWO₄ ocorre um aumento da intensidade dos picos citados, o qual sugere que FeWO₄ faz parte da composição da estrutura proposta.

5.2 Espectroscopia Raman

Os resultados da Espectroscopia Raman para o BiOBr e heterojunções BiOBr/FeWO₄ são apresentados na Figura 6. As posições das bandas Raman se referem à ordem de curto alcance, enquanto as larguras são relacionadas ao grau de cristalinidade, defeitos e agrupamento de partículas (Zhang *et al.*, 2013). A análise da teoria de grupo prediz que o BiOBr como estrutura tetragonal apresenta os seguintes modos normais de vibração:

$$T = 2A_{1g}(\text{Ra.}) + B_{1g}(\text{Ra}) + 3E_g(\text{Ra}) + 2A_{2u}(\text{i.r.}) + 2E_u(\text{i.r.}), \quad (2)$$

Onde A_{1g}, B_{1g} e E_g são ativas no espectro Raman, já as espécies A_{2u} e E_u são ativas no infravermelho (Bunda; Bunda, 2014). Na presente investigação, quatro modos vibracionais foram encontrados para BiOBr, que estão presente na faixa de 90,8 cm⁻¹ e 118 cm⁻¹ referente ao modo A_{1g}, na faixa de 160,7 cm⁻¹ pertencente ao modo E_g e na faixa de 379 cm⁻¹ relacionado ao modo B_{1g}.

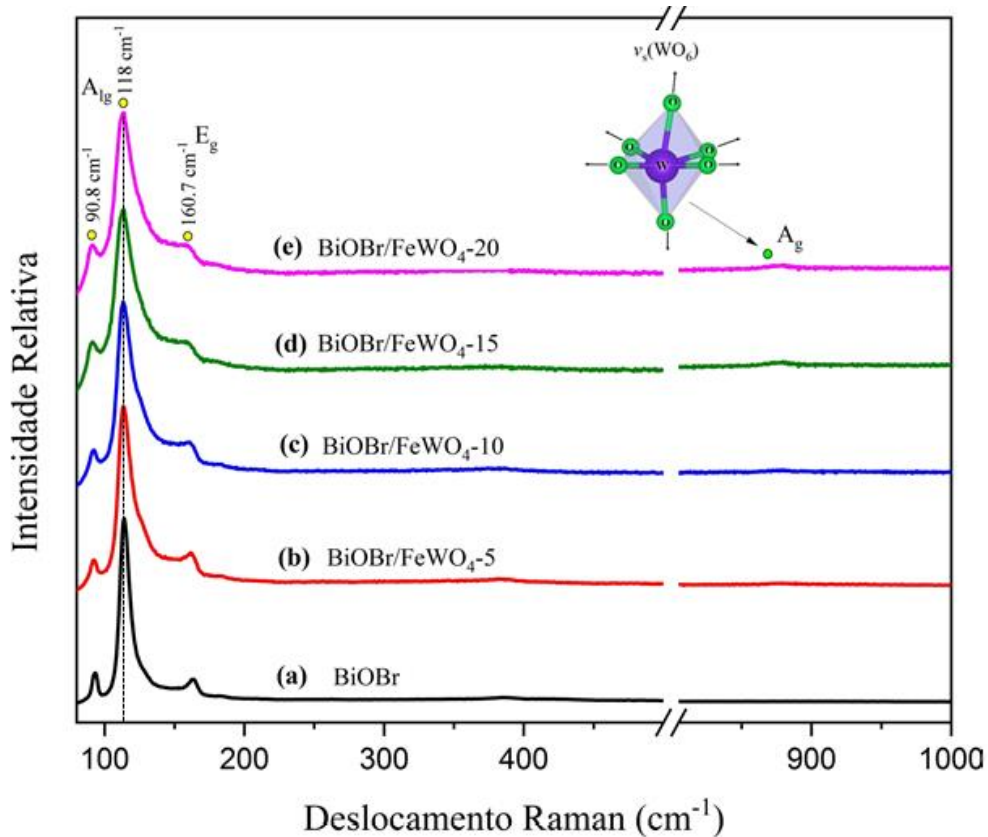
A banda que aparece em 90,8 cm⁻¹ se refere ao modo de vibração de primeira ordem do metal Bi (A_{1g}). A banda forte caracterizada pelo pico bem definido em 118 cm⁻¹ pode ser atribuída ao modo de estiramento Bi-Br interno (A_{1g}), enquanto o modo vibracional observado em cerca de 160,7 cm⁻¹ pode ser atribuído ao estiramento Bi-Br interno (E_g). O modo extremamente fraco em 379 cm⁻¹ pode ser atribuído ao movimento dos átomos de oxigênio do modo B_{1g}. Estes valores são coerentes com os relatados na literatura (Wu et al., 2016; Andrade et al., 2023).

Segundo a análise da teoria de grupo a estrutura da wolframita possui 36 vibrações sendo 18 modos ativos no Raman e 18 modos referentes ao infravermelho no ponto:

$$T = 8A_g(\text{Ra.}) + 10B_g(\text{Ra}) + 8A_{2u}(\text{i.r.}) + 10B_u(\text{i.r.}), \quad (3)$$

Sendo A_g e B_g ativas no espectro Raman, enquanto as espécies A_{2u} e B_u são ativas no infravermelho. Foi possível observar apenas um modo vibracional com baixa intensidade referente ao $FeWO_4$ presente nas heterojunções $BiOBr/FeWO_4$ – 10%, 15 e 20%, dado pelo pico $876,3\text{ cm}^{-1}$ (A_g) que está relacionado ao alongamento simétrico do octaédrico WO_6 (Macêdo, 2011; Gao; Liu, 2017). Na heterojunção $BiOBr/FeWO_4$ – 5% não se notou nenhum pico referente ao $FeWO_4$, pois estes aumentam a intensidade gradualmente conforme aumenta o teor de $FeWO_4$.

Figura 6- Espectros Raman para os compostos: (a) $BiOBr$ puro, (b) $BiOBr/FeWO_4$ -5%, (c) $BiOBr/FeWO_4$ -10% (d) $BiOBr/FeWO_4$ -15% e (e) $BiOBr/FeWO_4$ -20%

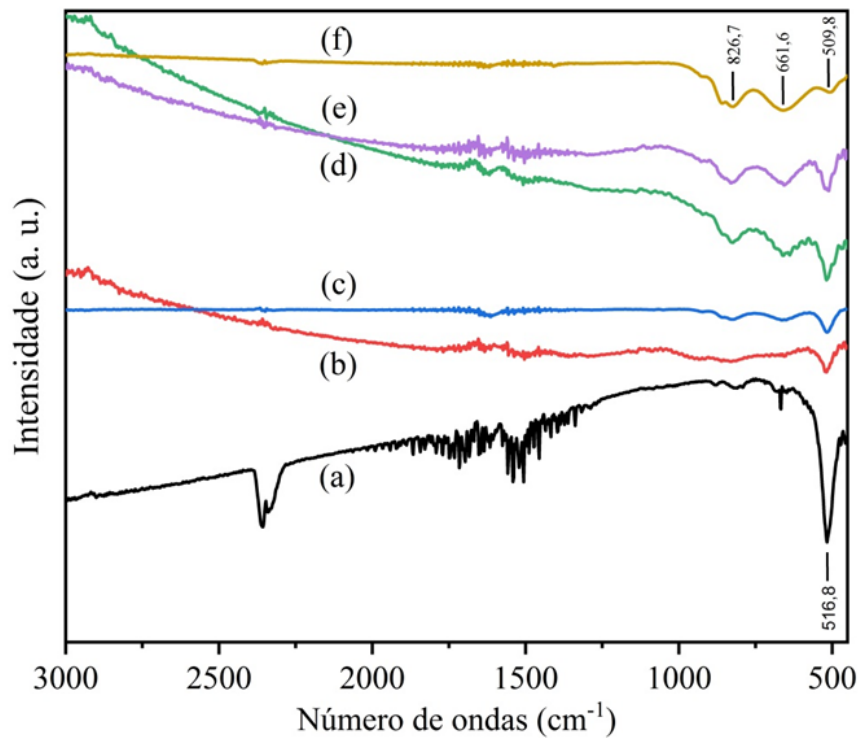


Fonte: Dados da pesquisa (2023).

5.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Espectros FTIR na faixa de $3.000 - 400\text{ cm}^{-1}$ foram registrados para $BiOBr$, $FeWO_4$, $BiOBr/FeWO_4$ -5%, $BiOBr/FeWO_4$ -10%; $BiOBr/FeWO_4$ -15% e $BiOBr/FeWO_4$ -20% são mostrados na Figura 7. O $BiOBr$ mostra um pico característico em 516.8 cm^{-1} que representa as vibrações de estiramento das ligações Bi-O (Gao *et al.*, 2018; Zhao *et al.*, 2020).

Figura 7 - Espectros FTIR para (a) BiOBr, (b) BiOBr/FeWO₄-5%, (c) BiOBr/FeWO₄-10%, (d) BiOBr/FeWO₄-15%, (e) BiOBr/FeWO₄-20 % e (f) FeWO₄



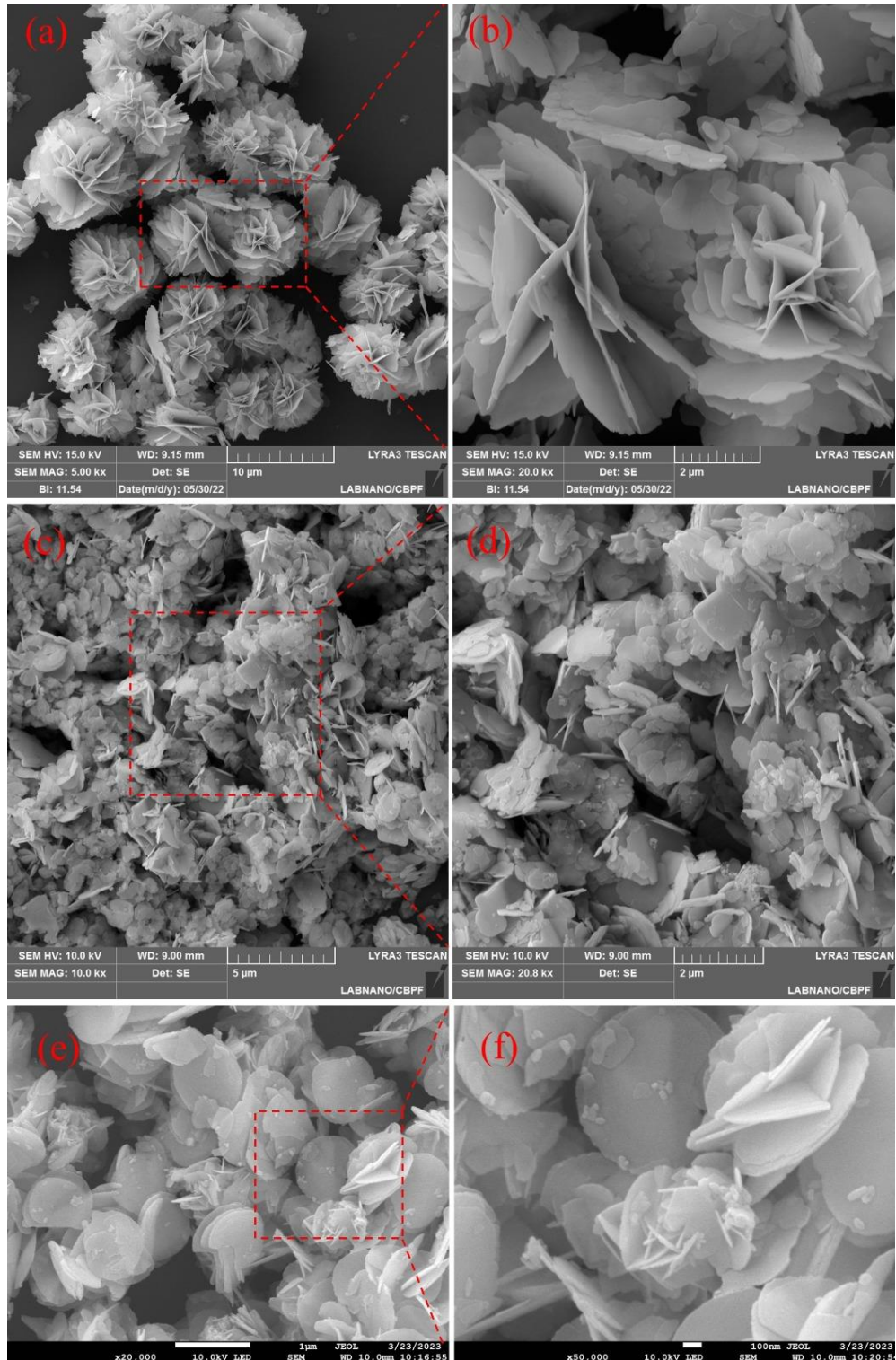
Fonte: Dados da pesquisa (2023).

