

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

GUSTAVO FRANCISCO TABOR DE PAULA

APLICAÇÃO SUSTENTÁVEL DE HETEROESTRUTURAS $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZIF-8}$ NO
TRATAMENTO AVANÇADO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

PONTA GROSSA
2026

GUSTAVO FRANCISCO TABOR DE PAULA

APLICAÇÃO SUSTENTÁVEL DE HETEROESTRUTURAS $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZIF-8}$ NO
TRATAMENTO AVANÇADO DE CONTAMINANTES EMERGENTES

Dissertação apresentada como requisito para a
obtenção do título de Mestre em Química no
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Suellen Aparecida Alves
Coorientador: Prof. Dr. Éder Carlos Ferreira de
Souza

PONTA GROSSA
2026

D419 Depaula, Gustavo Francisco Tabor
Aplicação sustentável de heteroestruturas Bi_2WO_6 /ZIF-8 no tratamento avançado de contaminantes emergentes / Gustavo Francisco Tabor Depaula. Ponta Grossa, 2026.

92 f.

Dissertação (Mestrado em Química - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Suellen Aparecida Alves.

Coorientador: Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza.

1. Contaminantes emergentes. 2. Estruturas metal-orgânicas (MOFs). 3. Semicondutores - Aplicações ambientais. 4. Diuron - Degradação. 5. Espuma de níquel. I. Alves, Suellen Aparecida. II. Souza, Eder Carlos Ferreira de. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

CDD: 541

TERMO DE APROVAÇÃO

GUSTAVO FRANCISCO TABOR DE PAULA

“APLICAÇÃO SUSTENTÁVEL DE HETEROESTRUTURAS Bi₂WO₆/ZIF-8 NO TRATAMENTO AVANÇADO DE CONTAMINANTES EMERGENTES”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

 Documento assinado digitalmente
SUELLEN APARECIDA ALVES
Data: 20/02/2026 14:16:22-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Orientadora Prof.^a Dra. Suellen Aparecida Alves
UEPG/PR

gov.br Documento assinado digitalmente
CLEBER ANTONIO LINDINO
Data: 13/02/2026 13:41:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Cléber Antônio Lindino
UNIOESTE/PR

Documento assinado digitalmente

gov.br **ANDRE MAURICIO BRINATTI**
Data: 20/02/2026 13:14:09-0300
Verifique em <https://validar.itj.gov.br>

Prof. Dr. André Maurício Brinatti
UEPG/PR

Ponta Grossa, 13 de Fevereiro de 2026

Dedico esta pesquisa a todos aqueles que acreditam na ciência química e a educação ambiental como caminho para melhorar a qualidade de vida das pessoas e promover a formação cidadã-crítica

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente aos meus pais, Jaqueline e Claudinei, que me incentivaram e apoiaram desde criança, a se engajar nos estudos e na obtenção do conhecimento. Agradeço a minha namorada e companheira, Nick, por me dar todo o apoio moral e emocional nos momentos bons ou difíceis durante o desenrolar da pesquisa, ouvindo as reclamações e o explicações do meu dia a dia no laboratório. Devo agradecer a minha orientadora, a Professora Suellen pela paciência e dedicação ao me guiar e ensinar durante o desenvolvimento das minhas habilidades de pesquisador desde os primeiros passos na Iniciação Científica até a publicação do artigo e da dissertação do mestrado, e ao meu coorientador Professor Éder pelo conhecimento e a colaboração no desenvolvimento do projeto, compartilhando a sabedoria no desenvolvimento dos materiais. Também deixo aqui os agradecimentos aos outros professores do GPMFE pelas pequenas colaborações e aos meus colegas de laboratório, em especial o Fernando Roberto, William, Yasmin e Paula por compartilharem momentos de conversa, café e a deixar o clima do laboratório agradável. Também agradeço aos outros amigos da Pós Graduação em Química e outros cursos da UEPG, como o Carlos, que se tornou meu parceiro do rock, dos rolês, dos bons e maus-momentos, para a vida, e também aqueles que frequentam o DALHIS, pelo momentos de descontração e diversão que tivemos fora do laboratório e a amizade que levarei para a vida, e que só são possíveis por que os conheci durante o mestrado. Por fim, deixo também meus agradecimentos as agências de formento CAPES, CNPq e Fundação Auracária pelos recursos financeiros utilizados na pesquisa, o C-Labmu pelas análises feitas durante o pesquisa, ao GPMFE/LaTEA e a UEPG pela estrutura física que permitiu a realização da pesquisa.

“A musica da moda é a contaminação, em um mundo de mentes cruéis e simples. Que as lágrimas sejam a nossa revolução, e na confusão, nos conectaremos[..].”
(Sadness is Rebellion, Lebanon Hanover)

RESUMO

Com o avanço científico-tecnológico, a sociedade pode desfrutar de uma melhoria da qualidade de vida propiciada por acesso a bens de consumo, sendo que algumas substâncias que as constituem podem ser denominadas de contaminantes emergentes (CE) e serem eliminadas nos esgotos. Estas substâncias não são removidas no tratamento de esgoto convencional e podem persistir nos ambientes urbanos, particularmente em rios e solos, formando também intermediários e/ou subprodutos tóxicos. Ademais, podem causar impactos ambientais, contaminação de água potável e problemas de saúde pública no médio e longo prazo. Pesquisas recentes mostram uma variedade de materiais avançados com potencial para remover os contaminantes por meio de processos de sorção e fotocatalise, por exemplo. Estruturas metal-orgânicas são materiais de alta porosidade e grande área superficial enquanto materiais semicondutores podem facilitar a degradação dos contaminantes por meio da fotocatalise heterogênea em processos oxidativos avançados, denominados de POA. Estudos buscam melhorar a eficiência de degradação destes materiais por dopagem, formação de heterojunções e melhoria nas estruturas tridimensionais. Neste sentido, este estudo tem como objetivo investigar a síntese, caracterização e aplicação do compósito formado entre a ZIF-8 e o Bi_2WO_6 ortorrômbico na remoção da molécula modelo azul de metileno e do contaminante recalcitrante diuron por fotocatalise heterogênea, e avaliar a sua aplicação no tratamento de contaminantes emergentes em processos oxidativos avançados, bem como a imobilização do Bi_2WO_6 em um suporte sólido para aplicação em fotocatalise visando a reutilização do material. Os materiais sintetizados foram caracterizados com sucesso e a aplicação se mostrou eficiente, com resultados indicando que a junção dos materiais pode realizar a fotocatalise heterogênea, tendo capacidade de degradar a molécula modelo em até 94% e o recalcitrante em até 79%. O Bi_2WO_6 foi imobilizado com sucesso em espuma de níquel, sendo capaz de degradar até 58% da solução do contaminante recalcitrante. Apesar de requerer estudos mais aprofundados, o compósito se apresentou como um material promissor para aplicação na degradação de contaminantes emergentes nos sistemas aquáticos.

aquáticos.

Palavras-chave: contaminantes aquáticos, estruturas metal-orgânicas, semicondutores, diuron, espuma de níquel.

ABSTRACT

With scientific and technological advancement, society enjoys an improved quality of life through access to consumer goods. However, the substances constituting these goods, often termed emerging contaminants (ECs), may be discharged into sewage systems and persist in urban environments - particularly in rivers and soils - potentially generating toxic intermediates and/or subproducts. Furthermore, they may cause environmental impacts, drinking water contamination, and public health issues in the medium to long term. Recent research highlights a variety of advanced materials with the potential to remove these contaminants via sorption and photocatalysis processes. Metal-organic frameworks (MOFs) are materials characterized by high porosity and large surface area, whereas semiconductor materials can facilitate contaminant degradation through heterogeneous photocatalysis in Advanced Oxidation Processes (AOPs). Studies seek to enhance the degradation efficiency of these materials through doping, heterojunction formation, and improvements in three-dimensional structures. In this context, this study aims to investigate the synthesis, characterization, and application of the composite formed between ZIF-8 and orthorhombic Bi_2WO_6 in the removal of the model molecule methylene blue and the recalcitrant contaminant diuron via heterogeneous photocatalysis. Additionally, evaluates the Bi_2WO_6 immobilization on a solid support to facilitate reuse in photocatalytic applications. The synthesized materials were successfully characterized, and their application proved efficient. Results indicated that the composite is capable of performing heterogeneous photocatalysis, degrading up to 94% of the model molecule and 79% of the recalcitrant contaminant, with the Bi_2WO_6 immobilized on the nickel foam achieving 58% of the diuron. Although requiring further study, the composite material proved to be a promising material for the degradation of emerging contaminants in aquatic systems.

Keywords: aquatic contaminants, metal organic frameworks, semiconductors, diuron, nickel foam.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura Molecular do Azul de metileno.....	21
Figura 2: Estrutura Molecular do Diuron.....	23
Figura 3: Tipos de Processos Oxidativos Avançados.....	24
Figura 4: Representação esquemática geral de ativação de um fotocatalisador.....	26
Figura 5: Primeiro rascunho da estrutura em camadas do Bi_2WO_6	28
Figura 6: Formação das estruturas metal-orgânicas.....	30
Figura 7: Transferências de fotoelétrons em um semiconductor Esquema Z.....	32
Figura 8: Reator utilizado para realização dos experimentos fotocatalíticos.....	42
Figura 9: Difratoogramas de Raios X obtidos para a ZIF-8 (a) e do Bi_2WO_6 (b).....	45
Figura 10: Difratoogramas de Raios X obtidos para as junções físicas.....	46
Figura 11: Espectros de FTIR obtidos para os materiais sintetizados.....	47
Figura 12: Imagens de MEV-FE obtidas para a ZIF-8 (a, b) e o Bi_2WO_6 (c,d).....	49
Figura 13: Imagens de MEV-FE obtidas para a junção com aproximação.....	50
Figura 14: Imagens de MEV-FE da espuma de níquel com magnificação de 150x (a) e a espuma impregnada com o Bi_2WO_6 a espuma impregnada com o Bi_2WO_6 com diferentes magnificações (b-e).....	51
Figura 15: Mapeamento e análise pontual da ZIF-8 (a), Bi_2WO_6 (b) e da junção precipitada (c).....	52
Figura 16: Mapeamento (a-e) e análise pontual (f) do semiconductor impregnado no substrato sólido.....	53
Figura 17: Espectros de Reflectância Difusa dos materiais puros e as junções.....	54
Figura 18: Gráfico de Tauc para a ZIF-8 e o Bi_2WO_6	56
Figura 19: Medidas de potencial Zeta obtidas nos valores de pH 4 (a), 7 (b) e 10 (c).....	58
Figura 20: Porcentagem de remoção de azul de metileno via adsorção e fotocatalise para 300mg de cada material em pH 7.....	60
Figura 21: Ensaio fotocatalítico com 100mg, 200mg e 300mg de fotocatalisador na solução de	

azul de metileno.....	62
Figura 22: Gráficos para obtenção dos parâmetros cinéticos de degradação do Azul de metileno considerando a cinética de primeira ordem (a) e de segunda ordem (b).....	63
Figura 23: Reação de degradação do diuron via adsorção e fotocatalise usando 100mg de fotocatalisador em pH 7.....	66
Figura 24: Influência dos valores de pH ácido, neutro e alcalino no processo fotocatalítico de degradação do Diuron via adsorção e fotocatalise.....	67
Figura 25: Cinética da reação de degradação do Diuron de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b).....	68
Figura 26: Desempenho fotocatalítico do Bi ₂ WO ₆ imobilizado na espuma de níquel na fotodegradação do Diuron via adsorção e fotocatalise em meio alcalino.....	69
Figura 27: Cinética da reação de degradação do Diuron pelo Bi ₂ WO ₆ imobilizado na espuma de níquel nos modelos de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b).....	70
Figura 28: Desempenho fotocatalítico da do material compósito na degradação do azul de metileno na presença de sequestrantes de radicais.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Proporções e nomenclatura das junções.....	38
Tabela 2: Valores de área superficial e de volume de poros obtido par ao material sintetizado.....	54
Tabela 3: Valores de energia de <i>bandgap</i> estimadas para as junções físicas e os materiais puros.....	57
Tabela 4: Parâmetros analíticos obtidos para o Diuron via Cromatografia Liquida de Alta Eficiência.....	59
Tabela 5: Dados cinéticos para a degradação do azul de metileno.....	64
Tabela 6: Dados cinéticos de degradação do diuron em pH 4 até 80 min.....	68
Tabela 7: Dados cinéticos obtidos para a degradação do Diuron pelo Bi ₂ WO ₆ imobilizado na espuma de níquel até os 80 min de reação.....	70

LISTA DE SIGLAS

A.M	Azul de metileno
AISP	Álcool isopropílico
ANA	Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOP	Advanced Oxidative Process
BC	Banda de condução
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BV	Banda de valência
BZQ	p- benzoquinona
C-Labmu	Complexo de Laboratórios Multiusuários/UEPG
CE	Contaminantes Emergentes
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CLAE-DAD	Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
cps/eV	Contagens por segundo por elétron-volt
DCK	Dicromato de Potássio
DIU	Diuron
DRX	Difratometria de Raios X
EC	Emerging contaminants
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
ERD UV-VIS	Espectroscopia de Reflexão Difusa na Região do Ultravioleta-Visível
ETA	Estação de tratamento de água
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
HPAs	Hidrocarbonetos poliaromáticos
LD	Limite de detecção
LED	<i>Light emitting diode</i> (diodo emissor de luz)

LQ	Limite de quantificação
MEV-FE	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
MILs	Materiais do Instituto Lavoisier
MMA	Ministério do Meio Ambiente e Mudança de Climática
MOFs	Metal-Organic Frameworks (Estruturas Metal-Orgânicas)
P.A	Para análise
PARA	Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos
PCBs	Bifenilas cloradas
PET	Polietileno tereftalato
PFAS	Substâncias per e polifluoroalquiladas
PFOAS	Compostos perfluoroalquilados
POA	Processo oxidativo avançado
PS	Persulfato de sódio
PTFE	Politetrafluoroetileno
PVA	Álcool polivinílico
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível
ZIF-8	<i>Zeolitic imidazole framework-8</i>
ZIFs	<i>Zeolitic imidazole frameworks</i>

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	15
1 REVISÃO DE LITERATURA	18
1.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE	18
1.2 CORANTES ORGÂNICOS	19
1.3 AGROTÓXICOS.....	21
1.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	23
1.5 MATERIAIS SEMICONDUTORES.....	26
1.6 ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS	28
1.7 JUNÇÕES	30
1.8 IMOBILIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES	32
2 OBJETIVOS.....	34
2.1 GERAIS	34
2.2 ESPECÍFICOS	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 REAGENTES UTILIZADOS	35
3.2 SÍNTESE DA ESTRUTURA METALORGÂNICA ZIF-8	35
3.3 SÍNTESE DO SEMICONDUTOR Bi ₂ WO ₆	35
3.4 PREPARO DO COMPÓSITO Bi ₂ WO ₆ E ZIF-8.....	36
3.5 IMOBILIZAÇÃO DO Bi ₂ WO ₆ NA ESPUMA DE NÍQUEL.....	37
3.6 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS.....	37
3.6.1 Análise estrutural por difratometria de raios X e espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier	37
3.6.2 Análise morfológica e composicional	38
3.6.3 Análise de área superficial específica e volume de poros	38
3.6.4 Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (erd uv-vis)....	38
3.6.5 Estabilidade e carga superficial da suspensão.....	39
3.7 EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO	39
3.7.1 Métodos Analíticos.....	39
3.7.2 Ensaios de Fotodegradação	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) E ESPECTROSCOPIA TRANSFORMADA DE FOURIER NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	44
4.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL	47
4.3 ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL E VOLUME DE POROS DOS MATERIAIS.....	53
4.4 ESTIMATIVA DOS VALORES DE ENERGIA DE BAND GAP DOS MATERIAIS	54
4.5 AVALIAÇÃO DA CARGA SUPERFICIAL DAS SUSPENSÕES.....	57
4.6 EXPERIMENTOS DE FOTOCATÁLISE	58

4.6.1	Métodos analíticos.....	58
4.6.2	Ensaio de fotocatalise.....	59
4.6.3	Influência do pH na solução de diuron.....	65
4.6.4	Experimentos com o substrato sólido.....	68
4.6.5	Sequestrantes e mecanismo de fotodegradação.....	71
5	CONCLUSÃO.....	74
	REFERÊNCIAS.....	75
	APÊNDICES.....	90

INTRODUÇÃO

Inúmeros bens de consumo possuíram o seu acesso facilitado a sociedade humana, graças ao desenvolvimento científico tecnológico, sendo estes produtos capazes de atender às mais diversas necessidades humanas. Produtos cosméticos, medicamentos, alimentos, entre outros, passaram a ser acessíveis a boa parte da população nos grandes centros urbanos, sendo consumidos em massa todos os dias em uma propagação da cultura do consumismo.

Em decorrência disso, inúmeras substâncias que constituem ou estão presentes em tais produtos passaram a ser eliminados nos sistemas de esgotos das grandes cidades. Fármacos, hormônios, metais tóxicos, compostos perfluoraaquilados (PFOAS), bifenilas cloradas (PCBs), tensoativos, resíduos de defensivos agrícolas em alimentos, corantes, microplásticos, entre outros, estão presentes em corpos aquáticos e podem ser denominados como contaminantes de preocupação emergente (Rosenfeld e Feng, 2011).

Contaminantes de preocupação emergente englobam uma série de compostos que não se encontram naturalmente no ambiente e apresentam diversas características, tais como: persistência nos ambientes aquáticos, terrestres e no ar, não serem removidos no tratamento de água convencional, formarem subprodutos tóxicos, a capacidade de bioacumulação e biomagnificação na biota, entre outros. Um fator importante de definição para estas substâncias inclui não terem uma legislação específica para níveis de concentração máximos permitidos nos ambientes, como água ou solos, regidos pelos órgãos governamentais de fiscalização como a Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) e o Ministério do Meio Ambiente e Mudança de Climática (MMA). De forma geral, pode se dizer que a problemática dos contaminantes de preocupação emergente e a sua presença em larga escala no ambiente é consequência de diversas questões socioeconômicas e políticas.

O tratamento da água para consumo humano é realizado nas Estações de Tratamento de Água (ETA's) com o objetivo de torná-la própria para o consumo e o tratamento da água posterior ao consumo (efluente), é realizado em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) e a regulamentação é feita pela Portaria GM/MS 888 de 2021 e Resolução CONAMA 430 de 2011, respectivamente. O tratamento da água para consumo inclui as etapas de captação, coagulação, decantação, filtração, desinfecção e fluoração, e o tratamento de esgoto pode ser feito por processos microbiológicos ou físico-químicos.

Tais tratamentos de esgoto e de água, tanto o biológico quanto os físico-químicos, não possuem a capacidade de remover totalmente os contaminantes emergentes, fazendo-os persistirem no ambiente em sua forma base ou como intermediários tóxicos que reentrarão no ciclo da água e poderão afetar a qualidade da água para consumo, dos seres humanos ou da vida selvagem, podendo causar problemas de saúde a médio e longo prazo e se caracterizando como uma problemática do mundo moderno.

Assim, faz-se necessário o uso de tratamentos alternativos da água que será utilizada para consumo ou do esgoto. O principal método que pode ser utilizado é o Processo Oxidativo Avançado (POA), baseando-se na geração de espécies radicalares de oxigênio altamente reativas para degradação e oxidação de espécies nocivas ao consumo. Entre as principais formas de POAs utilizados, inclui-se a geração química das espécies radicalares por reações químicas em processos Fenton, Foto-Fenton e ozônio (Sievers, 2011).

Estes processos possuem limitações durante a sua aplicação devido a inúmeros fatores, como a necessidade de tratamento adicional para remoção de outras espécies geradas e correção de pH no caso dos processos Fenton e Foto-Fenton, e do custo e segurança de aplicação no caso de tratamento com ozônio. Assim, uma alternativa para os POA's convencionais está na forma da fotocatalise heterogênea com materiais avançados no estado sólido capazes de gerar espécies reativas com a incidência de radiação eletromagnética Ultravioleta ou Visível, ou remoção das espécies contaminantes por sorção/dessorção. Nestes casos, os materiais ideais para aplicação no tratamento de água são os semicondutores para geração das espécies reativas, ou estruturas metal- orgânicas, também chamadas de MOFs, para o processo de sorção.

Os semicondutores geram as espécies reativas de oxigênio quando a energia da radiação UV ou visível incidida sobre eles é superior à sua energia de bandgap, promovendo a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Uma vez ocorrendo a transição, a banda de valência passa a ter lacunas com energia potencial capaz de gerar o radical superóxido ($O_2^{\cdot -}$), enquanto o elétron na banda de condução possui energia potencial capaz de gerar o radical hidroxila ($\cdot OH$) que em conjunto, poderão degradar o contaminante.

As estruturas metal-orgânicas, do inglês *Metal Organic Frameworks* (MOFs), por outro lado, são materiais tridimensionais altamente porosos de grande área superficial, tendo em sua composição um íon metálico de transição em seu centro realizando ligações coordenadas com ligantes orgânicos. Possuem a capacidade de fazer a sorção e dessorção de espécies químicas em suas estruturas, sendo a sua principal aplicação a captura de contaminantes e

aprisionamento em seus poros (Zukal; Nachtigall; Čejka, 2013).

A eficácia de descontaminação destes materiais avançados pode ser ampliada e explorada de maneira mais eficiente mediante alterações em suas estruturas tridimensionais, em processos de dopagem com íons metálicos e formação de heterojunções de materiais na forma de compósitos. Assim, dois materiais promissores para aplicação em fotocatalise heterogênea é a heterojunção de um semiconductor como o Bi_2WO_6 , um material formado por camadas dos íons $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ e WO_4^{2-} e uma estrutura metalorgânica como o *Zeolitic Imidazole Framework-8* (ZIF-8) constituído pelo centro metálico iônico Zn^{2+} e o ligante orgânico 2-metil-imidazol.

O uso de materiais fotocatalisadores heterogêneos no tratamento de água apresenta como um ponto de atenção, a necessidade de recuperação após a utilização. Isso faz com que em uma aplicação real, fosse necessária a filtração destes materiais em uma etapa adicional em todo o processo, sendo algo desvantajoso. Uma possibilidade para este problema, é a imobilização dos materiais fotocatalisadores em materiais de suporte. Um suporte promissor para imobilizar os fotocatalisadores é a esponja de níquel, pois além de facilitar a recuperação do material após aplicação, estudos mostram que a sua estrutura altamente porosa podem auxiliar ainda mais no tratamento de águas contaminadas.

Assim, no contexto da contaminação de água com essas substâncias nocivas, o presente estudo tem como objetivo a síntese e a caracterização do compósito formado entre Bi_2WO_6 e a estrutura metalorgânica ZIF-8 como um material avançado, avaliar a sua aplicação para a degradação de contaminantes emergentes e investigar seu mecanismo de fotocatalise em processos oxidativos avançados do tipo fotocatalise heterogênea. Ainda no contexto dessa nova tecnologia, o estudo investigará a imobilização do Bi_2WO_6 em um suporte sólido visando a recuperação do material após a aplicação.

1. REVISÃO DE LITERATURA

1.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE

A literatura situa o grupo de compostos químicos conhecidos como contaminantes de preocupação emergente como sendo espécies químicas que podem incluir vários íons metálicos tóxicos, defensivos agrícolas, fármacos, hormônios, microplásticos, entre outros, e que possuem como principais características a persistência no ambiente, potencial nocivo à saúde humana, a não remoção por tratamento de água convencional e a falta de legislação específica em muitos países que regulem os níveis permitidos nas diversas matrizes ambientais.

No Brasil, as legislações e normativas que regulam a presença de contaminantes emergentes na água que será direcionada para consumo humano tendem a ser escassas, o que é incondizente com os planos e metas ambiciosos de outras legislações estabelecidas para a universalização do acesso e abastecimento de água para consumo a população brasileira de forma adequada a saúde humana (Brasil, 2020), visto que água de qualidade para consumo não deveria possuir presença de substâncias nocivas. A resolução CONAMA 430 de 2011 regula parâmetros de concentração máxima permitida de espécies inorgânicas e orgânicas em diversas classes de água e lançamento de efluentes tratados. Apesar da legislação ter uma variedade de espécies químicas reguladas, elas se limitam a apenas algumas espécies de metais tóxicos e defensivos agrícolas. As resoluções falham ou são pouco claras sobre a concentração máxima permitida de outros tipos de contaminantes emergentes, bem como seus intermediários tóxicos (CONAMA, 2005; CONAMA, 2011).

Inúmeros estudos na literatura relatam e denunciam a presença de diversas espécies químicas da classe dos contaminantes emergentes em diversas regiões do Brasil. Por exemplo, Barcellos e Bollman (2017) reportam que o Rio Belém, rio que compõe a principal bacia hidrográfica de Curitiba- PR, possui uma concentração preocupante de inúmeras espécies químicas em suas águas e sedimentos, sendo de classes como hormônios, fármacos, metais, estimulantes e hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs). Além disso, os autores relatam que as iniciativas de gestão destas espécies estão em estado incipiente, ou pouco efetivas. Um estudo de Santos e colaboradores (2024) demonstrou que contaminantes como estimulantes, defensivos agrícolas e microplásticos foram detectados em águas urbanas e agrícolas no Estado de São Paulo. Amostras de água para análise foram coletadas sazonalmente nas bacias

hidrográficas dos Rios Atibaia que constitui uma área metropolitana industrial e Turvo/Grande, de uma região agrícola com o auxílio de sensoriamento remoto para avaliar o uso e ocupação do solo ao redor dos rios destas bacias. Os autores revelam que na região agrícola, há uma quantidade preocupante de espécies de defensivos agrícolas como carbedazim, atrazina, ametrina e o produto da degradação do ácido 2-4 diclorofenoxiacético (2,4D) enquanto na região urbana, a cafeína se encontra como o contaminante mais presente.

