UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

Carolina Ferreira Torres

Síntese, modificação, caracterização e
mecanismos de formação de semicondutores
fotoativos a base de bismuto

Versão corrigida

São Paulo
Depósito na SPG:
19/02/2019

Carolina Ferreira Torres

**Síntese, modificação, caracterização e
mecanismos de formação de semicondutores
fotoativos a base de bismuto**

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do Título
de Doutora em Química

Orientador: Prof^o Dr. Renato Sanches Freire

São Paulo

2019

Agradecimentos

Ao Prof^o Renato pela orientação, respeito e paciência dedicados e liberdade para pesquisa e trabalho concedidas.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, e pela bolsa concedida. A Universidade de São Paulo, USP, e ao Instituto de Química e todos os seus funcionários pelas excelentes estruturas e condições de trabalho oferecidas. Agradecimentos especiais às funcionárias, Beatriz e Geórgia do grupo GQVA, por tornarem o nosso laboratório um ambiente muito agradável e funcional e pelas inúmeras ajudas nestes cinco anos. A todos os funcionários da Central Analítica do IQ pelos auxílios técnicos à pesquisa. Ao Milton e os demais funcionários da secretaria de pós-graduação por todos os auxílios burocráticos prestados durante o curso.

A Prof.^a Ana Cristina Freire e seu grupo de pesquisa pela recepção na Faculdade de Ciências, a *Erasmus Mundus* e projeto *BeMundus* pela bolsa concedida durante a estada na Universidade do Porto. Agradeço a todos os funcionários envolvidos neste período de mobilidade acadêmica. Agradeço aos amigos que por lá fiz que me permitiram meses de conforto, aprendizados e alegrias em Portugal, especialmente a colega de quarto Ana (Totó!) pelo carinho e amizade.

Agradeço a meus colegas de grupo de pesquisa, Matheus Silvestrin, aluno de iniciação científica, agradeço pelas ajudas com as sínteses de compostos híbridos com ferro e ensaios fotocatalíticos, e pelo comprometimento com nossa pesquisa. Ao Thiago Hower e Andressa Pilonetto pela boa recepção no início do doutoramento e compartilhamento de experiências e conhecimentos no laboratório. Ao Bruno Manduca pela ajuda e inúmeras conversas produtivas e incontáveis contribuições técnicas cotidianas

Aos amigos que fiz no IQ: Marina Leite, Evandro Ivanov, Bruno Manduca, Maitê Gothe pelo carinho, amizade e incontáveis ajudas e apoios psicológicos e técnicos.

Aos colegas do grupo GQVA que convivi nestes cinco anos agradeço por promoverem um ambiente fraterno, respeitoso e estimulante à pesquisa e aos estudos científicos.

Agradeço aos colegas do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) pela contribuição com os espectros Raman e conversas espectroscópicas. Ao prof. Flavio Vichi e Dr^a Marina Leite pela contribuição com os difratogramas de raios X.

Agradecimentos muito especiais e cheios do mais puro amor à minha mãe Maria Luiza Ferreira por ser meu apoio incondicional durante o todo o período de minha formação acadêmica. Agradeço à toda à minha família que através dos exemplos de boa conduta e suporte permitiram a minha dedicação à pesquisa científica.

Agradeço carinhosamente às minhas amigas Raquel Vieira, Tatiana Araújo, Sumie Ogasawara, Mariana Barreira, Frederico Cheregatti, Michele Brasil, Marina Leite pela amizade e suporte ao longo desses anos. As minhas filhas felinas Marie Curie e Tesla por todo amor e companhia.

E a todas as demais pessoas envolvidas direta ou indiretamente colaboraram para produção desta tese.

“Muitas pessoas dizem que é o intelecto que faz um grande cientista.

Estão erradas: é o carácter.”

Albert Einstein

RESUMO

Título: Síntese, modificação, caracterização e mecanismos de formação de semicondutores fotoativos a base de bismuto

Este trabalho descreve a síntese de semicondutores a base de bismuto [Bi_2O_3 , BiOX ($\text{X} = \text{Cl}$, Br ou I)] e óxidos de ferro (Fe_xO_y), a modificação por tratamento hidrotérmico e a formação de compostos híbridos de BiOX e $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ou Fe_3O_4 e a aplicação destes na degradação fotocatalítica de soluções de rodamina B e de fenol. A formação de vacâncias de oxigênio (VO) em estruturas de BiOCl e $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ foi promovida por processo de sonicação. Os diferentes oxihaleto de bismuto, polimorfos de óxidos de bismuto e de óxidos de ferro foram precipitados pela elevação de pH do meio precursor utilizando soluções aquosas de monoisopropanolamina (MIPA), diisopropanolamina (DIPA), triisopropanolamina (TIPA), hidróxidos de sódio, potássio ou de amônio. Por meio de caracterização das propriedades físico-químicas, estruturais e morfológicas foram propostos mecanismos atentando-se a participação da base utilizada para formação e atividade catalítica dos compostos. Foram obtidas as fases $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ quando utilizado bases minerais e MIPA e $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ utilizando-se TIPA, fases amorfas ou mistas foram obtidas com as demais bases. Os oxihaleto de bismuto se formaram independente da base utilizada na precipitação, apresentando diferenças estruturais. O processo de sonicação levou a formação de VO em estruturas de BiOCl e $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ que foi verificado por Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Na precipitação de íons Fe^{2+} a utilização de MIPA levou à formação de magnetita, enquanto as demais bases levou a formação de misturas de óxidos de ferro. O tratamento hidrotérmico levou a híbridos de BiOX e magnetita, que apresentaram comportamento magnético, e de BiOCl e $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, além de oxibrometos ricos em bismuto. Todos os materiais apresentaram atividade fotocatalítica na degradação de soluções de fenol e/ou rodamina B, as caracterizações de espectroscópicas, área superficial e potencial Zeta foram utilizadas para explicar as diferenças nestas atividades.

Palavras chaves: Semicondutores, óxidos de bismuto, oxihaleto de bismuto, óxidos de ferro, fotocatalise.

ABSTRACT

Title: Synthesis, modification, characterization and mechanisms of formation of bismuth-based photo semiconductors

This study describes the synthesis of semiconductors based on bismuth [Bi_2O_3 , BiOX ($X = \text{Cl, Br or I}$)] and iron oxides (Fe_xO_y), the modification by hydrothermal treatment and the formation of hybrids of BiOX and $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ or Fe_3O_4 , and the application of the materials to the photocatalytic degradation of rhodamine B and phenol solutions. The formation of oxygen vacancies (VO) in the structures of BiOCl and $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ was promoted by a sonication process. The different bismuth oxyhalides, polymorphs of bismuth oxides and iron oxides were precipitated by raising the precursor pH level using aqueous solutions of monoisopropanolamine (MIPA), diisopropanolamine (DIPA), triisopropanolamine (TIPA), sodium, potassium or ammonium hydroxides. By performing the characterization of physico-chemical, structural and morphological properties, mechanisms were proposed considering the participation of the base on the formation of the compounds and their catalytic activity. The α - Bi_2O_3 phase was obtained when mineral bases and MIPA were used; the γ - Bi_2O_3 was formed when using TIPA; amorphous or mixed phases were obtained when using the other bases. Bismuth oxyhalides were formed independently of the base used for precipitation, showing structural differences. The sonication process led to the formation of VO in structures of BiOCl and $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ which was verified by Raman and X-ray excited photoelectron spectroscopies. For Fe^{2+} ion precipitation, the use of MIPA led to the formation of magnetite, while the other bases led to the formation of mixtures of iron oxides. The hydrothermal treatment led to hybrids of BiOX and magnetite, which presented magnetic behavior, and BiOCl and $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, in addition to bismuth-rich oxybromides. All the materials showed photocatalytic activity in the degradation of phenol and / or rhodamine B solutions. Characterization techniques such as spectroscopy, surface and Zeta potential were used to explain as the different photocatalytic activities.

Keywords: Semiconductors, bismuth oxides, bismuth oxyhalides, iron oxide, photocatalysis.

