


Degradação de corante em água utilizando catalisador de Níquel/Bismuto

 <https://doi.org/10.56238/sevened2024.003-071>

Lincoln Fonseca de Souza

Mestre em Química
Instituição: Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)
E-mail: lincolnfs87@unifei.edu.br

Rossano Gimenes

Doutor em Química
Instituição: Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)
E-mail: rossano@unifei.edu.br

Diego Guimarães

Bacharel em Química
Instituição: Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)
E-mail: diegoguimaraes@unifei.edu.br

Flavio Soares Silva

Doutor em Química
Instituição: Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)
E-mail: flaviosoaressilva@unifei.edu.br

RESUMO

Os contaminantes químicos presentes nos recursos ambientais aquáticos são uma das principais causas de preocupação para a saúde humana, o meio ambiente e segurança. Essas contaminações tornaram-se uma grande ameaça ao sistema de distribuição de água. Ultimamente, as pesquisas estudam os processos de oxidação avançados (POAs) para a degradação de substâncias orgânicas sintéticas resistentes aos métodos de tratamento convencionais. Os POAs dependem da geração in situ de espécies radicalares altamente reativas, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{HO}$), usando energia solar, química ou outras formas de energia. A característica importante dos POAs é que este radical é altamente energético e fortemente oxidante permitindo a degradação não seletiva de uma variedade de substâncias químicas orgânicas. Catalisadores baseados em bismuto e níquel, apresentam eficiência no processo degradativo do contaminantes como corantes orgânicos. Catalisadores foram preparados via hidrólise e tratamento térmico (400°C por 3 horas). Utilizando-se técnicas caracterização como difração de raio-X (DRX) foram confirmadas as fases tetragonal e monoclínica. Utilizando-se Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) mostrou morfologia do tipo micro-flora hierarquicamente construídas pelos empilhamentos de nanofolhas com espessuras variando de 140-250 nm. Os valores de energia de banda (E_g) chegaram a atingir 2,36 eV. A eficiência fotocatalítica foi avaliada sob irradiação de luz LED branco por 2 horas. Os parâmetros reacionais de controle foram 34,8 mg de catalisador, concentração de Rodamina B de 12,00 mg L⁻¹ e pH sem ajuste de 6,22. O catalisador mostrou eficiência fotocatalítica de 99%. O catalisador de níquel e bismuto mostrou estabilidade e alta capacidade de reciclabilidade até o 5 ciclo consecutivo, mostrando ter uma boa habilidade e vantagem em aplicação práticas. Os materiais sintetizados apresentaram alta capacidade de reutilizações consecutivas se mostrando uma abordagem ambientalmente favorável, verde, e economicamente viável.

Palavras-chave: Degradação, Corante, Rodamina B, Catalisador Ni/Bi, Água.

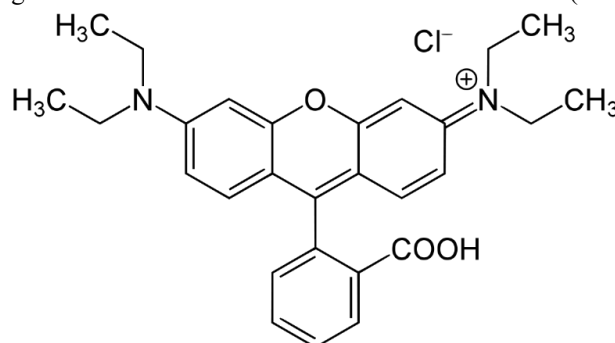
1 INTRODUÇÃO

O contínuo crescimento acelerado da população mundial, somado às necessidades do desenvolvimento social e econômico, como consequência, têm gerado graves problemas ambientais, que impactam na sociedade e na vida humana, como a contaminação de águas potáveis por compostos orgânicos provenientes de efluentes urbanos, industriais e agrícolas (MENDONÇA, 2014).

Atividades industriais como de pesticidas, petroquímicas, farmacêuticas, plásticos, papel e celulose e de corantes têxteis, são responsáveis pelo rápido desenvolvimento da sociedade humana, e juntamente com o progresso, vêm as descargas excessivas de efluentes industriais em corpos d'água e até mesmo em águas subterrâneas (JIANG et al, 2020).

Muitos poluentes orgânicos presentes em água, mesmo em baixas concentrações, podem ter efeitos adversos, como toxicidade aguda, desregulação endócrina, podendo ainda aumentar a resistência de patógenos nocivos (TORRES, 2019), apresentar alta toxicidade, mutagenicidade, carcinogenicidade, tornando-se assim uma grande ameaça para o ecossistema (JIN et al, 2017). Dentre estes poluentes destaca-se a Rodamina B (Figura 1), de fórmula molecular ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$), com característica fluorescente e caráter levemente ácido ($pK_a = 3,8$) (RICHARDSON, 2004).

Figura 1. Estrutura molecular do corante Rodamina B (RhB).



Fonte: Autoria própria.