Como é ilustrado na Figura 7, o FeWO₄ apresenta picos intensos em 509,8; 661,6 e 826,7 cm⁻¹, que equivalem, respectivamente, à deformação assimétrica de Fe-O, modo de alongamento W e vibração simétrica de oxigênio em Fe-OW (Buvaneswari *et al.*, 2015; Kovács *et al.*, 2017; Karthikeyan *et al.*, 2020). Quanto as heteroestruturas a presença de novos modos confirmam a combinação entre BiOBr e FeWO₄.

5.4 Microscopia eletrônica de varredura

As morfologias das amostras de BiOBr sintetizadas foram caracterizadas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na Figura 8, são apresentadas as imagens de MEV para amostras BiOBr, BiOBr/FeWO₄-5%, e BiOBr/FeWO₄-15%. Na Figura 8a-b, é possível observar que para a amostra de BiOBr, uma morfologia tipo microfiores de aproximadamente 6 – 11 µm foi observada, formada a partir do empilhamento de nanofolhas ultrafinas. Já nas figuras 6 c-f, nota-se se que diferentemente do BiOBr puro, para amostra de heterojunções BiOBr/FeWO₄ (Anexo A) uma morfologia tipo nanolamelas foram observadas. Além do mais, na superfície das nanolamelas, foi observado pequenas estruturas, o que pode ser atribuída para estrutura de FeWO₄.

Figura 8 - Imagens MEV em diferentes ampliações para os compostos: (a-b) BiOBr puro, (c-d) BiOBr/ FeWO_4 -5% e (e-f) BiOBr/ FeWO_4 -15%

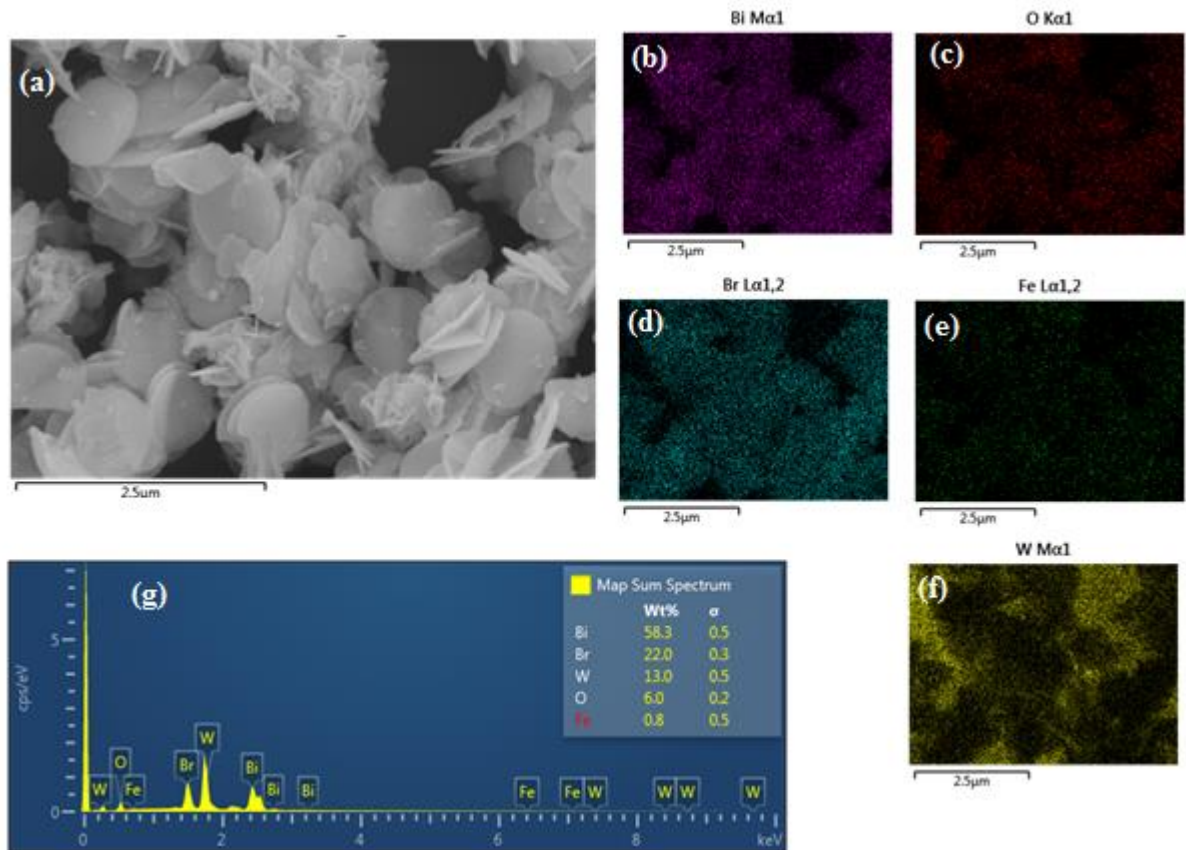


Fonte: Dados da pesquisa (2023).

O mapeamento de energia dispersiva de raios-X (EDX) foi realizado para distribuição elementar na amostra BiOBr/FeWO₄-15%. As imagens EDX para heterojunção BiOBr/FeWO₄-15% é ilustrada na Figura 9. Nessa figura foi possível observar que a presença

dos elementos Bi, Br, Fe, W, e O, aparecem de forma bem distribuídas uniformemente na superfície composta, assim confirmando a composição da estrutura proposta.

Figura 9- (a) Figura MEV de referência do BiOBr/ FeWO₄-15% para análise EDX, (b-f) Mapeamento EDX e (g) Imagem EDX de BiOBr/FeWO₄-15%

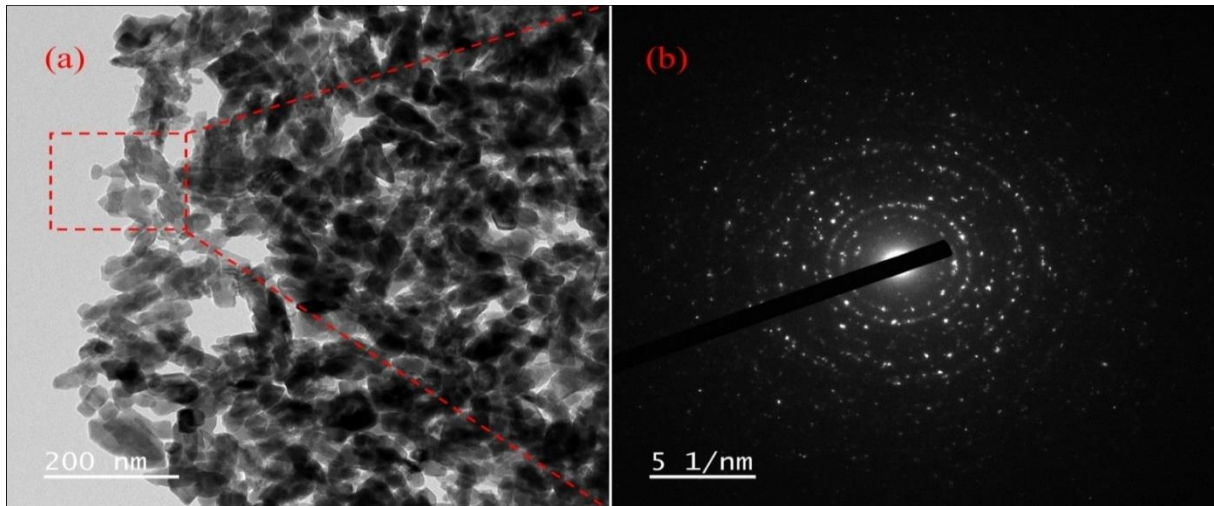


Fonte: Dados da pesquisa (2023).

5.5 Microscopia eletrônica de transmissão

A Figura 10a apresenta uma imagem de Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para FeWO₄, podendo assim observar uma morfologia em forma de bastonetes. A Figura 10b mostra os padrões de difração de elétrons da área destacada na forma de anéis, o qual condizem com caráter policristalino para FeWO₄, tendo em vista que o crescimento dos nanocristais de FeWO₄ ocorre através de vários planos, ou seja, não possui um plano preferencial. Os nanocristais de FeWO₄ também podem ser indexados a uma estrutura monoclinica do tipo wolframita.

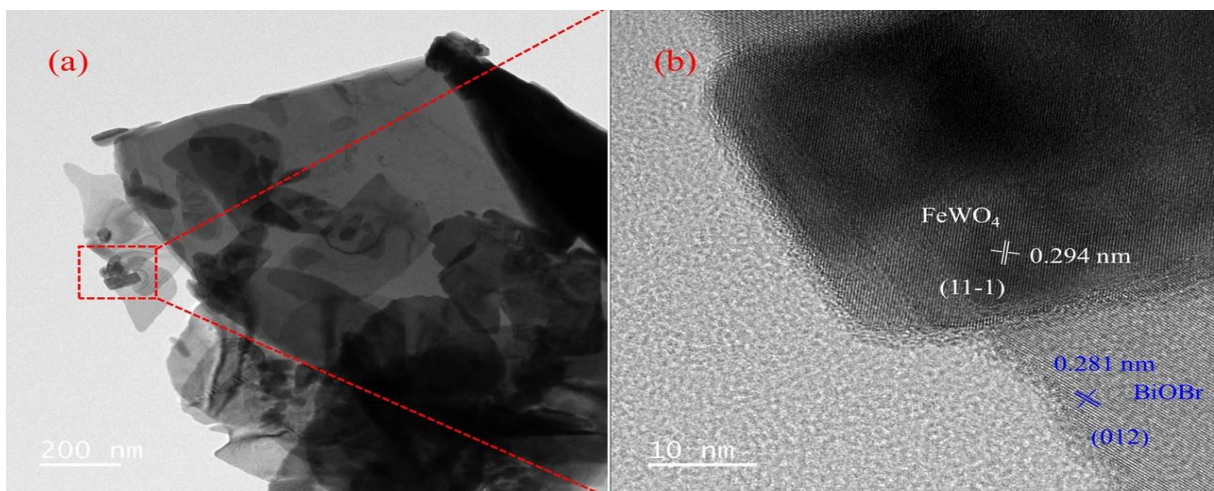
Figura 10 - (a) Imagem MET do FeWO₄ e (b) SAED FeWO₄



Fonte: Dados da pesquisa (2023).