LISTA DE ABREVIACÕES

MIPA	Monoisopropanolamina
DIPA	Disopropanolamina
TIPA	Triisopropanolamina
FH	Fotocatálise heterogênea
SC	Semicondutores
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
UV	Ultravioleta
Eg	Energia de gap
VO	Vacância de oxigênio
RhB	Rodamina B
NP	Nanopartícula
pZ	Potencial Zeta
BOC	Oxicloreto de bismuto
BOB	Oxibrometo de bismuto
BOI	Oxiiodeto de bismuto
US	Ultrassom

LISTA DE DIAGRAMAS

Diagrama 5.1. Rota de síntese para obtenção das amostras de óxidos de bismuto.	48
Diagrama 5.2. Rota de síntese das amostras de BiOX em função da base.	49
Diagrama 5.3. Rota de síntese para modificação das amostras de BiOCl por US de 25 kHz.	50
Diagrama 5.4. Rota de síntese para modificação das amostras de BO_MIPA_p1 por US de 25 kHz.	50
Diagrama 5.5. Rota de síntese para obtenção de óxidos de ferro.	51
Diagrama 5.6. Rota de síntese das amostras de BiOX/Fe ₃ O ₄ submetidos ou não a tratamento hidrotérmico.	53
Diagrama 6.1. Mecanismo proposto para formação do α -Bi ₂ O ₃ na amostra BO_MIPA.	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1. Fotocatalisadores semicondutores absorvem fótons para transferir elétrons (e^-) para banda de condução (BC) e promovendo lacunas (h^+) na banda de valência (BV), que realizam reações redox com aceptores de elétrons (EA) e doadores de elétrons (ED) na superfície do catalisador. (3)	20
Figura 4. 1 Modelos “pau-bola” das estruturas δ -, β -, α - e γ - Bi_2O_3 . (42)	30
Figura 4. 2. Modelos para a célula unitária e para estrutura cristalina de BiOX (17)	35
Figura 4. 3. Figura 4.3. Planos (001) e (010) da estrutura do. BiOCl (20)	36
Figura 4. 4. Estrutura pau-bola dos óxidos de ferro: a) hematita, α - Fe_2O_3 ; b) magnetita Fe_3O_4 e c) maghemita, γ - Fe_2O_3 . Bolas verdes representam Fe^{3+} e as pretas Fe^{2+} . (69) 44	
Figura 5. 1. Sistema para fotocatalise com lâmpadas de (A) LED e (B) LED: 1. Reatores com camisa de resfriamento; 2. mangueiras ligada ao sistema de refrigeração; 3. Lampada para irradiação; 4. Mangueira para difusor de O_2 ; 5. Tubo e seringa para retirada de alíquota; 6. o agitador magnético.	57
Figura 6.1. Fotografias amostras obtidas pela precipitação com (A) água, e soluções de (B) NaOH , (C) KOH , (D) NH_4OH , (E) MIPA, (F) DIPA e (G) TIPA em $\text{pH} = 10$	58
Figura 6.2. Difrátogramas de raios X das amostras preparadas através de diferentes soluções básicas e $\text{pH} 10$ para obtenção de óxidos de bismuto, (A) BO_MIPA , (B) BO_KOH , (C) BO_NaOH	59
Figura 6.3. Imagens de MEV das amostras magnificadas BO_MIPA (A) 1500 vezes (A1), 4400 vezes; BO_NaOH (B) 1000 vezes, (B1) 6000 vezes e BO_KOH (C) 1700 vezes, (C1) 8000 vezes.	63
Figura 6.4. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 nas amostras (A) BO_NaOH , (B) BO_MIPA e (C) BO_KOH	64
Figura 6.5. Difrátograma de raios X da amostra BO_TIPA	65
Figura 6.6. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra BO_TIPA , magnificações de (A) 1700 e (B) 10000 vezes.	66
Figura 6.7. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 na amostra BO_TIPA	67
Figura 6.8. Difrátogramas das amostras BO_DIPA , BO_NH_3 , $\text{BO\_H}_2\text{O}$	68
Figura 6.9. Isotermas de adsorção-desorção de N_2 nas amostras (A) $\text{BO\_H}_2\text{O}$, (B) BO_NH_3 e (C) BO_DIPA	69
Figura 6.10. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra BO_DIPA , magnificações de (A) 4000 e (B) 60000 vezes.	70
Figura 6.11. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra BO_NH_3 , magnificações de (A) 1100 e (B) 3400 vezes.	71
Figura 6.12. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra $\text{BO\_H}_2\text{O}$, magnificações de (A) 1100 e (B) 7000 vezes.	71
Figura 6.13. Espectros Raman das amostras de α - Bi_2O_3 obtidas por meio diferentes bases, MIPA, KOH e NaOH e em $\text{pH} 10$	72
Figura 6.14. Espectros Raman das amostras obtidas por meio diferentes bases, NH_4OH , DIPA e TIPA e em $\text{pH} 10$ e em água.	74
Figura 6.15. Espectros no FTIR das amostras de óxidos de bismuto preparadas pelas diferentes bases e H_2O	75
Figura 6.16. Espectros no FTIR dos óxidos de bismuto obtidos pela precipitação com diferentes soluções básicas, número de onda entre 380 a 700 cm^{-1}	76

Figura 6.17. Espectros da análise de refletância difusa UV-Vis (A) e de absorvância calculada pelo método de Kubelka-Munk (B) dos óxidos de bismuto obtidos pela precipitação com diferentes soluções básicas.....	79
Figura 6.18. Aplicação da Equação de Tauc aos espectros de absorvância e determinação geométrica de band gap.	80
Figura 6.19. Espectro Raman dos intermediários da síntese de BO_NaOH e BO_MIPA.	84
Figura 6.20. FTIR de intermediários da amostra BO_MIPA.....	88
Figura 6.21. Gráfico de Potencial Zeta versus pH para as amostras de α -Bi ₂ O ₃ obtidas.	90
Figura 6.22. Molécula rodamina B, RhB.	92
Figura 6.23. Resultado FH com Led azul e Xe 300W e RhB 300 ppm para as amostras (A) BO_DIPA e BO_NH ₃ , (B) BO_TIPA, e (C) BO_KOH, BO_NaOH e BO_MIPA.....	93
Figura 6.24. Fotografias das amostras dos oxihaleto de bismuto obtidas a partir de diferentes soluções básicas. BOC (a, b, c), BOB (d, e, f), BOI (g, h, i), da esquerda para direita amostras precipitadas com NaOH, NH ₄ OH e MIPA.	98
Figura 6.25. Difrátogramas das amostras de oxicloreto de bismuto preparadas preparadas através de diferentes soluções básicas.	100
Figura 6.26. Difrátogramas das amostras de oxibrometo de bismuto.	101
Figura 6.27. Difrátogramas das amostras de oxiodeto de bismuto preparados em pH 9.	102
Figura 6.28. Espectros FTIR das amostras BOC obtidas com as diferentes bases.....	103
Figura 6.29. Espectros FTIR das amostras BOB obtidas com as diferentes bases.....	105
Figura 6.30. Espectros FTIR das amostras BOI obtidas com as diferentes bases.	106
Figura 6.31. DRS das amostras de oxihaleto de bismuto obtidas com as diferentes bases e aplicação do método de Tauc. (A) Oxicloreto, (B) oxibrometo e (C) oxiodeto de bismuto.....	107
Figura 6.32. Isotermas de adsorção-desorção de N ₂ nas amostras (A) BOC (B) BOB e (C) BOI com cada base utilizada para precipitação.....	109
Figura 6.33. MEV amostras (A) e (B) BOC_NaOH e (C) BOC_MIPA com diferentes magnificações, indicadas na imagem.....	111
Figura 6.34. Difrátogramas das amostras de oxiodeto de bismuto preparados em pH 7.	113
Figura 6.35. Resultado FH com LED azul e amostras de BiOI aplicadas em solução de fenol 540 mg L ⁻¹	115
Figura 6.36. Resultado FH com lampada de Xe e amostras de BiOBr aplicadas em solução de fenol 50 mg L ⁻¹	116
Figura 6.37. Resultado FH com radiação UV e amostras de BiOCl aplicadas em solução de fenol 50 mg L ⁻¹	117
Figura 6.38. Ensaio qualitativo para avaliação da atividade catalítica dos BiOX preparados com as diferentes bases e irradiadas com LED azul para descoloração de RhB. Da esquerda para direita: 0 minutos, 15 minutos e 30 minutos de irradiação.	118
Figura 6.39. Fotografia das amostras (a) BOC_MIPA, (b) BOC_US100W, (c) BOC_US200W e (d) BOC_US400W.	120
Figura 6.40. Fotografia das amostras (a) BO_MIPA_p1, (b) BO_US100W, (c) BO_US200W e (d) BO_US400W.	120