Este corante é utilizado nas indústrias de tingimento de papel, madeira e derivados de celulose, assim como em seguimentos de produções têxteis, como algodão, seda e couro (SHAIKH, 2020). Mesmo diante de uma vasta aplicação em muitos setores, a RhB foi confirmada como agente cancerígeno e teratogênico, em especial para mulheres grávidas e crianças segundo (GUPTA, 2009).

As técnicas de tratamentos convencionais de águas, utilizadas desde décadas atrás, como, filtração, adsorção, sedimentação, tratamentos biológicos e químicos, osmose reversa, foram exaustivamente aplicadas, contudo, a eficácia dessas técnicas não é adequada, ocasionando em não remoção e/ou degradação de forma completa, podendo ainda produzir outros subprodutos nocivos, além de transferir poluentes à uma fase secundária, necessitando, portanto, de um pós-tratamento (JIN et al, 2017; THEJASWINI, 2017; SHARMA et al, 2019).

Nas últimas décadas, porém, a comunidade científica tem se dedicado ao desenvolvimento de novas tecnologias e métodos de tratamento de águas contaminadas, que garantam uma maior segurança e eficiência em remoção e/ou degradação, ou ainda estratégias metodológicas que sejam capazes de converter substâncias nocivas, e altamente perigosas ao ecossistema e a sociedade humana, em substâncias menos danosas e sem poluição secundária.

Diferentes metodologias aplicadas no tratamento de águas residuais, dotadas de contaminantes orgânicos, de difícil remoção e/ou degradação que têm sido discutidas e desenvolvidas pela comunidade científica, sem dúvida, destacam-se os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA's), que consistem de técnicas com alta eficiência na degradação de diferentes tipos de contaminantes não biodegradáveis ou de alta persistência (MENDONÇA, 2014). Estes métodos, principalmente se baseiam, na geração de radicais livres com alto poder oxidante, destacando o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), com potencial de oxidação $E(\cdot\text{OH} / \text{H}_2\text{O}) = 2.80 \text{ eV}$, no qual é altamente capaz de oxidar e mineralizar, de forma *in situ* e não seletiva vários contaminantes contendo carbono até a geração de CO_2 , H_2O e íons inorgânicos como produtos finais (SHARMA et al, 2019).

O radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), geralmente é ativado por meio de utilização de fontes altamente oxidantes como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Equação 1), ozônio (O_3) e também pela utilização de ultrassom e irradiação por luz ultravioleta (UV).



Conforme mencionado acima, uma das variantes dos POA's, a chamada fotocatalise heterogênea (FH), têm atraído muita atenção nas últimas décadas, devido ao seu caráter verde, ser economicamente viável, frente à outras variáveis como sistemas contendo ozônio e possui boa repetitividade de processo (NAJAFIAN et al, 2019). Este método se baseia na geração de radicais oxidantes pela irradiação de luz sobre um material catalisador, normalmente um semicondutor (SC).

A fotocatalise de semicondutores tem sido largamente usada em diferentes áreas de aplicação como decomposição da água, degradação/remoção de contaminantes orgânicos, esterilização, purificação de ar (KUDO, 2009; MAMBA, 2016; XUE et al, 2017). Dentre os semicondutores convencionais, o TiO_2 tem sido considerado o material mais popular devido à sua baixa toxicidade, custo-benefício, relativa alta atividade e estabilidade química. Contudo, semicondutores como TiO_2 e ZnO , possuem capacidade fotocatalítica somente sob influência de radiação ultravioleta (UV) (LIU et al, 2018), devido à larga energia de banda ($E_g \cong 3,2 \text{ eV}$).

Segundo KUDO (2009), fotocatalisadores constituídos de elementos do bloco p apresentam atividade fotocatalítica sob luz visível, resultando em uma melhoria na mobilidade dos portadores de carga fotogerados e aumentando a absorção de luz na faixa do visível. Materiais contendo Bi^{3+} ,

especialmente semicondutores, mostram altas atividades fotocatalíticas sob irradiação de luz visível, decorrente de um *band gap* estreito e devido à banda de valência (BV) hibridizada possui estrutura eletrônica composta por orbitais O 2p e Bi 6s, enquanto sua banda de condução (BC) é formada por majoritariamente orbitais Bi 6p (HUANG et al, 2017b). O óxido de níquel (NiO) é semicondutor do tipo – p (atua como acceptor de elétrons), possuindo dimensões nanométricas com melhores eficiências fotocatalíticas que o TiO₂ na degradação do fenol sob irradiação de luz em 266 nm (SUN et al (2018)).

Portanto, é de extrema significância, além de desafiador, o trabalho de explorar a universalidade e eficiência de novos sistemas fotocatalisadores baseados em semicondutores com energias de bandas apropriadas, responsivos à luz visível, economicamente viável, com boa disponibilidade, de fácil obtenção, ambientalmente amigáveis e hábeis para aplicações em remoção de poluentes orgânicos diversos presentes em água. Esta pesquisa objetivou sintetizar e caracterizar composto heteroestruturado de Níquel/Bismuto (Ni/Bi) e avaliar a atividade fotocatalítica e de reciclabilidade na remoção e degradação do corante Rodamina B em água sob irradiação de luz visível.