A Figura 11a apresenta uma imagem MET para heterojunções BiOBr/FeWO₄ – 15%. Nessa imagem foi possível observar nanobastões na superfície do BiOBr, os quais podem ser atribuídos ao FeWO₄. Assim, propomos que o FeWO₄ está interagindo fortemente com a superfície do BiOBr e bem distribuídas no compósito mostrando então que ocorre uma boa interação entre BiOBr e FeWO₄. A Figura 11b mostra a imagem MET-AR para heterojunções BiOBr/FeWO₄ – 15% com distâncias interplanares de 0,294 nm e 0,281 nm, que estão relacionadas aos planos (11-1) e (012), respectivamente. A junção dos dois tipos de franjas de rede no compósito retrata a formação de conexão interfacial entre as nanopartículas de BiOBr e FeWO₄ no composto, no qual será importante para o movimento de portadores de carga fotoinduzida entre os dois componentes.

Figura 11 - (a) Imagem MET para heterojunções BiOBr/ FeWO₄ – 15% e (b) Imagem MET-AR de heterojunções BiOBr/ FeWO₄ – 15%

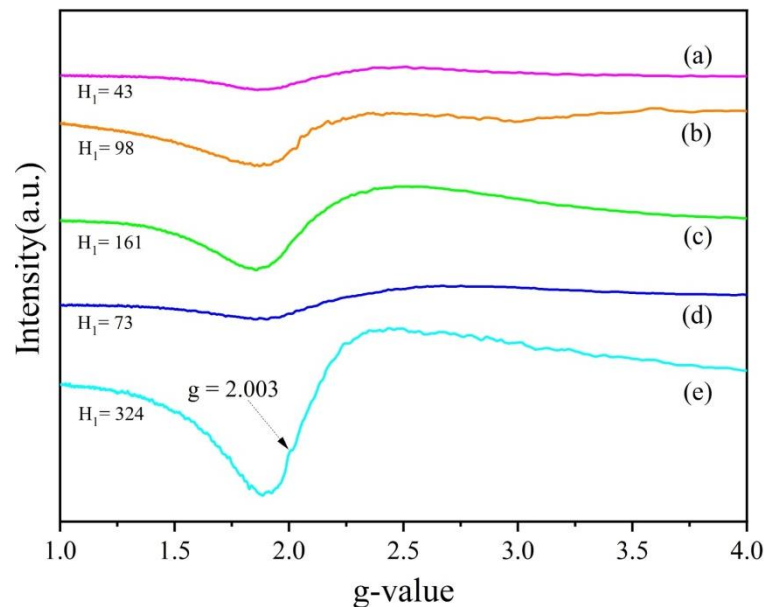


Fonte: Dados da pesquisa (2023).

5.6 Ressonância paramagnética eletrônica

A Ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é uma poderosa ferramenta na identificação e quantificação vacâncias de oxigênio na superfície de semicondutores. Uma vez formado vacância de oxigênio na superfície do material, elétrons pode ser desemparelhados, sendo estes susceptíveis a técnica (AI *et al.*, 2020). As vacâncias de oxigênio na superfície (VOSs) podem aumentar significativamente a atividade fotocatalítica, visto que são importantes áreas de adsorção e ativos, funcionando como armadilhas de carga para evitar a recombinação de pares elétron/buraco fotogerados. Foram realizados espectros de Ressonância de Spin Eletrônico (RSE) de baixa temperatura para determinar a presença das vacâncias de oxigênio na superfície e suas propriedades no BiOBr, FeWO₄ e nas heterojunções BiOBr/FeWO₄ (5, 10, 15%). Na Figura 12, é possível comprovar a existência de vacâncias de oxigênio nas estruturas, pois os catalisadores apresentam um sinal RPE em aproximadamente $g = 2.003$, referente a espécie paramagnética proveniente de lacunas de oxigênio que capturam e estabilizam elétrons individuais. No entanto, a intensidade do sinal (H) é proporcional à quantidade de vacância de oxigênio, ou seja, quanto maior o H maior o VOSs. Com isso, notavelmente a heterojunção BiOBr/FeWO₄-15%, apresenta maior quantidades de VOSs quando comparado aos demais catalisadores (Sun *et al.* 2021).

Figura 12 - Espectros EPR de baixa temperatura (a) BiOBr, (b) FeWO₄, (c) BiOBr/FeWO₄-5%, (d) BiOBr/FeWO₄-10% e (e) BiOBr/FeWO₄-15%



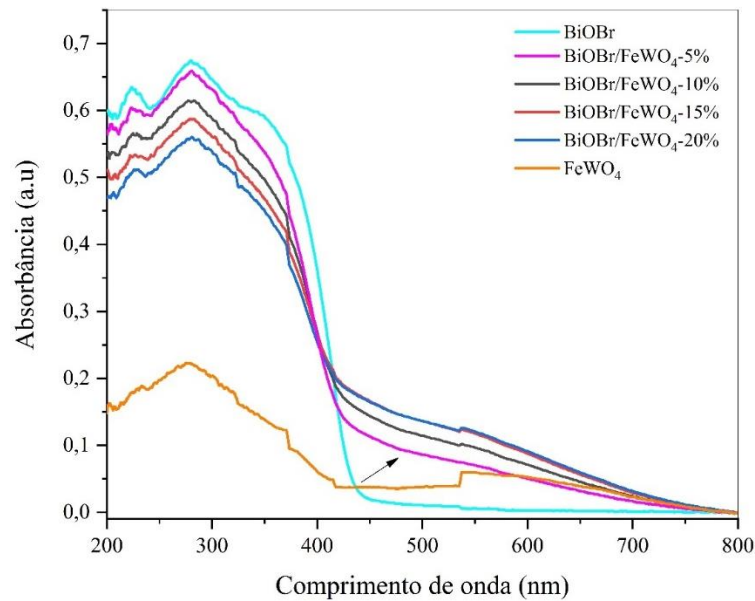
Fonte: Dados da pesquisa (2023).

5.7 Análise de estrutura eletrônica

A Figura 13 ilustra o espectro de absorção UV-Vis para BiOBr, FeWO₄ e suas respectivas heterojunções. Nessa figura foi observado um aumento de intensidade da banda de absorção na região UV, bem como na região do visível, perfil este que pode ser atribuído a contribuição do FeWO₄ na maior absorção de fótons devido menor valor de band gap.

Todas as amostras exibem uma ampla absorção óptica na faixa abaixo de 410 nm, que pode está relacionada à transição eletrônica banda-banda para BiOBr. A cauda presente em 410-490 nm corresponde à absorção óptica relacionada ao estado de superfície das nanopartículas de BiOBr. Quando comparado ao BiOBr puro, percebe-se que a absorção óptica relacionado ao estado de superfície do BiOBr é melhorada nos espectros das heterojunções BiOBr/FeWO₄ e ocorre uma ampla absorção na faixa de 490-800 nm com a presença de um pico a aproximadamente 540 nm.

Figura 13 - Espectros UV-vis para BiOBr, BiOBr/FeWO₄-5%, BiOBr/FeWO₄-10%, BiOBr/FeWO₄-15%, BiOBr/FeWO₄-20 % e FeWO₄



Fonte: Dados da pesquisa (2023).

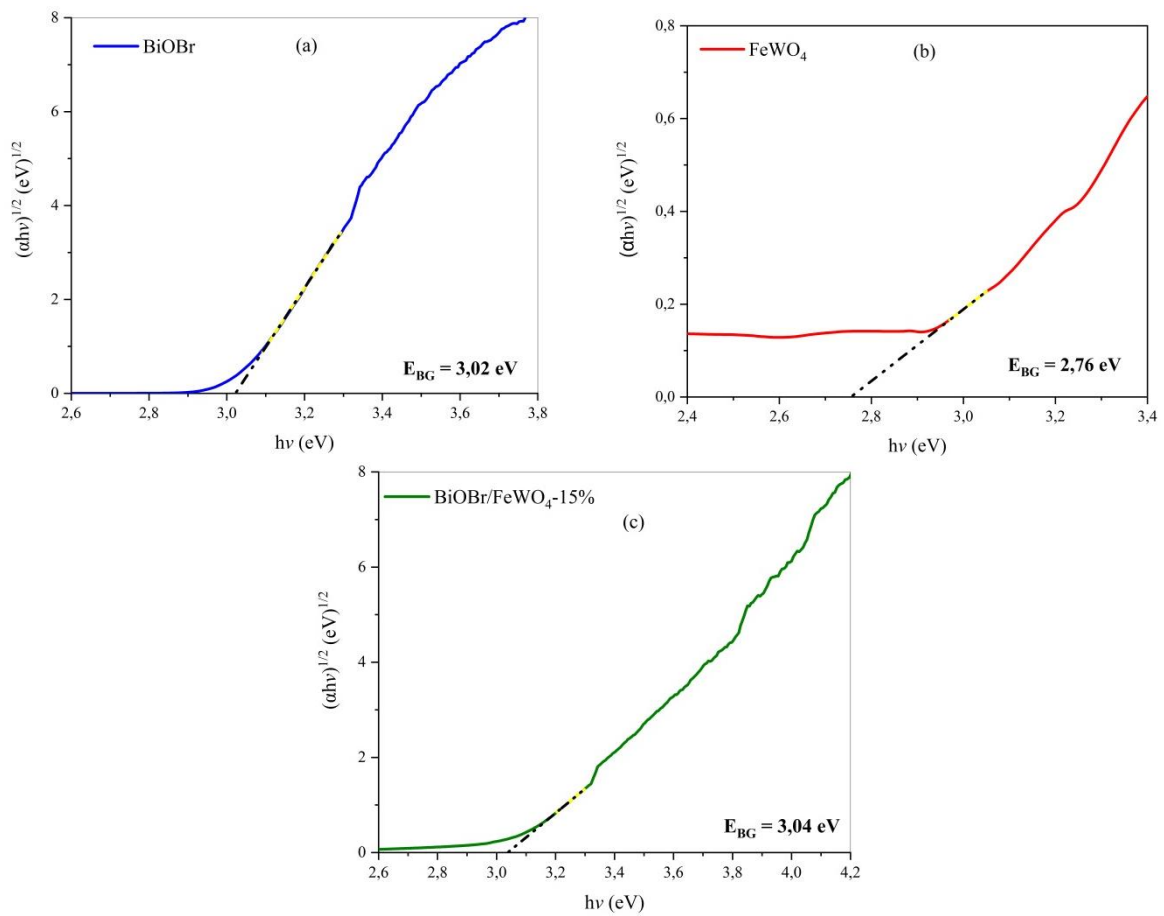
Na Figura 14a-c são apresentados os valores de band gap para BiOBr, FeWO₄ e BiOBr/FeWO₄-15%. A partir do modelo de Tauc (Yang *et al.*, 2009) foram estimadas as energias de band gap, conforme a Equação (4):

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_{bg}) \quad (4)$$

Em que α é o coeficiente de absorção, n é o valor associado ao tipo de transição do material, A é a constante de proporcionalidade, ν é a frequência da luz, h é a constante de Planck e E_{bg} é a energia do intervalo de banda (Moura, 2020).