Costa e Colaboradores (2022) indicam em um estudo a presença de metais tóxicos em concentração muito maior que a regulada em partes do curso do Rio Araquari no Estado do Amapá, afetando a biota local. Amostras de água e peixes da espécie *P. squamosissimus* foram coletados e analisados para determinar as concentrações de espécies iônicas de cádmio, arsênio e mercúrio e denunciam como causa, a expansão do agronegócio e devastação da floresta para criação de pastos de búfalos. Além da contaminação por meio do consumo da água, a população pode ser contaminada ao consumir os peixes sendo um exemplo de biomagnificação dos contaminantes emergentes.

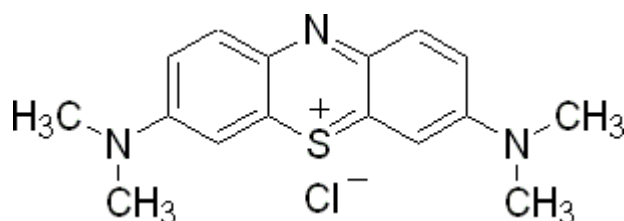
Todos os estudos demonstram que a presença dos contaminantes emergentes é um problema grave e atual que afeta população, estando presentes em centros urbanos, regiões agrícolas e até em áreas mais afastadas do território nacional, afetando populações vulneráveis e que não recebe a devida atenção dos órgãos legisladores e governamentais, sendo um risco a qualidade de vida das populações e a destruição do meio ambiente.

1.2 CORANTES ORGÂNICOS

Os corantes orgânicos correspondem a uma classe de substâncias químicas orgânicas que apresentam como principal característica a presença de uma coloração forte, amplamente utilizados na indústria têxtil. Estas moléculas, quando sintéticas, em sua maior parte, apresentam dois componentes: um ou múltiplos anéis benzênicos substituídos e um sistema insaturado de ligações duplas que atua como cromóforo. Os corantes podem absorver determinados comprimentos de onda radiação eletromagnética visível que depois são emitidas na forma de cor (Bernard, 2018).

O corante azul de metileno é um exemplo de corante orgânico, sendo ele catiônico, poliaromático e heterocíclico do grupo das tiazinas. Estas possuem como principal característica, a presença de um grupo aromático heterocíclico com quatro átomos de carbono, um de enxofre e um de nitrogênio em sua estrutura molecular. A figura 1 indica a estrutura molecular do azul de metileno, reproduzida no software Molview (versão livre).

Figura 1: Estrutura molecular do azul de metileno



Fonte: O autor

Este corante possui diversas aplicações, sendo que em pequena escala inclui o uso como indicador redox em análises químicas, e como componente chave para determinação de surfactantes aniônicos em análises de qualidade de água. Em biologia, é amplamente empregado como reagente de coloração em protocolos de microbiologia, citologia, histologia entre outros. Em larga escala, é usado como corante na indústria têxtil.

Por se tratar de um corante com amplo uso na indústria têxtil, o azul de metileno se encaixa na classe de substâncias contaminantes emergentes. A cor da água é um parâmetro importante para determinar a sua qualidade, e a sua alteração pode ser considerado um tipo de poluição. De acordo com Anjaneyulu, Chary e Raj (2005), a indústria têxtil é responsável pela poluição de aproximadamente 120 m³ de água por tonelada de fibra produzida.

Além da alteração da cor da água, o azul de metileno possui conhecida toxicidade a partir de 7 mg/kg (Olson, 2018), sendo uma molécula carcinogênica, teratogênica e embriotóxica a saúde humana. Riscos associados ao contato com o azul de metileno inclui complicações gastrointestinais, distúrbio respiratório, problemas cardiovasculares, complicações geniturinárias e efeitos dermatológicos (Oladoye; *et al*, 2022).

Por se tratar de um contaminante de preocupação emergente cujo padrão analítico possui um custo acessível e quando em solução aquosa apresenta coloração azul, o azul de metileno é uma importante substância para ser usada como molécula modelo no desenvolvimento de materiais funcionais para aplicação em processos avançados de tratamento de água, tanto por fotocatalise heterogênea quanto por sorção/dessorção. Sua coloração azul permite ser

analisado e monitorado por Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), facilitando a investigação de uma grande variedade de propriedades destes novos materiais de modo robusto, simples e barato.

1.3 AGROTÓXICOS

Agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos ou químicos isolados ou em mistura com biológicos destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e no beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens ou na proteção de florestas plantadas, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos (Brasil, 2024). Os agrotóxicos podem ser inseticidas, herbicidas, fungicidas, entre outros.

Dentro do grupo dos herbicidas, há dois tipos de classificação para esta classe de substâncias químicas. Os herbicidas seletivos possuem capacidade de controlar plantas não desejáveis em uma plantação específica, sem afetar o principal cultivo, enquanto que os herbicidas não seletivos mata plantas indiscriminadamente (Appleby; Müller; Carpy, 2001).

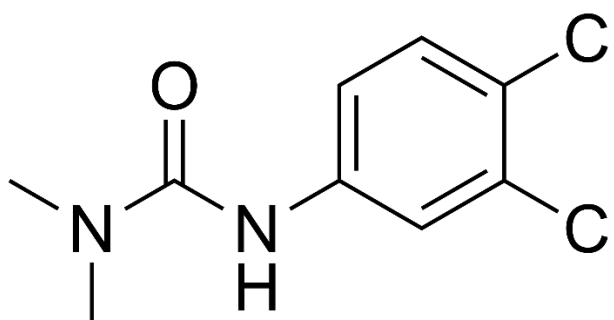
Pesticidas no geral podem causar riscos a saúde humana, uma vez que são contaminantes crônicos em pequenas quantidades. O impacto na saúde humana depende do pesticida, mas no geral, podem afetar o sistema nervoso, endócrino, hormonal, causar irritação na pele ou olhos, além de serem carcinogênicos (Estados Unidos, 2025). No meio ambiente, a aplicação de pesticidas pode contaminar grandes áreas por solo, água e ar e podem interferir em processos biológicos dos seres vivos, passando por biomagnificação e bioacumulação. Além disso, as condições do ambiente podem gerar a oxidação e reações fotoquímicas destas substâncias, transformando-as em subprodutos ainda mais tóxicos que o original aplicado (Kalyabina; *et al.* 2021).

Devido ao grande uso dessas substâncias no cultivo de alimentos por todo o mundo e seu potencial nocivo, é essencial o monitoramento de resíduos de aplicação de pesticidas agrotóxicos em alimentos. No Brasil, o Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) é responsável por monitorar resíduos de agrotóxicos em alimentos de origem vegetal. No ciclo 2024 do PARA, em um total de 3.084 amostras de alimentos analisadas, foram identificadas 128 ingredientes ativos de pesticidas em um total de 8.588 detecções. O pesticida mais detectado foi o acetamiprido, em 519 amostras correspondendo a um total de 16,83% do total analisado, seguido dos ditiocarbamatos detectado em 342 amostras

em um total de 14,24 das amostras de alimentos (Brasil, 2025).

Dentre os inúmeros tipos de herbicidas existentes no mercado, o diuron é um exemplo. Do grupo das uréias, é obtido por meio da reação da 3,4-dicloroanilina com fosgênio ao qual o derivado isocianato reage com dimetilamina (Todd. 1952). Sua estrutura molecular é indicada na figura 2.

Figura 2: Estrutura molecular do diuron



Fonte: O autor

O diuron atua inibindo a fotossíntese do fotossistema II de ervas daninhas, levando morte da planta (Wilcut e LeBaron. 2014). Devido ao seu amplo uso como herbicida no controle de pragas nas plantações, o diuron é considerado um contaminante emergente e pode causar problemas de saúde humana a longo prazo por contaminação aquática. Um dos principais danos que a substância pode causar aos organismos, é a desregulação de mecanismos importantes da membrana celular de mamíferos (Morato; *et al.* 2025). A toxicidade crônica pode atuar como promotor tumoral em altas doses e afetar sistemas imunológicos e mitocondriais, além de ser tóxico para organismos aquáticos.

Diversos estudos relatam a presença do diuron em corpos aquáticos de diversas cidades no Brasil. Em Londrina- PR, o diuron junto de outros pesticidas foram detectados em amostras de água para consumo provenientes do Rio Tibagi, com a média dos valores detectados nas amostras indicando uma concentração de 7,6 ng L⁻¹ (Souza; *et al.* 2019). Nas águas do Porto de Itaqui em São Luis- MA, o Diuron foi detectado em 13 amostras de um total de 24 coletadas durante 2 anos, com concentrações abrangendo de 0,05 a 7,80 µg L⁻¹ (Diniz; Jesus; Dominguez. 2013). Na Bacia do Botafogo, no litoral norte de Pernambuco o Diuron foi detectado praticamente em todas a extensão da bacia com concentração média de 0,32 µg L⁻¹ durante o período de seca na região (Rodrigues; Albuquerque Júnior. 2026)

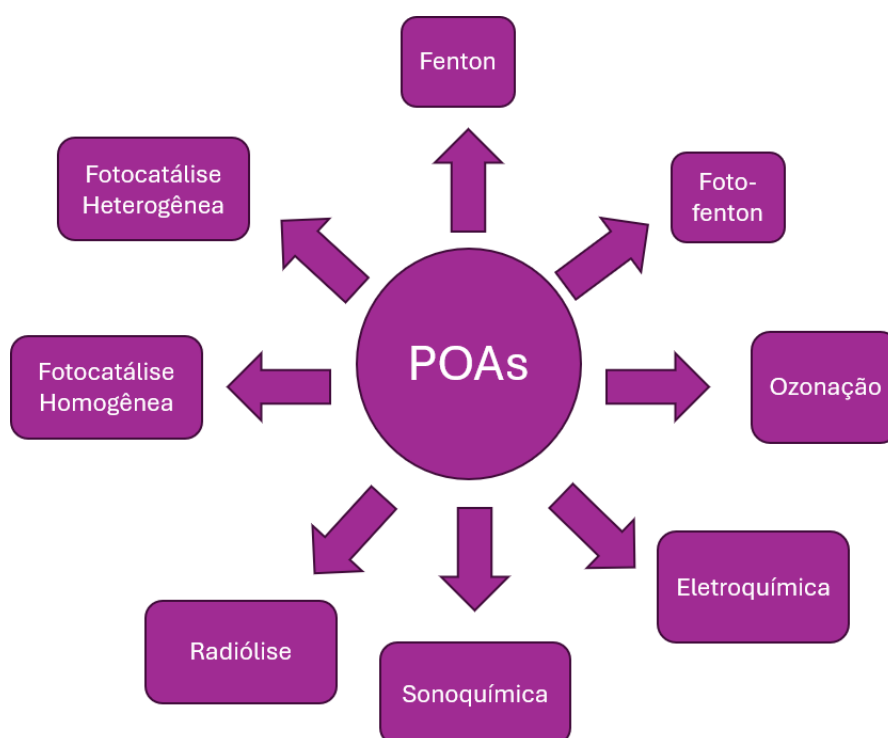
Devido as suas propriedades tóxicas e recalcitrantes, com presença em várias regiões do

Brasil em diferentes tipos de corpos aquáticos, o diuron é uma molécula de estudo interessante no contexto brasileiro para avaliar as capacidades de sofrer fotodegradação em processos oxidativos avançados, analisado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), sendo uma substância contaminante sólida para complementar estudos com azul de metileno.

1.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POAs) são definidos como formas avançadas do tratamento de água e/ou efluentes baseando-se na geração de espécies radicalares altamente reativas que irão degradar e oxidar poluentes orgânicos a espécies químicas menos tóxicas ou mais facilmente biodegradáveis. A figura 3 mostra os diferentes tipos de POAs que podem ser utilizados para tratamento de água:

Figura 3: Tipos de processos oxidativos avançados



Fonte: O Autor

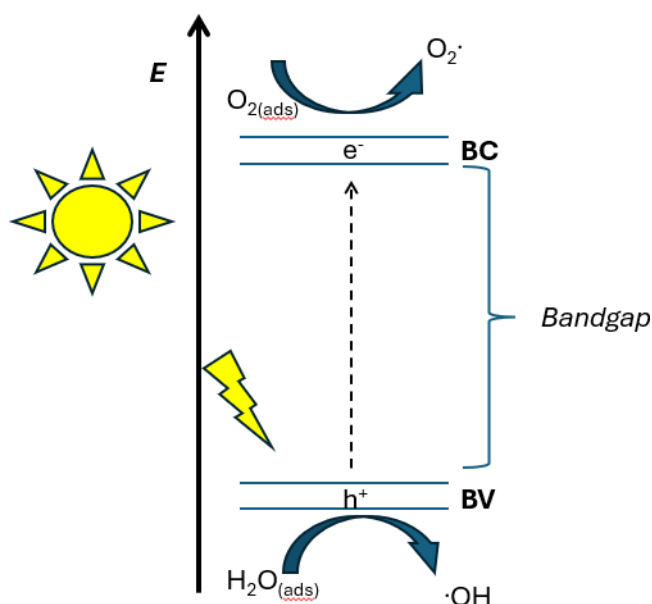
A literatura apresenta inúmeras relatos de aplicação dos processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes, com cada tipo apresentando suas vantagens e desvantagens. Atualmente, os POAs mais empregados são o Fenton, Foto-Fenton e ozonização.

A ozonização é o processo que usa a capacidade altamente oxidativa do ozônio (O_3), o qual possui a capacidade de oxidar muitos compostos orgânicos em ambientes aquáticos. Seu emprego em tratamento de água é vantajoso, pois é um processo rápido, compacto e sem geração de lodo que não requer tratamento adicional da água. Entretanto, o uso do ozônio também possui suas desvantagens, o qual inclui o custo altamente elevado de produção, a complexidade do processo e doses de concentração elevadas necessárias durante a aplicação (Dave e Das. 2021).

Os processos de Fenton e Foto-Fenton apresentam como fundamento, a geração das espécies radicalares reativas utilizando H_2O_2 em meio ácido. A diferenciação entre ambos se dá pela forma em que o H_2O_2 é decomposto. Em processos Fenton, utiliza-se o íon Fe^{2+} , enquanto no processo Foto-Fenton, utiliza-se também a radiação UV para gerar as espécies. Em ambos os casos, se trata de processos de baixo custo, fácil operação, e que possuem uma capacidade de mineralizar completamente poluentes orgânicos. Todavia, seu uso torna o processo de tratamento do esgoto ampliado, visto que o lodo residual gerado estará rico em ferro residual e a água deverá passar por um novo processo de neutralização do pH (Saranavam; *et al.* 2022).

Um método altamente pesquisado e desenvolvido na literatura é a fotocatalise heterogênea. Nesse processo, há geração das espécies oxidativas quando o fotocatalisador é excitado por fótons irradiados, gerando pares elétrons-lacunas. Os fotoelétrons gerados na banda de valência (BV) migram para a banda de condução (BC) e os carregadores separados se difundem até a interface do fotocatalisador para ativar as reações de geração das espécies radicalares a partir do O_2 e do H_2O adsorvido na superfície do material até que ocorra a recombinação do pares elétrons-lacunas (Su; *et al.* 2024), como indicado na Figura 4.

Figura 4: Representação esquemática geral de ativação de um fotocatalisador



Fonte: O autor

O uso da fotocatalise heterogênea é vantajoso, pois se trata de um processo em que não há emprego de substâncias perigosas como o ozônio, e não requer o tratamento adicional da água e do lodo como nos processos Fenton e Foto-Fenton, sendo uma reação que é ativada pela incidência de radiação UV ou visível, artificial ou solar. A principal dificuldade do emprego desse processo é a tendência do fotocatalisador em recombinar os pares elétron-lacuna e para evitar isso, o material fotocatalisador pode sofrer modificações estruturais que vão aumentar em muito a eficiência de fotocatalise, sendo elas as dopagens elementares, uso de engenharia de defeitos ou a formação de inúmeras formas de heterojunções como as do tipo p-n, Schottky, esquema-S, superficial etc. (Wang; *et al.* 2022).

Os processos oxidativos avançados apresentam suas próprias particularidades e a exploração do uso de cada tipo se trata de um desafio que deve ser refletido, baseando-se em suas vantagens, desvantagens e as dificuldades do emprego em larga escala seguindo as normas legislativas e governamentais. A fotocatalise heterogênea requer atenção especial, e a pesquisa para desenvolver novos materiais avançados que possam atuar nesse tipo de POA é fundamental para que os contaminantes emergentes sejam devidamente tratados.

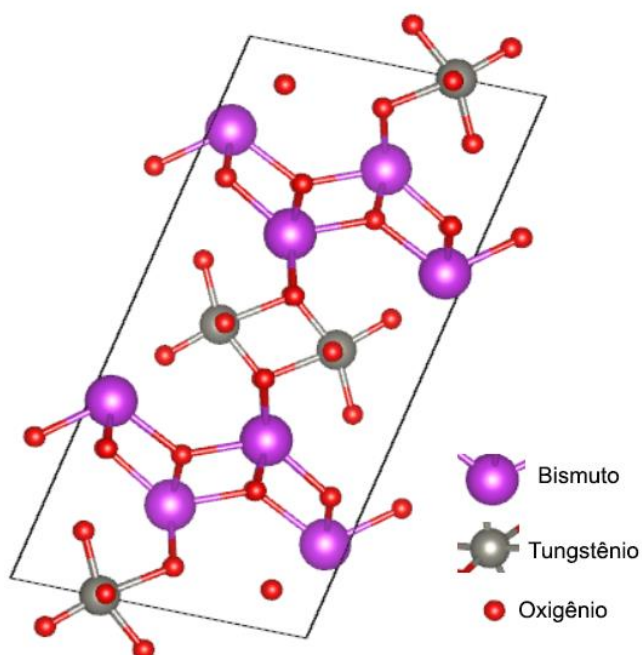
1.5 MATERIAIS SEMICONDUTORES

O princípio fundamental da fotocatalise é a utilização de materiais semicondutores, onde a sua ativação por luz artificial ou solar irá gerar as espécies reativas de oxigênio. Tipicamente, o conjunto de orbitais atômicos e moleculares de um material formam bandas que podem ditar a natureza de condução de energia dos elétrons, sendo uma banda de valência (BV), apresentando a menor energia e uma banda de condução (BC), que apresenta energia maior. A diferença de energia que separa os dois tipos de banda é conhecida como *band gap*. Quando o material absorve fótons com energia superior a energia de bandgap do material, há a promoção de elétrons da BV para a BC ao mesmo tempo que há a geração de uma lacuna (h^+) na banda de valência, com potenciais bastante positivos (+2,0 a 3,5 V), suficiente para gerar radicais $\cdot OH$ a partir de moléculas de água adsorvidas em sua superfície e radicais $O_2^{\cdot -}$ gerados na banda de condução a partir de moléculas de O_2 igualmente adsorvidas, que consequentemente vão oxidar em conjunto o contaminante. A eficiência de um semicondutor depende da sua capacidade de não recombinar o elétron com a lacuna gerada (Nogueira e Jardim. 1998).

Entre os principais semicondutores aplicados em fotocatalise heterogênea, estão os óxidos e sulfetos de semimetals e metais de transição, como o TiO_2 , ZnO , NiO , Fe_2O_3 ou o CdS (Alonso; *et al.* 2009). Recentemente, a aplicação de semicondutores a base de bismuto vem ganhando atenção para aplicação em fotocatalise. A sua estrutura eletrônica resulta em uma banda de valência constituída por orbitais híbridos 2p de um átomo de oxigênio e 6s do átomo de bismuto. O orbital 6s possui capacidade de aumentar a mobilidade dos carregadores de carga e diminuir sua energia de *band gap*, sendo estes valores geralmente menores que 3,0 eV (Meng e Zhang. 2016). Além disso, a aplicação de semicondutores a base de bismuto é ótima devido as suas propriedades, baixo custo, baixa toxicidade e excelente estabilidade térmica e química (Zhu; *et al.* 2020)

Bi_2WO_6 é um semicondutor constituído por óxidos mistos da família dos aurivillius, possuindo estruturas do tipo perovkistas em camadas empilhadas semelhante a um “sanduíche”, sendo seus óxidos os íons $Bi_2O_2^{2+}$ e WO_4^{2-} (Kudo e Hiji. 1999). Sua estrutura cristalina em camadas está indicada na Figura 5, obtida por meio do software Vesta.

Figura 5: Estrutura em camadas do Bi_2WO_6 ,



Fonte: O autor

Desde seu primeiro emprego e síntese relatados na literatura por Kudo e Hiji, inúmeras aplicações do Bi_2WO_6 usando suas propriedades semicondutoras foram relatadas, variando sua morfologia e aplicações, com estudos nas áreas de síntese orgânica, geração de energia, redução de CO_2 , purificação de ar, inativação de bactéria e principalmente em POA (Zhang; *et al.* 2011) (Chen; *et al.* 2021)

Zhang e colaboradores (2022) estudaram a atividade fotocatalítica do Bi_2WO_6 duplamente dopada com neodímio e praseodímio para degradação do contaminante Rodamina B. A dopagem do material, sintetizado a partir de uma rota hidrotermal, apresentou uma melhoria na sua capacidade de manter separados os pares elétron-lacuna, o aumento da sua área superficial e a resposta a incidência de luz, sendo capaz de degradar de forma eficiente o corante Rodamina B.

Fiaz e colaboradores (2023) demonstraram em um estudo a formação da heterojunção entre o Bi_2WO_6 e o WS_2 , em uma estrutura 2D para a fotodegradação do corante azul de metileno. O material heteroestruturado apresentou uma performance satisfatória de degradação do contaminante, com capacidade de reutilização após aplicação em vários ciclos.

Cao e colaboradores (2018) exploram a formação de uma heterojunção entre o Bi_2WO_6 e o Ti_3C_2 (MXene) em nanofolhas 2D/2D para aplicação na redução de CO_2 . O material sintetizado em uma rota hidrotermal foi capaz de reduzir o CO_2 a CH_4 e CH_3OH 4,6 vezes a mais que o Bi_2WO_6 individual.

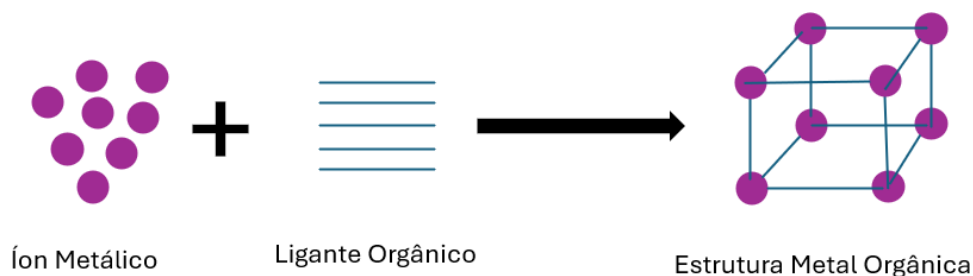
Zhang e Zu (2005) sintetizaram nanoplaquetas quadradas de Bi_2WO_6 para aplicação em fotocatalise em luz visível. O material sintetizado em uma rota hidrotermal teve capacidade de degradar o corante Rodamina B.

Dai e colaboradores (2022) mostraram que o Bi_2WO_6 em uma heterojunção do tipo *Esquema Z* com o MOF ZIF-8 apresenta alta capacidade de degradação do antibiótico tetraciclina. O material foi sintetizado a partir de uma rota hidrotermal *in-situ*, por formação do Bi_2WO_6 por cima da ZIF-8 foi capaz de degradar o fármaco sob incidência de radiação UV, com capacidade de reutilização após vários ciclos de usos, mas sem estar imobilizado em um suporte, não explorando a sua recuperação após uso.

Apesar do grande número de opções de semicondutores para aplicação em POA, a principal dificuldade de aplicação é combinar a escolha de um material com um valor de energia de *band gap* capaz de interagir com a radiação eletromagnética em comprimentos de ondas compatíveis com as emitidas pela radiação solar. Assim, estudos com estes materiais devem ser realizados, de modo que a aplicação para fotocatalise possa ser feita de maneira eficiente, com o melhor custo e facilidade de produção destes materiais, seja pela realização de dopagens, engenharia de defeitos, formação de heterojunções com outros materiais etc.

1.6 ESTRUTURAS METAL- ORGÂNICAS

As estruturas metal-orgânicas compreendem uma classe de materiais avançados que apresentam uma série de características que as tornam únicas em diversas aplicações, inclusive na remediação ambiental. As MOFs são constituídas por fortes ligações coordenadas de ligantes orgânicos a um íon metálico que é o centro da molécula formando estruturas tridimensionais cristalinas, sendo chamada de síntese reticular. Sua estrutura é altamente porosa e podem apresentar uma alta área superficial que permite, entre outras aplicações, a separação de gases e o uso como catalisadores. As MOFs apresentam geometria, tamanhos e funcionalidades muito variadas, o que levou a inúmeras estruturas sintetizadas e reportadas na literatura (Furukawa. 2013). A Figura 6 mostra a representação geral de como ocorre a formação destas estruturas metal-orgânicas.

Figura 6: Formação das estruturas metal-orgânicas

Fonte: O autor

As principais rotas de síntese das MOFs levam em consideração a temperatura como o principal parâmetro, sendo classificadas em dois tipos: solvotermal e não- solvotermal, que irão ditar todo o aparato experimental da reação. A solvotermal ocorre em frascos fechados aquecidos a temperaturas acima do ponto de ebulição do solvente sob alta pressão e sendo, portanto, mais complexa, enquanto rota não-solvotermal utiliza uma temperatura abaixo do ponto de ebulição do solvente, geralmente a pressão atmosférica ambiente, simplificando o aparato experimental (Stock e Biswas. 2011). As MOFs no geral apresentam inúmeros subgrupos e as principais constituem os MOFs carboxilatos onde o ligante é o íon carboxilato, geralmente se coordenando a íons metálicos de carga M^{2+} , M^{3+} e M^{4+} (Devic e Serre. 2014). As MOFs da classe Materiais do Instituto Lavoisier (MILs) envolve o uso de ligantes di ou tri-carboxilatos aos íons metálicos, como o ácido tereftálico ou trimésico em uma filosofia própria (Hong; *et al.* 2009) e MOFs da classe *Zeolitic Imidazole Frameworks* (ZIFs), onde o ligante orgânico são derivados do grupo imidazol (Wang e Cohen. 2009).