2 METODOLOGIA

O catalisador foi sintetizado pelo método de hidrólise adaptado de NAVALE et al (2020) seguido de calcinação e combustão à 400°C (3 horas). Foram realizadas duas etapas, sendo a primeira a síntese do oxiodeto de bismuto, e a segunda a decomposição térmica juntamente com a formação do óxido de níquel.

Nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O) foram utilizados em conjunto com BiOI e transferidos para um almofariz de ágata com pistilo, juntamente com 0,1. x gramas de ácido cítrico para homogeneização mecânica por 10 minutos. Em seguida, o BiOI foi adicionado ao almofariz e homogeneizados mecanicamente por mais 10 minutos e transferidos para uma mufla. A programação de aquecimento da mufla consistiu de 25 – 150 °C (5°C/minuto) mantidos por 5 minutos e 150 – 400 °C (5°C/minutos) mantidos por 3 horas para calcinação dos materiais e eventuais transformações de fase do BiOI e formação do NiO.

Para identificação das fases presentes no catalisador foram realizados ensaios de difração de Raio-X. Os parâmetros utilizados foram: tensão 40 kV e corrente de 40 mA, (range de varredura de 10 a 80°). A avaliação da morfológica da amostra foi realizada através do microscópio eletrônico de varredura com detector de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro no modo refletância difusa submetido a uma velocidade de varredura média em uma região espectral de 190 nm a 1400 nm para obtenção dos espectros.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível das soluções contendo o corante rodamina B (RhB) foram realizadas utilizando um espectrofotômetro com resolução de 1,5 nm e uma varredura na faixa de 200 a 800 nm. As medidas foram realizadas em cubeta de quartzo de 1,0 cm.

Os ensaios para avaliação da atividade fotocatalítica foram realizados em uma câmara de irradiação feita de madeira MDF (60 cm x 40 cm x 40 cm) contendo dois refletores de LED branco frio (6500 K), com 4500 lumens de fluxo luminoso, eficiência de 90 lm/w, 50 w do fabricante INTRAL[®], posicionados no topo da câmara e com os feixes luminosos direcionados ao centro do sistema contendo a solução em um agitador magnético. Foram utilizados, para cada ensaio, um volume de 100 mL de solução de RhB (12 mg L⁻¹), em pH natural da solução (pH = 6,22), adicionados à 34,8 mg de fotocatalisador sob agitação magnética. A fim de atingir o equilíbrio de adsorção/dessorção do corante dissolvido sobre a superfície do fotocatalisador, foram deixados 30 minutos sob agitação no escuro e em seguida iniciou-se a irradiação de luz por 120 minutos. A eficiência da remoção/degradação do analito foi calculada conforme equação 2 abaixo:

$$\% \text{ Eficiência de Remoção} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100 \quad (\text{Equação 2})$$

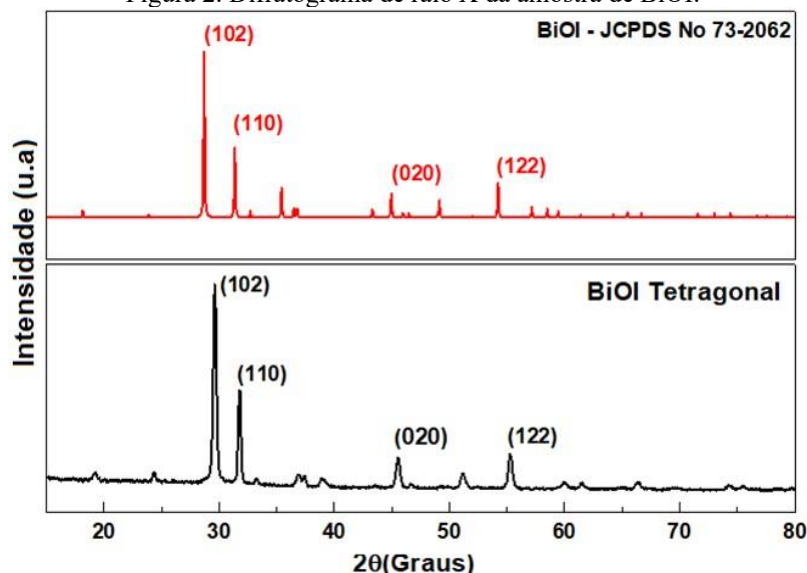
Onde C é a concentração no tempo t determinado e C₀ é a concentração inicial do corante a ser avaliado. As alíquotas foram retiradas em intervalos de tempos iguais, 10 minutos, centrifugadas por 2 minutos para retirada do precipitado e o sobrenadante levado ao espectrofotômetro para realização das leituras.