Figura 6.41. (A) Difrátogramas das amostras obtidas pela irradiação da suspensão de BOC por US 25 Hz em com potências de 100 a 400W e (B) Destaque difratograma referente do pico correspondente da face 001.	121
Figura 6.42. MEV amostras (a) BOC_MIPA magnificação de 5 mil, (b) BOC_MIPA (c) BOC_US200W e (d) BOC_US400W magnificações de 30 mil.	122
Figura 6.43. Isotermas de adsorção-desorção de N ₂ nas amostras BOC_MIPA, BOC_US100-400W.	123
Figura 6.44. Espectros FTIR dos oxicloreto de bismuto modificados por sonicação..	125
Figura 6.45. (A) Difrátograma de raios X (B) Espectros FTIR de amostras Bi ₂ O ₂ CO ₃ obtidas por sonicação.	127
Figura 6.46. Espectros de espalhamento Raman dos oxicloreto de bismuto modificados por sonicação.	129
Figura 6.47. Espectros de espalhamento Raman das amostras BO_US100-400W.	130
Figura 6.48. Espectros XPS das amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.	131
Figura 6.49. Espectro XPS para a região do C1s para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.	133
Figura 6.50. Espectro XPS para a região do Bi 4f para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.	134
Figura 6.51. Espectro XPS para a região do O1s para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.	135
Figura 6.52. Espectro XPS para a região do Cl 2p para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.	137
Figura 6.53. Espectro XPS para a região do N1s para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.	138
Figura 6.54. Determinação geométrica do Eg (A) e espectros de absorbância UV-Vis para os oxicloreto de bismuto modificados por sonicação (B).	138
Figura 6.55. (A) Espectro de DRS e (B) aplicação do método de Tauc para as amostras BO_US-100-400W.	140
Figura 6.56. Adsorção de RhB em amostras BiOCl modificadas por US de potências de 100 a 400W.	142
Figura 6.57. Fotografias das amostras de óxidos de ferro obtidas por precipitação com MIPA (a), MIPA e tratamento hidrotérmico (h-FO_MIPA-24h) (b), DIPA (c) e TIPA (d).	143
Figura 6.58. Difrátogramas das amostras de óxidos de ferro obtidos por precipitação com diferentes bases.	144
Figura 6.59. Espectros Raman das amostras de óxidos de ferro obtidas.	146
Figura 6.60. Espectros infravermelhos dos óxidos de ferro obtidos.	148
Figura 6.62. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) da amostra FO_MIPA. ..	152
Figura 6.63. Difrátograma das amostras BOC e BOC/FO submetidas ou não a tratamento hidrotérmico e padrões correspondentes.	154
Figura 6.64. Espectros FTIR das amostras BOC, BOC_h-24h, BOC/FO e BOC/FO_h-24h.	155
Figura 6.65. Difrátograma das amostras BOB e BOB/FO submetidas ou não a tratamento hidrotérmico e padrões correspondentes.	157
Figura 6.66. Espectros FTIR das amostras BOB, BOB_h-24h, BOB/FO e BOB/FO_h-24h.	158

Figura 6.67. Aplcação do método de Tauc para determinação do Eg das amostras BOC e BOC/FO, submetidas ou nao a tratamento hidrotérmico.	159
Figura 6.68. Aplcação do método de Tauc para determinação do Eg das amostras BOB e BOB/FO, submetidas ou nao a tratamento hidrotérmico.	160
Figura 6.69. Ensaios de adsorção e fotocatalise com LED azul de RhB em amostras BOB_1:1, BOB_h-24h, BOB/FO e BOB.	161
Figura 6.70. Ensaios de adsorção e fotocatalise com LED azul de RhB em amostras BOC_1:1, BOC_h-24h, BOC/FO e BOC.....	162
Figura 6.71. Avaliação qualitativa de saturação magnética nas heteroestruras de BIOX/FO: suspensas em água e prosterior aproximação de imã.	163

LISTA DE TABELAS

Tabela 6.1. Parâmetros de intensidade, 2θ e tamanho de cristalito calculados para a fase α - Bi_2O_3 das amostras BO_MIPA, BO_KOH e BO_NaOH	60
Tabela 6.2. Efeitos estruturais de amostras de cristais de α - Bi_2O_3 a partir do método de síntese e precursores	61
Tabela 6.3. Resultados da análise de textura para os α - Bi_2O_3 obtidos com as diferentes bases.....	64
Tabela 6.4. Parâmetros de intensidade, $2\theta^\circ$ e tamanho de cristalito calculados para a fase γ - Bi_2O_3 da amostra BO_TIPA	65
Tabela 6.5. Resultados da análise de textura para a amostra BO_TIPA adsorção de N_2	66
Tabela 6.6. Efeitos estruturais de amostras e Eg de cristais de γ - Bi_2O_3 a partir do método de síntese e precursores	67
Tabela 6.7. Resultados da análise de textura para os compostos obtidos pela precipitação com água, NH_4OH e DIPA.	70
Tabela 6.8. Bandas Raman observadas nas amostras de α - Bi_2O_3 preparadas com MIPA; KOH ou NaOH	73
Tabela 6.9. Bandas Raman observadas nas amostras preparadas com TIPA; DIPA, NH_4OH e água.....	74
Tabela 6.10. Atribuição de bandas observadas em amostras de Bi_2O_3 .(6, 9, 12,15)	75
Tabela 6.11. Valor do número de onda onde são observadas absorções IV nas amostras de óxidos de bismuto obtidos.....	76
Tabela 6.12. Atribuição de bandas observadas em amostras de Bi_2O_3	77
Tabela 6.13. Comprimentos de onda de absorção, energias de <i>band gap</i> e de bordas das bandas de valência e condução dos compostos obtidos com as diferentes bases como agente de precipitação.....	81
Tabela 6.14. pK_b das bases utilizadas para obtenção das amostras e a estrutura de Lewis das bases orgânicas	83
Tabela 6.15. PIE das amostras BO_MIPA, BO_KOH e BO_NaOH	91
Tabela 6.16. Resultados de FH utilizando as amostras precipitadas com as diferentes bases para degradação de solução de RhB, utilizando LED 440 nm e Lampada de Xe de 300W e filtro UV	93
Tabela 6.17. Efeito da fase, morfologia e <i>band gap</i> na degradação fotocatalítica de moléculas orgânicas.....	99
Tabela 6.18. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas das amostras de BOC apresentados na Figura 1 e equações de Scherrer (Equação 1).	100
Tabela 6.19. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas apresentados na Figura 1 e equações da Lei de Bragg e Scherrer.	101
Tabela 6.20. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas das amostras de BOI apresentados na Figura 6.27 e equações de Scherrer (Equação 1).....	103
Tabela 6.21. Valor do número de onda onde são observadas absorções IV nas amostras BOC_MIPA, BOC_NH ₃ e BOC_NaOH.....	104
Tabela 6.22. Valor do número de onda onde são observadas absorções IV nas amostras BOB_MIPA, BOB_NH ₃ e BOB_NaOH	105
Tabela 6.23. Valor do número de onda onde são observadas absorções IV nas amostras BOI_MIPA, BOI_NH ₃ e BOI_NaOH	106

Tabela 6.24. Energias de <i>band gap</i> e bandas de valência e condução dos oxihalatos obtido	108
Tabela 6.25. Resultados da análise de textura das amostras de BiOCl em pH=9.....	110
Tabela 6.26. Resultados da análise de textura das amostras de BiOBr em pH=9.....	110
Tabela 6.27. Resultados da análise de textura das amostras de BiOI em pH=9	110
Tabela 6.28. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas das amostras de BOI_pH7 apresentados na Figura 6.34 e equações de Scherrer (Equação 1).....	114
Tabela 6.29. Resultados dos ensaios de fotocatalise heterogênea com amostras de BiOI em solução de fenol 50 mg L ⁻¹ irradiadas com led azul	115
Tabela 6.30. Resultados dos ensaios de fotocatalise heterogênea com amostras de BiOBr em solução de fenol 50 mg L ⁻¹ irradiadas com lampada de Xe	116
Tabela 6.31. Resultados dos ensaios de fotocatalise heterogênea com amostras de BiOCl em solução de fenol 50 mg L ⁻¹ irradiadas com radiação UV	117
Tabela 6.32. Efeito da fase, morfologia e <i>band gap</i> na degradação fotocatalítica de moléculas orgânicas.....	119
Tabela 6.33. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas apresentados na Figura 6.41 e equações 1 e 2	121
Tabela 6.34. Resultados da análise de área superficial para os oxicloreto de bismuto modificados	124
Tabela 6.35. Valor do número de onda onde são observadas absorções IV nas amostras de BOC_MIPA e BOC_US.....	125
Tabela 6.36. Atribuição de bandas observadas em amostras de BiOCl	128
Tabela 6.37. Bandas Raman observadas nas amostras de BOC_MIPA modificadas por US.	129
Tabela 6.38. Atribuição de bandas Raman observadas para as amostras BiOCl (55)(82)(81).....	129
Tabela 6.39. Porcentagem atômica calculado por XPS.....	131
Tabela 6.40. Razão entre as porcentagem atômica calculado por XPS	132
Tabela 6.41. Valores de energia de ligação C1s (eV) obtidos por XPS para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.....	133
Tabela 6.42. Valores de energia de ligação Bi 4f (eV) obtidos por XPS para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.....	134
Tabela 6.43. Valores de energia de ligação O1s (eV) obtidos por XPS para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.....	136
Tabela 6.44. Valores de energia de ligação Cl1s (eV) obtidos por XPS para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.....	137
Tabela 6.45. Energias de <i>band gap</i> e bandas de valência e condução dos oxicloreto modificados	139
Tabela 6.46. Energias de <i>band gap</i> e área superficial das amostras BO-MIPA e BO-US100-400W	140
Tabela 6.47. Amostras de BiOCl e Bi ₂ O ₂ CO ₃ contendo VO reportadas na literatura ...	141
Tabela 6.48. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas a e equações de Debye-Scherrer para as amostras de óxido de ferro	145
Tabela 6.49. Bandas Raman observadas nas amostras de óxidos de ferro obtidas com as diferentes alcanolaminas	146
Tabela 6.50. Bandas Raman observadas em polimorfos de óxidos de ferro na literatura (65)(25)(83)(84).....	147