Ademais, os tipos de transições eletrônicas atenderam ao valor $n = 2$ para transições diretas ou $1/2$ para indiretas. O FeWO_4 (Almeida, 2013) e BiOBr (Xia *et al.*, 2014) são semicondutores indiretos, dessa forma foi atribuído o valor de $1/2$ para n . o band gap foi calculado a partir do gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus energia do fóton incidente ($h\nu$) conforme as (Figura 14a-c).

Figura 14- Energia de gap das heteroestruturas (a) BiOBr , (b) FeWO_4 e (c) $\text{BiOBr/FeWO}_4\text{-15\%}$



Fonte: Dados da pesquisa (2023).

Como ilustrado na Figura 14a-c e a Tabela 2, os valores de band gap são praticamente iguais. Os valores de band gap encontrados para BiOBr , $\text{BiOBr/FeWO}_4\text{-5\%}$, $\text{BiOBr/FeWO}_4\text{-10\%}$, $\text{BiOBr/FeWO}_4\text{-15\%}$, $\text{BiOBr/FeWO}_4\text{-20\%}$ e FeWO_4 , foram respectivamente 3,02; 3,09; 3,05; 3,04; 3,03 e 2,76. Os valores de BiOBr e FeWO_4 estão em concordância com os reportados pela literatura (Zhang *et al.*, 2019).

Para efeito de comparação, percebe-se que as heterojunções BiOBr/FeWO₄ possuem valores de band gap ligeiramente maiores do que o valor de band gap estimado para o BiOBr, sugerindo então que o FeWO₄ possui a capacidade de expandir a absorção do BiOBr para a região do visível.

Tabela 2 - Valores da Energia de band gap

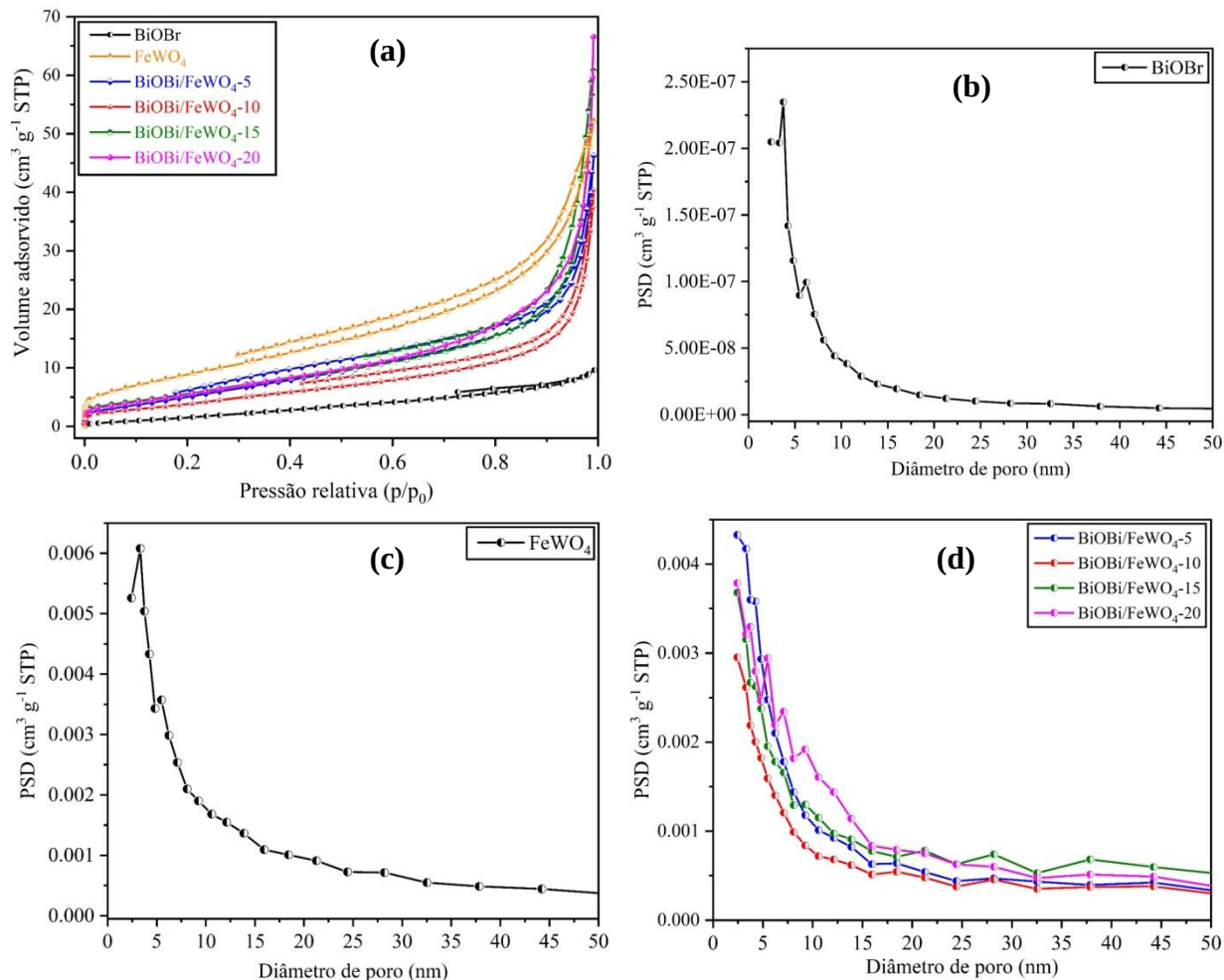
Compostos	E _{bg} (eV)
BiOBr	3,02
BiOBr/FeWO ₄ -5%	3,09
BiOBr/FeWO ₄ -10%	3,05
BiOBr/FeWO ₄ -15%	3,04
BiOBr/FeWO ₄ -20%	3,03
FeWO ₄	2,76

Fonte: Dados da pesquisa (2023).

5.8 Estudos de adsorção

A área superficial específica e a distribuição do tamanho e volume dos poros foram obtidas através de fisissorção de nitrogênio. A Figura 15a exibe a isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio para o BiOBr, FeWO₄ e para as heterojunções BiOBr/FeWO₄ (5%, 10%, 15% e 20%). Os catalisadores apresentaram isoterma de adsorção-dessorção do tipo IV, tipo esse característico por possuir estabilização do volume adsorvido, devido ao volume de poros. De acordo com a classificação da IUPAC a isoterma possui um ciclo de histerese H3, sugerindo a presença de mesoporos (2 – 50 nm). (Sun *et al.*, 2021). As curvas relacionadas a distribuição de tamanhos de poros estabelecidas pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) são apresentadas nas Figuras 15 b-c.

Figura 15- (a) Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e as correspondentes curvas de distribuição de tamanho de poro BJH das amostras obtidas: (b) BiOBr, (c) FeWO_4 e (d) Heterojunções BiOBr/ FeWO_4 - (5, 10,15 e 20%)



Fonte: Dados da pesquisa (2023).

Para mais detalhes foram expostos na Tabela 3 os valores da área de superfície, tamanho médio dos poros e volume dos poros. Também foi observado que o valor da área superficial para BiOBr é 0.00053 m²/g, enquanto, para as heterojunções BiOBr/ FeWO_4 , os valores da área superficial aumentam significativamente e chegam até 23.5 m²/g. Logo, a formação das heterojunções propicia o aumento da área superficial, favorecendo assim o desempenho fotocatalítico (Andrade *et al.*, 2023). Estas amostras são constituídas por poros com tamanhos entre 2,43 – 3,75 nm, classificados então como mesoporos, já que segundo a IUPAC diâmetros entre 2 e 50 nm são denominados como mesoporos (Frantz, 2015).

Tabela 3 - Áreas superficiais específicas e tamanhos médios de poros de heterojunções BiOBr/FeWO₄

Compostos	Área de superfície (m ² /g)	Tamanho médio dos poros (nm)	Volume dos poros (cm ³ /g)
BiOBr	3,02	3.75	0.000006
FeWO ₄	3,09	3.32	0.08
BiOBr/FeWO ₄ -5%	3,05	2.43	0.07
BiOBr/FeWO ₄ -10%	3,04	2.43	0.06
BiOBr/FeWO ₄ -15%	3,03	2.43	0.09
BiOBr/FeWO ₄ -20%	2,76	2.43	0.10

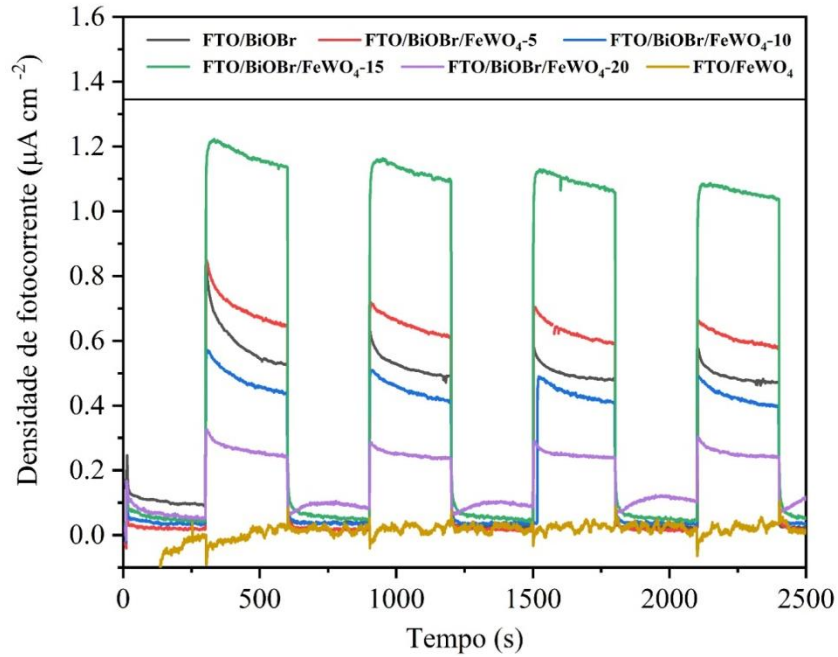
Fonte: Dados da pesquisa (2023).

5.9 Fotocorrente-tempo transiente

O desempenho fotocatalítico de semicondutores depende intrinsecamente de três fatores: (1) absorção da luz, (2) separação de portadores de carga e (3) migração acompanhada por redox de superfície. Tendo em vista esses aspectos, as propriedades de absorção óptica e características de banda de energia dos semicondutores BiOBr e FeWO₄ e suas heterojunções foram investigadas por UV-vis (Figura 13), enquanto a capacidade de separação de portadores de carga foi analisado por um experimento de fotoeletroquímica (Figura 16) (Yang *et al.*, 2016).

Como ilustrado na Figura 16, as heteroestruturas BiOBr, FeWO₄ e as heterojunções BiOBr/FeWO₄ (5%, 10%, 15% e 20%) demonstraram respostas fotocorrentes estáveis durante sucessivos ciclos de iluminação On/Off, além da separação efetiva de portadores de carga e a coleta de elétrons bem-sucedida para as amostras dentro da célula eletroquímica (Yang *et al.*, 2016). A resposta da fotocorrente diminuiu na seguinte ordem: BiOBr/FeWO₄-15%, BiOBr/FeWO₄-5%, BiOBr, BiOBr/FeWO₄-10%, BiOBr, BiOBr/FeWO₄-20% e FeWO₄. Para heterojunções, apenas BiOBr/FeWO₄-15% e BiOBr/FeWO₄-5% apresentaram maior densidade de fotocorrente do o BiOBr puro, mas em compensação quando comparadas ao FeWO₄ todas as heterojunções possuíam densidade de fotocorrente maiores. No entanto, a segregação e a recombinação de pares elétron-buraco dos portadores fotogerados podem ser suprimidas efetivamente a partir das interações entre BiOBr e FeWO₄. O BiOBr/FeWO₄-15% apresentou a maior intensidade de fotocorrente, revelando sua maior capacidade de separação de carga como também reportado na literatura (Fu *et al.*, 2019).