Para avaliar a estabilidade e reciclabilidade, o fotocatalisador com melhor desempenho fotocatalítico na degradação do RhB foi separado da solução após a centrifugação e coletado em um recipiente para posterior lavagem com água e etanol, seguido de secagem por 4 horas à 60 °C e sem maiores purificações usados em novos de ciclos de reações fotocatalíticas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras sintetizadas foram analisadas por difração de raio X onde foram verificadas as fases e a cristalinidade dos pós obtidos. A Figura 2 mostra o difratograma do material BiOI comparado com o padrão JCPDS 73-2062.

Figura 2. Difratoograma de raio X da amostra de BiOI.



Fonte: Autoria própria.

Os picos observados na amostra sintetizada concordam com os padrões para o BiOI. Os picos mais intensos se encontram em $29,73^\circ$; $31,80^\circ$; $45,53^\circ$; $55,27^\circ$ que indexam com os planos cristalinos (102), (110), (020) e (122), respectivamente e são caracterizados como uma rede cristalina tetragonal. Os picos e planos indexados estão em total concordância com os relatados na literatura segundo HU et al., (2020). A amostra apresentou boa cristalinidade.

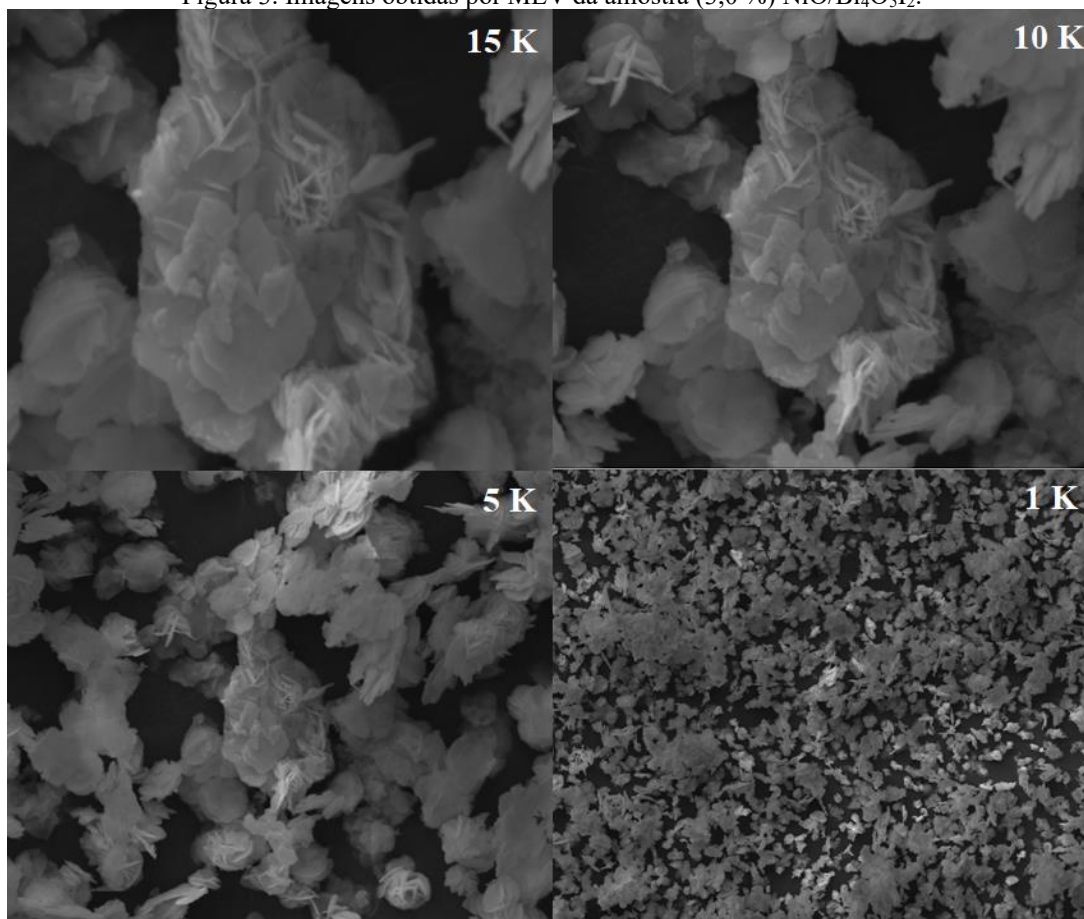
Os tamanhos médios dos cristalitos foram calculados para as amostras obtidas utilizando a equação de Scherrer (Equação 3):

$$D = \frac{(0,9.\lambda)}{\beta.\cos\theta} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde D é a média dos tamanhos dos cristalitos em nanômetros, 0,9 é uma constante (k) que depende da forma das partículas (considerando uma esfera, $k = 0,9$), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, β é a largura a meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de difração. Os valores calculados dos tamanhos médios dos cristalitos variaram de 11-18 nm.