Tabela 6.51. Valor do número de onda onde são observadas absorções IV nas amostras de óxidos de ferro obtidos.....	148
Tabela 6.52. Atribuição de bandas de óxidos de ferro.....	148
Tabela 6.53. Resultados da análise de textura para as amostras de óxidos de ferro ..	150
Tabela 6.54. Efeitos estruturais de amostras de cristais de óxidos de ferro a partir do método de síntese e precursores	150
Tabela 6.55. Resumo das características observadas para as amostras de óxidos de ferro obtidas	152
Tabela 6.56. Valor do número de onda onde são observadas absorções IV nas amostras BOC e FO	156
Tabela 6.57. Valor do número de onda onde são observadas absorções IV nas amostras BOB e FO	158
Tabela 6.58. Energia de band gap determinado para as amostras BOC e BOB e suas modificações	160
Tabela 6.59. Energia de band gap, e resultados de análise de textura das amostras BOB_1:1, BOB_h-24h, BOB/FO e BOB	161
Tabela 6.60. Energia de band gap, e resultados de análise de textura das amostras BOC_1:1, BOC_h-24h, BOC/FO e BOC.....	162

ÍNDICE

1. Apresentação	18
2. Introdução	23
3. Objetivos gerais.....	29
3.1. Objetivos específicos.....	29
4. Revisão bibliográfica	30
5. Parte Experimental	47
5.1. Síntese de óxidos de bismuto.....	47
5.2. Síntese de BiOX	47
5.3. Modificações com ultrassom de 25 kHz e potências variadas	49
5.4. Síntese de compostos híbridos de BiOBr ou BiOCl e óxidos de ferro	50
5.4.1. Síntese de óxidos de ferro.....	50
5.4.2. Síntese de compostos híbridos de BiOBr ou BiOCl com Fe ₃ O ₄ , óxidos de ferro e modificações com tratamento hidrotérmico	52
5.5. Caracterização dos sólidos obtidos	53
5.6. Ensaio de fotocatalise heterogênea.....	56
6. Resultados e Discussão	58
6.1. Síntese e caracterização de óxidos de bismuto	58
6.1.2. Proposta de mecanismos de formação dos óxidos	81
6.1.3. Ensaio fotocatalítico.....	91
6.2.1. BOX em função da base	98
6.2.2. Proposta de formação de BOX.....	111
6.2.3. Fotocatálise em BOX obtidos com as diferentes bases.....	114
6.3.1. Modificações com ultrassom de 25 kHz e potências variadas.....	119
6.4. Formação de compostos híbridos magnéticos, BiOX/Fe ₃ O ₄	142
6.4.1. Obtenção de óxidos de ferro	143
6.4.2. Proposta de mecanismo de formação dos óxidos de ferro.....	151
6.4.3. Formação de compostos híbridos de BiOBr/Fe ₃ O ₄ e BiOCl/Fe ₃ O ₄	153
6.4.4. FH com compostos híbridos	161
7. Conclusões	164
8. Referências	167

1. APRESENTAÇÃO

A poluição ambiental por compostos tóxicos é uma questão global, inevitável e urgente. As crescentes demandas por remediação ambiental levam os cientistas a considerar essa questão e desenvolver novas tecnologias de tratamento de efluentes. (1) A capacidade de remover eficientemente poluentes do meio ambiente é certamente uma medida para garantia da qualidade de vida humana. Em particular, tem havido uma crescente preocupação nas últimas décadas em relação à presença de compostos orgânicos tóxicos em águas residuais domésticas e industriais. (2) Esses compostos, mesmo em concentrações na ordem de microgramas por litro, podem causar toxicidade crônica, desregulação endócrina e aumentar a resistência de patógenos nocivos. (2) Muitos destes poluentes e seus intermediários secundários não são biodegradáveis e alguns são completamente inertes aos processos de degradação, resultando em uma remoção ineficiente desses compostos pelos processos convencionais de tratamento de água. (2)

Processos oxidativos avançados (POA) são opções de tratamento atraentes para sistemas descentralizados, em que o volume de água tratada é significativamente inferior às estações de tratamento convencionais. Originalmente definidos como técnicas que produzem $\cdot\text{OH}$, um radical fortemente oxidante, POA são investigados afim de oxidar poluentes orgânicos não biodegradáveis, recalcitrantes e tóxicos em condições ambientais. Podem ser aplicados após as etapas convencionais de tratamento para remover compostos resistentes a esses processos. Como a mineralização completa dos orgânicos pode ter um custo elevado, os POA na prática visam alcançar uma combinação de mineralização e oxidação parcial a produtos inertes ou de menor toxicidade.

(3) Para superar os desafios fundamentais e práticos que impedem os POA de serem mais amplamente utilizados no tratamento de água, os nanomateriais são cada vez mais estudados como catalisadores heterogêneos devido às suas propriedades físico-químicas, óticas e elétricas. (3)

A fotocatalise heterogênea (FH) consiste em uma reação química catalisada por luz na presença de material fotoativo. A FH tem se estabelecido como uma excelente tecnologia para a remoção de vários poluentes tóxicos da água na presença de semicondutores (SC) em pó, uma vez que podem converter completamente uma grande variedade de poluentes orgânicos em produtos inofensivos. Um fotocatalisador ideal para descontaminação de água é um semicondutor que possui: (i) alta atividade fotocatalítica, (ii) inércia biológica e química, (iii) estabilidade frente à fotocorrosão, (iv) boa absorção de luz visível ou na região próxima ao UV, (v) baixo custo e (vi) grande disponibilidade. Fotocatalisadores heterogêneos sólidos têm as vantagens intrínsecas da facilidade de recuperação e reciclagem, podendo ser utilizados de modo contínuo, ou seja, reutilizado. (2)

Dentre as maneiras de se gerar os radicais responsáveis pelas reações de degradação ($\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$) está o uso de semicondutores fotoativados. (4,5) A ativação de um semicondutor ocorre pela absorção de luz em comprimento de onda adequado, promovendo um elétron da banda de valência para banda de condução do semicondutor. Promovendo a fotoseparação de cargas, na banda de condução portanto estará um elétron (e^-) e na banda de valência uma lacuna (h^+), Figura 1.1. (3,5)

Figura 1. 1. Fotocatalisadores semicondutores absorvem fótons para transferir elétrons (e^-) para banda de condução (BC) e promovendo lacunas (h^+) na banda de valência (BV), que realizam reações redox com aceptores de elétrons (EA) e doadores de elétrons (ED) na superfície do catalisador. (3)

A alta performance de um fotocatalisador requer: eficiente absorção da luz, efetiva separação das cargas fotogeradas e sua transferência para a superfície, potencial padrão de redução adequado a realizar às reações redox. (6) Todo esse processo direciona a conversão de energia luminosa para energia química. Melhorar a eficiência de cada passo é fundamental para desenvolver fotocatalisadores altamente eficientes e capazes de utilizarem luz solar como fonte de energia.