No grupo das MOFs do tipo ZIF, destaca-se a ZIF-8. Neste tipo de estrutura o centro metálico é constituído pelo íon Zn^{2+} e o 2-metil-imidazol é o ligante orgânico em uma estrutura topológica típica a zeólitas sodalitas que apresenta como características a alta área superficial, estabilidade térmica e química, alta cristalinidade e excelente capacidade de adsorção (Mirhosseini; Mostafavi; Shamspur. 2025). A partir destas características, a ZIF-8 é amplamente relatada na literatura como um material de base

empregado em processos de descontaminação de contaminantes emergentes em água por meio de processos de adsorção.

Xu e colaboradores (2025) empregaram diatomitas encapsuladas com polidopamina carregadas com a ZIF-8 para a remoção de corantes aniônicos e nanoplásticos da água. O material compósito se provou como um descontaminante eficaz, com capacidade de remoção e reuso após múltiplas aplicações.

Ye e colaboradores (2025) reportam o emprego de ZIF-8 modificadas com níquel para o sequestro de íons As^{3+} , bem como a base para um sistema de oxidação do contaminante para As^{5+} . O sistema obteve capacidade de remover totalmente os íons de As^{3+} em menos de 10 min em condições experimentais, sem alterar sua morfologia e mantendo a capacidade de remoção após múltiplos usos.

Ilango e colaboradores (2025) evidenciam que a ZIF-8 possui uma capacidade de melhorar a remoção de PFAS em água se for carbonizada e posteriormente ativada com KOH, devido a ser um material rico em presença de grupos funcionais nitrogenados. O material apresentou alta capacidade de adsorção das misturas de PFAS e capacidade de reutilização após vários usos.

Todos esses estudos evidenciam que MOFs como a ZIF-8, além de adsorvente, apresenta um material de base promissor para emprego em remoção de contaminantes emergentes no tratamento de água.

1.7 JUNÇÕES

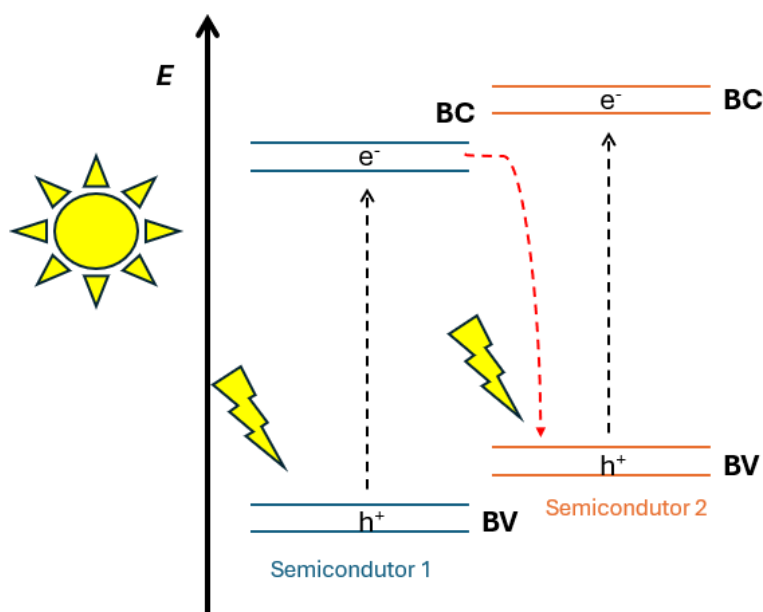
Entre as possibilidades de funcionalização de semicondutores para aplicação em fotocatalise heterogênea em processos oxidativos avançados, está a formação de junção e heterojunção destes com outros semicondutores ou outras classes de materiais de modo a evitar que haja a recombinação dos pares elétron-lacuna após incidência de radiação eletromagnética.

Quando há o acoplamento de dois materiais, a área da interface formada é chamada de heterojunção, sendo uma forma especial de junção p-n que ocorre pela deposição sequencial de duas ou mais camadas de um semicondutor em um mesmo substrato (Yang; *et al.* 2021).

Em fotocatalise ambiental, geralmente se emprega dois principais tipos de heterojunções, sendo elas as do tipo Esquema Z, a Tipo II e do tipo Esquema S.

As heterojunções do tipo Esquema Z possuem como vantagem o aumento da sua fotoresposta enquanto mantém as vantagens dos materiais de fase única, como ampliar a faixa de comprimento de onda em que pode ocorrer absorção da radiação, aumentar o potencial redox do composto de modo que o poder oxidante das espécies geradas também aumente. Além disso, os elétrons excitados do semiconductor com menor valor de energia na banda de condução são transferidos para a banda de valência do semiconductor que tiver sua BV com maior energia. Esta transferência e rearranjo de elétrons gera um campo elétrico que promove a transferência de carga entre as duas fases e suprimindo a capacidade de recombinação dos pares elétrons/lacunas gerados (Liang; *et al.* 2024). A Figura 7 mostra o esquema de transferência dos fotoelétrons gerados em um semiconductor Esquema Z.

Figura 7: Transferência de fotoelétrons em um semiconductor esquema Z



Fonte: Adaptado de Liang, *et al*

As heterojunções Tipo II apresentam como característica, as extremidades das bandas de valência e de condução em um arranjo escalonado. Este *design* permite que as lacunas geradas na ativação do material sejam transferidas para o semiconductor com energia menos positiva, enquanto os fotoelétrons gerados sejam transferidos para a banda de condução menos negativa. Esse processo facilita a separação das cargas e aumenta a atividade fotocatalítica do material, mas como consequência pode reduzir a capacidade redox do material (Salazar-Marín; *et al.* 2024).

As heterojunções do tipo Esquema S ocorre com uma combinação escalonado das bandas dos dois semicondutores. Para a heterojunção ser do tipo Esquema S, um dos semicondutores deve ter um nível de Fermi superior, ou seja, a energia onde a probabilidade de ocupação eletrônica é de 50%, enquanto outro deve ter maior função trabalho, sendo esta a energia mínima necessária para remover um elétron do nível de Fermi até o nível de vácuo na superfície do material. O contato de ambos fará com que os elétrons fluam de um semicondutor para o outro de maneira espontânea até o nível de Fermi de ambos se igualar. Isso resultará na dobra para baixo de um dos semicondutores e a dobra para cima do outro semicondutor, semelhante a um S, com o campo elétrico interno da interface impedindo a migração dos elétrons ao estado original. Isso preserva a alta capacidade redox do material, o que pode ampliar significativamente o poder de fotocatalise da heterojunção (Wang; *et al.* 2023).

A classificação da junção dos semicondutores a qual o material compósito constitui é importante, pois além de ajudar a compreender melhor os mecanismos de geração das espécies reativas de oxigênio, pode impactar diretamente no desempenho fotocatalítico do material. Um foco importante da aplicação destes materiais em POA, é a sua imobilização em outros materiais. A aplicação destes materiais na degradação de poluentes possui como uma das principais desvantagens a recuperação deles após aplicação, requerendo uma etapa adicional no processo. A imobilização em outros materiais vem ganhando atenção em pesquisas recentes e é importante para que estes materiais possam ser empregados em larga escala no tratamento de água.

1.8 IMOBILIZAÇÃO DE FOTOCATALISADORES

A imobilização de um fotocatalisador em substratos sólidos é importante para uma máxima eficiência de um processo oxidativo avançado. Isso se deve ao fato de que após a aplicação no tratamento de água, uma etapa adicional será requerida para a recuperação do material, seja por centrifugação ou por filtração. A imobilização do semicondutor em um suporte sólido permite a rápida e fácil recuperação do material após aplicação, sem necessidade de etapas adicionais no tratamento da água (Porley e Robertson. 2020).

Vários substratos sólidos são reportados na literatura, incluindo substratos do tipo mineral como a vermiculita, bentonita, perlita, diatomita e esferas de vidro, de natureza polimérica como o poliuretano, polietileno, polianilina e alginato, e na forma de géis como hidrogéis (Yeoh; *et al.* 2024).

Um material promissor para imobilização dos materiais fotocatalisadores é a esponja de níquel, a qual também possui capacidade de aplicação em um sistema de fotocatalise. Sua utilização é vantajosa, pois se trata de um material de baixo custo de natureza condutora, com resistência mecânica (Meng, 2021)

Vários trabalhos relatam o uso da espuma de níquel como suporte de materiais em processos catalíticos. Triba e colaboradores (2024) adicionaram TiO_2 em uma espuma de níquel para remoção fotocatalítica de NO_x diretamente do ar, com a remoção máxima de 89% de NO e 13% para NO_2 .

Zhu e colaboradores (2012) recobriram uma espuma de níquel com TiO_2 para degradação fotocatalítica de quinolina em meio aquoso, conseguindo reduzir a concentração de uma solução após 120 min de irradiação de uma lâmpada UV.

Otrowska e colaboradores (2026) produziram uma espuma de níquel revestida com CoO_3 dopado com lantânio e estrôncio para atuar como eletrodos na produção de oxigênio a partir da água alcalinizada, com o sobrepotencial de evolução de oxigênio sendo reduzida em até 60 mV com a presença de 12 mg de fotocatalisador.

Soares e colaboradores (2011) depositaram filmes de LaNiO_3 em espumas de níquel para melhorar a sua capacidade eletrocatalítica, com um potencial mínimo de 0,200 V sendo o suficiente para a reação de evolução de oxigênio ocorrer na presença desse material compósito.

Assim, a utilização de suportes sólidos para a imobilização de semicondutores é essencial para aplicação fotocatalítica e foto(eleto)catalítica, visto que irá facilitar e reduzir etapas no tratamento da água. Além disso, a escolha do suporte sólido é essencial, levando em conta custo, facilidade de obtenção e até auxílio no processo de ativação do material semicondutor que será utilizado. Ao imobilizar a junção de semicondutores e MOFs em um substrato sólido como a espuma de níquel, processos fotocatalíticos visando a fotodegradação de contaminantes emergentes se tornam mais eficazes, uma vez que aliada a capacidade de degradar os contaminantes, a recuperação do material é facilitada, diminuindo as etapas do processo e superando a principal dificuldade de aplicação desse tipo de processo oxidativo avançado

2. OBJETIVOS

2.1 GERAIS

Utilizar o compósito de $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZIF-8}$ em pó e imobilizada em um substrato sólido visando a aplicação em processos de fotodegradação de contaminantes emergentes, incluindo o herbicida diuron, a recuperação e a reutilização em aplicações futuras.

2.2 ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar a estrutura metalorgânica ZIF-8 via precipitação;
- Sintetizar e caracterizar do semicondutor Bi_2WO_6 via precipitação e tratamento térmico;
- Obter o compósito de $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZIF-8}$ e realizar sua caracterização;
- Avaliar as propriedades dos materiais obtidos na fotodegradação do corante azul de metileno e acompanhamento a partir das técnicas analíticas de quantificação;
- Imobilizar o Bi_2WO_6 em um suporte sólido de espuma de níquel;
- Verificar a capacidade de degradação do material imobilizado em um sistema fotocatalítico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (P.A Sigma Aldrich, Pureza 98%), metanol (P.A ACS ANIDROL, pureza 99,8%), 2-metil-imidazol (P.A Sigma Aldrich, grau de pureza 99%), $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (P.A Êxodo Científica, grau de pureza 98%), HNO_3 (P.A ACS REATEC 65 %), água deionizada, ácido cítrico monohidratado (P.A Vetec, grau de pureza 99,5%), $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (P.A Synth, grau de pureza 99%), p-benzoquinona (P.A Sigma-Aldrich, grau de pureza 98%), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (P.A Nuclear, grau de pureza 99,0%), Na_2EDTA (P.A Anidrol, grau de pureza 99,0%), álcool isopropílico (P.A Reatec, grau de pureza 99,5%), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (P.A Halogenn, grau de pureza 98%), Na_2SO_4 (P.A Synth, grau de pureza 99,0%), azul de metileno (P.A Exôdo Científica, grau de pureza 99%), diuron (P.A Sigma Aldrich, grau de pureza 99% e SC Nortox, 50,0 %m/V), espuma de níquel (CN). Todos os reagentes foram adquiridos como grau analítico e usados sem purificação adicional.

3.2 SÍNTESE DA ESTRUTURA METALORGÂNICA ZIF-8

Para a síntese da ZIF-8, utilizou-se o método de precipitação adaptado da literatura (Prasitinok, 2025). Para tanto, 6 mmol de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 40 mL de metanol, denominada solução A. Em outro recipiente, dissolveu-se cerca de 12 mmol de 2-metil-imidazol em 40 mL de metanol, denominada solução B. Em seguida o conteúdo da solução B foi adicionado gota a gota na solução A com o auxílio de uma bureta sob agitação intensa e mantida em reação por 24 h para a formação de um precipitado branco. O material obtido foi coletado, lavado 3 vezes com metanol para eliminação de íons residuais, centrifugado e seco em estufa por 2 h, com um rendimento de 52 %.

3.3 SÍNTESE DO SEMICONDUTOR Bi_2WO_6

O semicondutor foi sintetizado utilizando um método de precipitação adaptado da literatura (Wu e Jhu, 2022) e posterior tratamento térmico. Primeiramente, em um recipiente, 1,2127 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 20 mL de água deionizada. Em seguida, o meio foi acidificado com 1 mL de HNO_3 concentrado até o pH 1 e adicionado 1,9201g ácido cítrico monoidratado para estabilização dos íons Bi^{3+} em solução, antes da mistura ser submetida a ultrassonificação por 25 min. Em outro recipiente, dissolveu-se 0,4125 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

em 20 mL de água deionizada (D.I). Por fim, a solução de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi adicionado gota a gota com o auxílio de uma bureta na primeira mistura sob agitação intensa por 2 h para a formação de um precipitado branco amorfo. O material obtido foi lavado 2 vezes com água D.I para eliminação de íons residuais e 1 vez com etanol para facilitar a secagem em dessecador por 2 dias. Por fim, o pó branco seco foi tratado termicamente em forno do tipo mufla à 430 °C por 4 h para cristalinizar e remover impurezas, adquirindo coloração amarelo escuro com rendimento de 77 %.

3.4 PREPARO DO COMPÓSITO DE Bi_2WO_6 E ZIF-8

O compósito de Bi_2WO_6 e a ZIF-8 foi obtido variando as proporções de semicondutor e MOF, a partir de dois métodos. O primeiro baseado na mistura física dos materiais puros em determinadas proporções. Uma porção de cada material foi disperso em 10 mL de água D.I e ultrassonicado por 25 min antes de serem filtrados e secos em dessecador por 8 h, sendo denominados de junções físicas. O segundo método foi a de precipitação do MOF na presença do semicondutor, adaptado da literatura, ajustando as quantidades de semicondutor utilizadas em relação a massa total de reagentes. Inicialmente, uma determinada porção de Bi_2WO_6 previamente sintetizado foi dispersa em 40mL de metanol e ultrassonicado por 40 min. A dispersão foi mantida sob agitação intensa e a ela foi adicionada cerca de 0,5840 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, em outro recipiente, dissolveu-se 1,295 g de 2-metil-imidazol em 40 mL de metanol ao qual foi imediatamente despejado lentamente na solução contendo Zn^{2+} e o semicondutor disperso. A mistura foi mantida em agitação por 24 h e em seguida deixada em repouso por 8 h para obtenção de um precipitado amarelo claro antes de ser lavada 3 vezes com metanol para remoção de íons residuais, centrifugada e seca a 60 °C por 2 h (Zhang; *et al*, 2022), sendo este material denominado junção precipitada. As quantidades de ZIF-8 presentes em cada material, o método de síntese e suas respectivas nomenclaturas estão indicadas na tabela 1.

Tabela 1: Proporções e nomenclatura dos compósitos

Material	Método de síntese	Quantidade de ZIF-8
Junção 25%	Mistura física	25%
Junção 50%	Mistura física	50%
Junção 75%	Mistura física	75%
Junção 10%(p)	Precipitação	10%
Junção 75% (p)	Precipitação	75%

Fonte: O autor

3.5 IMOBILIZAÇÃO DO Bi_2WO_6 NA ESPUMA DE NÍQUEL

Para investigar um sistema em que fosse possível recuperar o material fotocatalisador, foi realizado a impregnação do semicondutor em um substrato sólido de espuma de níquel com densidade superficial (g m^{-2}) de 220-10000 e espessura 6 mm. Em uma etapa preliminar, a espuma de níquel foi recortada em pedaços de 1x 2 cm e lavada com HCl 2 mol L^{-1} para remoção de camadas superficiais de óxidos e com etanol para facilitar a secagem, sendo mantida em estufa por 2 h. A etapa de fixação do Bi_2WO_6 na estrutura da espuma ocorreu com a dispersão de 300 mg do semicondutor em 50 mL de álcool polivinílico a 0,5% em uma mistura de água e etanol (70:30 V/V%) e ultrassonicado por 30 minutos. Em seguida, a espuma de níquel lavada foi mergulhada na dispersão de Bi_2WO_6 em PVA e mantida sob agitação durante 4 h, retirando lentamente e escorrendo o excesso antes de secagem a temperatura ambiente em estufa por 24 h. Por fim, metade da área da espuma foi isolada com fita do tipo politetrafluoroetileno (PTFE).

3.6 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

3.6.1 Análise estrutural por difratometria de raios x e espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de fourier

A análise da estrutura cristalina dos materiais foi realizada em um equipamento RIGAKU ULTIMA IV (40 kV, 30 mA) utilizando radiação de $\text{Cu}\alpha$ para obtenção de difratogramas de Raios X. Para preparar as amostras, inicialmente secas, macerou-se e peneirou-se antes de serem submetidas na análise de pó, com os valores de 2θ abrangendo de

5° a 90° em varredura contínua a 5°/min e um passo de 0,05. Determinou-se também os grupos funcionais presentes em um equipamento SHIMADZU IRPRESTIGE-21 para obter os espectros de infravermelho. As análises realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG (C-Labmu UEPG). O preparo das amostras ocorreu com a secagem delas em estufa a 105°C, maceradas e misturadas em uma proporção de 1:30 de KBr seco em dessecador antes de serem submetidas na análise com varredura de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹. O ajuste da linha de base foi realizado utilizando o software Spectragriph.

3.6.2 Análise morfológica e composicional

A análise morfológica dos materiais foi realizada utilizando-se Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG), modelo TESCAN MIRA3 LM no C-LABMU UEPG. As amostras foram previamente metalizadas em alto vácuo com duas camadas de ouro, com cada recobrimento levando 400 s. As micrografias foram realizadas com ampliações variando de 0,10 kx a 60 kx. As análises composicionais dos materiais foram realizadas no mesmo equipamento.

3.6.3 Análise de área superficial específica e volume de poros

A análise de área superficial e volume de poros foi realizada no C-Labmu da UEPG usando fisissorção de nitrogênio. Cerca de 50 mg da amostra de ZIF-8, previamente secas em estufa a 105°C para remoção umidade e água adsorvida em suas superfícies, foi submetida a análise de fisissorção de N₂, com o processo de desgaseificação ocorrendo durante 12 h e 77 K. A área superficial foi estimada a partir do método das Isotermas de Brunauer-Emmet-Teller (BET), e o volume do poro pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

3.6.4 Espectroscopia de reflectância difusa na região do ultravioleta-visível (erd uv-vis)

As propriedades ópticas dos materiais sintetizados foram determinados em um espectrofotômetro VARIAN CARY 50 no C-Labmu UEPG. O BaSO₄ foi utilizado como padrão para obtenção dos espectros, com a varredura ocorrendo na faixa de 200 a 800 nm.

O valor de energia de *band gap* dos materiais foi estimado pela Função de Kubelka-Munk (equação 1),

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (1)$$

Onde R representa a reflectância absoluta do material, a qual traçou-se um gráfico de Tauc. Foram realizadas medidas em triplicata os materiais, aos quais se determinou como valor de *band gap*, a média dos valores de bandgap obtidos para cada medida individual (LANDI; *et al.* 2022).

3.6.5 Estabilidade e carga superficial da suspensão

Experimentos para determinar a estabilidade das suspensões e carga superficial dos materiais foram realizados com medidas de potencial Zeta. Em tubos falcon, cerca de 100 mg de fotocatalisador foram dispersos em 30 mL de uma solução de NaCl $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, nos valores de pH de 4, 7 e 10. Estas suspensões foram então agitadas em um agitador tipo Vortex e retiradas aliquotas para análise de potencial Zeta em um aparelho MALVER ZS90 no C-Labmu da UEPG.

3.7 EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO

3.7.1 Métodos analíticos

Para determinar as concentrações das substâncias utilizadas nos ensaios de fotodegradação, utilizou-se dois métodos analíticos. A concentração de azul de metileno foi determinada utilizando Espectrofotometria de Absorbância Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), com absorção no comprimento de onda de 665 nm e para o diuron, determinou-se a concentração utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector de Arranjo de Diodos (CLAE-DAD) (SHIMADZU PROMINENCE). Para validar o método analítico do Diuron, seguiu-se os protocolos estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) na RDC 166 de 2017.

Para o azul de metileno, foi utilizada uma curva analítica para determinar a linearidade da absorção das soluções nas concentrações de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ a 10 mg L^{-1} e cuja equação da reta foi utilizada para determinar as concentrações do analito. Quanto ao diuron, construiu-se uma curva analítica com 10 pontos de 1 a 40 mg L^{-1} utilizando a média dos valores obtidos em 3 curvas com o tempo de retenção do diuron em 5,12 min. O método analítico foi desenvolvido em

pesquisas anteriores do grupo de pesquisa, e envolveu a análise utilizando como fase móvel reversa composta por metanol e água com proporção de 70:30, fase estacionária C18 (4,6 x 150 mm, 5 µm, Shimadzu Shim-pack VP-ODS), volume de injeção de 15 µL, fluxo de 0,15 mLmin⁻¹, e temperatura do forno de 40°C. O diuron utilizado para construção das curvas foi um padrão analítico Sigma Aldrich com 99% de pureza.

Para determinar os limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ) do diuron, utilizou-se o valor de inclinação da reta obtida (m) na curva analítica média e os valores de desvio padrão (equação 2) das medidas do intercepto das curvas,

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{\sum(b_i - \mu)^2}{N}} \quad (2)$$

onde b_i é a medida do intercepto, μ a média das medidas do intercepto e N o número de repetições. Os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram determinados seguindo as equações 3 e 4 respectivamente.

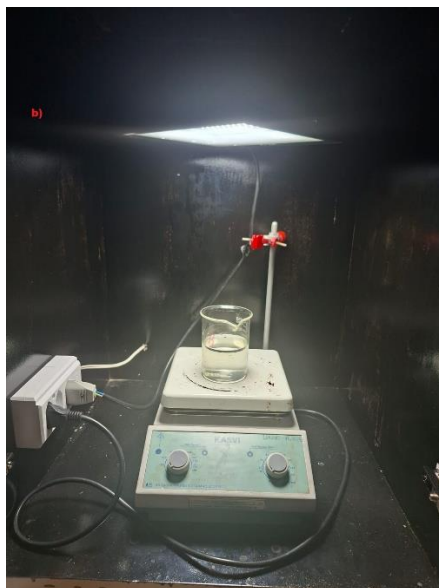
$$LD = 3,3 \cdot \frac{\sigma_b}{m} \quad (3)$$

$$LQ = 10 \cdot \frac{\sigma_b}{m} \quad (4)$$

3.7.2 Ensaios de fotodegradação

Ensaios de fotodegradação do azul de metileno foram realizados em um reator de bancada sem controle de temperatura (figura 8) para verificar as propriedades e eficiência fotocatalítica dos materiais.

Figura 8: Reator de bancada utilizado para realização dos experimentos fotocatalíticos.



Fonte: O autor

Cerca de 300 mg de fotocatalisador foi adicionado a 100 mL de uma solução de azul de metileno 6 mg L^{-1} e mantida sob agitação intensa por 40 min no escuro para atingir o equilíbrio de adsorção. Aliquotas de 2mL foram retiradas a cada 5 min e filtradas em um filtro de seringa de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ (CHROMAFIL Xtra PET-45/25) para uma microplaca com o excedente sendo descartado. Após os 40 min, acendeu-se uma lâmpada de LED IQ66 300 W (SHINE) posicionada a 30 cm do béquer para iniciar a fotocatalise com alíquotas sendo retiradas e filtradas a cada 10 min durante 1 h e 30 min. O branco da reação química foi determinado a partir da fotólise do corante nas mesmas condições. As amostras filtradas foram levadas para análise de Espectrometria de Absorção Molecular na Região do UV-Vis em uma leitora de microplaca (EPOCH Biotek ELX 800). Verificou-se a influência da massa de fotocatalisadores na reação, variando-a para 100 e 200 mg nos ensaios e reduzindo o tempo para atingir o equilíbrio de adsorção para 30 e 35 min, respectivamente.

Verificou-se a influência de cada uma das espécies oxidativas geradas no processo fotocatalítico utilizando 300 mg da junção 75%(p) e substâncias sequestradoras de radicais em experimentos com o azul de metileno. Cerca de 1 mmol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ (DCK), Na_2EDTA , álcool isopropílico (AISP) e p-benzoquinona (BZQ) foram utilizados para sequestrar as espécies e^- , h^+ , $\cdot\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$ respectivamente, comparando a eficácia de fotodegradação em relação ao junção sem presença das espécies sequestradoras de radicais.