Figura 16 - Respostas de fotocorrentes dos compostos: BiOBr, FeWO₄, BiOBr/FeWO₄-5%, BiOBr/FeWO₄-10%, BiOBr/FeWO₄-15% e BiOBr/FeWO₄-20%



Fonte: Dados da pesquisa (2023).

5.10 Atividade fotocatalítica

Os dados da cinética da degradação dos corantes Rodamina B (Rhb) e Alaranjado de metila (AM), usando catalisadores de BiOBr e heterojunção BiOBr/FeWO₄ em diferentes percentuais, foram realizados como sendo cinética de pseudo-primeira ordem como ilustrado na equação (5):

$$-\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (5)$$

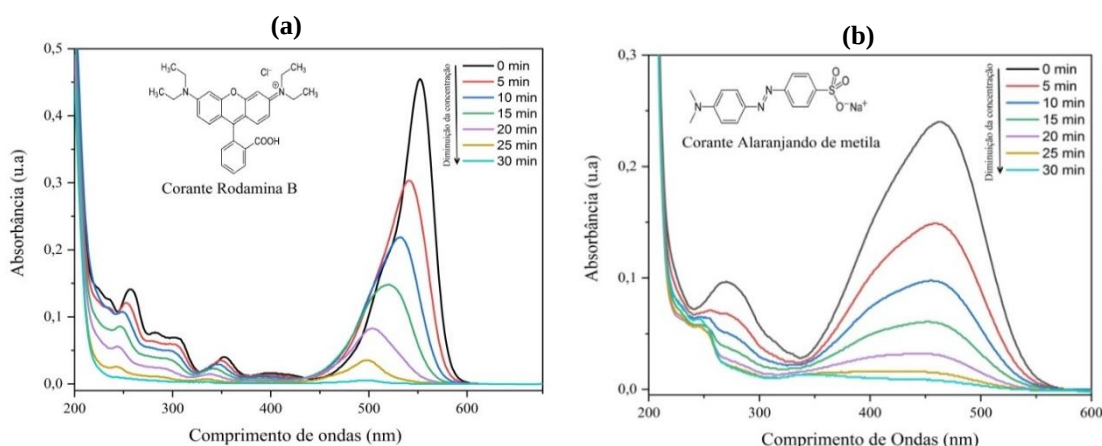
Em que, C_0 é a concentração inicial do corante, C é a concentração do corante após um determinado tempo de reação t , e k é a constante de velocidade da reação.

Na Figura 17 é ilustrado a evolução do espectro de absorção para degradação do (a) corante rodamina B e (b) alaranjado de metila usando BiOBr/FeWO₄-15% como fotocatalisador. A taxa de degradação do corante é determinada pela redução do pico de maior intensidade durante os 30 min de exposição sob a luz UV. O pico denominado como “0 min” se refere à suspensão mantida no escuro por 30 min antes de receber irradiação, de modo a assegurar um equilíbrio físico de adsorção/dessorção entre as partículas da heterojunção e o corante em solução.

A Figura 17a apresenta uma diminuição da absorbância decorrente da destruição de cromógeno do corante RhB, o que implica a decomposição eficiente do anel xanteno presente na molécula (Zhou *et al.*, 2011). As variações do espectro UV-vis demonstram uma mudança no comprimento de ondas do pico de absorção principal em 554 nm para comprimento de ondas menores (~ 506 nm), apresentando assim um desvio na região do visível para o azul. Esse deslocamento dos picos é decorrente da remoção de grupo etil, causada pelo ataque de espécies ativas de oxigênio. Como ilustrado na Figura 17a, após 30 min todo corante é degradado, indicando a atividade do catalisador.

Na Figura 17b é possível observar que o AM absorve luz especialmente na faixa de 350-550 nm, e o pico máximo de absorção é de aproximadamente 450 nm, sem apresentar deslocamento no comprimento de onda no decorrer do tempo de análise. A absorbância em “0 min” é quase inalterada, o que corrobora que AM sofre apenas uma leve adsorção física nas superfícies das nanopartículas de BiOBr/FeWO₄-15%. Porém, após a irradiação a absorbância da solução diminuiu consideravelmente. Segundo a lei de Beer-Lambert, a concentração de uma solução está diretamente relacionada às suas características de absorção óptica. Dessa forma, os resultados obtidos apontam que a maior parte do corante AM foi degradada (You *et al.*, 2021).

Figura 17- Diminuição do espectro de absorção do (a) corante Rodamina B e (b) corante Alaranjado de metila em função do tempo com emprego de catalisador BiOBr/FeWO₄-15%



Fonte: Dados da pesquisa (2023).

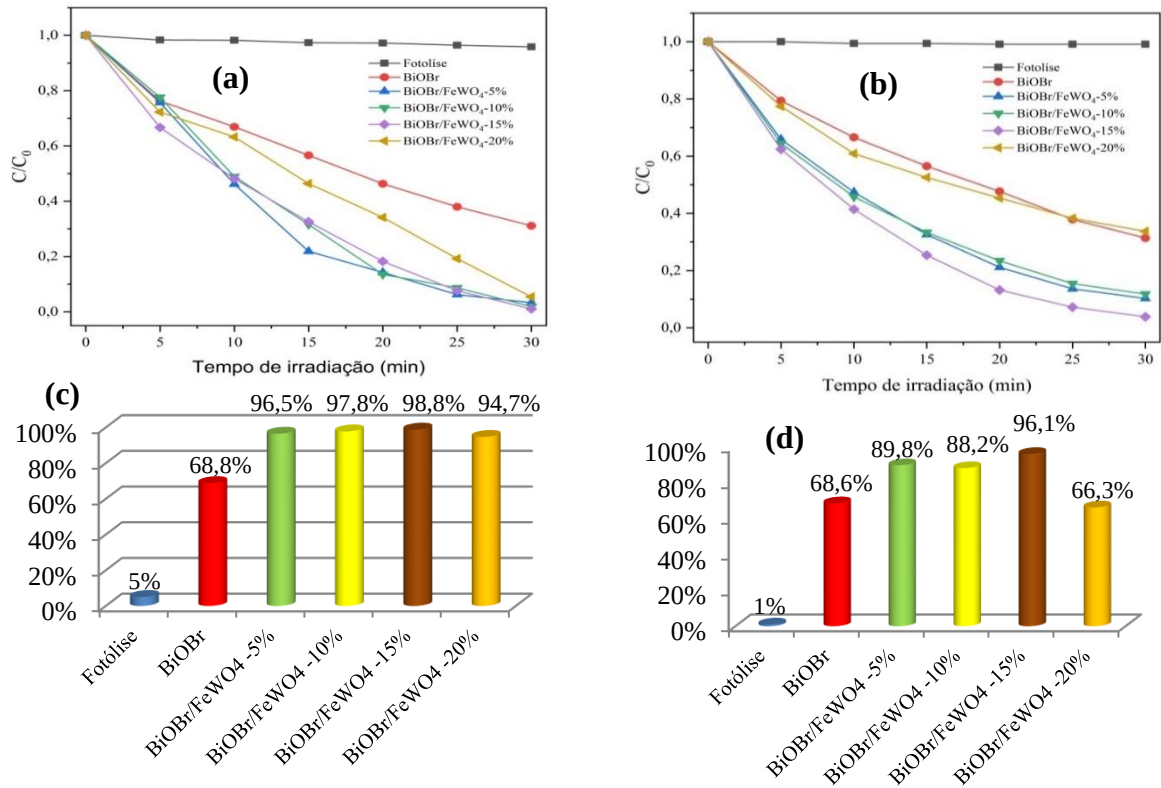
A Figura 18a mostra a curva de decaimento para fotodegradação do corante RhB usando diferentes catalisadores. Como mostrado nessa figura, para fotólise, praticamente não ocorre degradação do corante RhB. Quando o fotocatalisador é adicionado à solução de corante, e irradiado, diferentes atividades fotocatalíticas são observadas. Para as heterojunções BiOBr/FeWO₄-5%, BiOBr/FeWO₄-10%, BiOBr/FeWO₄-15%, uma degradação de,

aproximadamente, 96,5%; 97,8% e 98,8% em 30 min, respectivamente. Figura 18a e 18c. O aumento do percentual de FeWO_4 na composição da heterojunção melhorou a performance fotocatalítica, porém, para heterojunção $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ -20%, uma tendência na redução da atividade fotocatalítica foi observada

Como ilustrado na Figura 18b, para a fotólise o corante AM, a concentração também permanece praticamente inalterada. Quando o fotocatalisador é adicionado ao sistema fotocatalítico e irradiado, um aumento de atividade fotocatalítica foi observado. O aumento do percentual de FeWO_4 (5 – 15%) em BiOBr , aumentou a atividade fotocatalítica, exceto para $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ -20%, o qual foi observado uma redução da performance fotocatalítica. A heterojunção $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ -15% degradou, aproximadamente, 96,10% do corante AM em 30 min, enquanto para BiOBr e $\text{BiOBr}/\text{FeWO}_4$ -20%, foram encontrados valores de 68,60% e 66,30% de degradação (Figuras 18b e 18d).

Diante disso, pode-se afirmar que ao adicionar uma quantidade adequada de FeWO_4 ocorre a formação de uma heterojunção semicondutora, resultando na separação efetiva de elétrons e lacunas fotogerados. Quando há a introdução excessiva de FeWO_4 , um grande número de estrutura de FeWO_4 a superfície do BiOBr , limitando a absorção de luz pelo BiOBr e, logo, a atividade fotocatalítica (Zhang *et al.*, 2019).

Figura 18- Curva de decaimento da degradação do (a) corante Rh B e (b) corante alaranjado de metila em função do tempo com emprego do BiOBr e heterojunções BiOBr/ FeWO_4 ; Percentuais de degradação do corante Rh B (c) e AM (d) durante 30 min de irradiação da luz UV com utilização do BiOBr e heterojunções BiOBr/ FeWO_4

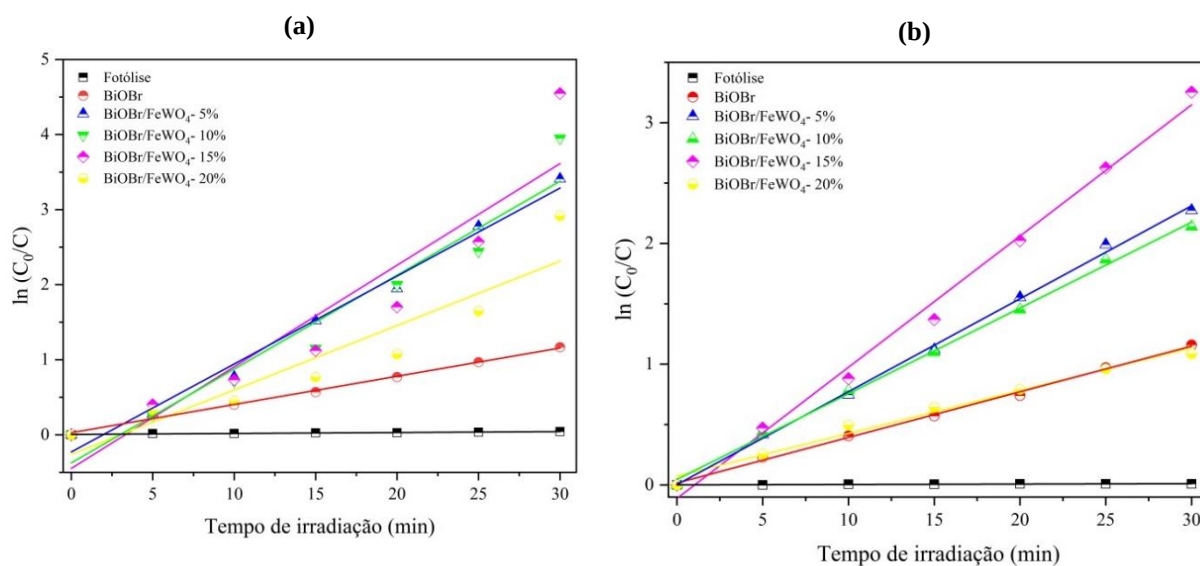


Fonte: Dados da pesquisa (2023).