As imagens obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a amostra NiO/Bi₄O₅I₂ é mostrado abaixo na Figura 3. Há um bom nível de empilhamento de nanofolhas e uma distribuição perceptível de tamanhos diferentes. O ácido cítrico foi utilizado na preparação das amostras com 1,5 e 3,0 % de precursor de níquel, e é esperado que a combustão do ácido cítrico libere gases, que por sua vez, auxilia na formação de poros no material.

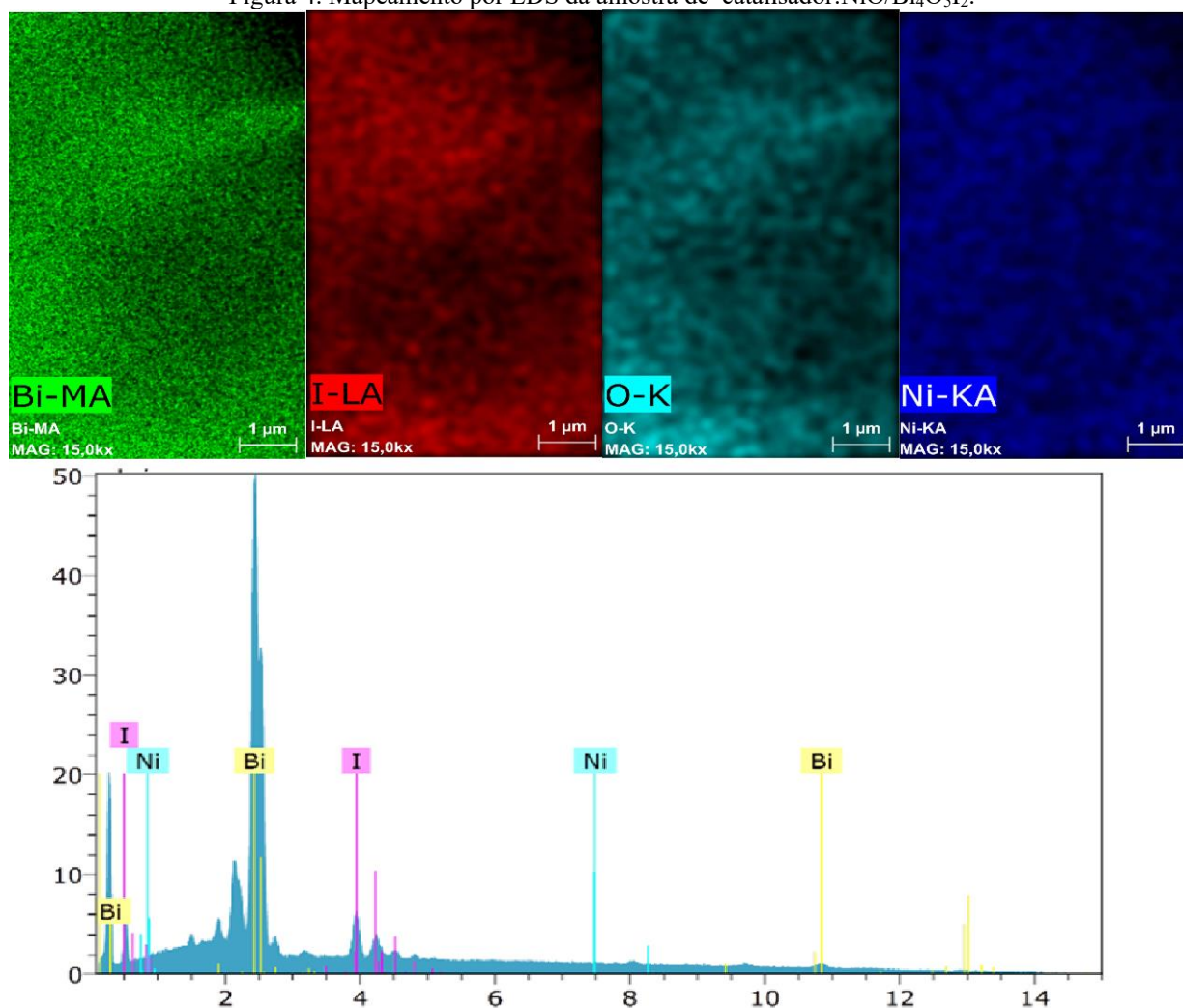
Figura 3. Imagens obtidas por MEV da amostra (3,0 %) NiO/Bi₄O₅I₂.



Fonte: Autoria própria.

Também foi realizado o EDS das amostras sintetizadas e o mapeamento elemental expressa a ausência de outros elementos, portanto, a amostra não possui impurezas, indicando que o método de escolha para obtenção dos materiais foi adequado e eficaz, conforme Figura 4.

Figura 4. Mapeamento por EDS da amostra de catalisador: NiO/Bi₄O₅I₂.



Fonte: Autoria própria.