A fotodegradação do diuron foi realizada utilizando cerca de 100 mg da junção 10%(p) e 100 mL de uma solução comercial de diuron a 10 mg L^{-1} no mesmo reator de bancada. O

sistema foi mantido sob agitação intensa no escuro para atingir o equilíbrio de adsorção antes do acendimento da lâmpada de LED para início da reação de fotocatalise, a qual foi mantida por 2 h com coleta de alíquotas a cada 20 min filtradas em filtro de seringa de 0,45 µm para vials de 2 mL e posterior análise com CLAE-DAD. Verificou-se também a influência de Na₂S₂O₈ (PS) no procedimento de fotocatalise. Nas mesmas condições experimentais, cerca de 0,5 mL de uma solução a 0,025 mol L⁻¹ foram adicionados na solução de diuron após o acendimento do painel de LED, com coleta de alíquotas e verificação de concentração ocorrendo normalmente após a adição da substância.

A influência do pH na solução inicial de diuron no processo fotocatalítico, com e sem a presença de íons S₂O₈²⁻ foi verificada utilizando a mesma configuração experimental, dessa vez ajustando o pH da solução antes do início do processo em 4 com uma solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ para verificar a eficácia em meio ácido e em pH 10 com uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ para verificar a eficiência em meio alcalino. O tempo no escuro, com a luz acesa e a coleta de alíquotas foram realizadas nas mesmas condições do experimento em meio neutro.

Para verificar a capacidade de reaproveitamento do melhor fotocatalisador, foram realizados testes de reciclagem onde uma mesma dose de material foi submetida a 5 ensaios de fotodegradação. 100 mg da junção 10%(p) foram aplicados em ensaios fotocatalíticos do Diuron na presença de PS em pH 4, com o material sendo centrifugado e lavado entre cada teste.

De modo a compreender o mecanismo de reação de fotocatalise de degradação, estudos cinéticos dos fotocatalisadores foram realizados de modo a se determinar a ordem de reação e a constante de velocidade da reação de degradação do azul de metileno. Verificou-se o comportamento cinético usando os modelos cinéticos de pseudo- primeira e pseudo- segunda ordem, indicadas nas equações 5 e 6 respectivamente.

$$\ln C = k_{app}t + \ln C_0 \quad (5)$$

$$\frac{1}{C} = k_{app}t + \frac{1}{C_0} \quad (6)$$

A ordem do processo de degradação foi determinada como o modelo que se apresentasse com melhor linearidade (R²) para que assim, determinasse o valor da constante cinética aparente (k_{app}) por meio do coeficiente angular da reta.

Os experimentos utilizando a espuma de níquel como substrato sólido foram realizados utilizando a melhor condição de degradação da heterojunção. O substrato foi mantido submerso

na solução contendo diuron com o auxílio de conectores do tipo jacaré vedados com fita de PTFE.

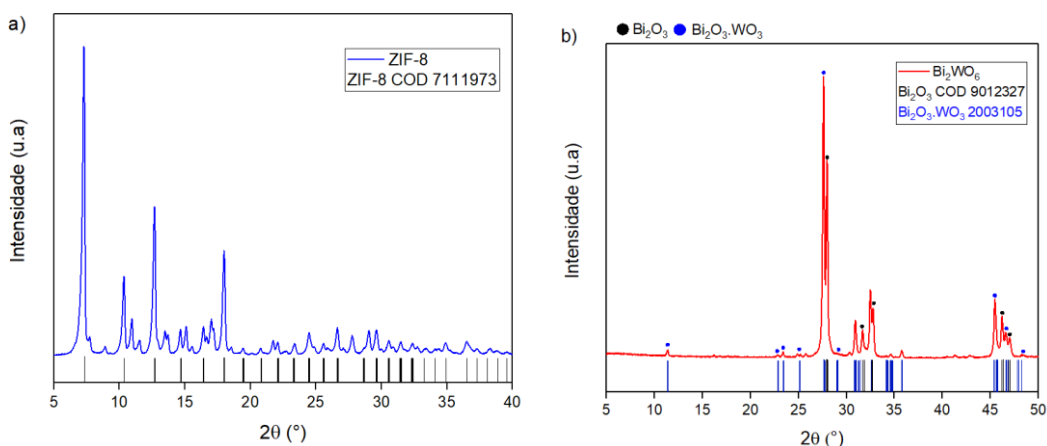
Foram realizados três ensaios com os substratos impregnados com o Bi_2WO_6 . O primeiro ensaio foi realizado com o substratos mantido no escuro por 2 h, o segundo foi realizado com os substrato mantidos no escuro por 40 minutos antes de ligar o painel de LED por 2 h, e o terceiro foi realizado nas mesmas condições do teste 2 com a adição de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ao ligar o painel. A coleta de aliquotas ocorreu a cada 20 minutos no processo de catálise e a posterior análise foi realizada com CLAE-DAD.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE ESTRUTURAL POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) E ESPECTROSCOPIA TRANSFORMADA DE FOURIER NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Difratometria de Raios X usando radiação de cobre foi utilizada para avaliar a cristalinidade dos materiais, bem como as fases formadas a partir da análise pelo software livre QualX (Altomare; *et al*, 2015), utilizando a base de dados de referência do *Crystallography Open Database* (COD). A Figura 9 mostra os padrões de difração obtidos para a ZIF-8 e o Bi_2WO_6 em comparação com os valores obtidos na base de dados.

Figura 9: Difratomogramas de Raios X obtidos para a ZIF-8 (a) e do Bi_2WO_6 (b)



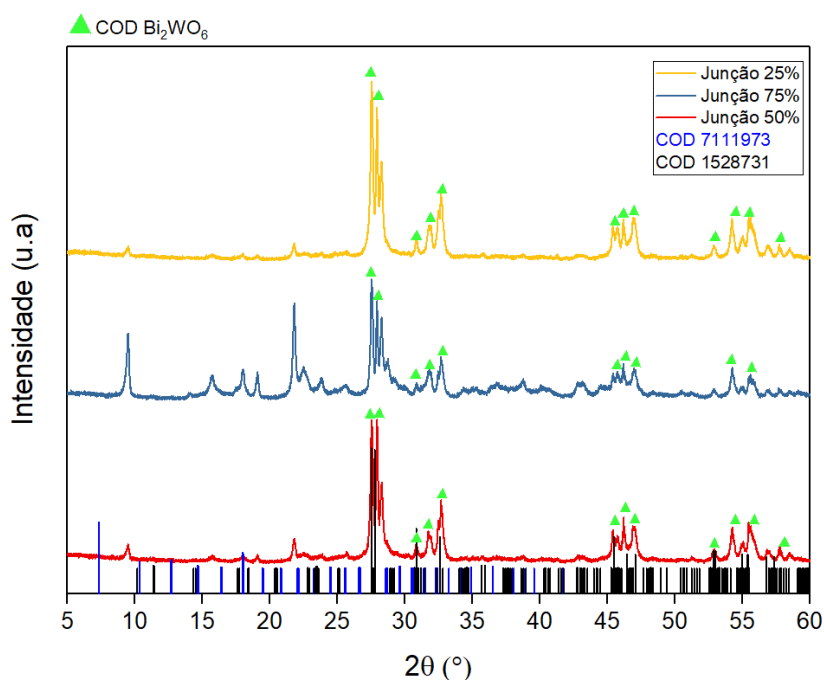
Fonte: O autor

O difratograma apresentado na figura 9.a indica a fase cristalina obtida para a ZIF-8, com padrões de difração coincidentes com a entrada COD 7111973 registrada na *Crystallographic Open Database* (Crystallographic Open Database; 2025), usando a mesma radiação de $\text{Cu K}\alpha$. Os ângulos 2θ de maior intensidade são $7,3^\circ$, $10,4^\circ$, $12,8^\circ$ e $18,0^\circ$, que correspondem ao conjunto de planos (110), (200), (211) e (222) em um sistema cristalino cúbico. Os picos não identificados no padrão representam resquícios de precursores presentes no material. Quanto ao Bi_2WO_6 , o padrão de difração da figura 9.b apresenta picos de maior intensidade nos ângulos 2θ de $10,6^\circ$, $23,4^\circ$, $27,60^\circ$ e $28,0^\circ$, e $32,3$ que correspondem ao conjunto de planos (002), (012), (113) e (006) em um sistema cristalino ortorrômbico. O semicondutor apresentou uma mistura de fases cristalinas, sendo decorrentes do tratamento

térmico, sendo as fases do Bi_2O_3 e do $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$, referentes as entradas COD 9012327 e 2003105 respectivamente. Os difratogramas obtidos indicam que os materiais sintetizados apresentaram os planos cristalinos desejados.

Na junção física $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{ZIF-8}$, o difratograma fases cristalinas tanto da ZIF-8 quanto do Bi_2WO_6 , o que pode ser um indicativo da formação de um compósito entre os dois materiais. Entretanto, a baixa intensidade dos picos característicos da ZIF-8 é decorrente da supressão dos planos devido a introdução na estrutura cristalina do Bi_2WO_6 (Sha; *et al*, 2014). Esta supressão é menos atenuada em razões diferentes de semicondutor e ZIF-8, como indicado na Figura 10:

Figura 10: Difratogramas de Raios X obtidos para as junções físicas



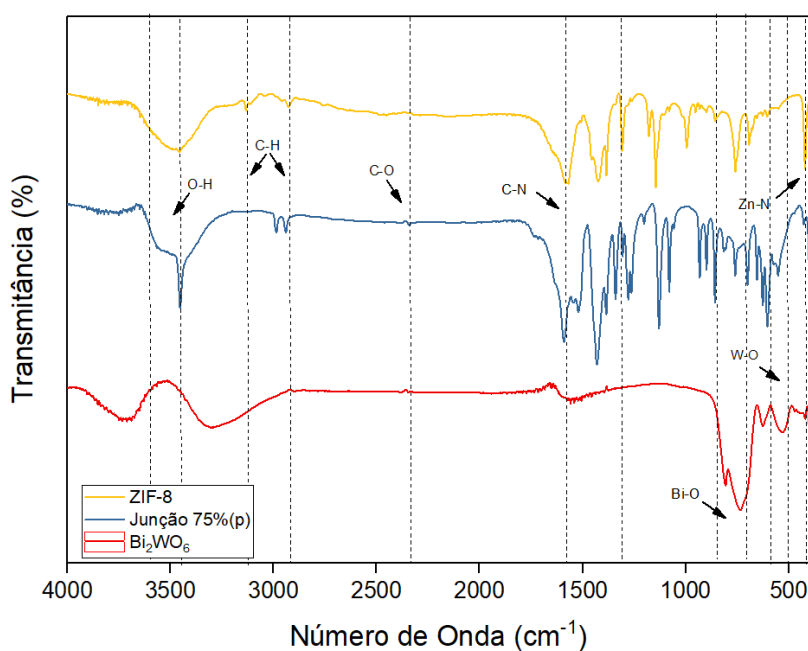
Fonte: O Autor

A intensidade dos picos da ZIF-8 é suprimida em razões em que há menor quantidade de ZIF-8 para Bi_2WO_6 . Também é possível notar um deslocamento para a direita dos ângulos em que ocorre difração dos Raios X, como no valor de 2θ aproximado em $9,3^\circ$, sendo maior que o pico correspondente da ZIF-8 pura. Esse deslocamento dos picos pode indicar que a estrutura cristalina da ZIF-8 não se manteve isolada durante a junção. A dopagem com íons ou inserção de materiais contendo íons pode causar efeitos na estrutura cristalina de um material, aumentando ou diminuindo os seus ângulos de difração por promoção de expansão ou contração da rede cristalina, sendo um fenômeno que ainda constitui objeto de estudos

(Madhale; *et al*, 2025). A contração da rede cristalina e consequente aumento dos ângulos de difração pode ocorrer quando o íon inserido possuir raio menor que o íon base, assim como a concentração do íon inserido (Liu; *et al*, 2020). Este fenômeno é presenciado neste trabalho, visto que o íon Zn^{2+} presente na ZIF-8 é menor que o íon Bi^{3+} constituinte do Bi_2WO_6 . A capacidade de uma rede cristalina expandir ou retrainr também pode ser relacionada comparando a eletronegatividade do íon inserido com o íon base (Chen; *et al*, 2014). Os picos não indexados aos materiais puros sugerem uma alteração da fase cristalina original da ZIF-8.

Para avaliar a presença de grupos funcionais nos materiais sintetizados, realizou-se análises por Espectroscopia de Absorção molecular na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros obtidos com a linha de base ajustada para os materiais ZIF-8, Bi_2WO_6 e a junção 75%(p) estão indicados na figura 11:

Figura 11: Espectros de FTIR obtidos para os materiais sintetizados



Fonte: O autor

Para a ZIF-8, as bandas com intensidades máximas nos números de onda de 3136 e 2928 cm^{-1} são correspondentes ao estiramento da ligação C-H do grupo aromático imidazol e metil, respectivamente. A banda com máximo de intensidade em 1584 cm^{-1} corresponde a ligação C-N alifático enquanto o pico em 422 cm^{-1} é indicativo da ligação Zn-N (Chen; *et al*,

2025), com a coordenação dos ligantes 2-metil-imidazol aos íons Zn^{2+} . Por fim, as bandas em 1309 cm^{-1} a 760 cm^{-1} são assinaturas das vibrações das ligações químicas do anel imidazol. Entre 1584 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} , há a vibração da ligação $\text{C}=\text{N}$ e $\text{C}=\text{C}$, enquanto que a faixa de 1300 cm^{-1} a 900 cm^{-1} representa a vibração das ligações $\text{C}-\text{N}$ e $\text{C}-\text{C}$. A flexão fora do plano das ligações $\text{C}-\text{H}$ são indicados no número de onda de 760 cm^{-1} a 750 cm^{-1} .

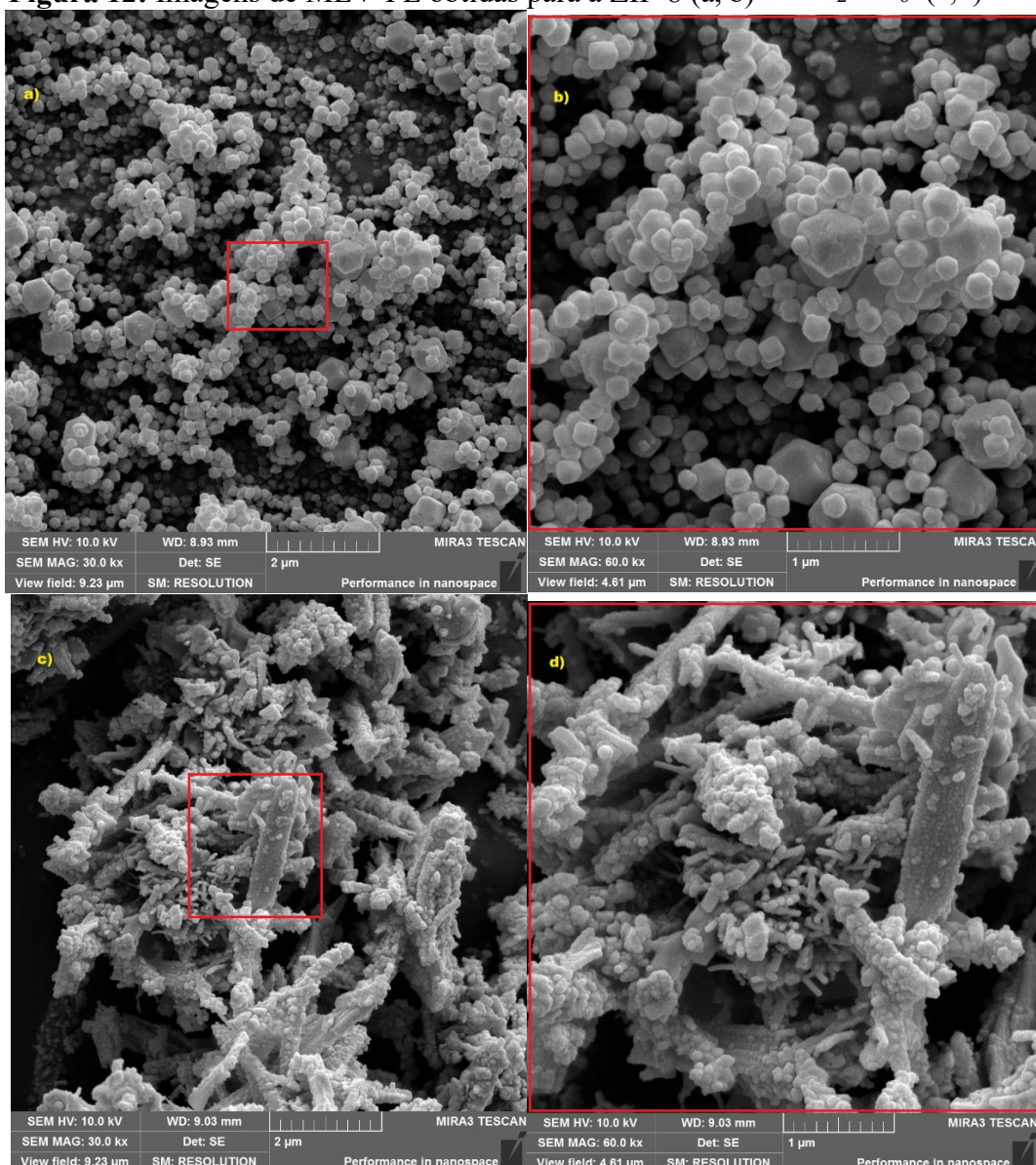
O Bi_2WO_6 apresentou bandas em 478 a 579 cm^{-1} correspondentes as ligações $\text{W}-\text{O}$ e $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ e 702 cm^{-1} a 851 cm^{-1} correspondentes as ligações $\text{Bi}-\text{O}$. Tanto a ZIF-8 quanto o Bi_2WO_6 apresentam bandas em 3400 a 3600 cm^{-1} da ligação $\text{O}-\text{H}$ decorrentes de água adsorvida em suas estruturas (Nyquist; 1971)(Silverstein; Webster; Kiemle; 2005)(Ding; *et al*, 2025).

É notável a presença das bandas obtidas nas análises individuais da ZIF-8 e do Bi_2WO_6 em conjunto no compósito, sendo um indicativo da formação de um compósito destes materiais. Além disso, é possível observar algumas variações nas bandas do material. Um pico agudo aproximadamente em 3400 cm^{-1} é indicativo de ligações $\text{N}-\text{H}$ livres. O pico de menor intensidade observado no número de onda de 2336 cm^{-1} é indicativo de uma possível ligação $\text{C}-\text{O}$ decorrentes de CO_2 livre.

4.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL

A caracterização morfológica das amostras foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FE), permitindo a análise detalhada da superfície e a identificação de características estruturais relevantes para a compreensão dos materiais sintetizados. As imagens dos materiais puros podem ser observadas na Figura 12.

Figura 12: Imagens de MEV-FE obtidas para a ZIF-8 (a, b) e o Bi_2WO_6 (c,d)



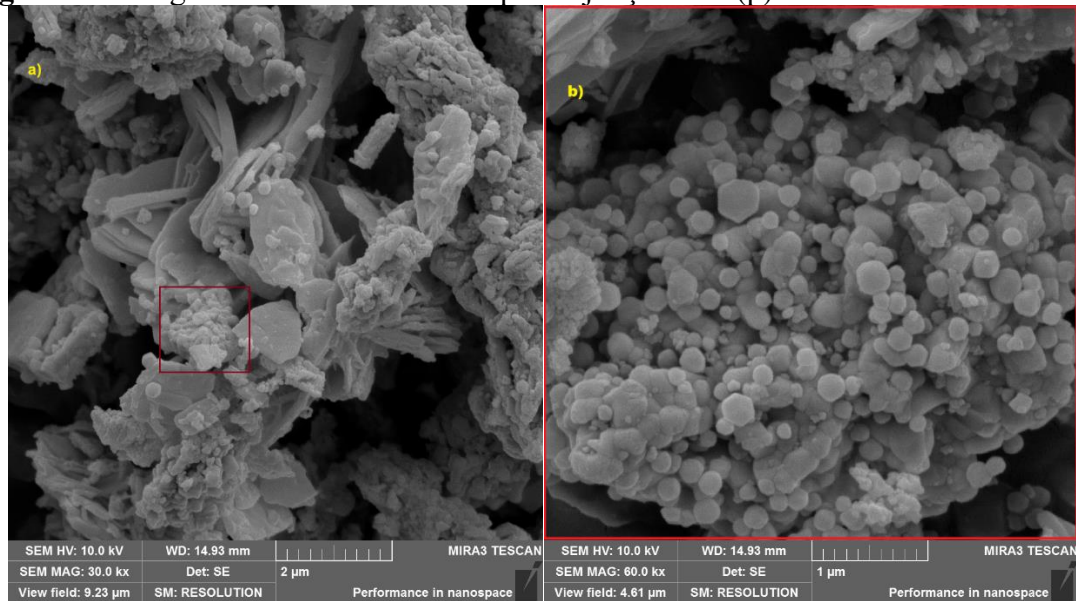
Fonte: O autor

As Figuras 12a-b mostram o perfil morfológico da ZIF-8 como um agregado de partículas cuboides dodecaédricas levemente deformadas. Estruturas metal-orgânicas do tipo ZIF possuem como uma morfologia característica, cuboides dodecaédricos rômnicos. Entretanto, a morfologia e o tamanho das partículas obtidas na síntese destes tipos de MOF's podem sofrer deformação em situações em que ocorre uma nucleação rápida e baixa taxa de crescimento durante a síntese dos cristais (Zhang; *et al*, 2016). As Figuras 12c-d mostram o Bi_2WO_6 , cuja morfologia apresenta um formato de bastões com microesferas aglomeradas. Os dados da literatura indicam que este semicondutor pode apresentar inúmeras morfologias, sendo estas determinadas pelo tratamento aplicado após a precipitação do material em temperatura

ambiente. A morfologia de bastões é característica da realização de tratamento térmico na faixa de 430°C como foi realizada neste trabalho (Huang; *et al*, 2019).

As imagens de MEV-FE obtidas para a junção 75%(p) dos materiais estão indicadas nas Figuras 13a e 13b.

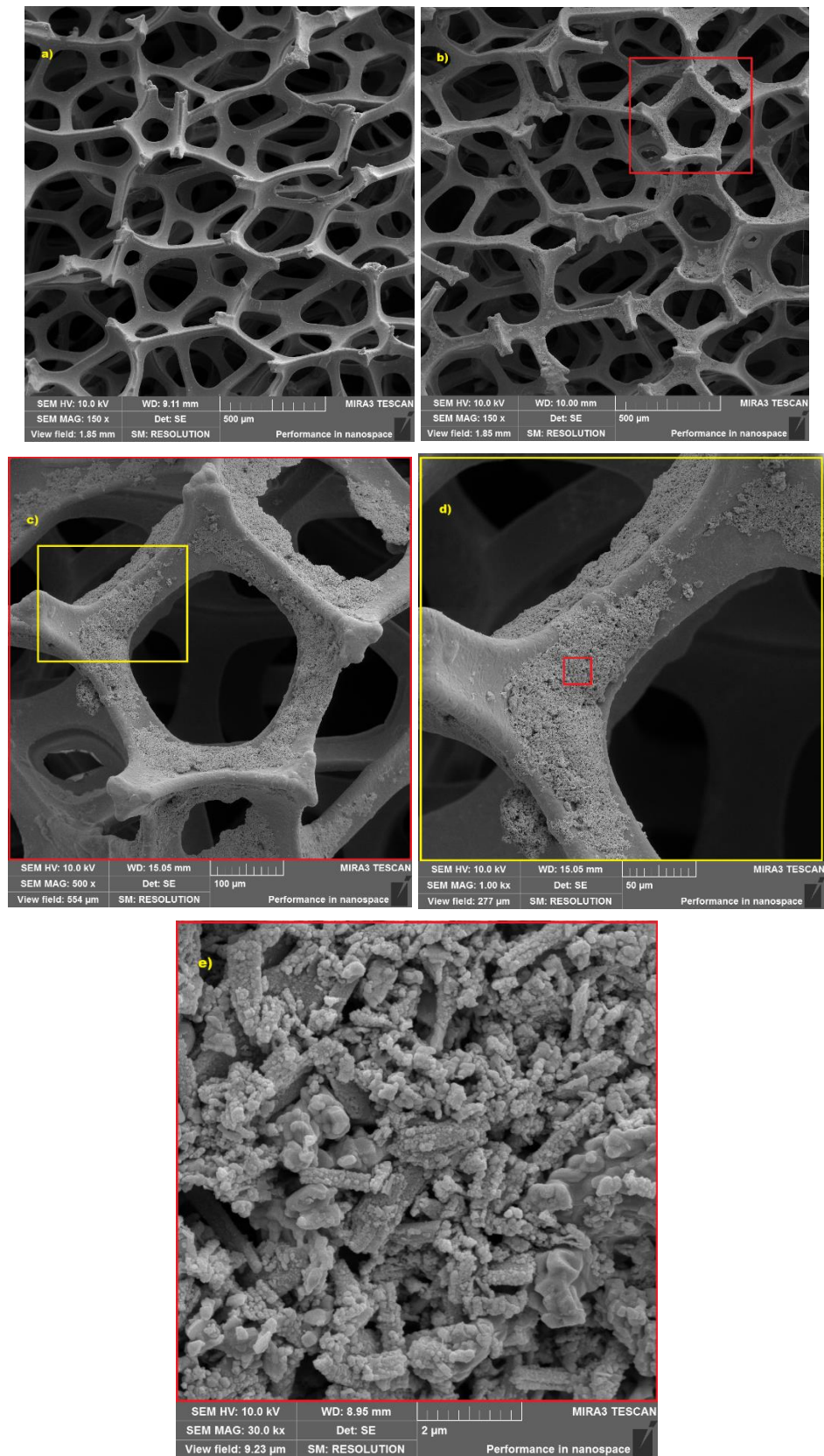
Figura 13: Imagens de MEV-FE obtidas para a junção 75%(p)



Fonte: O autor

As imagens obtidas demonstram que houve o crescimento da ZIF-8 no Bi_2WO_6 , com o material sendo identificado ao realizar a aproximação. A figura 14 mostra as imagens de ME-FEG obtidas com o substrato de espuma de níquel após lavagem com HCl e após a impregnação do semiconductor:

Figura 14: Imagens de MEV-FE da espuma de níquel (a), a espuma impregnada com o Bi_2WO_6 com diferentes magnificações (b-e).