A remoção de poluentes ambientais utilizando semicondutores fotocatalíticos tem se tornado popular. Nas últimas décadas houve um crescimento exponencial dos estudos em semicondutores fotocatalíticos empregados na conversão de energia e descontaminação ambiental. O TiO_2 é um dos semicondutores mais estudados como fotocatalisador devido à disponibilidade abundante e estabilidade química. No entanto, em função do alto *band gap* de cerca de 3,2 eV, o TiO_2 absorve radiação eletromagnética principalmente na região UV. (7) Nesse caso, se a radiação solar for utilizada como fonte de energia, somente 4-5% desta seria apta a promover a transição eletrônica

deste semicondutor. Assim, tornou-se imperativo descobrir uma alternativa mais adequada, ou seja, com um menor *band gap* para haver maior absorção de radiação visível, e melhor aproveitamento da luz solar. (1) (4) (5)

As estratégias de preparo de fotocatalisadores tem seguido duas principais abordagens: a primeira é a modificação de catalisadores convencionais, TiO_2 e ZnO , seja por dopagem, heterojunções ou sensibilização. A outra estratégia é o desenvolvimento de novos catalisadores que demandem baixos consumos de energia e tempo de síntese, e possibilitem a modelagem dos catalisadores quanto às propriedades físico-químicas e características estruturais e morfológicas. (8)(5)

Os semicondutores a base de bismuto são um grupo único e promissor de materiais fotocatalíticos recentemente desenvolvidos. Eles têm sido amplamente aplicados em diversas áreas, incluindo a geração de H_2 a partir da água, geração de NH_3 a partir de N_2 , (9) redução de CO_2 (10)(11) e a degradação de poluentes orgânicos através de fotocatalise heterogênea. (1)(12)(13) A estrutura eletrônica destes semicondutores lhes confere um *band gap* adequado à resposta de luz visível e uma banda de valência bem dispersa desfavorecendo a recombinação das cargas, tornando-os candidatos promissores quando comparado a semicondutores de outros óxidos metálicos. (14)

Semicondutores a base de bismuto tem sido preparados pelas mais diversas rotas, que podem envolver procedimentos tediosos, demorados e/ou complicados o que leva a aumento nos custos de produção e limita os potenciais de aplicações.

A obtenção de catalisadores a base de bismuto por métodos simples, rápidos e suscetíveis à modificações são de grande interesse pois podem levar à

popularização destes materiais. A formação de estruturas magnéticas, possibilitam a remoção magnética do material do meio aquoso, eliminando um dos problemas práticos de utilização de materiais nano ou micrométricos que é a remoção, dispensando a etapa de filtração. A compreensão dos mecanismos de formação dos fotocatalisadores possibilitam um maior controle das propriedades, aumento de eficiência catalítica e simplificações em sínteses e modificações.

2. INTRODUÇÃO

Quando semicondutores (SC) são irradiados com radiação de energia igual ou maior que o *band gap* (E_g), há uma excitação de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando um elétron na banda de condução (e^-_{bc}) e uma lacuna na banda de valência (h^+_{bv}). Estes portadores de carga fotogerados através de reações redox com água ou oxigênio, resultam em espécies de oxigênio altamente reativas ($\cdot OH$, $O_2^{\cdot -}$), (3) ou a recombinação do par h^+/e^- liberando calor, conforme apresentado nas equações 1 a 5. (14)

Um típico processo fotocatalítico em sólidos compreende três etapas principais: a geração de cargas por fotoexcitação, seguido da transferência destas para a superfície e o seu consumo em reações redox na superfície. Esse processo é responsável pela conversão de energia luminosa em energia química. Melhorar a eficiência de cada etapa é fundamental para o desenvolvimento de fotocatalisadores eficientes. (8,9)

O processo de fotocatalise depende principalmente dos materiais fotocatalíticos e da fonte de radiação eletromagnética. A eficiência de utilização da luz depende da natureza e estrutura dos fotocatalisadores, portanto, os fotocatalisadores são a parte mais importante da tecnologia fotocatalítica. (16)

A atividade dos fotocatalisadores está relacionada ao tamanho e morfologia dos cristais, aos potenciais redox da BV e da BC e da eficiência de separação e transferência das cargas. (8,9,12)

A redução da espessura (ou tamanho do cristalito) acompanha, geralmente, a redução da distância de transferência de elétrons e lacunas fotogerados, do interior para a superfície das partículas, resultando na separação eficiente dos pares elétrons-lacunas e, portanto, favorecendo a atividade fotocatalítica. (18) Além disso, um maior grau de deslocalização das bandas dos semicondutores pode dar às espécies fotogeradas uma maior velocidade de migração para a superfície. (17)

A capacidade de um semiconductor fotocatalisador provocar a oxidação de um substrato depende dos potenciais da BV e BC do semiconductor e do potencial de oxidação-redução das espécies adsorvidas. Os potenciais redox da BV e da BC desempenham papéis fundamentais na atividade fotocatalítica, determinando a aplicação do material, seja para oxidação de compostos orgânicos, processo de “*water splitting*”, redução de CO₂ por exemplo. (10) Em geral, quanto mais positiva a borda da BV em semicondutores, maior o potencial de oxidação das lacunas e quanto mais negativa for a borda da BC, maior o potencial redutor de seus elétrons. (17)

Em particular, fotocatalisadores contituídos de elementos do bloco p tem apresentado atividade fotocatalítica sob luz visível, o que pode ser atribuído aos

orbitais p ou s-p hibridizados. De modo geral, semicondutores que contêm orbitais p e s-p formando as BV e BC apresentam *band gaps* mais estreitos que de semicondutores do bloco d, como TiO_2 e ZnO . Além disso, esses orbitais também podem resultar em estruturas cristalinas em camadas o que promove a mobilidade e separação do par e^-/h^+ fotogerado. (10)

Os semicondutores à base de bismuto são candidatos promissores para fotocatalisadores que podem ser ativados por luz visível. Sua estrutura eletrônica resulta em uma banda de valência composta por orbitais híbridos de O 2p e Bi 6p. Foi relatado que o orbital Bi 6p bem disperso aumenta a mobilidade dos portadores de carga fotogerados e diminui o *band gap*. Como resultado, os compostos baseados em bismuto geralmente possuem intervalo de bandas menores que 3,0 eV. (14)

Os compostos contendo grupos (BiO) despertaram interesse dos pesquisadores devido à sua arranjo de cristais em camadas, que é benéfica para a formação de um campo elétrico estático interno perpendicular a cada camada, tornando mais eficaz a separação do par e^-/h^+ fotogerado. (19)

Semicondutores de Bi tem sido sintetizados por diferentes métodos envolvendo reações em estado sólido, métodos hidro e solvotérmicos, variações nos precursores e suas proporções também têm sido largamente exploradas. A modificação destes materiais por dopagem, criação de defeitos na estrutura ou formação de heteroestruturas e heterojunções tem sido uma via para o aumento da eficiência destes materiais em reações de fotocatalise. (9,11)

Os defeitos podem promover alterações nas propriedades físicas de semicondutores, incluindo condutividade elétrica, cinética de difusão de portadores de carga, energia termoelétrica e absorção óptica. (9,11) Em

comparação com defeitos em massa, defeitos superficiais funcionam como armadilhas de carga e podem prevenir a recombinação do par elétrons-lacuna, contribuindo assim para a melhoria da atividade fotocatalítica. (21) Na cristalografia, um átomo que falta em um dos locais da rede é conhecido como um defeito de “vacância”. A vacância é um tipo de defeito pontual no cristal que mesmo em concentração infinitesimal podem causar distorção estrutural local e modificação da estrutura eletrônica. (10)

Os defeitos pontuais podem adaptar as bandas de energia, interceptar os portadores foto-gerados e melhorar a absorção da luz visível. A introdução de vacâncias de oxigênio (VO) pode estreitar o *band-gap* e gerar estados de defeitos na banda proibida. As VO formadas servirão como centros para interceptar elétrons foto-gerados que estarão inclinados a migrar para estados de VO, em vez de se recombinar com as lacunas. (11,12) As VO podem também estender a absorção até a luz visível e/ou infravermelha, o que somado a supressão da recombinação dos pares de elétrons-lacunas aprimoram a fotoatividade do material. (20)

Além disso, defeitos baseados em vacâncias também podem atuar como locais ativos nas superfícies, participar da reação via aumento da capacidade de adsorção dos reagentes (água, gás ou moléculas orgânicas) e diminuir a barreira de ativação dos reagentes. (9)

A vacância de oxigênio tem sido profundamente estudada, porque pode modular tanto as estruturas de coordenação quanto os estados eletrônicos, influenciando assim a eficiência fotocatalítica. (10) Normalmente, em um semicondutor a base de Bi, as vacâncias de oxigênio podem ser obtidas através

de irradiação de luz UV, tratamento a alta temperatura, solventes de grupos de álcool hidrogenados e concentrados, etc. (10)

Para tornar mais prático o uso de fotocatalisadores em sistemas aquosos, o material pode ser fixado em um suporte magnético, sem perder seu desempenho fotocatalítico, e pode ser recuperado muitas vezes sob a ação do campo magnético externo. (22)