Os dados cinéticos nos mostram de forma bem real a velocidade de degradação usando os fotocatalisadores. Na Figura 19a, são apresentados os dados cinéticos de fotodegradação do corante RhB usando diferentes fotocatalisadores BiOBr, BiOBr/ FeWO_4 -5%, BiOBr/ FeWO_4 -10%, BiOBr/ FeWO_4 -15%, BiOBr/ FeWO_4 -20%. Nessa figura é possível observar que a heterojunção BiOBr/ FeWO_4 -15% apresenta uma maior constante de velocidade com $k = 0,1353 \text{ min}^{-1}$ (Tabela 4), enquanto para BiOBr apresentou um menor valor, $k = 0,0376 \text{ min}^{-1}$.

Na Figura 19b, são ilustrados os dados cinéticos de fotodegradação do corante AM usando BiOBr, BiOBr/ FeWO_4 -5%, BiOBr/ FeWO_4 -10%, BiOBr/ FeWO_4 -15%, BiOBr/ FeWO_4 -20% como fotocatalisadores. A partir da Figura 19b e da Tabela 3, observa-se que a heterojunção BiOBr/ FeWO_4 -15% também apresenta maior constante de velocidade k quando adicionado ao corante AM. Em virtude de comparação, para BiOBr e BiOBr/ FeWO_4 -15% os valores de constante velocidade k foram iguais a $0,0377 \text{ min}^{-1}$ e $0,1086 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Para uma melhor visualização dos dados cinéticos, mais dados são apresentados na Tabela 4.

Figura 19 - Cinética de primeira ordem de degradação dos corantes (a) Rodamina B e (b) Alaranjado de Metila com emprego do BiOBr e heterojuções BiOBr/FeWO₄



Fonte: Dados da pesquisa (2023).

Tabela 4 - Cinética de fotocatalise de Rodamina B e Alaranjado de Metila com BiOBr, BiOBr/FeWO₄- 5%, BiOBr/FeWO₄-10%, BiOBr/FeWO₄-15% e BiOBr/FeWO₄-20%

Compostos	Rodamina B		Alaranjado de metila	
	k (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	R ²
Fotólise	$0,0012 \pm 1,4032E^{-4}$	0,930	$3,3521E^{-4} \pm 6,9147E^{-5}$	0,789
BiOBr	$0,0376 \pm 0,0011$	0,994	$0,0377 \pm 8,3128E^{-4}$	0,997
BiOBr/FeWO ₄ -5%	$0,1171 \pm 0,0062$	0,983	$0,0769 \pm 0,0015$	0,997
BiOBr/FeWO ₄ -10%	$0,1251 \pm 0,0144$	0,925	$0,0709 \pm 0,0015$	0,997
BiOBr/FeWO ₄ -15%	$0,1353 \pm 0,0226$	0,852	$0,1086 \pm 0,0040$	0,991
BiOBr/FeWO ₄ -20%	$0,0857 \pm 0,0145$	0,849	$0,0354 \pm 0,0020$	0,981

Fonte: Dados da pesquisa (2023)

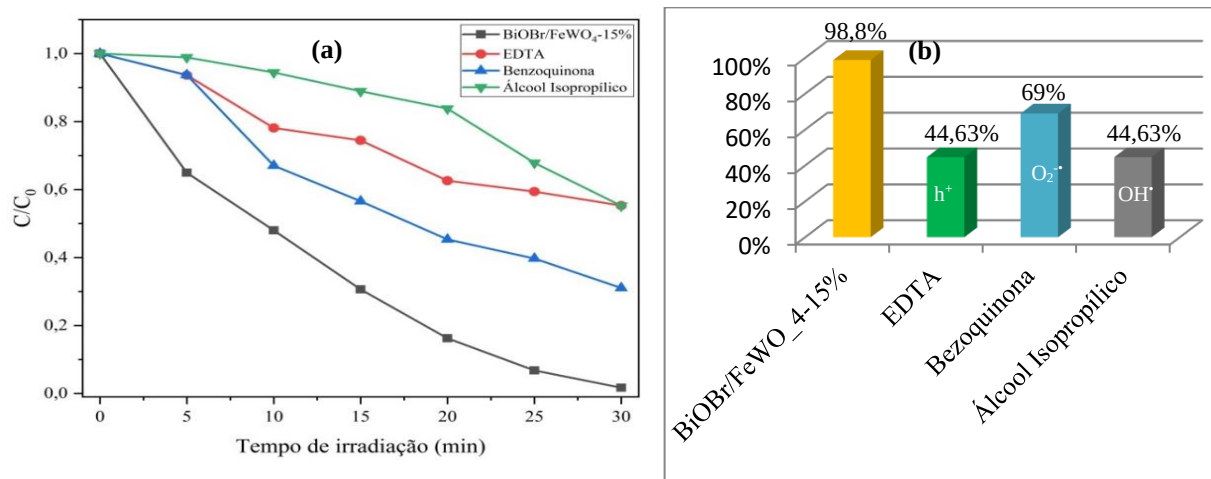
5.11 Experimento de identificação de espécies oxidativas

Com o intuito de identificar as principais espécies oxidativas durante o processo de degradação do corante RhB, foram usados os agentes ácidos etilenodiamino tetra-acético (EDTA), benzoquinona (BQ) e álcool isopropílico (IPA) como espécie marcadores de lacunas, radicais superóxido e hidroxila.

Na Figura 20a são ilustrados os experimentos com marcadores. Nessa figura foi possível observar que ambos, radical superóxido e radical hidroxila atuam em conjunto no processo de fotodegradação do corante RhB, pois após adicionar por exemplo quantidades de

álcool iso-propílico, uma redução na performance de degradação foi observada o que é mais bem ilustrado na Figura 20b.

Figura 20- Experiências de captura de espécies ativas durante fotodegradação do corante Rh B na presença de BiOBr/FeWO₄-15% sob irradiação de luz UV e (b) Porcentagem de degradação do corante Rh B na presença de BiOBr/FeWO₄-15% com utilização de sequestradores



Fonte: Dados da pesquisa (2023).

Após a adição de álcool isopropílico (IPA), responsável pela captura do radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), houve redução da fotodegradação quando comparado sem o uso de IPA no tempo de 0 a 30 min. Esse comportamento está relacionado com a participação deste radical no mecanismo reacional.

Quando foi adicionado o reagente benzoquinona, o qual é responsável pela captura de radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), a taxa de degradação da RhB com atuação da heterojunção BiOBr/FeWO₄-15% foi significativamente inibida. No entanto, na presença de EDTA a degradação do contaminante se mostrou menor do que com o fotocatalisador individualmente, identificando, então, que as lacunas (h^+) são espécies reativas dominantes no processo de degradação.

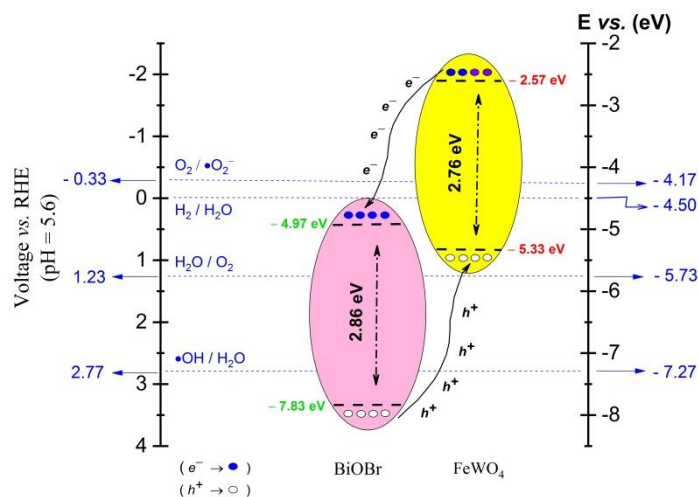
A Figura 20b mostra que o BiOBr/FeWO₄-15%, sem os agentes capturadores em 30 min de exposição a luz UV, degradou 98,8% do corante Rh B, enquanto com o EDTA, BQ e IPA, degradou, respectivamente, 44,63%; 69% e 44,63%. Dessa forma, foram identificadas as principais espécies oxidantes.

5.12 Mecanismo fotocatalítico

A partir do modelo matemático de Mott-Schottky foi possível confirmar os tipos de semicondutores para BiOBr e FeWO₄, como apresentado no Anexo B, o Mott-Schottky traça valores de inclinação negativa para o FeWO₄, consistente com semicondutor do tipo *p*. A inclinação dos gráficos Mott-Schottky de BiOBr positiva, indicando que BiOBr é um semicondutor do tipo *n*. Com valores determinados pelo teste de Mott-Schottky para os potenciais de banda plana (E_{fb}) e as energias de bandgap (E_{bg}) obtidas pela equação de Tauc, referentes aos compostos BiOBr e FeWO₄, foi possível estimar as energias da banda de condução e valência, possibilitando a construção do diagrama mostrando o alinhamento das bandas de energia potencial.

Como apresentado na Figura 21, o semicondutor FeWO₄ do tipo *p* ao ser acoplado com o BiOBr do tipo *n*, originou uma heterojunção do tipo *p-n*, provocando então uma ascendência das bandas de condução e de valência do FeWO₄ enquanto as bandas do BiOBr ocorreu um declínio até que houvesse um estado de equilíbrio. Quando a heterojunção BiOBr/FeWO₄ é irradiada pela luz UV, ocorre uma absorção dos fótons gerados e quando essa energia absorvida é maior ou igual ao band gap do BiOBr e do FeWO₄, elétrons são transferidos da banda de valência para a banda de condução, gerando então lacunas (h^+) na BV do FeWO₄. Os elétrons de BC de FeWO₄ podem ser promovidos para BC de BiOBr, assim como lacunas na BV de FeWO₄ podem ser transferidos para BV do BiOBr (Low *et al.*, 2017).

Figura 21 – Diagramas esquemático de transferência de elétrons fotogerados de FeWO₄ para BiOBr sob irradiação de luz UV-vis.



Fonte: Dados da pesquisa (2023).