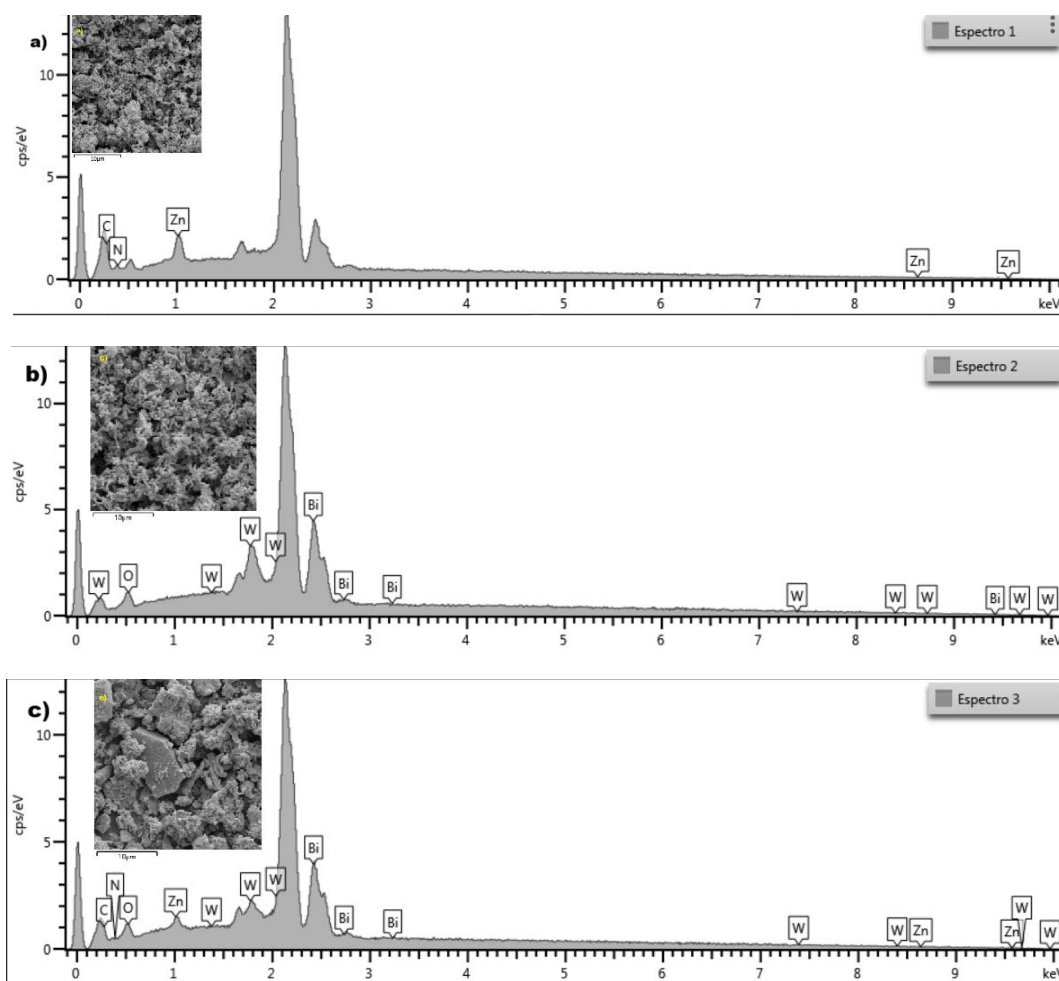


Fonte: O autor

As micrografias demonstram a impregnação do Bi_2WO_6 no substrato, com as aproximações permitindo identificar a morfologia característica do semiconductor.

Para determinar a composição elementar, realizou-se análises de Espectroscopia de Dispersão de Energia na ZIF-8, no Bi_2WO_6 e na junção dos materiais, a partir das imagens de MEV-FE indicadas anteriormente. A figura 15 mostra a análise pontual dos materiais.

Figura 15: Análise pontual da ZIF-8 (a), Bi_2WO_6 (b) e da junção precipitada (c)



Fonte: O autor

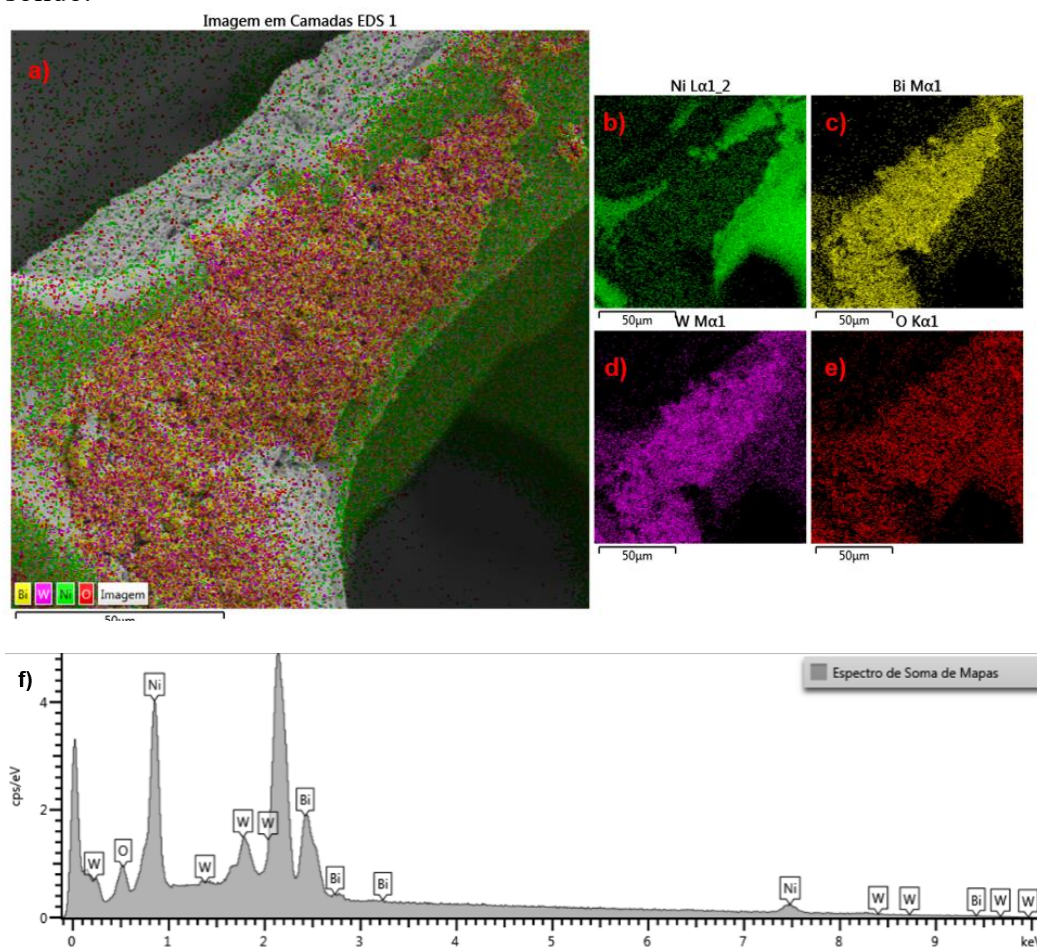
O mapeamento da ZIF-8 indica a presença de C, N e Zn na sua composição e a análise pontual apresentou porcentagens de 50,2% para o C, 24,2% para N e 25,6% para Zn, com fórmula molecular de $\text{C}_{10,7}\text{N}_{4,42}\text{Zn}_1$. Para o Bi_2WO_6 indica a presença de Bi, W e O na sua composição, com a análise pontual apresentando as porcentagens de 69,8% para o Bi, 22,92% para o W e 7,27% para o O, que pode ser transformada na fórmula molecular $\text{Bi}_{2,76}\text{W}_{1,03}\text{O}_{3,76}$. A discrepância com a fórmula teórica (Bi_2WO_6) pode ser resultado das limitações da própria técnica de análise, visto que não é sensível a alguns elementos. Uma análise mais precisa deve

ser realizada com a técnica de Fluorescência de Raios X (FRX) para correção do resultado (Nasrazadani e Hassani, 2016).

A junção dos materiais apresenta em seu mapeamento, a presença dos elementos Bi, W, O, C, N e Zn, o que confirma a formação da ZIF-8 por cima do Bi_2WO_6 . A análise pontual indica porcentagens de 65,4% para o Bi, 11,7% para o W, 7,32 para o O, 9,03 para o C, 2,09 para o N e 4,46% para o Zn. A presença maior de bismuto no mapeamento é decorrente do Bi_2WO_6 ser o material base na formação da heterojunção (Ding; *et al*, 2025).

A figura 16 indica o mapeamento e a análise elemental obtida para o substrato de espuma de níquel impregnado com Bi_2WO_6 , a partir das imagens de MEV-FE obtidas.

Figura 16: Mapeamento (a-e) e análise pontual (f) do semiconductor impregnado no substrato sólido.



Fonte: O autor

A análise indica no mapeamento a presença de bismuto, tungstênio e oxigênio, bem como a presença do níquel da espuma, podendo ser um indicativo da impregnação do material no substrato sólido.

4.3 ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL E VOLUME DE POROS DOS MATERIAIS

A estimativa da área superficial, bem como o volume de poros, foi realizada a partir da análise de fisissorção de N_2 , com os valores obtidos a partir dos métodos da Isoterma BET e o Método de BJH. Os resultados de área superficial e volume de poros obtidos para a ZIF-8 estão indicadas na tabela 2.

Tabela 2: Valores de área superficial e de volume de poros do material sintetizado

Material	Área Superficial ($m^2 g^{-1}$)	Volume de Poro ($cm^3 g^{-1}$)
ZIF-8	796,501	0,0413

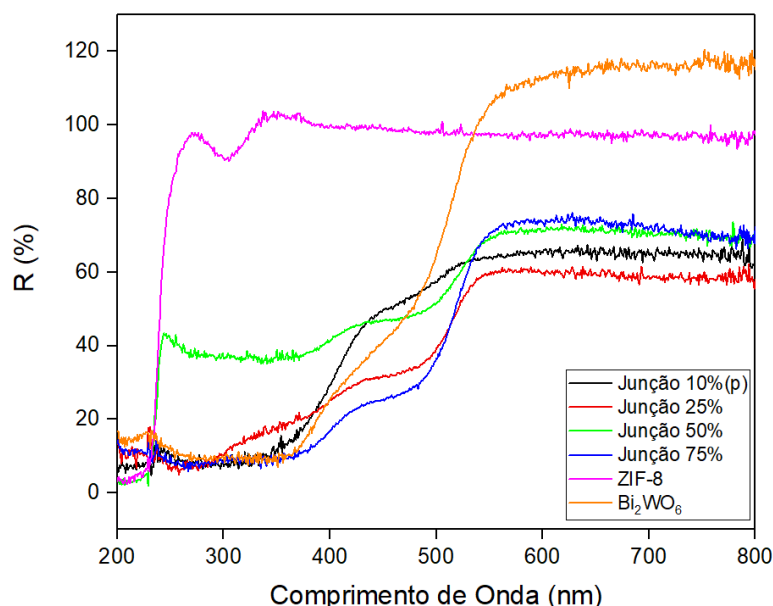
Fonte: O autor

A isoterma do material pode ser encontrada no anexo (Figura A1). Os resultados obtidos indicam uma área superficial dentro da faixa esperada para a ZIF-8. A literatura indica valores de área superficial que variam de 749 a 1423 $m^2 g^{-1}$ (Palumati; *et al.* 2020) (Rocha; Santos; Barbosa; 2019). Medidas elevadas de área superficial são importantes para aplicações fotocatalíticas, visto que é um indicativo da eficiência do material. A medida de área da ZIF-8 é importante, pois servirá como um meio para comparar se a formação da heterojunção com o semicondutor aumenta a área superficial do material. A partir de dados da literatura, estima-se que o Bi_2WO_6 apresente valores de área superficial específica que variam de 6.87 a 18.82 $m^2 g^{-1}$, com isotermas de classe IV e estruturas mesoporosas (Karbasi; *et al.* 2020) (Yan; *et al.* 2023). Dados da literatura indicam que há um pequeno decréscimo na área superficial da ZIF-8 quando a há a formação de compósitos com semicondutores de bismuto, mas gerando um aumento do diâmetro dos poros. Wang e colaboradores (2023) obtiveram um decréscimo na área superficial da ZIF-8 com a inserção de Bi_2O_3 , de 1266.34 para até 927.82 $m^2 g^{-1}$, mas com o diâmetro dos poros aumentando de 2,393 a 3,027 nm. Zhang e colabores (2022) obtiveram um decrescimento na área superficial de 1120 a até 295 $m^2 g^{-1}$ sendo proporcional a quantidade de Bi_2WO_6 usada para formar a junção, o que também pode ser esperado no material do trabalho realizado. Ainda assim que haja um decréscimo nas propriedades superficiais dos materiais com a formação de heterojunções, há uma compensação pelas outras vantagens de formação das heterojunções.

4.4 ESTIMATIVA DOS VALORES DE ENERGIA DE BAND GAP DOS MATERIAIS

Para avaliar o potencial de aplicação dos materiais sintetizados em atividade fotocatalítica, realizou-se ensaios de Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis para verificar a interação dos materiais com a luz. A figura 17 mostra os espectros obtidos para todos os materiais puros e as junções físicas.

Figura 17: Espectros de Reflectância Difusa dos materiais puros e as junções



Fonte: O autor

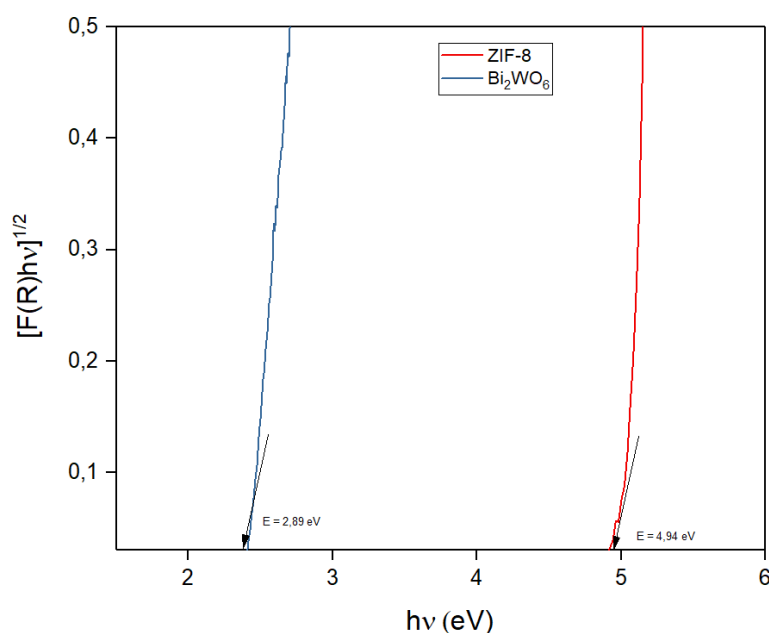
A ZIF-8 apresenta pouca interação com a luz visível, mas interage com a radiação ultravioleta na faixa entre 229 e 269 nm devido a um processo de transição intramolecular $\pi-\pi^*$, denominada transferência de carga de ligante para ligante (Zulfa; *et al*, 2025). Quanto ao Bi_2WO_6 há uma interação significativa com a luz visível e ultravioleta com a banda de reflexão na faixa até 560 nm resultante da hibridização dos orbitais Bi 6s-O2p-W5d (Elaouni; *et al*, 2023).

A análise obtida confirma que junções podem aumentar a interação de um composto com a radiação visível, apresentando reflexão de radiação no mesmo comprimento de onda do Bi_2WO_6 , mas em menor intensidade, significando que a luz absorvida é maior. Entretanto, as quantidade de ZIF-8 introduzida no material não altera significativamente a interação com

a luz.

A partir dos espectros de reflectância difusa, é possível estimar os valores de energia de bandgap dos materiais sintetizados utilizando a Função de Kubelka-Munk. A Figura 18 mostra o gráfico de Tauc para ZIF-8 e o Bi_2WO_6 puros, representados pela extrapolação da reta até o eixo das abscissas.

Figura 18: Gráfico de Tauc para a ZIF-8 e o Bi_2WO_6



Fonte: O Autor

A transição eletrônica relatadas na literatura para o Bi_2WO_6 e da ZIF-8 é do tipo indireta permitida e direta permitida respectivamente (Luan, 2023) (Behera, 2025), possuindo valores médios de $E_g = 2,95$ eV e $4,94$ eV para o Bi_2WO_6 e o ZIF-8, respectivamente. Para o Bi_2WO_6 , essa transição eletrônica indireta indica que o elétron precisa absorver um fóton e absorver ou emitir um fônon para realizar a transição. Em aplicações fotocatalíticas, isso impacta diretamente no tempo de vida dos portadores de carga, durando tempo suficiente para que ocorra a difusão na interface do semiconductor para promover a formação das espécies radicalares. O valor de energia de *band gap* obtido para ZIF-8 é aproximado em relação a dados obtidos por meios computacionais presentes na literatura (Baghban, 2020). Para o Bi_2WO_6 , dados da literatura indicam que os valores de *band gap* podem variar de 2,73 a 2,89 eV em relação aos fatores rota sintética e pH (Ran, 2019), de 2,70 a 2,90 eV em relação a morfologia (Zhou, 2015) e de 2,57 a 2,67 eV em relação a temperatura de tratamento térmico (Huang, 2019). Altas temperaturas e pH neutro podem reduzir o *band gap* do Bi_2WO_6 em seu

estado puro. A mistura de métodos utilizados na síntese do material neste estudo justifica seu valor de *band gap*, com maior contribuição na aproximação de um dado na literatura sendo o pH ácido empregado na síntese (2,85 eV). Estudos teóricos indicam que a composição da banda de valência e de condução são originados da hibridização dos orbitais Bi 6s-O 2p e W 5d respectivamente (Zhou, 2015).

Os valores médios de *band gap* obtidas para as junções estão indicadas na tabela 3, igualmente calculadas usando a função de Kubelka-Munk:

Tabela 3: Valores de energia de *band gap* estimadas para as junções físicas e os materiais puros

Material	Bandgap (eV)
ZIF-8	4,94
Bi ₂ WO ₆	2,95
Junção 25%	2,27
Junção 50%	2,29
Junção 75%	2,32
Junção 10%(p)	2,30

Fonte: O Autor

O gráfico de Tauc para cada junção pode ser encontrado no anexo (Figura A2). A transição eletrônica realizada por estes materiais é do tipo indireta permitida, e possuem valores médios de $E_g = 2,27$ eV, 2,29 eV e 2,32 eV para as junções contendo 50%, 75% e 25% de ZIF-8, respectivamente, com um valor de 2,30 eV para a junção 10%(p). A presença da ZIF-8 é responsável pela redução do *band gap* do Bi₂WO₆ e consequente aumento da atividade óptica. Não há dados e estudos que expliquem a influência e ação especificadamente da ZIF-8 na estrutura do Bi₂WO₆ e nas interações ópticas do material, mas há a possibilidade de investigação usando como base trabalhos semelhantes.

Han e colaboradores (2023) relatam que a heterojunção BiOBr com uma mistura de ZIF-8 e ZnO apresentou a formação de um campo elétrico interno na junção dos materiais, resultando em uma curvatura para baixo na banda de condução do BiOBr e uma curvatura para cima na banda de valência da mistura ZIF-8/ZnO, de modo que os elétrons e lacunas

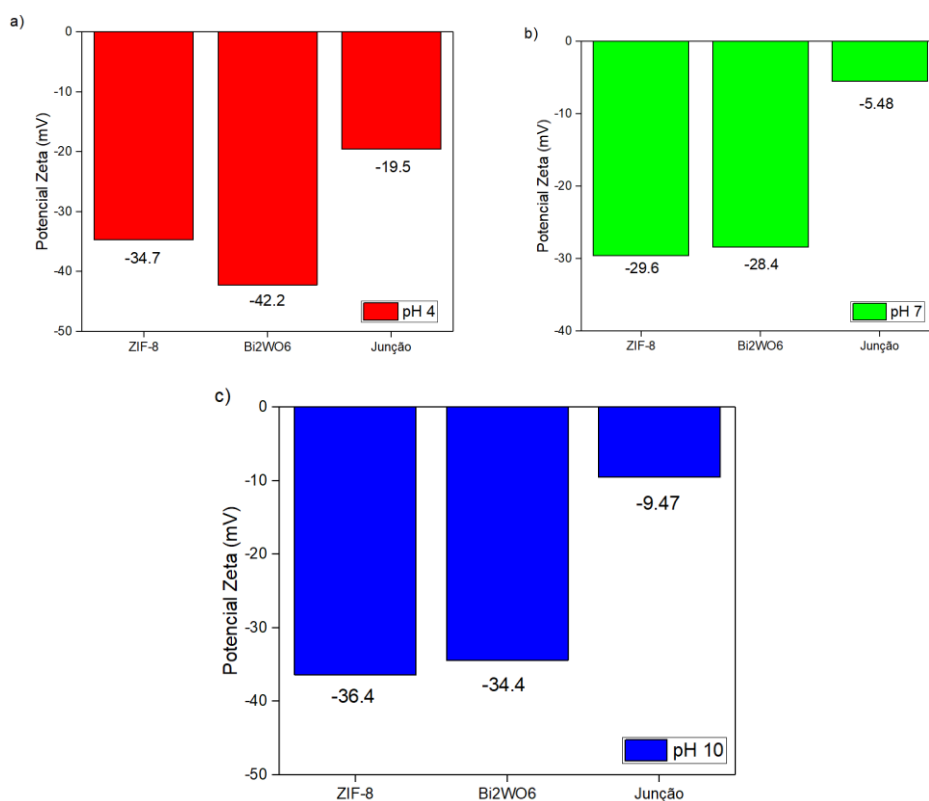
geradas nessas bandas se recombinassem, mantendo os elétrons da banda de condução da mistura ZIF-8/ZnO e as lacunas da banda de valência do BiOBr disponíveis para geração dos radicais para fotodegradação.

A redução da energia de *band gap* da heterojunção em relação aos materiais puros confirma a potencialidade de aplicação em atividades fotocatalíticas de degradação de contaminantes orgânicos, uma vez que a heterojunção possui a capacidade de absorver radiação eletromagnética emitida pela luz solar na região do visível, que abrange comprimentos de onda maiores que a absorvida pelo Bi_2WO_6 puro, e consequentemente ter seu semiconductor ativado mais facilmente.

4.5 AVALIAÇÃO DA CARGA SUPERFICIAL DAS SUSPENSÕES

Para verificar a estabilidade das suspensões e as cargas superficiais, realizou-se análises das dispersões dos materiais sintetizados por potencial Zeta em diferentes valores de pH. A figura 19 mostra os dados obtidos das suspensões para a ZIF-8, Bi_2WO_6 e a Junção 10%(p) em diferentes valores de pH.

Figura 19: Medidas de potencial Zeta obtidas nos valores de pH 4 (a), 7 (b) e 10 (c)



Fonte: O autor

Para a ZIF-8, os valores de potencial Zeta obtidos para os valores de pH de 4, 7 e 10 foram de -34,7, -29,6 mV e -36 mV, respectivamente. Para o Bi_2WO_6 , os valores obtidos foram em pH 4, 7 e 10 foram -42,2 mV, -28,4 mV e -34,4 mV, respectivamente. A junção obteve valores de -19,5 mV, -6,48 mV e -9,47 mV. Os resultados obtidos para os materiais evidenciam uma forte interação eletroestática e uma suspensão de estabilidade moderada. A ZIF-8 possui seus valores de potencial zeta próximos dos reportados na literatura, variando até -36mV (Van Houten; *et al.* 2024), com o mesmo sendo observado para o Bi_2WO_6 , onde os valores de potencial zeta relatados chegam a -30 mV (Zhong-Xiong; *et al.* 2015)

Na fotocatalise, a primeira etapa do processo envolve a adsorção dos contaminantes na superfície do catalisador, podendo ser um fator que tornará o processo mais eficiente se o contaminante apresentar carga oposta a que está presente na superfície. Os materiais sintetizados apresentam carga negativa, com afinidade a moléculas catiônicas, ou seja, essa adsorção será mais rápida em contaminantes de natureza catiônica. Além do mais, o estudo pode ser complementado com ensaios de ponto de carga zero, para determinar o valor de pH exato em que se inicia a aproximação.

4.6 EXPERIMENTOS DE FOTOCATÁLISE

4.6.1 Métodos analíticos

Os experimentos de fotocatalise foram realizados utilizando a análise por espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta visível e cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de diodos.