As amostras foram analisadas por Espectroscopia de Refletância Difusa (ERD) para verificação da capacidade fotoativa dos materiais. O *band-gap* das amostras foi determinado plotando o gráfico através do método de Tauc pelo emprego da equação 4:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{Equação 4})$$

Onde A , h , α e ν representam uma constante, constante de Planck, coeficiente de absorção e frequência da radiação. Portanto, plotando o gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$, o E_g do material pode ser estimado por ajuste linear interceptando o eixo das abscissas.

O espectro de absorvância para a amostra BiOI mostra uma boa absorção de radiação na faixa do visível tendo uma fronteira de absorção em 657 nm. Esse resultado está de acordo com os dados relatados na literatura (QIN et al 2020; HU et al 2020) e, portanto, a amostra obtida se mostra ativa à radiação solar.

O valor do *band gap* conforme esperado, teve um aumento comparado à amostra BiOI (1,77 eV), no qual o valor obtido para NiO/Bi₄O₅I₂ foi de 2,36 eV, que está de acordo baseado nos relatos de MA et al (2020). A existência de desvios nos valores obtidos entre os dados experimentais e os relatados, podem ser atribuídos à vários fatores como: tamanho de partícula obtida, métodos de síntese, reagentes precursores e temperaturas de tratamento.

Os testes fotocatalíticos foram primeiramente conduzidos sob condições fixas de parâmetros de trabalho como: volume de solução, pH inicial (próprio da solução), concentração da molécula alvo e carga de fotocatalisador. Os valores ajustados dos parâmetros iniciais de trabalho (Tabela 1) seguiram tendências de dados encontrados na literatura e com base na geração mínima de resíduos pós-tratamento fotocatalítico.

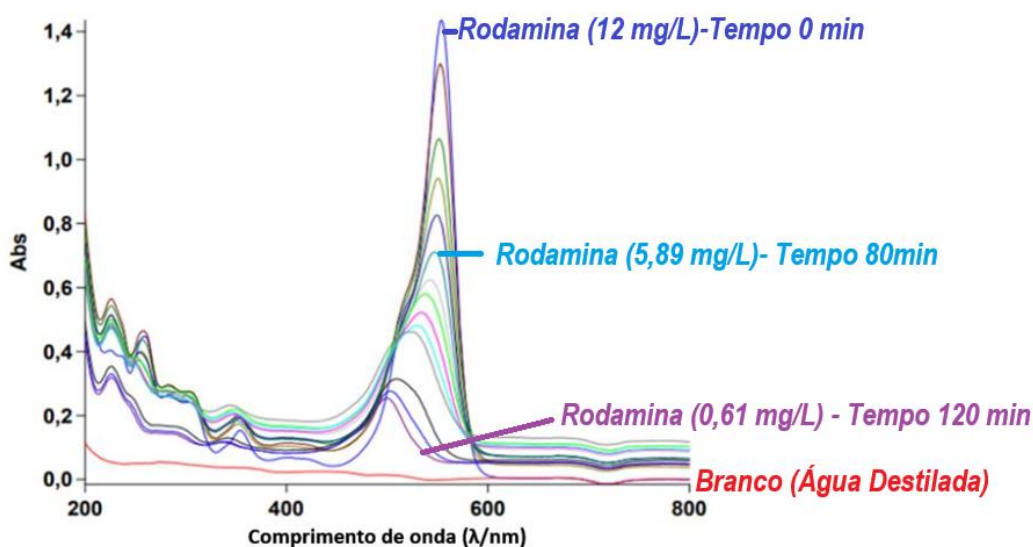
Tabela 1. Valores dos parâmetros fotocatalíticos.

Volume (mL)	pH inicial	Concentração (mg.L ⁻¹)	Massa fotocatalisador (mg)
100	6,22	12,00	34,8

Fonte: Autoria própria.

Uma informação prévia muito relevante é a fotoestabilidade da substância que se deseja estudar e, portanto, faz-se necessário realizar um ensaio com a presença de luz e ausência de fotocatalisador. Na fotólise a concentração de RhB teve uma diminuição de aproximadamente 2,0 %, o que indica que o fenômeno responsável pela diminuição da concentração da mesma é de fato a presença do fotocatalisador sob irradiação de luz. A Figura 5 mostra as curvas obtidas para os ensaios fotocatalíticos comparando as amostras preparadas.

Figura 5: Espectros de absorção da rodamina B com catalisador e com radiação (CCCR) sob diferentes intervalos de tempo (0-120 min).