Para uma proposta de mecanismo, sugere-se que para moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do catalisador podem reagir com elétrons resultando na formação de radical superóxido (detectado nos experimentos de marcadores). Paralelamente, as lacunas foto geradas podem reagir com moléculas de água adsorvidas resultando na formação do radical hidroxila. Tanto o radical superóxido, quanto radical hidroxila, atuam juntos no processo de degradação do corante RhB, como ilustrado na Figura 21.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram obtidas heterojunções do tipo BiOBr/FeWO₄ nos percentuais 5%, 10%, 15%, e 20% de FeWO₄ em BiOBr. Os PDRX revelaram a presença das fases tetragonal para BiOBr, enquanto para as heterojunções BiOBr/FeWO₄, além da fase tetragonal, foi também observado a estrutura monoclinica tipo wolframita, o qual foi atribuída para FeWO₄. Para os dados de Espectroscopia Raman e de Infravermelho (FTIR), além dos modos vibracionais correspondentes a BiOBr, também foi observado modos de baixa intensidade, o quais foram atribuídos para estrutura FeWO₄. As técnicas de DRX, Espectroscopia Raman e FTIR, confirmam a existência das estruturas BiOBr e FeWO₄ juntas, o que sugere a formação da heterojunção. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura revelaram a existência de morfologia tipo microflores para BiOBr, enquanto para BiOBr/FeWO₄, foi observado morfologia o tipo lamelas com pequenas estruturas na superfície, o que foi atribuído para estrutura de FeWO₄. Os experimentos de EDX, confirmaram a composição elementar para a heterojunção, mostrando que os elementos Bi, O, Br, Fe e W, estão bem distribuídos em toda estrutura. Por fim, os resultados de fotocatalise mostram que as heterojunções possuem atividade na degradação de ambos os corantes, RhB e alaranjado de metila, e que para a degradação do corante RhB, as espécies oxidativas reativas, radicais superóxido e hidroxila atuam juntas na degradação do corante.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9800**: critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Rio de Janeiro: ABNT, 1987.

AHMAD, K.; GHATAK, H. R.; AHUJA, S. M. A review on photocatalytic remediation of environmental pollutants and H₂ production through water splitting: A sustainable approach. **Environmental Technology & Innovation**, v. 19, Aug. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100893>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352186420303229?via%3Dihub>. Acesso em: 2 set. 2023.

AI, M. *et al.* Role of Vacancies in Photocatalysis: A Review of Recent Progress. **Chemistry an Asian Journal**, v. 15, p. 3599-3619, Nov. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/asia.202000889>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/asia.202000889>. Acesso em: 2 set. 2023.

ALMEIDA, M. A. P. **Propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas dos tungstatos de ferro e manganês**. 2013. 156f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

ANDRADE, A. O. C. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of BiOBr/ZnWO₄ heterojunction: A combined experimental and DFT-based theoretical approach. **Optical Materials**, v. 138, p. 113701, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113701>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346723002732?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jun. 2023.

ARAÚJO, K. S. *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, p. 387–401, jun. 2016. DOI: <https://doi.org/10.4136/ambiagua.1862>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ambiagua/a/XjBbHvfYf4bXbDxYnX3xR3r/?lang=pt>. Acesso em: 10 jun. 2023.

ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução: Felix Jose Nonnenmacher. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2018.

BOTSA, S. M. *et al.* Spherical NiWO₄-reduced graphene oxide nanocomposite for effective visible light driven photocatalytic activity for the decolourisation of organic pollutants. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 8489-8497, Nov. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.09.017>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535220303415?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jun. 2022.

BUENO, R. T. *et al.* Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. 42, p. 661-675, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170372>. Disponível em: <https://s3.sa-east-1.amazonaws.com/static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/RV20190055.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2023.

BUNDA, S.; BUNDA, V. Raman Spectra of Bismuth Oxyhalide Single Crystals. **Acta Physica Polonica A**, v. 126, n. 1, p. 272-273, 2014. DOI: DOI: 10.12693/APhysPolA.126.272. Disponível em: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download;jsessionid=9C83D256D5A52BAD7FE0B675A6C8AE92?doi=10.1.1.729.633&rep=rep1&type=pdf>. Acesso em: 10 jun. 2023.

BUVANESWARI, K. *et al.* Effect of FeWO₄ doping on the photocatalytic activity of ZnO under visible light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 333–340, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.060>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433215018735?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jun. 2023.

CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. **Química**. Tradução de M. Pinho Produtos Digitais Unipessoal LTDA. 11. ed. Porto Alegre: AMGH, 2013.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução Conama nº 001, de 23 de janeiro de 1986**. [S.l.:s.n.], 1986. Disponível em: <https://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/MMA/RE0001-230186.PDF>. Acesso em: 18 jun. 2023.

DAVIS, A. P.; HUANG, C. P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. **Water Science Technology**, v. 21, p. 455-464, 1989. DOI: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(90\)90185-9](https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90185-9). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0043135490901859?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jun. 2023.

DEMARCHI, A. C.; SANTANA, B. Processo de tingimento de material têxtil. **Revista Científica de Ciências Aplicadas da FAIP**, v. 9, n. 16, 2022. Disponível em: http://faip.revista.inf.br/imagens_arquivos/arquivos_destaque/zwZhSa2IG7Uwbaw_2023-4-4-19-15-0.pdf. Acesso em: 18 jun. 2023.

EIBNER, A. Action of light on pigments I. J. **Prakt Chem/Chem-Ztg**, v. 35, p. 774, 1911a.

EIBNER, A. Action of light on pigments II. J. **Prakt Chem/Chem-Ztg**, v. 35, p. 786, 1911b.

FACCIOLI, G. *et al.* Sustentabilidade na gestão da indústria têxtil: aplicações enzimáticas no tratamento de efluentes. **Prospectus**, v. 2, n. 1, 2020. DOI: 10.5281/zenodo.5560027. Disponível em: <https://zenodo.org/record/5560028>. Acesso em: 15 jun. 2023.

FERREIRA, V. X. *et al.* O uso sustentável da água: a produção mais limpa em uma indústria têxtil do estado de São Paulo. **Revista Brasileira Multidisciplinar-ReBraM**, v. 22, n. 3, p. 119-143, 2019. DOI: <https://doi.org/10.25061/2527-2675/ReBraM/2019.v22i3.777>. Disponível em: <https://revistarebram.com/index.php/revistauniara/article/view/777>. Acesso em: 15 jun. 2023.

FRANTZ, T. S. **Síntese e caracterização de zeólitas do tipo ZSM-5 para a adsorção de CO₂**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, 2015. Disponível em: <https://repositorio.furg.br/handle/1/6657>. Acesso em: 20 jun. 2023.

FU, S. *et al.* Few-layer WS₂ modified BiOBr nanosheets with enhanced broad-spectrum photocatalytic activity towards various pollutants removal. **Science of The Total Environment**, v. 694, Dec. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133756>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969719336952>. Acesso em: 10 jun. 2023.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”. *Nature*, 238: 37, 1972.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X. T.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surf. Sci. Rep.** v. 63, p. 515, 2008.

GAO, J. *et al.* Síntese hidrotérmica de fotocatalisadores compostos BiOBr/FeWO₄ e sua degradação fotocatalítica de doxiciclina. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 43-51, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017110092>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838817335260?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jun. 2023.

GAO, Q.; LIU, Z. FeWO₄ nanorods with excellent UV–Visible light photocatalysis. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 27, p. 556-560, Oct. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.08.016>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007117301028?via%3Dihub>. Acesso em: 2 set. 2023.

GODOVE, C. F.; KITCHENER, J. A. “Photosensitisation by titanium dioxide”. *Trans Faraday Soc.*, 34: 570, 1938.

GOIS, F. A. *et al.* Análise da qualidade da água quanto ao despejo industrial têxtil no rio dos índios. **Meio Ambiente e Sustentabilidade**, v. 9, n. 5, 2016. Disponível em: <https://cadernosuninter.com/index.php/meioAmbiente/article/view/354>. Acesso em: 18 jun. 2023.

HENRÍQUEZ, A. *et al.* Selective oxofunctionalization of cyclohexane over titanium dioxide–based and bismuth oxyhalide (BiOX, X = Cl⁻, Br⁻, I⁻) photocatalysts by visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 252-262, Jun. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.01.022>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337317300310?via%3Dihub>. Acesso em: 2 set. 2023.

KARTHIKA, A. *et al.* A novel electrochemical sensor for determination of hydroquinone in water using FeWO₄/SnO₂ nanocomposite immobilized modified glassy carbon electrode. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 4065-4081, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.06.008>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535219300681>. Acesso em: 10 jun. 2023.

KARTHIKEYAN, C. *et al.* 3D Flower–Like FeWO₄/CeO₂ Hierarchical Architectures on rGO for Durable and High-Performance Microalgae Biophotovoltaic Fuel Cells. **Appl Biochem Biotechnol**, v.192, p. 751–769, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12010-020-03352->

4Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12010-020-03352-4>. Acesso em: 10 jun. 2023.

KOVÁCS, T. N. *et al.* Preparation of iron tungstate (FeWO_4) nanosheets by hydrothermal method. **Materials Research Bulletin**, v. 95, p. 563–569, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.031>Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025540817309546?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jun. 2023.

KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, v. 25, p. 78-82, 2002. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/WZkZzMz4JLhpmxBq5GfPqB/?lang=pt>. Acesso em: 10 jun. 2023.

LIU, C. *et al.* Novel $\text{FeWO}_4/\text{WO}_3$ nanoplate with p–n heterostructure and its enhanced mechanism for organic pollutants removal under visible-light illumination. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, Oct. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104044>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343720303924>. Acesso em: 10 jun. 2023.

LIU, L. *et al.* Ti doped BiOCl nanowires for piezoelectric photocatalytic degradation of organic pollutants. **Catalysis Communications**, v. 170, Oct. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106493>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S156673672200098X?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jun. 2023.

LOW, J. *et al.* Heterojunction Photocatalysts. **Advanced Science News**, p. 1-20, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201601694>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201601694>. Acesso em: 10 jun. 2023.

LYU, J. *et al.* Removal of tetracycline by BiOBr microspheres with oxygen vacancies: Combination of adsorption and photocatalysis. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 129, p. 61-70, Jun. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.12.041>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022369718325253?via%3Dihub>. Acesso em: 2 set. 2023.

MACÊDO, O. B. **Avaliação das propriedades fotocatalíticas do ZnWO_4 e Fe_2WO_6 na degradação do corante azul de metileno**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2021. Disponível em: https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/22441?locale=pt_BR. Acesso em: 10 jun. 2023.

MENDONÇA, V. R. **Síntese e propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas $\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$** . 100f. 2014. 116 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

MOURA, J. P. C. **Propriedades Estrutural, Morfológica, Eletroquímica E Fotocatalítica De Filmes Heterojunção ZnO/CuWO_4** . 2020. Dissertação (Mestrado), [S.l.], 2020. Disponível em: https://www.oasisbr.ibict.br/vufind/Record/BRCRIS_of13e9300af96538bc712b424e284229. Acesso em: 20 jun. 2023.

NARIMATSU, B. M. G. *et al.* Corantes naturais como alternativa sustentável na indústria têxtil. **Revista Valore**, v. 5, p. 5030, 2020. Disponível em: <https://revistavalore.emnuvens.com.br/valore/article/view/507>. Acesso em: 18 jun. 2023.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* (org.) **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da UFC, 2017. *E-book*. (Coleção de Estudos da Pós-graduação). Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/32127>. Acesso em: 20 maio 2023.

QUEIROZ, M. T. A. *et al.* Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. **Gestão & Produção**, v. 26, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-530X1149-19>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/gp/a/mB5D7ftDz8b7qtJHXGsSsFj/?lang=pt>. Acesso em: 20 jun. 2023.