A curva de calibração utilizada para determinar as concentrações de azul de metileno, com a respectiva equação da reta e o valor de R^2 estão indicadas no material em anexo (Figura A3) O cromatograma e a curva de calibração do diuron pode ser encontrado no anexo (Figura A4 e Figura A5) e as figuras de mérito de LD e LQ obtidas para este método de monitoramento de concentração do diuron estão indicados na Tabela 4:

Tabela 4: Parâmetros analíticos obtidos para o diuron via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

Parâmetro	Valor
Linearidade	1 mg L ⁻¹ a 40 mg L ⁻¹
LD	0,128 mg L ⁻¹
LQ	0,429 mg L ⁻¹

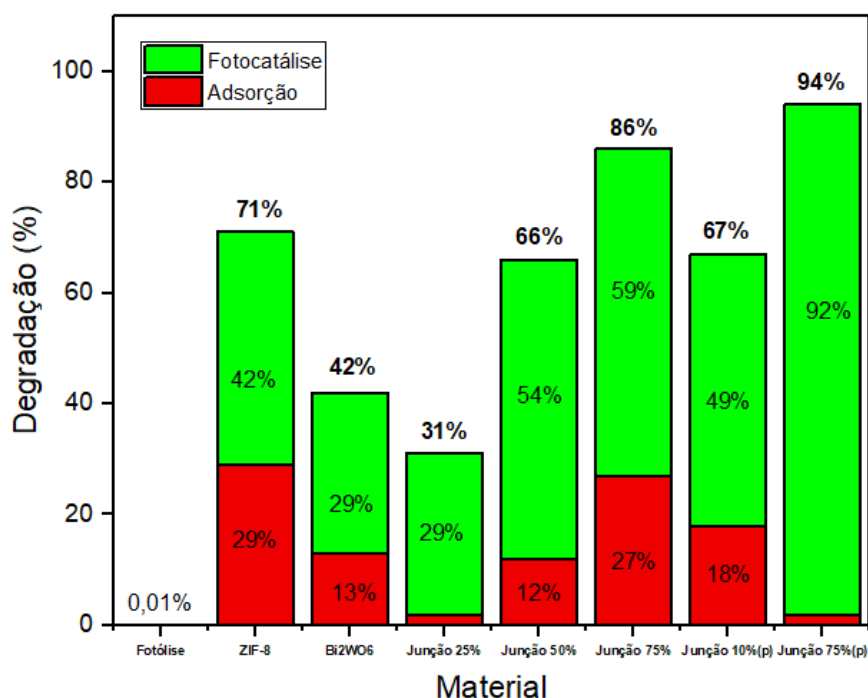
Fonte: O Autor

A determinação de tais parâmetros são essenciais para que o método analítico utilizado nos experimentos sigam os rigorosos critérios estabelecidos pelas agências governamentais (Anvisa, 2017).

4.6.2 Ensaios de fotocatalise

Para avaliar a eficiência de degradação de cada material, realizou-se os ensaios de fotocatalise. A figura 20 indica a porcentagem total de remoção de azul de metileno por fotólise, a porcentagem de material que adsorveu (40 minutos) no escuro e a porcentagem de remoção por fotodegradação (90 minutos).

Figura 20: Porcentagem de remoção de azul de metileno via adsorção e fotocatalise para 300 mg de cada material em pH 7



Fonte: O autor

O Bi_2WO_6 descoloriu 42% da solução com baixa capacidade fotocatalítica devido a própria natureza semicondutora do material. O seu valor de *band gap* de 2,95 eV permite ser ativado por radiação em comprimentos de onda do visível. Entretanto, a excitação do elétron da banda de valência para a banda de condução não é mantida por tempo suficiente para que as espécies reativas de oxigênio sejam geradas e consequentemente realizem a degradação do soluto.

A ZIF-8 descoloriu 71% do soluto, possuindo capacidade de o remover por adsorção em função da sua alta porosidade e alta área superficial, facilitando a sua degradação na incidência de luz. Entretanto, esta remoção não é contínua e tende a cessar após um tempo de incidência de radiação. Inúmeros trabalhos relatam que o ZIF-8 não apresenta atividade fotocatalítica com radiação visível. Entretanto, defeitos de engenharia em sua estrutura podem melhorar a capacidade fotocatalítica deste material (Ren, *et al*, 2024). Além disso, a emissão de radiação UV pela lâmpada utilizada na reação como demonstrado no anexo (figura A6) pode ter contribuído para que a ZIF-8 realizasse a fotocatalise. Os dados obtidos no espectro de refletância do material indicam que a ZIF-8 absorve na região do ultravioleta. Todavia, por limitações experimentais a emissão foi obtida a partir de 350 nm.

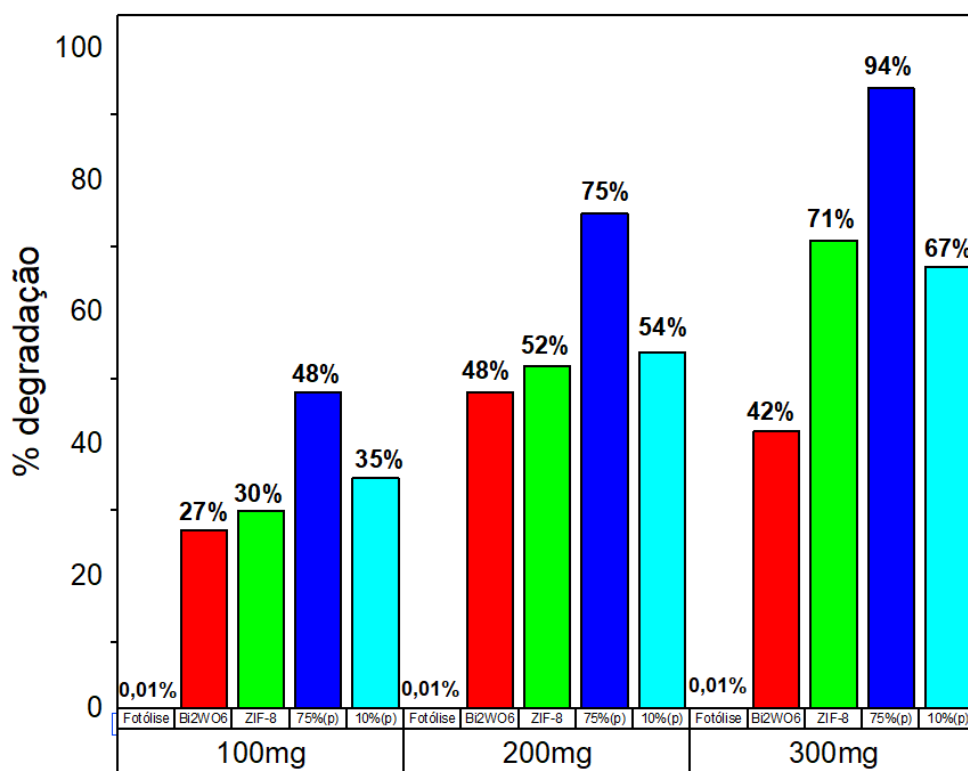
As junções físicas apresentaram desempenhos fotocatalíticos mistos, com a junção 50% apresentando capacidade de descoloração de 64%, a junção 75% descolorindo 86% e a junção 25% descolorindo 31% do soluto. Todas as junções utilizadas apresentam capacidade de absorver radiação visível, com valores médios de *band gap* variando de 2,27 a 2,31 eV maiores que o semicondutor puro. A proporção de ZIF-8 na junção é crucial para a eficiência fotocatalítica do material. A junção de MOF ao Bi_2WO_6 impacta diretamente na área superficial específica do material compósito, aumentando a sua dispersão e inibindo a taxa de recombinação de pares de elétron/lacuna fotogerados no semicondutor (Zhang, 2020). O aumento da área superficial é proporcional a quantidade de ZIF-8 presente no material, em que os compósitos com maior proporção apresentaram melhor capacidade de degradação do azul de metileno.

Com o melhor resultado obtido pela junção 75%, o compósito de mesma proporção foi selecionado para ser sintetizado por precipitação e avaliou-se a sua capacidade fotocatalítica, apresentando uma melhora na sua taxa de descoloração atingindo valor máximo de 94%. Também avaliou-se uma estratégia de precipitação com baixa proporção de ZIF-8, com a junção possuindo 10% de massa de ZIF-8 em relação ao Bi_2WO_6 atingindo uma capacidade de descoloração de 67%. Uma hipótese para a melhoria da capacidade de degradar o azul de metileno em ambas as junções precipitadas é a estratégia de construção do compósito. A

heterojunção física não apresenta um contato direto entre a interface dos semicondutores, fazendo com que cada semiconductor realize a fotocatalise individualmente e consequentemente o resultado seja menor (Gonçalves; *et al*, 2022).

De modo a verificar a influência da quantidade de material nos processos de fotocatalise, realizou-se ensaios com diferentes valores de massa de fotocatalisador. A figura 21 mostra os resultados obtidos na degradação do azul de metileno nas diferentes massas de materiais puros e das junções precipitadas.

Figura 21: Ensaios fotocatalíticos com 100 mg, 200 mg e 300 mg de fotocatalisador na solução de azul de metileno



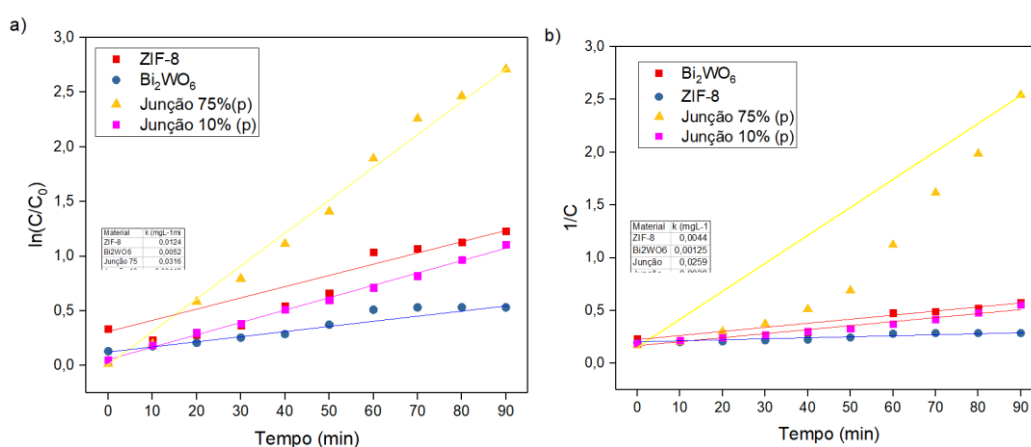
Fonte: O autor

A eficácia de degradação para as diferentes doses de materiais é crescente em função da massa empregada. A exceção ocorre com o Bi₂WO₆, onde há um decaimento na eficácia de descoloração em 300 mg em comparação a massas menores. Isso ocorre devido a saturação dos poros do material, que reduz a capacidade fotocatalítica do material (Nuengmatcha; *et al*, 2023). Esse fenômeno não ocorre na ZIF-8 e nas junções devido a maior disponibilidade de sítios de adsorção, não havendo saturação dos poros, além de que na ZIF-8 sozinha, o mecanismo de adsorção é predominante sobre o mecanismo de fotocatalise.

As avaliações cinéticas do processo de fotodegradação foram realizadas para determinar a ordem de reação e as constantes de velocidade para os fotocatalisadores, seguindo os métodos de linearização de primeira e segunda ordem.

A figura 22 mostra os gráficos obtidos para os métodos de linearização de primeira e segunda ordem para 300 mg dos materiais puros e da junção 75%(p) na reação de degradação do azul de metileno.

Figura 22: Gráficos para obtenção dos parâmetros cinéticos para a degradação do azul de metileno considerando cinética de primeira ordem (a) e de segunda ordem (b)



Fonte: O autor

A tabela 5 indica a relação das melhores ordens de reações obtidas para 300 mg de cada material, assim como suas respectivas constantes de velocidade:

Tabela 5: Dados cinéticos para a degradação de azul de metileno

Material	Ordem	k_{app} (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
ZIF-8	Pseudo-primeira ordem	$1,24 \times 10^{-2}$	0,916
Bi ₂ WO ₆	Pseudo-primeira ordem	$5,20 \times 10^{-3}$	0,940
Junção 75%(p)	Pseudo-primeira ordem	$3,16 \times 10^{-2}$	0,993
Junção 10%(p)	Pseudo-primeira ordem	$1,13 \times 10^{-2}$	0,981

Fonte: O Autor

Em reações envolvendo usando fotocatalisadores heterogêneos, o modelo cinético geralmente empregado são os de pseudo- primeira e segunda ordem, com o modelo de Lagrerger para adsorção e de Langmuir-Hinshelwood para degradação (Lagrerger, 1898) (OHTANI, 2011). Neste trabalho, o modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o

selecionado como o melhor ajuste para as reações.

Em reações de pseudo- primeira ordem, o processo é influenciado pela concentração da substância a ser degradada e pelas espécies reativas geradas pelo material onde ocorre a fotocatalise. Como a concentração de espécies reativas é muito maior que a concentração da substância, estes são mantidos como um valor constante e todo o processo é regido em função da concentração da substância a ser degradada. Isso justifica o comportamento cinético da degradação dos materiais empregados, visto que são materiais com alta taxa de geração de espécies reativas de oxigênio. Assim, a velocidade é influenciada pelo tempo necessário para a substância se difundir até o material fotocatalisador, sendo um modelo amplamente utilizado para baixas concentrações de contaminante, sendo derivada do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Por outro lado, em reações com cinética de pseudo- segunda ordem, a interação da substância a ser degradada com o material fotocatalisador depende de interações dos sítios de adsorção dos materiais com a substância a ser degradada, sendo necessário maior tempo para o processo de degradação ocorrer (Wang; *et al*, 2022).

Ainda que seja o modelo que melhor se ajusta aos dados obtidos nos experimentos realizados, é importante ressaltar que o método é uma simplificação, devido a complexidade de descrever o processo ignorando a saturação de sítios ativos e a competição com subprodutos gerados na reação. A constante de velocidade agrupa vários fenômenos como adsorção, intensidade de luz, área superficial, entre outros, a qual o modelo simplificado não discrimina, o que pode ocultar informações sobre a eficiência intrínseca do catalisador (Tran; *et al*. 2023). Apesar de limitações, o modelo de pseudo-primeira ordem foi mantido para determinar a constante de velocidade relativa, atuando sob condições experimentais controladas e constantes, com o sistema operando na região de baixa cobertura superficial, seguindo a linearidade de Langmuir-Hinshelwood.

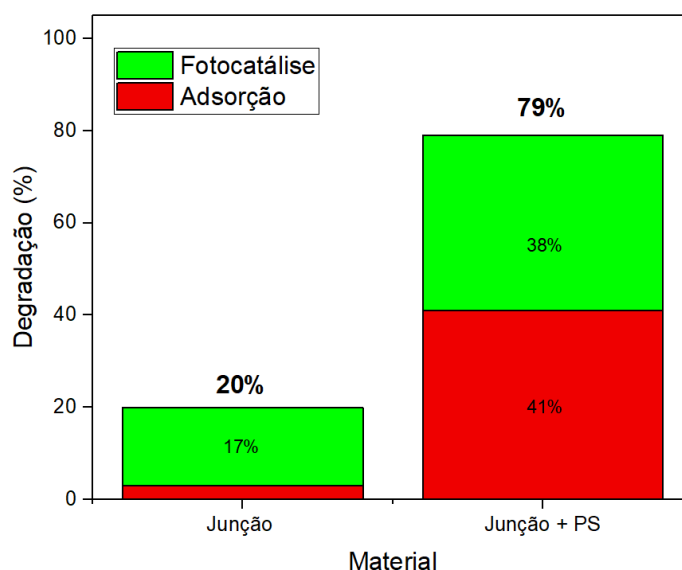
Para os ensaios de degradação de uma substância mais recalcitrante em relação ao azul de metileno, utilizou-se o pesticida diuron, com monitoramento de concentração utilizando CLAE-DAD. O fotocatalisador utilizado nos testes foi a junção 10%(p) com massa de 100 mg, a qual apesar de não ser a mais eficaz na descoloração do azul de metileno, apresenta um custo-benefício eficiente em sua utilização. O emprego de uma massa maior em um experimento de fotocatalise possui custos de reagentes e exige maior tempo de síntese, com a fotocatalise passando a ter também influência de mecanismos de adsorção. Além disso, otimizar o processo de fotocatalise de modo a evitar estes desafios é fundamental para os princípios da Química Verde e uma aplicação mais sustentável do processo fotocatalítico (Lenardão; *et al*. 2003).

Para auxiliar o processo, adicionou-se cerca de 500 μ L de persulfato de sódio na solução

de diuron. A presença de persulfato no meio reacional altera drasticamente a capacidade fotocatalítica da junção devido a própria natureza do íon persulfato. A radiação UV, íons de metais de transição ou radicais hidroxila interagem com o ânion, sendo chamados de iniciadores para a formação do radical sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$). A presença do radical sulfato é vantajoso em sistemas de oxidação avançada, pois além de contribuir com os outros radicais gerados pelo fotocatalisador no meio reacional, é cineticamente mais rápido e possui maior estabilidade em comparação ao radical hidroxila ou superóxido, facilitando o seu transporte pela superfície do catalisador (Block; Brown; Robinson; 2004).

A figura 23 mostra o ensaio preliminar de fotocatalise do diuron comercial em pH neutro com e sem a presença de persulfato (PS).

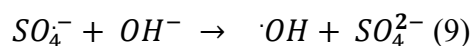
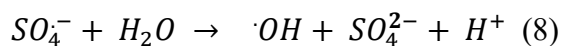
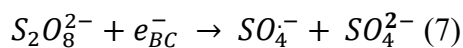
Figura 23: Reação de degradação do diuron via adsorção e fotocatalise usando 100 mg de fotocatalisador em pH 7



Fonte: O autor

A junção sem persulfato adsorveu 3% e fotocatalisou 17%. A baixa remoção de diuron se deve devido ao seu pK_a de 13,18. Isso significa que a molécula está em sua forma neutra, ou seja, não ionizável, em quase toda a faixa de pH do meio reacional (Crapnell e Banks, 2025). Assumindo que haja uma atração eletrostática no sistema, o fotocatalisador apresenta maior capacidade de adsorção de contaminantes catiônicos em pH neutro. Como o diuron está em sua forma neutra em quase toda a faixa de pH, a atração do material catalisador com a molécula possivelmente decorre de processos não-eletrostáticos. A junção com PS adsorveu 41% e fotocatalisou 38% de diuron. A presença de persulfato no meio reacional altera

drasticamente a capacidade fotocatalítica da junção devido a própria natureza do íon persulfato comprovando que sua presença no meio otimiza o processo fotocatalítico. As reações de geração do radical sulfato são indicadas nas equações 11 a 13 (Block; Brown; Robinson; 2004),



O uso de persulfato em reações de fotodegradação apresenta vantagens, devido a propriedades dos radicais gerados a partir deste precursor. O radical sulfato apresenta um potencial padrão em comparação ao eletrodo de referência de hidrogênio que varia na faixa de +2,5 V a 3,1 V em comparação ao potencial padrão do radical hidroxila, que varia na faixa de +1,8 V a 2,7 V. Além disso, o radical apresenta um tempo de meia vida de aproximadamente 300 μ s em comparação aos aproximados 70 μ s da hidroxila, e apresenta uma maior seletividade a moléculas ricas em elétrons (Lee; Von Gunten; Kim. 2020). Além disso, o pH do meio é um parâmetro importante para a utilização do radical persulfato. Em meio alcalino, o radical sulfato irá reagir com os íons hidroxila para formar radicais hidroxilas, aumentando o número de espécies radicalares para participar da reação de degradação do Diuron (Koiki; *et al.* 2023).

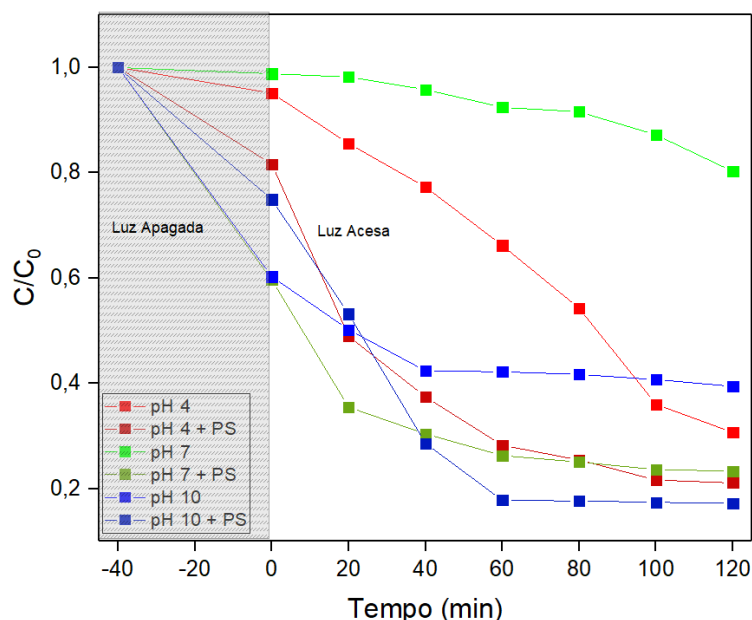
Inúmeros trabalhos relatam que a ativação do persulfato em reações de fotocatalise heterogênea é crucial para uma maior eficácia do processo. Hou e colaboradores (2025) obtiveram uma taxa de degradação de 83% utilizando persulfato e o fotocatalisador $Bi_2Mo_xW_{1-x}O_6$ em uma solução de cloridrato de tetraciclina a 10 mg L⁻¹. Chen e colaboradores (2022) relatam a degradação da ciprofloxacina ao utilizar um MOF magnético derivado de CuCo/Carbono por ativação de persulfato, obtendo uma taxa de degradação de 90% para uma solução de concentração de 10 mg L⁻¹ em 30 minutos.

Os resultados obtidos indicam que a utilização do persulfato de sódio é um excelente gerador de compostos radicalares para auxiliar em reações de degradação via fotocatalise heterogênea.

4.6.3 Influência do pH na solução de diuron

A figura 24 indica a influência dos valores de pH ácido, neutro e básico na solução de Diuron com e sem a presença de $S_2O_8^{2-}$ no processo de fotodegradação.

Figura 24: Influência dos valores de pH ácido, neutro e alcalino no processo fotocatalítico de degradação do diuron via adsorção e fotocatalise com 100 mg de fotocatalisador

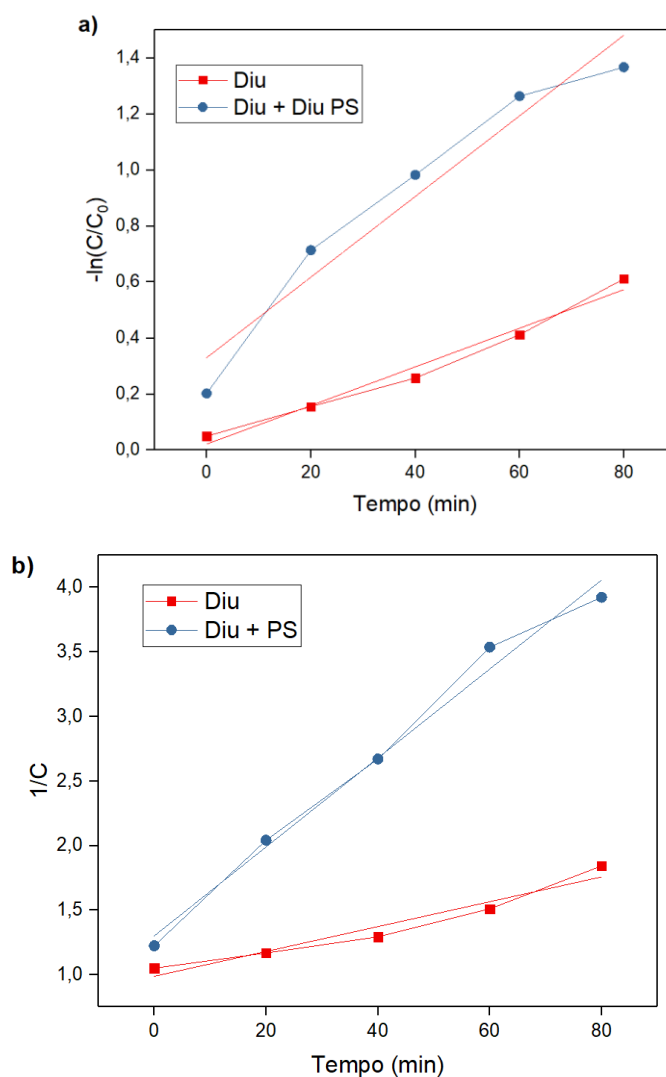


Fonte: O Autor

O pH do meio reacional se considera como um fator importante no processo de fotodegradação. A molécula de diuron está em sua forma neutra em uma faixa ampla de pH indicando que a sua adsorção ao catalisador é regida por processos não eletroestáticos (Fontecha-Cámara; *et al.* 2006). A influência do PS nos processos fotocatalíticos é relevante em todos os valores de pH, devido a própria natureza do persulfato em facilitar a geração de espécies reativas capazes de degradar o diuron. Particularmente em pH alcalino, a ativação do persulfato em radicais sulfato é eficaz devido a hidrólise do ânion persulfato (Van tri; Barcelo; Luu. 2023) e também pela maior presença de íons hidroxila no meio reacional disponíveis para contribuir na geração de radicais hidroxila (PARRINO; *et al.* 2020).