Nanopartículas (NP) de Fe_3O_4 são hidrofílicas, possuem alta área superficial e apresentam estabilidade fotoquímica e são superparamagnéticas. O Fe_3O_4 , mesmo em pequenas quantidades, apresenta elevada saturação magnética conferindo magnetismo ao material que ele compõe, portanto, podem ser removidas de sistemas aquosos usando um simples ímã, sendo, assim, aplicáveis ao tratamento de água. (23) (24) (25) A magnetita (Fe_3O_4) é amplamente utilizada para diferentes aplicações tecnológicas. Não sendo tóxica, pode ser aplicada na área de saúde, no combate ao câncer por tratamentos de hipertermia, agente de contraste em ressonância magnética e *drug delivery*. (26)(27)(25)

Esta tese descreve o impacto da base utilizada para precipitação de óxidos e oxihaleto de bismuto e óxidos de ferro, bem como propõe mecanismos para suas formações. Foram exploradas modificações por via úmida utilizando tratamento hidrotérmico para formação de heterojunções entre oxihaleto e óxidos de ferro, e tratamento com ultrassons para provocar defeitos em estruturas de BiOCl . Os materiais preparados foram caracterizados quanto às suas propriedades físico-químicas, estruturais e morfológicas, a atividade fotocatalítica frente à decomposição de rodamin B (RhB) e fenol foram avaliadas por irradiação dos materiais com luz visível e UV.

A RhB é amplamente utilizada como corante na indústria têxtil, fotográfica, cosmética e alimentícia, não sendo biodegradável, quando descartado torna-se um poluente nocivo e tóxico ao ecossistema e aos seres vivos. (1) (28) Os compostos fenólicos são os principais poluentes do meio aquático devido ao seu amplo uso nas indústrias químicas agrícolas, petroquímicas, têxteis, de pintura, plásticas e pesticidas. Eles são bem conhecidos por serem biorecalcitrantes e por terem toxicidade aguda com caracteres carcinogênicos e mutagênicos. (29)

Portanto, a remoção de compostos fenólicos e corantes, como a RhB, nas águas residuais é extremamente necessária. A fotocatalise com semicondutores, como uma tecnologia eficaz para abordar as questões globais de energia e meio ambiente, tem sido amplamente aplicada na remoção de poluentes fenólicos e corantes em águas residuais. (1) (22) (23) (30)

3. OBJETIVOS GERAIS

Obtenção de semicondutores fotoativos a base bismuto por meio de métodos e reagentes ambientalmente amigáveis. A partir da síntese e dos reagentes precursores controlar a formação de diferentes estruturas, morfologias, *band gap* de modo a modular a fotoatividade dos materiais. Obtenção de materiais hidridos contendo semicondutores de bismuto e óxido de ferro e que apresentem magnetismo.

3.1. Objetivos específicos

Avaliar os impactos na estrutura e propriedades do material em função da base utilizada como precursora. Avaliar o impacto da utilização de diferentes bases na formação de oxihaleto de bismuto, polimorfos de óxidos de bismuto e óxidos de ferro, e propor seu mecanismo de formação.

Provocar defeitos superficiais em estruturas de semicondutores a base de bismuto por método simples ambientalmente amigável.

Obter método para a formação de heterojunções de oxihaleto de bismuto com óxidos magnéticos de ferro através de coprecipitações e tratamento hidrotérmico.

Caracterizar estes semicondutores sintetizados quanto às suas propriedades físico-químicas, características estruturais e morfológicas e avaliar a atividade fotocatalítica destes materiais na degradação de compostos modelos, sendo eles fenol e o corante rodamina B.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O bismuto (Bi) é um elemento semimetálico do grupo V com estrutura cristalina romboédrica. Quando é convertido em forma de óxido, (Bi_2O_3) tem potencial para diversas aplicações, devido à sua permissividade dielétrica, índice de refração, boa atividade fotocatalítica sob luz visível com *baixo gap*, notável fotoluminescência e alta fotocondutividade, além de ser considerado seguro e com toxicidade desprezível. (1, 2, 6-9) Devido às suas características peculiares, o Bi_2O_3 desencadeou um grande interesse, sendo aplicado em vários campos potencialmente sustentáveis, principalmente em células solares sensibilizadas por corantes, catalisadores e sensores de gás. (7, 9)

Na Figura 4.1 são apresentadas as estruturas das células unitárias dos quatro polimorfos mais comuns de Bi_2O_3 as fases: α (monoclínico), β (tetragonal), γ (cúbico de corpo centrado), δ (cúbico de face centrada). (4, 5, 7, 10-13). Há outros polimorfos menos recorrentes na literatura, ϵ (ortorrômbico), ω (triclínico) and em fase hexagonal (1, 8, 13,14), uma oitava fase já foi citada ζ - Bi_2O_3 , obtida em pH 1, na presença de amônia e sob tratamento hidrotérmico seguido de calcinação. (40) As fases α e δ são termodinamicamente estáveis em baixa e alta temperatura, respectivamente, enquanto as outras são metaestáveis. (41)

Figura 4.1. Modelos “pau-bola” das estruturas δ -, β -, α - e γ - Bi_2O_3 . (42)

Como cada polimorfo de Bi_2O_3 possui uma estrutura cristalina e eletrônica específica, é de se esperar que as atividades fotocatalíticas dos polimorfos de Bi_2O_3 sejam diferentes. (35) Por apresentarem propriedades diferentes, todos os polimorfos de Bi_2O_3 têm atraído interesse dentro das aplicações científicas e de engenharia. (34)

Bi_2O_3 é um semicondutor do tipo p quando nas fases α e δ ou tipo n na fase β . (34) Muitas vezes é reportado apenas como tipo p, em geral porque referem-se apenas a fase alfa. (3,12, 17)

Para os óxidos baseados em Bi (III), acredita-se que a banda de valência (VB) é composta por orbitais 6s do Bi hibridizados com orbitais 2p do O, enquanto as bandas de condução (CBs) são predominantemente construídas pelos orbitais 6s do Bi. (35) A hibridização de orbitais s e p podem produzir bandas de energia dispersas, o que é útil para diminuir o *band gap* e auxiliar o transporte de portadores de carga fotogerados. (4, 5)

Estruturas de Bi_2O_3 em escala nano e micro foram preparadas de várias maneiras. Diferentes procedimentos sintéticos podem levar a diferentes fases do Bi_2O_3 e, como é sabido, o desempenho de um fotocatalisador está intimamente relacionado com as suas características estruturais. (4, 12)

A fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ é a mais comumente reportada na literatura. Dependendo do método de síntese e dos precursores, obtém-se diferentes estruturas. Por exemplo, a utilização de processo solvotérmico com glicerol e nitrato de bismuto como precursores e posterior calcinação levou a formação das fases α e $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, sendo que a porcentagem de cada fase na amostra variou dependendo das temperaturas do tratamento hidrotérmico e da calcinação. Quando foi aquecido a

400 °C levou à formação de α - Bi_2O_3 puro. Esses materiais apresentaram atividade catalítica na degradação de RhB sob luz solar natural. (1)

O efeito do pH em sistema hidrotérmico a 120 °C por 6 horas, utilizando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e NaOH como precursores, levou à formação de $\text{Bi}(\text{OH})_3$, (α/γ - Bi_2O_3 e Bi_2O_4), (α - Bi_2O_3 e Bi_2O_4) e α - Bi_2O_3 , em pH 10, 11, 12 e 13, respectivamente. Somente a fase alfa apresentou atividade fotocatalítica com luz visível na degradação de alaranjado de metila, chegando a 67% em 4h. (43)

A obtenção das fases α e δ foram obtidas controlando-se o meio reacional. A utilização de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e NaOH a 60 °C, sob agitação por 6h, levou à formação da fase α , e, na presença de quantidades estequiométricas de NH_4VO_3 , foi obtida a fase δ . A fase β foi obtida por calcinação a 380 °C de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, precipitado a partir de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e Na_2CO_3 . Somente a fase β assim obtida apresentou atividade fotocatalítica com irradiação visível na degradação de 4-clorofenol e alaranjado de metila. (35)

A obtenção de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ utilizando etilenoglicol e ureia, e posterior calcinação a 350 e 400 °C, levou à formação das fases β e α , respectivamente. A aplicação destas fases na degradação de RhB, azul de metileno, alaranjado de metila e ácido laranja-7 foram avaliadas. Ambas as fases apresentaram atividade catalítica na degradação dos corantes, entretanto a fase β foi mais ativa. (32) Ambos os polimorfos, obtidos da mesma maneira, foram aplicados na oxidação de isopropanol a acetona sob irradiação visível, mas o polimorfo β se mostrou mais ativo nessa aplicação. (46)