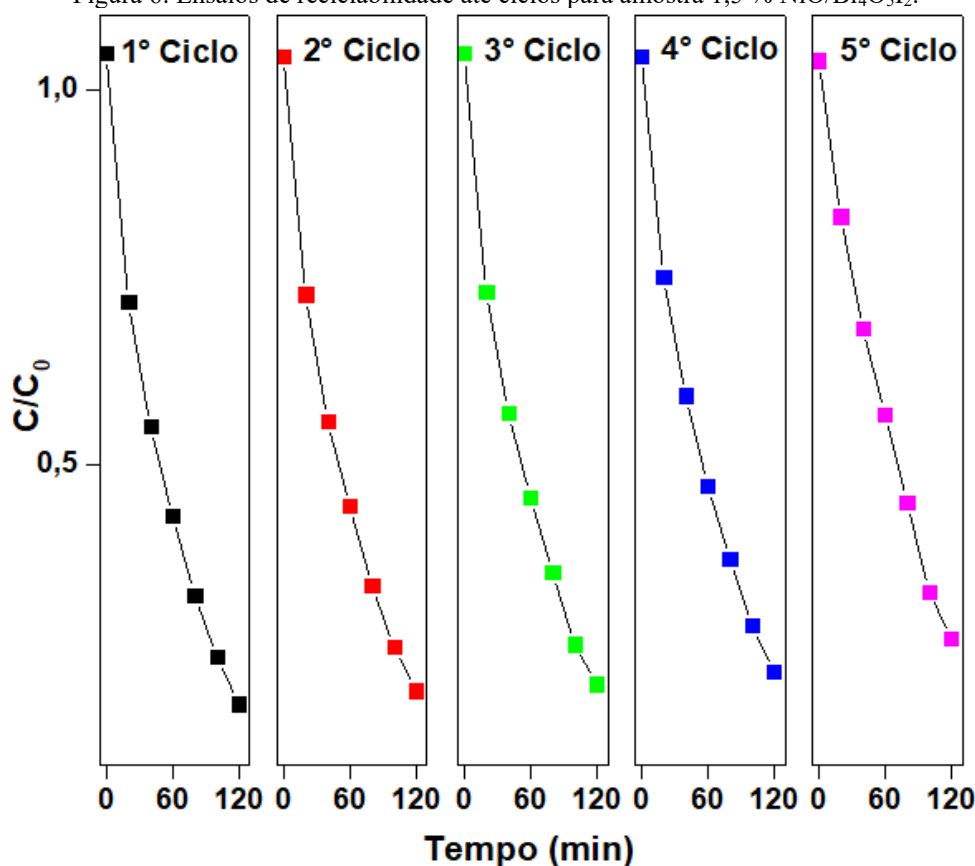


A curva de calibração espectrofotométrica foi plotada (Abs x C) em comprimento de onda de 550 nm, descartando os pontos fora da faixa linear, possibilitou a construção de uma curva de calibração com melhor coeficiente de correlação ($R^2 = 1,0000$), exibindo faixa de trabalho nas concentrações de 0,25 à 12,00 mg L⁻¹. Os desempenhos fotocatalíticos das amostras controle apresentaram-se resultados com degradação do corante abaixo de 15,89%.

O catalisador de NiO/Bi₄O₅I₂ alcançou alta eficiência de degradação de 99,43% da rodamina B em água, onde pode-se verificar as diminuições das intensidades do pico máximo em 550 nm referente ao grupo cromóforo do corante. As amostras de catalisadores tratadas termicamente a 400 °C mostraram uma diminuição do nível de agregação de partículas, sendo obtidos menores tamanhos de cristalitos, somado a isso, a transição de fase para compostos ricos em bismuto ocasiona em uma diminuição das taxas de recombinação dos pares elétron/buraco, assim como no ajuste dos potenciais das BV e BC dos materiais, que reflete na melhoria significativa da eficiência fotocatalítica de rodamina B em água.

Com o intuito de verificar a estabilidade e reciclabilidade do material fotocatalisador os ensaios de ciclos consecutivos foram realizados, pois é um importante fator a se considerar visando aplicações práticas. Na Figura 6 são mostradas as curvas obtidas para 5 ciclos consecutivos para a amostra 1,5 % NiO/Bi₄O₅I₂ que mostrou o melhor desempenho fotocatalítico entre os demais materiais preparados.

Figura 6. Ensaios de reciclabilidade até ciclos para amostra 1,5 % NiO/Bi₄O₅I₂.



Fonte: Autoria própria.



Das curvas obtidas é possível verificar uma alta reciclabilidade no desempenho fotocatalítico, visto que até o 5º ciclo não houve mudanças expressivas nas concentrações calculadas. De maneira indireta, podemos afirmar que o material preparado possui também uma alta estabilidade, pois, caso contrário, se sofresse alterações estruturais ao longo dos ensaios fotocatalíticos, o material não apresentaria um alto nível de reciclabilidade.

4 CONCLUSÃO

A partir de precursores simples e comuns foi possível sintetizar materiais com características estruturais únicas com capacidades fotoativas, onde foram aplicados em uma câmara fotocatalítica irradiada por luz artificial do tipo LED branco para estudo de remoção/degradação do corante Rodamina B.

O material inicialmente sintetizado foi tratado térmicamente a 400 °C por 3 horas combinado com reação de combustão em solução com adição de um sal precursor de níquel, onde evidenciou-se propriedades óticas e fotocatalíticas.

Utilizando-se de técnicas como DRX, MEV-EDS, ERD, foram constatadas as fases cristalinas, bem como a morfologia do tipo microflora e os valores calculados para as energias de banda proibida (*band gap*).