A figura 25 demonstra a cinética de degradação do diuron sem e com a presença de persulfato no meio reacional, com o pH de melhor degradação, assumindo que seja um processo de pseudo-primeira ordem:

Figura 25: Cinética da reação de degradação do Diuron de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b)



Fonte: O autor

A tabela 6 indica os dados cinéticos obtidos para a reação de fotodegradação do diuron com e sem a presença de persulfato no meio reacional para as reações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

Tabela 6: Dados cinéticos da degradação do diuron em pH 4 até 80 min

Condição	Ordem	k_{app} (mg L⁻¹ min⁻¹)	R²
Diuron	Pseudo-primeira ordem	$6,90 \times 10^{-3}$	0,977
Diuron	Pseudo-segunda ordem	$9,63 \times 10^{-3}$	0,947
Diuron + PS	Pseudo-primeira ordem	$1,45 \times 10^{-2}$	0,944
Diuron + PS	Pseudo-segunda ordem	$3,45 \times 10^{-2}$	0,988

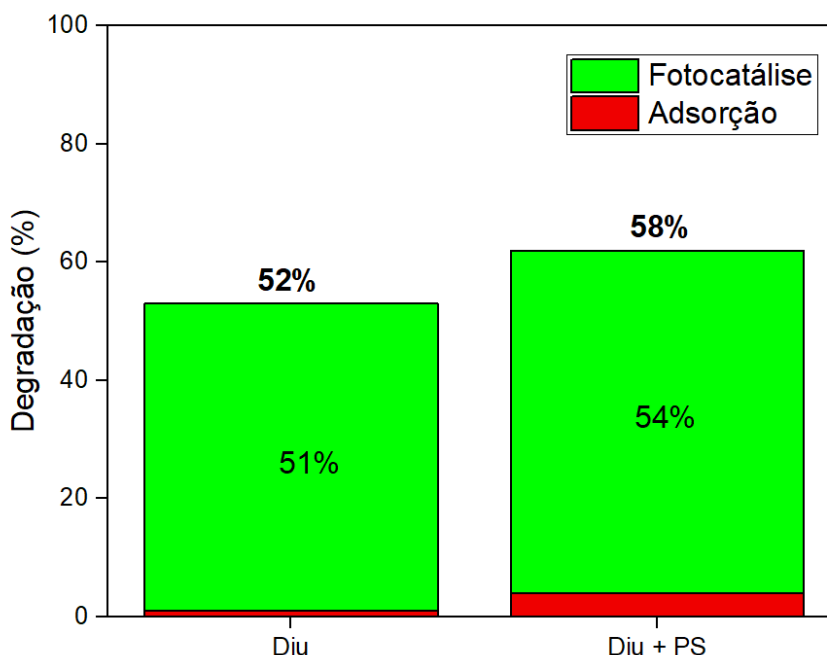
Fonte: O autor

A linearidade pode ser observada até os 60 min de reação, com a velocidade de degradação apresentando uma diminuição após esse período de tempo. A reação de degradação sem o persulfato no meio reacional se adequa ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem. Para a condição degradação com o persulfato, a dinâmica do meio reacional altera significativamente. A velocidade da reação depende não apenas da concentração de poluente, como também de uma série de interações complexas envolvendo as reações de geração do radical sulfato, se aproximando de um modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os resultados comprovam a capacidade do persulfato em aumentar constante de velocidade aparente da reação química de fotodegradação, uma vez que a o seu valor aumentou em comparação a reação sem a presença do oxidante.

4.6.4 Experimentos com o substrato sólido

De modo a verificar a viabilidade de aplicação do material fotocatalisador imobilizado em um substrato sólido, realizou-se experimentos de fotocatalise com o substrato Ni/Bi₂WO₆. A figura 26 mostra o processo de fotodegradação do diuron com e sem a presença de PS.

Figura 26: Desempenho fotocatalítico do Bi_2WO_6 imobilizado na espuma de níquel na fotodegradação do Diuron via adsorção e fotocatalise em meio alcalino

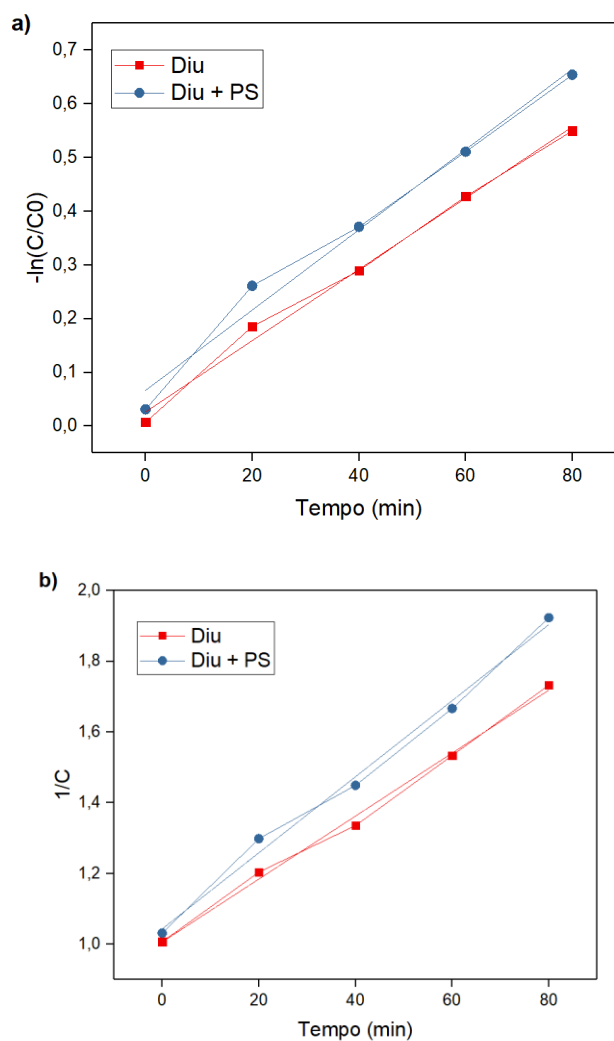


Fonte: O Autor

Os resultados mostram que a reação de fotocatalise de degradação do diuron ocorre com o fotocatalisador imobilizado na espuma de níquel, o que é vantajoso para aplicações reais visto que facilita a sua recuperação após aplicação. Ainda, o Bi_2WO_6 apresentou desempenho fotocatalítico superior em comparação a sua forma de pó. Isso se deve a alta dispersão do fotocatalisador por toda a estrutura da espuma de níquel, ampliando a área de contato do material com o contaminante orgânico (Tong; *et al.* 2015). Ainda, pode se considerar o efeito de íons Ni^{2+} na superfície da espuma que podem atuar como dopantes do Bi_2WO_6 , melhorando o seu desempenho fotocatalítico (Su; *et al.* 2022).

A figura 27 indica a cinética da reação da química de degradação do diuron pelo Bi_2WO_6 imobilizado na espuma de níquel, com e sem a presença de persulfato no meio reacional.

Figura 27: Cinética da reação de degradação do Diuron pelo Bi_2WO_6 imobilizado na espuma de níquel nos modelos de pseudo-primeira ordem (a) e pseudo-segunda ordem (b)



Fonte: O autor

A tabela 7 compila os dados cinéticos obtido para a reação química com o substrato sólido de espuma de níquel até os 80 min de reação.

Tabela 7: Dados cinéticos obtidos para a degradação do Diuron pelo Bi_2WO_6 imobilizado na espuma de níquel até os 80 min de reação

Condição	Ordem	k_{app} ($\text{mgL}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
Diuron	Pseudo-primeira ordem	$6,63 \times 10^{-3}$	0,993
Diuron	Pseudo-segunda ordem	$8,90 \times 10^{-3}$	0,993
Diuron + PS	Pseudo-primeira ordem	$7,47 \times 10^{-3}$	0,985
Diuron + PS	Pseudo-segunda ordem	$1,07 \times 10^{-2}$	0,995

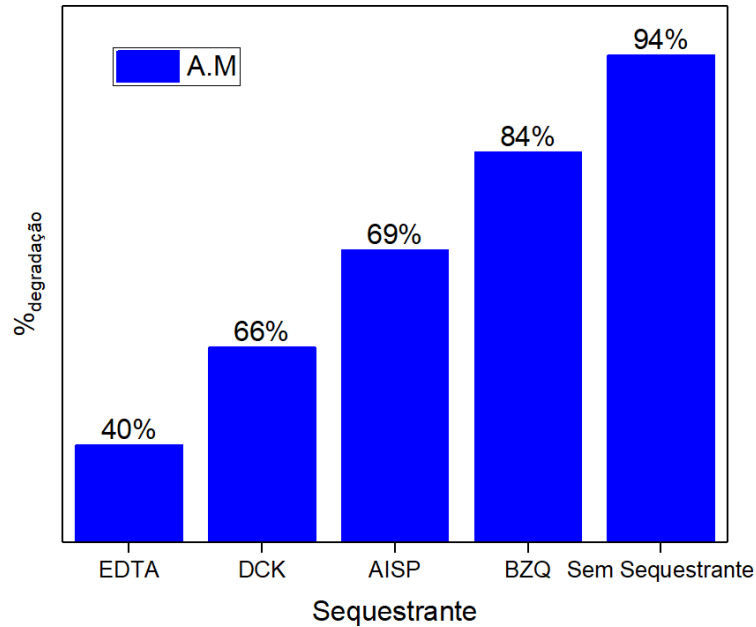
Fonte: O Autor

A influência do PS na solução de diuron e a sua contribuição para um desempenho fotocatalítico eficiente segue a mesma justificativa dos ensaios anteriores, incluindo a linearidade até os 60 minutos, e a cinética de segunda ordem na presença de persulfato no meio reacional. O ânion persulfato ativado se converte em radicais sulfato, com melhor desempenho de degradação em comparação aos radicais hidroxila e superóxido. Isso é confirmado pelo aumento da constante cinética aparente da reação com presença de persulfato. De forma geral, os resultados indicam que a eficácia é semelhante, mas com a reação sem PS possuindo uma constante cinética maior que a reação com PS.

4.6.5 Sequestrantes e mecanismo de fotodegradação

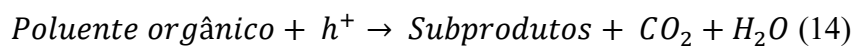
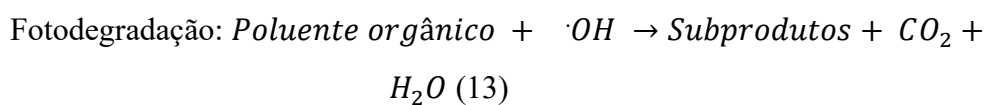
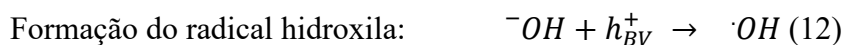
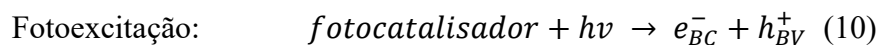
De modo a investigar quais as espécies radicalares contribuem no processo de fotodegradação, foram realizados experimentos de fotocatalise com a junção 75%(p) utilizando reagentes sequestrantes de $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2$, h^+ e e^- . A figura 26 mostra a porcentagem de degradação do azul de metileno na presença destas espécies.

Figura 28: Desempenho fotocatalítico do material compósito na degradação do azul de metileno na presença de sequestrantes de radicais



Fonte: O Autor

A partir dos dados experimentais obtidos, nota-se que a reação de degradação possui influência das espécies radicalares. A maior influência é do h^+ e do radical hidroxila, seguido de e^- por fim O^{2-} , confirmando o papel crucial dos pares elétron-lacuna nesse tipo de fotocatalise, uma vez que quando sequestradas, estas espécies não conseguem gerar os radicais a base de oxigênio que irão desempenhar a degradação do contaminante. No caso específico do ensaio com a benzoquinona, Logo, pode-se dizer que as principais espécies responsáveis pelo processo fotocatalítico são: $h^+ > e^- \cdot OH > O^{2-}$. As reações observadas de formação das espécies reativas de oxigênio são indicadas nas equações 10 a 12 (Balapure; Dutta; Ganesan. 2024), enquanto que a reação do h^+ e do $\cdot OH$ com a matéria orgânica levando a sua degradação é indicado nas equações 13 e 14:



As reações observadas permitem identificar a atividade fotocatalítica do material utilizado, bem como a geração das principais espécies radicalares que participam do processo fotocatalítico. Assim como destacar a importância das espécies $\cdot\text{OH}$ e h^+ na degradação dos contaminantes. A utilização da ZIF-8 para formar um compósito com o Bi_2WO_6 é crucial para que a área superficial do semicondutor aumente, evitando a recombinação dos pares elétron-lacuna, disponibilizando sítios de adsorção para que as reações de geração dos radicais ocorram, e degradando uma maior quantidade de poluentes. Esse sistema reacional é potencializado se considerarmos a adição do persulfato ao meio, uma vez que em conjunto com as lacunas e os radicais hidroxilas gerados na superfície do compósito, trabalharão em sinergia para realizar a degradação das moléculas poluentes. No caso da reação de degradação do diuron, a vantagem do emprego do persulfato no meio reacional se dá por gerar os radicais sulfato, que serão a principal espécie de degradação da molécula, graças ao seu maior potencial padrão, seletividade e estabilidade, ideal para degradação de moléculas neutras em uma ampla faixa de pH.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho alcançou com êxito seus objetivos geral e específicos ao desenvolver, caracterizar e aplicar sistemas fotocatalíticos baseados em Bi_2WO_6 e ZIF-8 para a degradação de contaminantes emergentes. As rotas sintéticas via precipitação e tratamento térmico foram validadas, resultando na obtenção isolada da ZIF-8, do Bi_2WO_6 e do compósito entre os dois materiais com as propriedades estruturais e cristalinas desejadas. A eficiência térmica e ótica desses materiais na forma de pó foi comprovada pelo excelente desempenho sob irradiação de luz visível (LED), atingindo até 94% de remoção para a molécula modelo azul de metileno em 90 minutos, e 79% de degradação para o herbicida recalcitrante diuron em 120 minutos, evidenciando o efeito sinérgico do sistema.

Cumprindo a meta de viabilizar a recuperação do material, a pesquisa inovou ao realizar a imobilização bem-sucedida do semicondutor Bi_2WO_6 em um suporte sólido de espuma de níquel. Este sistema imobilizado demonstrou capacidade efetiva de realizar a fotodegradação do diuron, superando o desafio clássico de separação em reações com fotocatalisadores em suspensão. Esse avanço atende diretamente ao objetivo de garantir a sustentabilidade do tratamento de águas contaminadas, estabelecendo as bases para a recuperação prática e reutilização do fotocatalisador.

O êxito do projeto direciona os próximos desdobramentos da pesquisa. Os resultados consolidam uma base sólida para que investigações futuras contemplem a impregnação do material compósito Bi_2WO_6 /ZIF-8 na espuma de níquel visando aplicações fotoeletrocatalíticas, bem como estudos aprofundados sobre a estrutura eletrônica do compósito, a capacidade de completa mineralização dos poluentes, e o potencial eco-fitotóxico dos subprodutos gerados. Conclui-se, portanto, que os materiais sintetizados são promissores, robustos e tecnicamente viáveis para a remediação sustentável de matrizes aquáticas.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M. P. B. DE *et al.* Fotocatálise heterogênea usando pó de rocha para tratamento de efluente. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 20, n. 2, p. 385–393, 2024.
- ALTOMARE, A.; CORRIERO, N.; CUOCCI, C.; FALCICHIO, A.; MOLITERNI, A.; RIZZI, R. *QUALX2.0*: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD, **Journal of Applied Crystallography**, v. 48, p. 598–603, 2015.
- ALONSO, M. D. H.; FRESNO, F.; SÚAREZ, S.; CORONADO, J. M. Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities. **Energy & Environmental Science**, n. 2, p. 1231–1257. 2009
- AMARANTE, S. F. *et al.* Síntese e Caracterização de Redes Metalorgânicas, ZIF- 8 e ZIF-67. **Scientia plena**, v. 12, n. 5, 2016.
- ANJANEYULU, Y.; CHARY, N. S.; RAJ, D. S. S. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – A review. **Reviews in environmental science and bio/technology**, v. 4, n. 4, p. 245– 273, 2005.
- ANVISA (Brasil). RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. *Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências*. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, p. 87, 25 jul. 2017
- APPLEBY, A. P.; MÜLLER, F.; CARPY, S. **Weed Control**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, , 15 jun. 2001b. (Nota técnica).
- BAGHBAN, A.; HABIBZADEH, S.; ASHTIANI, F. Z. Bandgaps of noble and transition metal/ZIF-8 electro/catalysts: a computational study. **RSC advances**, v. 10, n. 39, p. 22929–22938, 2020.
- BALAPURE, A.; RAY DUTTA, J.; GANESAN, R. Recent advances in semiconductor heterojunctions: a detailed review of the fundamentals of photocatalysis, charge transfer

mechanism and materials. **RSC Applied Interfaces**, 2024.

BARCELLOS, D. DA S.; BOLLMANN, H. A. IV-010– GESTÃO DE MICROPOLUENTES EM BACIAS HIDROGRÁFICAS URBANAS: O CASO DO RIO BELÉM, CURITIBA, PARANÁ.

BEHERA, D.; PRIYADARSHINI, P.; PARIDA, K. ZIF-8 metal-organic frameworks and their hybrid materials: emerging photocatalysts for energy and environmental applications. **Dalton Transactions (Cambridge, England: 2003)**, v. 54, n. 7, p. 2681–2708, 2025.

BERGWERF, H. **MolView**. [S. l.: s. n.], 2014. Disponível em: <https://molview.org>. Acesso em: 16 mar. 2026.

BERNARD, J. P. **A brief history of synthetic dyes - first source worldwide**. **First Source Worldwide** -First Source Worldwide, , 16 jul. 2018. Disponível em: <<https://www.fsw.cc/synthetic-dyes-history/>>. Acesso em: 24 jun. 2025

BLOCK, Philip A.; BROWN, Richard A.; ROBINSON, David S. *Novas Tecnologias de Ativação para Oxidação Química In Situ com Persulfato de Sódio*. v. 1, 2009.

BRASIL. Lei nº 14.026, de 15 de julho de 2020. Atualiza o marco legal do saneamento básico e altera a Lei nº 9.984, de 17 de julho de 2000, para atribuir à Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA) competência para editar normas de referência sobre os serviços de saneamento básico, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, ed. 135-A, 16 jul. 2020. Seção 1, p. 1.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA)**: relatório do ciclo 2024. Brasília, DF: Anvisa, 2025. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/agrotoxicos/programa-de-analise-de-residuos-em-alimentos/arquivos/relatorio-para-2024>. Acesso em: 20 jan. 2026.

BRASIL. **Lei nº 15.070, de 23 de dezembro de 2024**. Dispõe sobre a produção, a importação, a exportação, o registro, a comercialização, o uso, a inspeção, a fiscalização, a pesquisa, a

experimentação, a embalagem, a rotulagem, a propaganda, o transporte, o armazenamento, as taxas, a prestação de serviços, a destinação de resíduos e embalagens e os incentivos à produção [de bioinsumos]. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, p. 3, 24 dez. 2024. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2023-2026/2024/lei/115070.htm. Acesso em: 16 mar. 2026.

CHEN, M-M *et al.* Metal-organic framework-derived CuCo/carbon as an efficient magnetic heterogeneous catalyst for persulfate activation and ciprofloxacin degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, n. Pt A, p. 127196, 2022.

CAO, S. *et al.* 2D/2D heterojunction of ultrathin MXene/Bi₂ WO₆ nanosheets for improved photocatalytic CO₂ reduction. **Advanced functional materials**, v. 28, n. 21, p. 1800136, 2018.

CHEN, T. *et al.* Recent advances on Bi₂WO₆-based photocatalysts for environmental and energy applications. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 42, n. 9, p. 1413–1438, 2021.

CHEN, X. *et al.* Nano-encapsulation of epigallocatechin gallate (EGCG) within zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) and controlled release of EGCG. **Journal of molecular structure**, v. 1339, n. 142425, p. 142425, 2025.

CHEN, Y. *et al.* Crystalline structure, ferroelectric properties, and electrical conduction characteristics of W/Cr co-doped Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics. **Journal of alloys and compounds**, v. 612, p. 120–125, 2014.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, ed. 53, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento [...] e dá

outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, ed. 92, 16 maio 2011. Seção 1, p. 89.

CRAPNELL, R. D.; BANKS, C. E. Electroanalytical overview: The measurement of diuron. **ACS Measurement Science Au**, v. 5, n. 5, p. 581–594, 2025.

DAI, X. *et al.* Photocatalytic Degradation of Tetracycline by Z-Scheme Bi₂WO₆/ZIF-8. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 32, n. 7, p. 2371–2383, 3 jun. 2022.

DAVE, S.; DAS, J. Technological model on advanced stages of oxidation of wastewater effluent from food industry. Em: **Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 33–49.

DEVIC, T.; SERRE, C. High valence 3p and transition metal based MOFs. **Chemical Society reviews**, v. 43, n. 16, p. 6097–6115, 2014.

DING, L. *et al.* Study on preparation, photocatalytic performance and degradation mechanism of Bi₂WO₆/Bi₂S₃/g-C₃N₄ composite. **Inorganic chemistry communications**, v. 178, n. 114542, p. 114542, 2025.

DINIZ, L. G. R. *et al.* First appraisal of water contamination by antifouling booster biocide of 3rd generation at itaqui harbor (são Luiz - Maranhão - Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 2, p. 380–388, 2014.

DUTT, S.; KUMAR, A.; SINGH, S. Synthesis of metal organic frameworks (MOFs) and their derived materials for energy storage applications. **Clean technologies**, v. 5, n. 1, p. 140–166, 2023.

ELAOUNI, A. *et al.* Bismuth tungstate Bi₂WO₆: a review on structural, photophysical and photocatalytic properties. **RSC advances**, v. 13, n. 26, p. 17476–17494, 2023.

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. **About Pesticides**. 2010. Disponível em:

<https://web.archive.org/web/20101224031912/http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm>. Acesso em: 20 jan. 2026.

EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK. **Diuron**: Pesticide Information Profiles. Corvallis: Oregon State University, 1996. Disponível em: <https://extoxnet.orst.edu/pips/diuron.htm>. Acesso em: 22 jan. 2026.

FIAZ, M. *et al.* A facile two-step hydrothermal preparation of 2D/2D heterostructure of Bi₂WO₆/WS₂ for the efficient photodegradation of methylene blue under sunlight. **Environmental Research**, v. 234, p. 116550, out. 2023.

FONTECHA-CÁMARA, M. A. *et al.* Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber. **Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids**, v. 23, n. 3, p. 1242–1247, 2007.

FU, X-F. *et al.* **Information card for entry 7201498**. Disponível em: <<http://www.crystallography.net/7201498.html>>. Acesso em: 30 jun. 2025.

FURUKAWA, H. *et al.* The chemistry and applications of metal-organic frameworks. **Science (New York, N.Y.)**, v. 341, n. 6149, p. 1230444, 2013.

GAO, S. *et al.* Improving the acidic stability of zeolitic imidazolate frameworks by biofunctional molecules. **Chem**, v. 5, n. 6, p. 1597–1608, 2019.

GONÇALVES, H. *et al.* Photocatalytic Performance of Ta₂O₅/BiVO₄ Heterojunction for Hydrogen Production and Methylene Blue Photodegradation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2022.

HAN, X. *et al.* A bifunctional BiOBr/ZIF-8/ZnO photocatalyst with rich oxygen vacancy for enhanced wastewater treatment and H₂O₂ generation. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 28, n. 6, p. 2422, 2023.

HONG, D.-Y. *et al.* Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated

sites: Surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis. **Advanced functional materials**, v. 19, n. 10, p. 1537–1552, 2009.

HOU, C. *et al.* Vis-light-driven activation of persulfate by Bi₂MoxW_{1-x}O₆: Elucidating the electronic mechanism for enhanced photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 1021, n. 179675, 2025.

HUANG, C. *et al.* Synthesis and application of Bi₂WO₆ for the photocatalytic degradation of two typical fluoroquinolones under visible light irradiation. **RSC advances**, v. 9, n. 48, p. 27768–27779, 2019.

IBRAHIM, M. A. *et al.* Reproductive Toxicity of 3,4-dichloroaniline (3,4-DCA) on Javanese Medaka (*Oryzias javanicus*, Bleeker 1854). **Animals: An Open Access Journal From MDPI**, v. 11, n. 3, p. 798, 2021.

ILANGO, A. K. *et al.* Enhanced removal of PFAS in water using activated ZIF-8 carbons: High adsorption efficiency, repeatable regenerability and reusability. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 507, n. 160192, p. 160192, 2025.

KALYABINA, V. P. *et al.* Pesticides: formulants, distribution pathways and effects on human health - a review. **Toxicology Reports**, v. 8, p. 1179–1192, 2021.

KARBASI, M. *et al.* Insights into the photocatalytic bacterial inactivation by flower-like Bi₂WO₆ under solar or visible light, through in situ monitoring and determination of reactive oxygen species (ROS). **Water**, v. 12, n. 4, p. 1099, 2020.

KOIKI, B. A. *et al.* Sulfate radical in (photo)electrochemical advanced oxidation processes for water treatment: A versatile approach. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 14, n. 39, p. 8880–8889, 2023.

KUDO, A.; HIJII, S. H₂ or O₂ Evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts consisting of Bi³⁺ with 6s² Configuration and d⁰ Transition metal ions. **Chemistry letters**, v. 28, n. 10, p. 1103–1104, 1999.

LANGFORD, A.; BRUCHSALER, M.; GUPTA, M. Suspension properties and characterization of aluminum-adjuvanted vaccines. Em: **Practical Aspects of Vaccine Development**. [s.l.] Elsevier, 2022. p. 225–266.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. **Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar**, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANDI JR, S. *et al.* Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. **Solid State Communications**, v. 341, n. 114573, p. 114573, 2022.

LAWTAE, P. *et al.* Facet-dependent adsorption and its effect on photocatalytic reactions: insights from diuron degradation on zinc oxide surfaces. **Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability**, v. 13, n. 17, p. 12327–12338, 2025.

LEE, Y.-R. *et al.* ZIF-8: A comparison of synthesis methods. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 271, p. 276–280, 2015.

LEE, J.; VON GUNTEN, U.; KIM, J-H Persulfate-based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks. **Environmental Science & Technology**, v. 54, n. 6, p. 3064–3081, 2020.

LENARDÃO, E. J. *et al.* "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 123–129, jan./fev. 2003.

LI, G. *et al.* A magnetically recyclable CoFe₂O₄/BiOBr S-scheme heterojunction for efficient photocatalytic degradation of diuron: Performance, durability and mechanism exploration. **Zhongguo hua xue kuai bao [Chinese Chemical Letters]**, v. 37, n. 1, p. 111207, 2026.