RAJA, V. R. Facile synthesis of MnWO₄/BiOI nanocomposites and their efficient photocatalytic and photoelectrochemical activities under the visible-light irradiation. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 3, p. 331-341, Sep. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.07.003>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S246821791830073X?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jun. 2023.

SANTANA, R. W. R. **Obtenção de heteroestruturas ZnWO/BiOBr e investigação das suas propriedades fotocatalíticas**. 2021. 43f. Monografia (Graduação em Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

SERPONE, N.; EMELINE, A. V. Semiconductor Photocatalysis - Past, Present, and Future Outlook. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. p. 560-677, Ma. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1021/jz300071j>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/jz300071j>. Acesso em: 2 set. 2023.

SEVERO, E. C. **Síntese e caracterização de FeWO₄ e ZnWO₄ para aplicações tecnológicas**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/handle/1/7997>. Acesso em: 10 jun. 2023.

SHI, X. *et al.* Photo-Fenton reaction for the degradation of tetracycline hydrochloride using a FeWO₄/BiOCl nanocomposite. **Jurnal of Alloys and Compounds**, v. 903, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163889>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838822002808>. Acesso em: 10 jun. 2023.

SILVA, B. R. B. **Avaliação da genotoxicidade como parâmetro de monitoramento ambiental do rio Ipojuca – Caruaru (PE)**. 71f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

SUN, J. *et al.* Ultrathin nanoflake-assembled hierarchical BiOBr microflower with highly exposed {001} facets for efficient photocatalytic degradation of gaseous *ortho*-dichlorobenzene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 281, Feb. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119478>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337320308936>. Acesso em: 10 jun. 2023.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno Temático Volume 03: Processos Oxidativos avançados - Conceitos teóricos**. Campinas, SP: UNICAMP, 2004. Disponível em: <https://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2023.

TONIOLLO, M.; ZANCAN, N. P.; WÜST, C. Indústria têxtil: Sustentabilidade, impactos e minimização. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 6., 2015, Porto Alegre. **Anais [...]**. Porto Alegre, 2015. Disponível em: <https://www.ibeas.org.br/congresso/Trabalhos2015/V-029.pdf>. Acesso em: 18 jun. 2023.

VALLEJO, M. *et al.* Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 118, p. 44-56, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.077>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653514007231?via%3Dihub>. Acesso em: 18 jun. 2023.

WANG, Mingyue *et al.* ZnO/BiOI heterojunction photoanodes with enhanced photoelectrochemical water oxidation activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 331, Aug. 2023a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122657>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337323003004>. Acesso em: 10 jun. 2023.

WANG, Y. *et al.* A flower-like metal-organic frameworks fabricated BiOCl heterojunction with enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 957, Set. 2023b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170376>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838823016791?via%3Dihub>. Acesso em: 2 set. 2023.

WU D. *et al.* Wong, Boron doped BiOBr nanosheets with enhanced photocatalytic inactivation of Escherichia coli. **Appl. Catal. B Environ.**, v. 192, p. 35-45, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.046>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926337316302284>. Acesso em: 10 jul. 2023.

XIA, J. X. *et al.* Síntese solvotérmica e descontaminação fotocatalítica de luz visível aprimorada de bisfenol A (BPA) por heterojunções g-C₃N₄/BiOBr. **Mate. ciência Semisegundo, Processo**, v. 24, p. 96–103, 2014.

YANG, L. *et al.* Charge-Transfer-Induced Surface-Enhanced Raman Scattering on Ag–TiO₂ Nanocomposites. **J. Phys. Chem.**, v. 113, n. 36, p. 16226–16231, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp903600r>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp903600r>. Acesso em: 10 jun. 2023.

YANG, Y. *et al.* Morphology evolution and excellent visible-light photocatalytic activity of BiOBr hollow microspheres. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 92, n. 6, Sep. 2016. DOI: [10.1002/jctb.5117](https://doi.org/10.1002/jctb.5117). Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/308939161_Morphology_evolution_and_excellent_visible-light_photocatalytic_activity_of_BiOBr_hollow_microspheres. Acesso em: 10 jun. 2023.

YOU, X. *et al.* Immobilization of TiO₂ Nanoparticles in Hydrogels Based on Poly (methyl acrylate) and Succinamide Acid for the Photodegradation of Organic Dyes. **Catalysts**, v. 11, n. 5, p. 613, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal11050613>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/5/613>. Acesso em: 10 jun. 2023.

YU, Q. *et al.* Z-scheme heterojunction WO₃/BiOBr supported-single Fe atom for ciprofloxacin degradation via visible-light photocatalysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, Dec. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108693>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2213343722015664>. Acesso em: 10 jun. 2023.

ZHANG, D. *et al.* High {001} facets dominated ultrathin BiOBr lamellas: facile hydrolysis preparation and selective visible-light photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 30, p. 1-9, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3TA11390F>. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ta/c3ta11390f>. Acesso em: 10 jun. 2023.

ZHANG, Y. *et al.* Controllable synthesis of FeWO₄/BiOBr in reactive ionic liquid with effective charge separation towards photocatalytic pollutant removal. **Res Chem Intermed**, v. 45, p. 437–451, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11164-018-3610-y>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11164-018-3610-y>. Acesso em: 10 jun. 2023.

ZHAO, C. *et al.* 3D BiOBr/BiOCl heterostructure microspheres with enhanced photocatalytic activity. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 31, p.1868–1878, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02706-x>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-019-02706-x>. Acesso em: 10 jun. 2023.

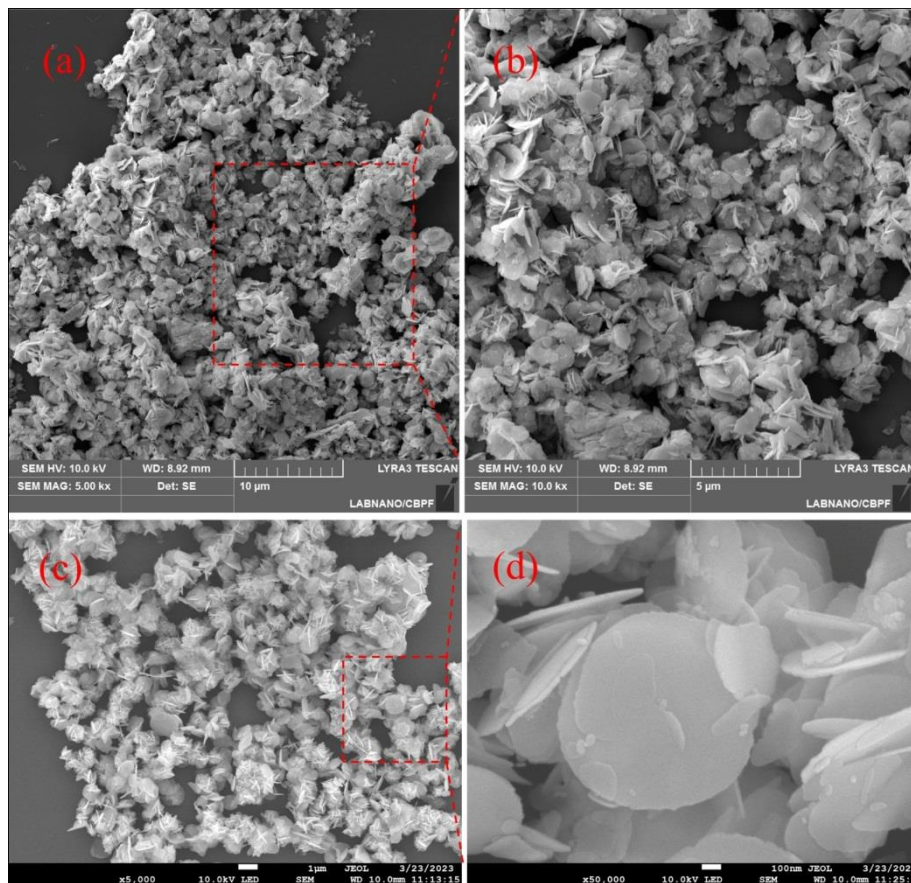
ZHONG, Y. *et al.* Carbon quantum dots from tea enhance z-type BiOBr/C₃N₄ heterojunctions for RhB degradation: Catalytic effect, mechanisms, and intermediates. **Applied Surface Science**, v. 639, Dec. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158254>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433223019347>. Acesso em: 10 jun. 2023.

ZHOU *et al.* 2D g-C₃N₄/BiOBr heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity. **J Nanopart Res**, v. 22, n. 13, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4739-3>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11051-019-4739-3>. Acesso em: 10 jun. 2023.

ZHOU, Q. *et al.* Assembly, characterization, and photocatalytic activities of TiO₂ nanotubes/CdS quantum dots nanocomposites. **J Nanopart Res**, v. 13, p. 6661–6672, 2011. DOI: [10.1007/s11051-011-0573-y](https://doi.org/10.1007/s11051-011-0573-y). Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11051-011-0573-y>. Acesso em: 10 jun. 2023.

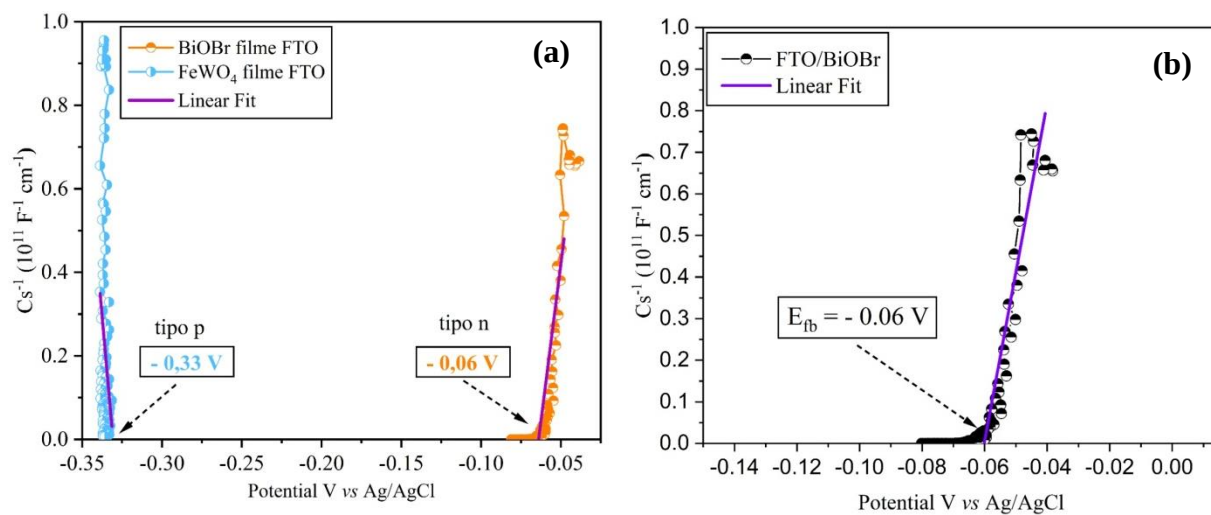
ANEXOS

ANEXO A - Imagens MEV em diferentes ampliações para os compostos: (a-b) BiOBr/
FeWO₄-10% e (c-d) BiOBr/ FeWO₄-20%



Fonte: Dados da pesquisa (2023).

ANEXO B - Gráficos de Mott-Schottky para: (a) Filmes de BiOBr e FeWO₄ e (b) Filmes de BiOBr



Fonte: Dados da pesquisa (2023).