O método solvotérmico seguido de calcinação foi utilizado para obtenção de heteroestruturas dos polimorfos β e α . Utilizando etilenoglicol como solvente e

adicionando anilina ao meio, o processo solvotérmico a 180 °C por 12 horas seguido de calcinação a 250, 300 e 400 °C, deu origem às fases β , α/β e α , respectivamente. A aplicação na degradação de 17 α -etinilestradiol com radiação visível foi observada em todas as amostras. (37)

Bastões de α -Bi₂O₃ e tetraedros de γ -Bi₂O₃ foram obtidos a partir de Bi(NO₃)₃ e NaOH sob agitação, havendo transformações nos cristais indo de α -Bi₂O₃ $\rightarrow$ γ -Bi₂O₃ $\rightarrow$ α -Bi₂O₃ durante as 24h de síntese a 75 °C. Esses resultados demonstraram que a estrutura cristalina de Bi₂O₃ é muito sensível ao tempo de reação. A calcinação da fase γ em temperaturas de 300 a 500 °C não levou a modificações na estrutura do material, demonstrando resistência dessa fase frente ao aquecimento. (44) Nanobastões na fase α -Bi₂O₃ também foram obtidos por via hidrotérmica assistida por micro-ondas durante 15 minutos a 220 °C, utilizando BiCl₃ e ureia como precursores. O material obtido foi aplicado na degradação fotocatalítica de alaranjado de metila sob irradiação UV. (34)

A utilização de glicerina como selecionador de crescimento de hábito cristalino foi utilizada na obtenção de microfiores e microbastões de α -Bi₂O₃, em sistemas de precipitação simples e tratamento hidrotérmico a 120 °C, respectivamente. (47) A utilização de diferentes proporções de dimetilformamida (DMF) e KOH resultou em diferentes microestruturas de α -Bi₂O₃, afetando o *band gap*, entretanto, a diminuição deste não levou ao aumento da atividade catalítica, indicando que a microestrutura também tem impacto na atividade do material. (45)

A obtenção de filmes nanoestruturados de α e β -Bi₂O₃ foram produzidos por oxidação eletroquímica de eletrodo de Bi em solução de NaOH (e cátodo de bastão de grafite), e, após a anodização, os filmes foram calcinados de 300 a 600

°C. Foram obtidos filmes nanoestruturados de α até 500 °C e filmes de β -Bi₂O₃ a 600 °C, diferentemente das nanopartículas e microestruturas na fase β , que foi obtida em temperaturas inferiores ou iguais a 400 °C (8, 10-12), indicando que há diferenças nas características deste material quando está em filmes, nanopartículas ou microestruturas. Esses filmes foram aplicados em sensores de NO₂ e CO₂, sendo que filmes da fase α preparados 300 °C apresentaram maior sensibilidade. (31)

A obtenção da fase γ -Bi₂O₃ foi feita através da hidrólise de [Bi₃₈O₄₅(O₂CC₃H₅)₂₄(DMSO)₉], um precursor molecular para o bismuto, seguido de calcinação a 800 °C. (39)

A obtenção desta fase γ em baixa temperatura foi realizada utilizando etilenoglicol e NaOH em meio aquoso. A precipitação simples levou a diferentes nanoestruturas, em função das diferentes proporções de etilenoglicol utilizadas. As nanoestruturas obtidas apresentaram diferenças nos valores de *band gap*, demonstrando que a estruturação desta fase também afeta este valor. (13, 17)

A utilização de Bi(NO₃)₃, NaOH e diferentes quantidades de CTAB (brometo de cetil trimetil amônia) e posterior calcinação a 500 °C por 2 horas também levou à obtenção da fase γ -Bi₂O₃. A variação da concentração de CTAB, entre 0,3 e 0,9 g/L, impactou na morfologia, *band gap*, área superficial e atividade fotocatalítica na degradação de RhB sob luz visível, alcançando 97% de degradação em 60 minutos. (36)

A obtenção de tetraedros de γ -Bi₂O₃ pela utilização de PEG 400 e NaOH por precipitação simples a 70 °C, foi explicada por *self-assembly* promovido pelas moléculas de PEG. (48)

Oxihaletos de bismuto com fórmula geral de $\text{Bi}_m\text{O}_n\text{X}_n$, onde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br} \text{ e } \text{I}$, pertencem ao grupo dos compostos V-VI-VII, devido aos grupos a que pertencem na tabela periódica. Nos BiOX a BV consiste principalmente de orbitais híbridos $\text{O } 2p$ e $\text{X } \delta p$ ($\delta = 3, 4 \text{ e } 5$ para $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br} \text{ e } \text{I}$), enquanto a BC consiste de orbitais $\text{Bi } 6p$. (12,52) Suas absorções óticas se modificam conforme a espécie de halogênio ou razões Bi/O/X . Por exemplo, aumentar o número atômica de X mudar a cor do BiOX de branco (BiOCl) para amarelo (BiOBr) e vermelho (BiOI). (11,52)

O BiOX possui uma estrutura de matlockita tetragonal (tipo PbFCl) contendo seis átomos em uma célula primitiva. (11,52) A estrutura cristalina do BiOX consiste em uma estrutura de camadas de placas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ intercaladas por duas placas de átomos de halogênio. (7,53) Beneficiando-se de sua estrutura geométrica, o BiOX cristaliza facilmente em nanofolhas monocristalinas bidimensionais (2D). (8,12,54) O Bi e o O dentro das $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ são conectados através de ligações covalentes, enquanto as interações entre as monocamadas BiOX e entre as camadas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ e $[\text{X}]_n$ são forças de van der Waals. (8,11,12,52,54) Nas Figura 4.2a e 4.2b são apresentados os modelos para a célula unitária e para estrutura cristalina de BiOX , respectivamente. (17)

Figura 4.2. Modelos para a célula unitária e para estrutura cristalina de BiOX . (17)

Essa estrutura cristalina em camadas pode ter espaço suficiente para polarizar os átomos e os orbitais atômicos correspondentes, resultando em momento dipolar induzido. Os campos elétricos estáticos e orientados perpendicularmente às camadas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ e $[\text{X}]_n^-$ que se formaram podem promover a separação efetiva dos elétrons e lacunas fotogerados, o que favorece o desempenho fotocatalítico. Além disso, o BiOCl é um semicondutor indireto, o que reduz a probabilidade de recombinação de elétrons e lacunas, favorecendo a atividade fotocatalítica. (17) (12) (50)

O subcarbonato de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) é um fotocatalisador estruturalmente semelhante aos BiOX , pois é composto por camadas alternativas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ e $[\text{CO}_3]^{2-}$. (51) E, por isso, apresenta as mesmas propriedades oriundas da estrutura como campo interno elétrico e boa capacidade de separação do par elétron-lacuna, embora apresente um band gap de $\sim 3,3$ eV, o que é uma desvantagem. (52)(53)

Em geral, a face (001) do BiOX é considerada a face cristalina mais ativa, devido à sua direção de campos elétricos internos, energia superficial relativamente alta, e mais vacâncias associadas na superfície. Na Figura 4.3 são apresentados os planos (001) e (010) da estrutura de BiOCl , os demais haletos de Bi são análogos.

Figura 4.3. Planos (001) e (010) da estrutura do BiOCl (20)

Comumente, o pH é considerado o fator chave para afetar o as faces expostas preferencialmente. Durante o estágio de crescimento dos cristais, íons H^+ blindariam o oxigênio terminal na superfície (001) do BiOX, evitando assim o desaparecimento das faces (001). A adição de íons OH^- pode reduzir a interação de ligação entre íons H^+ e oxigênio terminal na superfície (001), acelerando assim o crescimento da face (010). (18)

Esferas de BiOX foram sintetizadas por método solvotérmico, as faces (001) e (010) foram selecionadas por meio da variação de pH. Os BiOX foram irradiados com luz visível para oxidação de aminas primárias para síntese de iminas, demonstrando eficiência e seletividade no processo. Dentre os oxihaleto o BiOBr com face a (110) exposta e com a maior área apresentou maior eficiência no processo, e o BiOBr coma face (001) apresentou melhor separação das cargas, e menor área superficial. (54) Foi demonstrado também que vacâncias de oxigênio em BiOCl aperfeiçoaram a seletividade da fotocatalise sob luz visível promovendo a oxidação de aminas em iminas. (55)

Através de processo solvotérmico, e variando-se a razão do volume de isopropanol foi possível a obtenção de nanofolhas de BiOBr com controle de tamanho e das faces (001) e (010). A atividade fotocatalítica na degradação de ácido salicílico e RhB demonstraram-se mais eficientes com maior quantidade de faces (001) expostas e menor a espessura do cristal. (18)