LIANG, Y.; SHI, J. Effect of Halide ions on the microstructure of Bi₂WO₆ with enhanced removal of rhodamine B. **Journal of inorganic and organometallic polymers and materials**,

v. 30, n. 8, p. 2872–2880, 2020.

LIANG, X. *et al.* Short review on photoactivation of peroxysulfate for degradation of antibiotics by layered double hydroxides based Z-scheme heterojunctions. **Materials Research Bulletin**, v. 180, p. 113006–113006, 20 jul. 2024.

LIU, Z. *et al.* Regulate the crystal and optoelectronic properties of Bi₂WO₆ nanosheet crystals by Sm³⁺ doping for superior visible-light-driven photocatalytic performance. **Applied surface science**, v. 508, n. 145309, p. 145309, 2020.

LUAN, Jingfei *et al.* Synthesis, characterization of Dy₂NdSbO₇/Bi₂WO₆ heterojunction photocatalyst and the application for the photocatalytic degradation of chlorpyrifos under visible light irradiation. **Crystals**, v. 14, n. 1, p. 55, 2023.

MADHALE, R. A. *et al.* Sn-doped Bi₂WO₆ for degradation of nitrophenol, Cr (VI) reduction and biomedical applications. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 170, n. 105997, p. 105997, 2025.

MENG, X.; ZHANG, Z. Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches. **Journal of molecular catalysis. A, Chemical**, v. 423, p. 533–549, 2016.

MENG, Y. Sustainable application of silvered nickel foam for the highly efficient degradation of rhodamine B. **Materials Research Express**, v. 8, n. 4, p. 045701, 2021.

MCDOWELL, N. A.; KNIGHT, K. S.; LIGHTFOOT, P. Unusual high-temperature structural behaviour in ferroelectric Bi₂WO₆. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 12, n. 5, p. 1493–1499, 2006.

MIRHOSSEINI, H.; MOSTAFAVI, A.; SHAMSPUR, T. Fabrication of ZIF-8/LaFeO₃ nanocomposite for photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution under visible light. **Inorganic chemistry communications**, v. 178, n. 114598, p. 114598, 2025.

MORATO, L. F. DO C. *et al.* Combined impact of pesticides on mono- and bilayer lipid membranes. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 268, n. 105474, p. 105474, 2025.

NASRAZADANI, S.; HASSANI, S. Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. Em: **Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry**. [s.l.] Elsevier, 2016. p. 39–54.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, n 21. 1998.

NUENGMATCHA, P. *et al.* Efficient degradation of dye pollutants in wastewater via photocatalysis using a magnetic zinc oxide/graphene/iron oxide-based catalyst. **Water science and engineering**, 2023.

OHTANI, B. Photocatalysis by inorganic solid materials. *In*: **Inorganic Photochemistry**. [S.l.]: Elsevier, 2011. p. 395–430.

OLADOYE, P. O. *et al.* Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results in engineering**, v. 16, n. 100678, p. 100678, 2022.

NYQUIST, R. A. **Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45cm... [to the minus one])**. Londres, England: Academic Press, 1971.

OLSON, K. R. (ed.) *et al.* **Poisoning & drug overdose**. 7. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2018. Disponível em: <https://accessmedicine.mhmedical.com/content.aspx?bookid=2284§ionid=248385909>. Acesso em: 4 fev. 2026.

OSTROWSKA, K. *et al.* Scalable preparation of (La,Sr)CoO₃-coated nickel foam electrodes for enhanced oxygen evolution in alkaline water electrolysis. **Applied Surface Science**, v. 715, n. 164602, p. 164602, 2026.

OYEBBEDA, O.; AKPOTU, S. O.; MOODLEY, B. A novel Z-scheme covalent triazine framework/silver phosphate (CTF/Ag₃PO₄) heterojunction photocatalyst: Improved adsorption, photocatalytic degradation and degradation mechanism of rifampicin. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 12, n. 5, p. 113447, 2024.

- PULUMATI, N. B. *et al.* Underpinning the conductivity mechanism in wide bandgap metal organic framework through chemical sensing. **AIP advances**, v. 10, n. 8, p. 085105, 2020.
- PORLEY, V.; ROBERTSON, N. Substrate and support materials for photocatalysis. Em: **Nanostructured Photocatalysts**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 129–171.
- PARRINO, F. *et al.* Role of hydroxyl, superoxide, and nitrate radicals on the fate of bromide ions in photocatalytic TiO₂ suspensions. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 14, p. 7922–7931, 2020.
- PRASITNOK, O. *et al.* Synthesis, characterization and antibacterial activity of silver-loaded ZIF-8 and ZIF-67: One-pot and chemical deposition methods. **Materials chemistry and physics**, v. 333, n. 130363, p. 130363, 2025;
- RAN, M. *et al.* Shapes control of Bi₂WO₆ nano-structures as photo-Fenton catalysts for pulping wastewater treatment. **Catalysts (Basel, Switzerland)**, v. 9, n. 12, p. 1065, 2019.
- REN, J. *et al.* Defective UiO-66-NH₂ design with enhanced photocatalytic reduction of Cr(vi). **New journal of chemistry**, v. 48, n. 9, p. 3818–3828, 2024.
- REHMAN, A. *et al.* Synthesis and effect of metal–organic frame works on CO₂ adsorption capacity at various pressures: A contemplating review. **Energy & environment**, v. 31, n. 3, p. 367–388, 2020.
- ROCHA, T. R. (UFAL); SANTOS, T. V. (UFAL); BARBOSA, C. D. A. E. S. (UFAL). Síntese e Caracterização das Propriedades Estruturais, Morfológicas, Térmicas e Luminescentes da ZIF-8 Contendo Íons Európio. 2019.
- RODRIGUES, H. O. DOS S.; ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C D. Incidência de Diuron em corpos hídricos de área de atividade sucroalcooleira na bacia do Botafogo, litoral norte de Pernambuco. **Revista de Biotecnologia & Ciência**, Ipameri, v. 10, n. 2, p. 29-37, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.31668/rbc.v10i2.12339>. Acesso em: 4 fev. 2026.
- ROSENFELD, P. E.; FENG, L. G. H. Emerging contaminants. In: ROSENFELD, P. E.; FENG, L. G. H. **Risks of hazardous wastes**. Boston: William Andrew Publishing, 2011. cap.

16, p. 215-222. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-7842-7.00016-7>. Acesso em: 28 jan. 2026.

SALAZAR-MARÍN, D. *et al.* Distinguishing between type II and S-scheme heterojunction materials: A comprehensive review. **Applied Surface Science Advances**, v. 19, n. 100536, p. 100536, 2024.

SANTOS, V. S. *et al.* Integrated occurrence of contaminants of emerging concern, including microplastics, in urban and agricultural watersheds in the State of São Paulo, Brazil. **The Science of the total environment**, v. 932, n. 173025, p. 173025, 2024.

SARAVANAN, A. *et al.* A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. **Chemosphere**, v. 308, n. Pt 3, p. 136524, 2022.

SHA, Z. *et al.* Bismuth tungstate incorporated zirconium metal–organic framework composite with enhanced visible-light photocatalytic performance. **RSC advances**, v. 4, n. 110, p. 64977–64984, 2014.

SHEKHAH, O. *et al.* The liquid phase epitaxy approach for the successful construction of ultra-thin and defect-free ZIF-8 membranes: pure and mixed gas transport study. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 50, n. 17, p. 2089–2092, 2014.

SIEVERS, M. Advanced Oxidation Processes. *In*: WILDERER, Peter (ed.). **Treatise on Water Science**. Amsterdam: Elsevier, 2011. v. 4, p. 377–408. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53199-5.00093-2>. Acesso em: 28 jan. 2026.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

SOARES, C. O. *et al.* Improving electrocatalytic activity of LaNiO₃ films by deposition on foam nickel substrates. **Portugaliae electrochimica acta**, v. 29, n. 5, p. 335–342, 2011.

SOUZA, L. F. C. B. de *et al.* Determination of pesticides in the source and drinking waters in

Londrina, Paraná, Brazil. **Semina. Ciencias agrarias**, v. 40, n. 3, p. 1153, 2019.

SU, H. *et al.* Hydrothermal preparation of flower-like Ni²⁺ doped Bi₂WO₆ for enhanced photocatalytic degradation. **The Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 170, n. 110954, p. 110954, 2022.

SU, R. *et al.* Progress on mechanism and efficacy of heterogeneous photocatalysis coupled oxidant activation as an advanced oxidation process for water decontamination. **Water research**, v. 251, n. 121119, p. 121119, 2024.

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chemical reviews**, v. 112, n. 2, p. 933–969, 2012.

TODD, C. W. **3-(halophenyl)-1-methyl-1-(methyl or ethyl) ureas and herbicidal compositions and methods employing same**. Titular: E. I. du Pont de Nemours and Company. United States Patent US 2655445 A. Depósito: 14 fev. 1952. Concessão: 13 out. 1953. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US2655445A/en>. Acesso em: 20 jan. 2026.

TONG, Q. *et al.* Preparation and high degradation activity of supported nano-Bi₂WO₆–TiO₂/nickel foam photocatalyst. **Nano**, v. 10, n. 06, p. 1550077, 2015.

TRAN, H. D. *et al.* Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach. **RSC Advances**, v. 13, n. 25, p. 16915–16925, 2023.

TRYBA, B. *et al.* Application of TiO₂ supported on nickel foam for limitation of NO_x in the air via photocatalytic processes. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 29, n. 8, p. 1766, 2024.

US EPA **Human health issues related to pesticides**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/human-health-issues-related-pesticides>>. Acesso em: 20 jan. 2026.

VAN HOUTEN, J. *et al.* Improving the colloidal stability of protein@ZIF-8 nanoparticles in

biologically relevant buffers. **Materials Advances**, v. 5, n. 14, p. 5945–5957, 2024.

VAN TRI, D.; BARCELO, D.; LE LUU, T. The performances of persulfate activators to degrade the persistent organic pollutants in industrial wastewater. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 8, n. 100539, p. 100539, 2023.

WANG, H. *et al.* A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 2, p. 178–214, 2022a.

WANG, T. *et al.* Application of lignin adsorbent in wastewater Treatment: A review. **Separation and purification technology**, v. 302, n. 122116, p. 122116, 2022.

WANG, Y. *et al.* Bismuth-based semiconductor heterostructures for photocatalytic pollution gases removal. **Current opinion in green and sustainable chemistry**, v. 41, n. 100824, p. 100824, 2023.

WANG, Z.; COHEN, S. M. Postsynthetic modification of metal-organic frameworks. **Chemical Society reviews**, v. 38, n. 5, p. 1315–1329, 2009.

WANG, Zi-Wei *et al.* Adsorption performance study of bismuth-doped ZIF-8 composites on radioactive iodine in the vapor and liquid phases. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 325, n. 124186, p. 124186, 2023b.

WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA; WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. HERBICIDE HANDBOOK COMMITTEE. **Herbicide handbook**. [*S.l.: S.n.*].

WU, C.-H.; JHU, S.-R. Synthesis of Ag₃VO₄/Bi₂WO₆ heterojunction photocatalyst with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation by hydrothermal methods. **Desalination and water treatment**, v. 276, p. 224–236, 2022.

XU, K. *et al.* Polydopamine-encapsulated diatomite composites loaded with ZIF-8 for efficient adsorption of anionic dyes and nanoplastics from water. **Polyhedron**, n. 117642, p. 117642, 2025.

YAN, Liyun *et al.* Synthesize, construction and enhanced performance of Bi₂WO₆/ZnS heterojunction under visible light: Experimental and DFT study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 104760, 2023.

YANG, J. *et al.* Preparation of functionalization graphite carbonitride photocatalytic membrane and its application in degradation of organic pollutants. **Surfaces and Interfaces**, v. 24, p. 101092, 1 jun. 2021.

YE, J. *et al.* Nickel-modified ZIF-8 for rapid As(III) sequestration in water: Synergistic activation of peroxymonosulfate and enhanced adsorption via structural modulation. **Separation and purification technology**, v. 376, n. 133957, p. 133957, 2025.

YEOH, J.-Z. *et al.* Recent advances in the development of effective TiO₂-based photocatalysts immobilized on floating substrates: A mini review. **Environmental Nanotechnology Monitoring & Management**, v. 22, n. 101021, p. 101021, 2024.

YIN, X. *et al.* FeNi supported on carbon sponge for efficient urea oxidation in direct urea fuel cell. **Journal of colloid and interface science**, v. 654, n. Pt A, p. 36–45, 2024.

ZHANG, C.; ZHU, Y. Synthesis of square Bi₂WO₆ nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts. **Chemistry of materials: a publication of the American Chemical Society**, v. 17, n. 13, p. 3537–3545, 2005.

ZHANG, H. *et al.* Microwave-assisted solvent-free synthesis of zeolitic imidazolate framework-67. **Journal of nanomaterials**, v. 2016, p. 1–9, 2016.

ZHANG, L. *et al.* Bi₂WO₆ micro/nano-structures: Synthesis, modifications and visible-light-driven photocatalytic applications. **Applied catalysis. B, Environmental**, 2011.

ZHANG, X. *et al.* Enhanced activity of hydrothermal prepared Nd/Pr-codoped Bi₂WO₆ microspheres in photodegradation of Rhodamine B. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 171, p. 110998, dez. 2022.

ZHANG, X. *et al.* Fabrication of hydrangea-shaped Bi₂WO₆/ZIF-8 visible-light responsive photocatalysts for degradation of methylene blue. **Chemosphere**, v. 307, n. 135949, p. 135949, 2022.

ZHANG, X. *et al.* Preparation and mechanism investigation of Bi₂WO₆/UiO-66- NH₂ Z-scheme heterojunction with enhanced visible light catalytic activity. **Inorganic chemistry communications**, v. 120, n. 108162, p. 108162, 2020.

ZHONG-XIONG, Y. U. *et al.* Effects of solution pH on photocatalytic degradation of rhodamine B using bismuth tungstate prepared by low-temperature combustion method. **Wuji Cailiao Xuebao (Journal of Inorganic Materials)**, v. 30, n. 5, p. 535, 2015.

ZHOU, Y. *et al.* Monolayered Bi₂WO₆ nanosheets mimicking heterojunction interface with open surfaces for photocatalysis. **Nature communications**, v. 6, n. 1, p. 8340, 2015.

ZHU, J. *et al.* TiO₂/CPAN-AO heterojunction in-situ grow on carbonized melamine sponge for photocatalytic reduction of uranium (VI). **Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects**, v. 676, n. 132271, p. 132271, 2023.

ZHU, Suiyi *et al.* Application of porous nickel-coated TiO₂ for the photocatalytic degradation of aqueous quinoline in an internal airlift loop reactor. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 9, n. 2, p. 548–563, 2012.

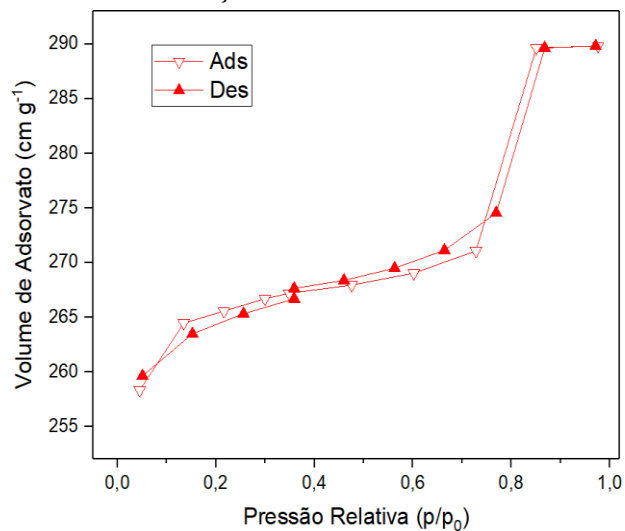
ZHU, Z. *et al.* Recent progress in Bi₂WO₆-Based photocatalysts for clean energy and environmental remediation: Competitiveness, challenges, and future perspectives. **Nano select: open access**, v. 2, n. 2, p. 187–215, 2021.

ZULFA, L.L. *et al.* Fabrication of mixed-ligand ZIF-8-derived mesoporous ZnO for enhanced photocatalytic activities for methylene blue and naphthol degradation. **Journal of Molecular Structure**, 2025, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.142355>.

APÊNDICES

APÊNDICE A: ISOTERMA DE ADSORÇÃO DA ZIF-8

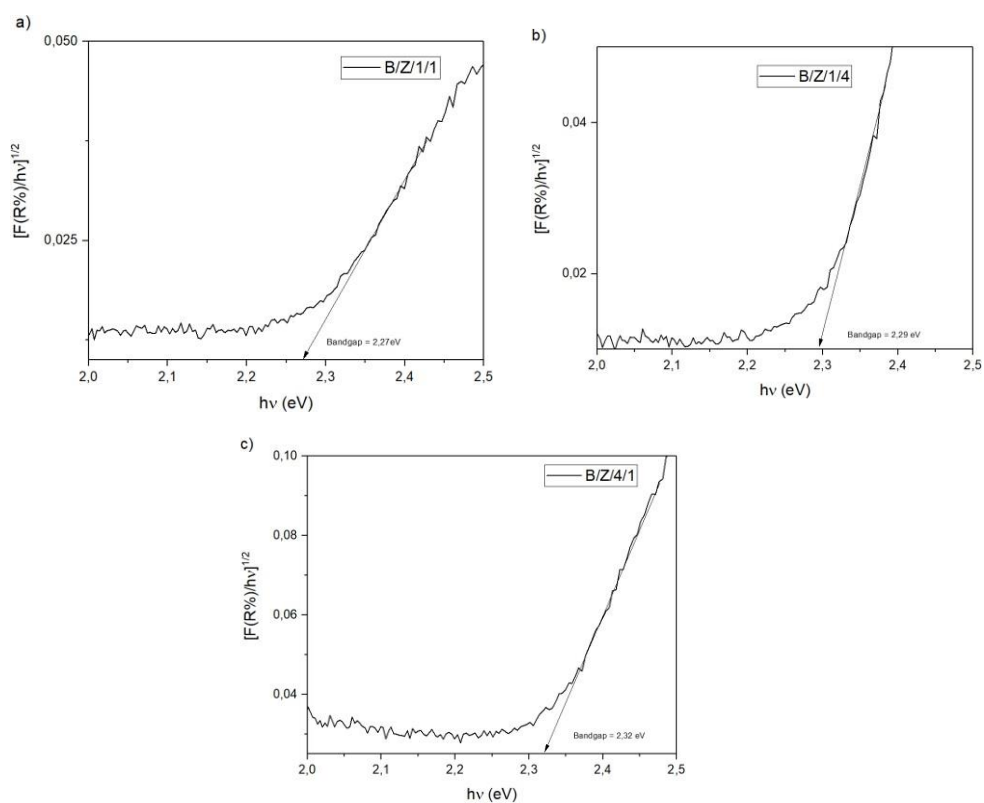
Figura A1: Isoterma de Adsorção da ZIF-8



Fonte: O Autor

APÊNDICE B: GRÁFICOS DE TAUC PARA AS JUNÇÕES 50% (A) 75% (B) E 25%

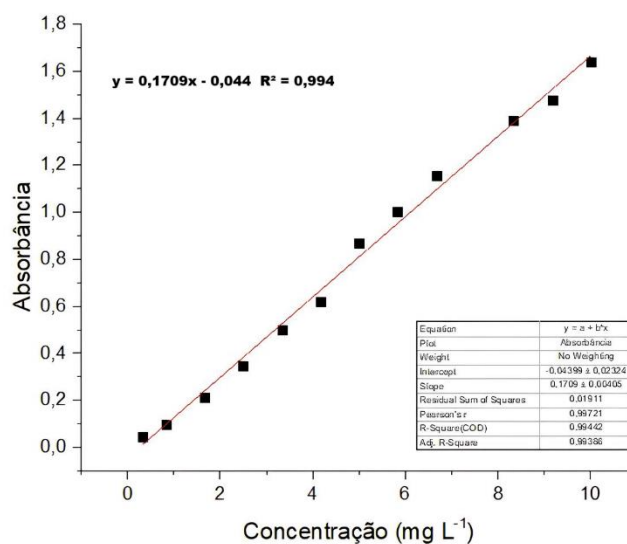
Figura A2: Gráficos de Tauc para as junções 50% (a) 75% (b) e 25%



Fonte: O autor

APÊNDICE C: CURVA DE ANALÍTICA E EQUAÇÃO DA RETA UTILIZADA PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AZUL DE METILENO

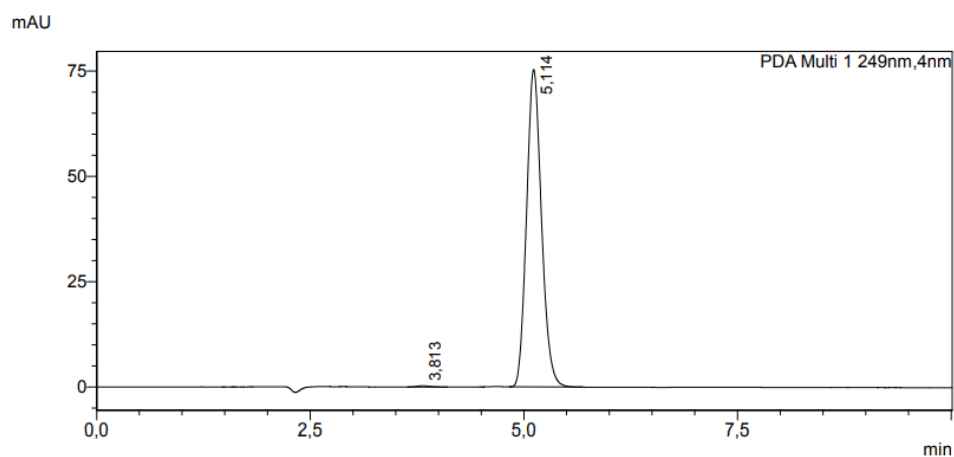
Figura A3: Curva de analítica e equação da reta utilizada para determinação da concentração de Azul de metileno



Fonte: O autor

APÊNDICE D: CROMATOGRAMA DO DIURON

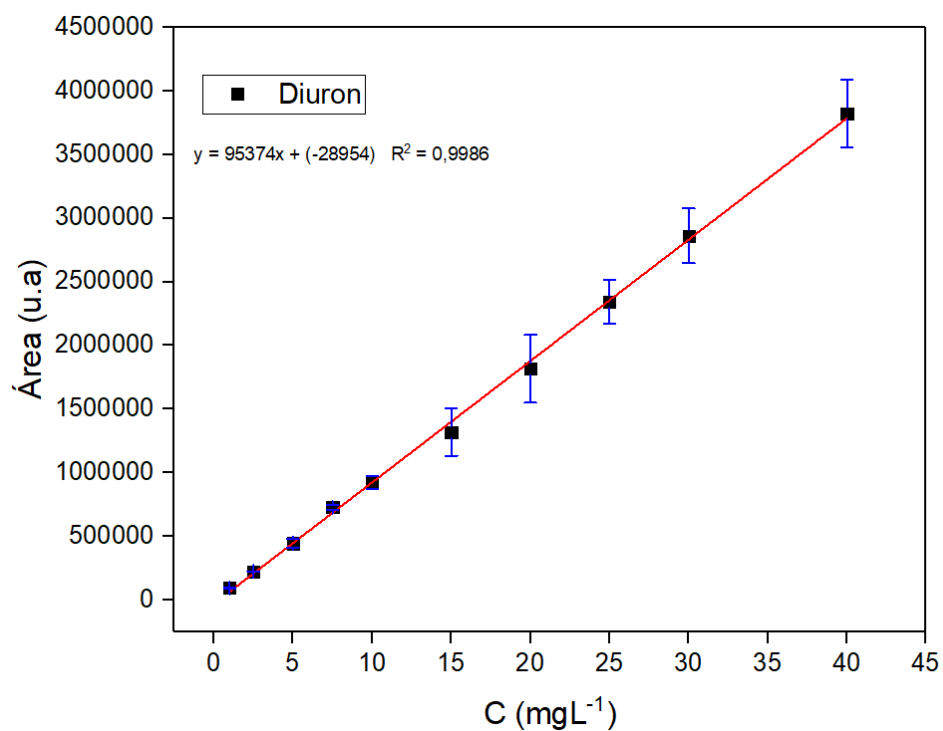
Figura A4: Cromatograma do Diuron



Fonte: O Autor

APÊNDICE E: CURVA ANALÍTICA UTILIZADA PARA DETERMINAR AS CONCENTRAÇÕES DE DIURON

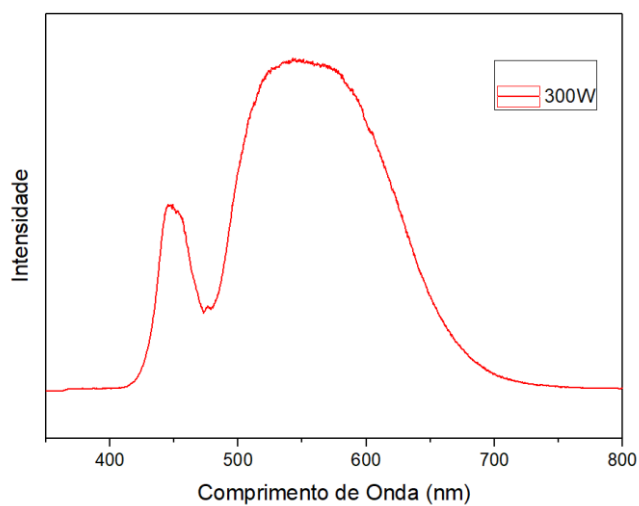
Figura A5: Curva analítica utilizada para determinar as concentrações de Diuron



Fonte: O autor

APÊNDICE F: INTENSIDADE DE EMISSÃO DE LUZ DOS PAINÉIS DE LED EMPREGADOS NOS TESTES

Figura A6: Intensidade de emissão de luz dos painéis de LED empregados nos testes



Fonte: O autor