As atividades fotocatalíticas foram avaliadas e o material 1,5% NiO/ Bi₄O₅I₂ mostrou superior desempenho (99,43% de eficiência) para degradação do corante rodamina B em água. A avaliação de estabilidade e reciclabilidade apresentou alta estabilidade até o 5 ciclo consecutivo, sendo um ponto favorável visando aplicação prática.

Portanto, partindo-se de mecanismos sintéticos simplificados e de baixo custo, com uma fonte de energia de baixo consumo (LED), um material promissor a ser utilizado no processo de fotocatalise heterogênea irradiada por luz artificial foi conseguido para a degradação de corante rodamina B em água.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a FAPEMIG, CAPES e Programa de Pós-graduação Multicêntrico em química de Minas Gerais (PPGQ-MG).



REFERÊNCIAS

- GUPTA, V., K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*. v.90 (8), p.2313 – 2342, 2009.
- HU, H. et al. Step-scheme NiO/BiOI heterojunction photocatalyst for rhodamine photodegradation. *Applied Surface Science*. v.511, 145499, 2020.
- HUANG, H. et al. Rational design on 3D hierarchical bismuth oxyiodides via in situ self-template phase transformation and phase-junction construction for optimizing photocatalysis against diverse contaminants. *Applied catalysis B: Environmental*. v.203, p. 879-888, 2017b.
- JIANG, E. et al. Visible-light driven Ag/Bi₃O₄Cl nanocomposite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity for degradation of tetracycline. *RSC Advances*. v.8 (65), p. 37200-37207, 2018.
- JIN, X. et al. Bismuth-rich bismuth oxyhalides for environmental and energy photocatalysis. *Coordination Chemistry Reviews*. v.349, p. 84 – 101, 2017.
- KUDO, A., MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chemical Society Reviews*. v.38 (1), p.253-278, 2009.
- LIU, H. et al. One-pot hydrothermal synthesis of SnO₂/BiOBr heterojunction photocatalysts for the efficient degradation of organic pollutants under visible light. *ACS Applied Materials & Interfaces*. v. 34 (10), p. 28686-28694, 2018.
- MA, Y. et al. Construction of polythiophene/Bi₄O₅I₂ nanocomposite to promote photocatalytic degradation of a bisphenol A. *Journal of Alloy and Compounds*. v.82, 153773, 2020.
- MAMBA, G., MISHRA, A. K., Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposite: A new and exciting generation of visible light driven photocatalyst for environmental pollution remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.198, p.347-377, 2016.
- MENDONÇA, V. Romito de. Síntese e propriedades fotocatalíticas de heteroestruturas TiO₂/SnO₂. p.1, Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos. 2014.
- NAJAFIAN, H. et al. Enhanced photocatalytic activity of a novel NiO/Bi₂O₃/Bi₃ClO₄ nanocomposite for the degradation of azo dye pollutants under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology*. v.209, p.6-17, 2019.
- NAVALE, S. T. et al. Room temperature solid-state synthesis of mesoporous BiOI nanoflakes for the application of chemiresistive gas sensors. *Materials Chemistry and Physics*. v.241, 122293, 2020.
- QIN, H. et al. Ultrasonic-assisted fabrication of a direct Z-scheme BiOI/Bi₂O₄ heterojunction with superior visible light-responsive photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*. v.821, 153417, 2020.
- RICHARDSON, S. D.; WILSON, C. S.; RUSCH, K. A. Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. *Ground Water*. v.42, p.678-688, 2004.
- SHAIKH, W. A.; CHAKRABORTY, S.; ISLAM, R. U. Photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation using *Shorea robusta* leaf extract-mediated bio-synthesized silver nanoparticles. *International Journal of Environmental Science and Technology*. v.17, p. 2059-2072, 2020.



SHARMA, K. et al. Recent advances in enhanced photocatalytic activity of bismuth oxyhalides for efficient photocatalysis of organic pollutants in water: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v. 78, p.1-20, 2019.

SUN, X. et al. Heterostructure nano-NiO/BiOCl composite with advanced adsorption and photocatalytic performance for organic dye. *Journal of Alloys and Compounds*. v.736, p. 22-28, 2018.

THEJASWINI, T.V.L., PRABHAKARAN, D., AKHILA MAHESWARI, M. Ultrasound assisted synthesis of nano-rod embedded petal designed α -Bi₂O₃-ZnO nanoparticles and their ultra-responsive visible light induced photocatalytic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. v. 335, p.217-229, 2017.

TORRES, C. F. Síntese, modificação, caracterização e mecanismos de formação de semicondutores fotoativos a base de bismuto. p.18, Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. 2019.

XUE, C. et al. Anchoring tailored low-index faceted BiOBr nanoplates onto TiO₂ nanorods to enhance the stability and visible-light-driven catalytic activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*. v.19 (9), p.16091-16102, 2017.