A construção de uma nanoestrutura ultrafina BiOX é outra abordagem eficaz para a otimização do desempenho fotocatalítico. As nanofolhas ultrafinas são geralmente mais finas do que a camada de carga espacial, e neste caso sua

influência pode ser ignorada e as espécies fotogeradas podem migrar do interior das nanofolhas para a superfície por simples difusão. Quanto mais finas as nanofolhas, mais rapidamente os portadores de carga podem se difundir do interior para a superfície. Além disso, nanofolhas ultrafinas são menores e têm um maior número de átomos de superfície expostos, que também são importantes para aumentar a eficiência da absorção solar. A síntese controlável de materiais ultrafinos BiOX 2D é uma maneira eficaz de adquirir um desempenho fotocatalítico superior. (17)

Sob a ação de forças externas, o BiOX pode perder a interação entre suas camadas adjacentes e então ser clivado ao longo dos planos em camadas para produzir nanofolhas ultrafinas, principalmente por clivagem mecânica ou esfoliação líquida. Embora a esfoliação líquida tenha as vantagens de ser fácil controle e economicamente e ambientalmente amigável, a eficiência de esfoliação é baixa e a espessura das nanofolhas é difícil de controlar. (17)

Nanofolhas de BiOX foram preparadas por método solvotérmico utilizando etanol e polietileno e submetido a temperatura de 180 °C por 24 horas, obtendo-se nanofolhas dos materiais, que foram aplicados à FH de diversos poluentes orgânicos. Foram avaliadas a formação dos radicais responsáveis pela reação de degradação dos poluentes, os radicais $O_2^{\cdot-}$ e $\cdot OH$ são responsáveis pela degradação, bem como a lacuna formada. O potencial da lacuna foi menor para o BiOCl e apontado como razão de sua maior eficiência na degradação dos poluentes. (56)

Nanofolhas de BiOBr e de BiOCl já foram empregados para redução de CO_2 à CO e CH_4 . (57) Folhas ultrafinas de BiOI foram preparadas por via

solvotérmica, utilizando etileno glicol, resultou em nanoflores em estrutura oca. Esse material foi irradiado com LED de $\lambda = 470$ nm e aplicado a desinfecção de *Escherichia coli*, e irradiado com lâmpada de Xe 350W para degradação de RhB. (58)

O BiOI atraiu grandes interesses devido a sua menor distância de banda ($\sim 1,8$ eV) e absorção intensiva na região da luz visível. Entretanto, as aplicações práticas de materiais BiOI ainda são limitadas por sua baixa posição de banda de condução, baixa condutividade e alta probabilidade de recombinação de pares de elétrons-furos foto gerados. Muitos pesquisadores estão empenhados em encontrar estratégias eficazes para melhorar as atividades catalíticas dos cristais BiOI, (50) tais como a diminuição da quantidade de iodo na estrutura, por exemplo a formação de ($\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$, $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$) controlando-se o pH de obtenção do material. (50)

As diversas estratégias de síntese podem afetar as características dos cristais do semicondutor obtido, por exemplo as razões molares entre íons de bismuto, do haleto e íons OH^- , variações no pH da síntese (50) variações no solvente, (54) O conhecimento do impacto de cada variável da síntese é interessante para controlar-se as propriedades desejadas no material.

BiOX respondem largamente a tratamentos posteriores como calcinação, tratamentos hidrotérmicos e solvotérmicos. (18)(54) As possibilidades de dopagem e formação de heteroestruturas também tem sido exploradas. A modificação cristalina do material por criação de defeitos também é uma possibilidade para aumento da eficiência da atividade catalítica dos BiOX.

Os sistemas para obtenção de óxidos e oxihaleto de bismuto apresentaram sensibilidade frente a mudanças na temperatura de síntese, seja por calcinação ou temperatura de recozimento, bem como dos precursores de bismuto, do haleto e de oxigênio. Muito embora sejam encontrados diversos trabalhos sobre síntese de óxidos e oxihaleto de bismuto, pouco se sabe sobre a influência da base no seu processo de formação. O controle das variáveis que governam a formação do material, bem como o controle de propriedades físico-químicas a partir da síntese são extremamente desejáveis para aumento da eficiência e barateamento, e, conseqüentemente, popularização do composto.

A absorção de luz e a reatividade fotocatalítica de diferentes semicondutores podem ser moduladas pelos seus defeitos cristalinos.(52)(59) A formação de defeitos na estrutura cristalina pode mudar as bordas das bandas de energia, interceptar as espécies fotogeradas impedindo a recombinação e melhorar a absorção da luz visível. (9) (17) (53) (59) (60)

Em geral, se o cristal incluir mais um elemento, como no caso do BiOX, espera-se que seja capaz de produzir três tipos de vacâncias, bismuto, oxigênio e halogênios neste caso. (10) Todas as três vacâncias poderiam levar a um estreitamento de *band gap* e à geração de um nível de defeito ativo, conferindo ao BiOX atividade fotocatalítica em luz visível. Entretanto devido a limitações na caracterização as vacancias de bismuto e/ou de halogênios são raramente relatadas. (10)

A introdução de vacâncias de oxigênio, VO, pode estreitar o *band-gap* e gerar estados de defeitos na banda proibida do semicondutor. As VO formadas servirão como centros que capturarão os elétrons fotogerados impedindo-os de

se recombinarem com as lacunas, suprimindo a recombinação.(9)(17)(59)(60) Além disso, as VO são importantes para a adsorção pois são locais mais reativos para ativação de pequenas moléculas na superfície de fotocatalisadores de óxido metálico (55)(59) Considerando os efeitos da VO, a existência destas na superfície do semicondutor favorece a fotocatalise.

Outra característica atraente dos BiOX reside na fácil criação de VO em suas superfícies.(9) Teoricamente, as faces (001) do BiOCl e BiOBr, com densidade mais alta de átomos de oxigênio terminais são mais propensas a formar VO do que suas contrapartes (010) com uma densidade menor de átomos de oxigênio expostos. (9) (17)

Métodos envolvendo tratamento solvotérmico utilizando etilenoglicol ou outros orgânicos redutores (12) (55) (60) e a fotoindução por UV (59)(61) são os mais recorrentes para produção de VO em BiOCl e BiOBr.

A síntese de BiOCl com controle de VO na superfície foi explorada por método hidrotérmico e utilização de xilitol. Foi observado que o aumento das VO não levou a um aumento da atividade fotocatalítica na degradação de RhB, indicando que há um valor ótimo de VO na superfície desse material. (12)

Nanofolhas de BiOCl contendo VO foram produzidas utilizando método solvotérmico de alta viscosidade, utilizando glicerol e submetendo o sistema a 60 °C por 17 horas. A aplicação destes materiais foi bem sucedida na redução de CO₂ por FH sob luz UV-Vis. Demonstrando que a presença de VO em cristais de BiOCl favorece a separação de cargas, tornando-o mais adequado às reações de redução. (60)

A síntese fotocatalítica de NH_3 pela redução de N_2 foi realizada com BiOBr contendo VO produzidas por polivinilpirrolidona (PVP) em sistema hidrotérmico. Demonstrando que VO em BiOBr favorece este processo fotocatalítico, ao que foi atribuído ao aumento na absorção de luz, diminuição do *band gap* e mudanças nas posições das bordas da BV e BC. (62)

Nanofolhas de BiOCl com vacâncias de bismuto na superfície (V-BOC) demonstraram atividade fotocatalítica muito mais alta em relação à degradação de laranja de metila do que nanopartículas de BiOCl puro. À vacância do bismuto foi atribuída a mudança da borda da banda de valência e melhora nas taxas de separação e transferência de elétrons e lacuna fotogerados. (21)

VO em heteroestruturas de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ têm sido aplicado à fotocatalise em fase gasosa e aquosa. $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ e foram aplicadas à remoção e oxidação fotocatalítica de NO, (51) de BiOBr/ $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ aplicado a remoção de antibióticos em fase aquosa. (63)

$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ contendo VO foi produzido a partir de g- C_3N_3 e NaBiO_3 sob tratamento hidrotérmico a 160 °C por 24 horas. A aplicação deste material à redução de N_2 para síntese de NH_3 sob luz solar apresentou resultados quatro vezes superiores ao material sem as VO. (52)

A utilização de glioxal (um dialdeído de fórmula $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$) foi utilizado para provocar VO em estruturas de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, o que conferiu ao material atividade fotocatalítica na remoção de NO, aumentou a atividade na fotocatalítica na degradação de anéis de tetraciclina e na produção de H_2 (64)

A irradiação com luz UV promoveu VO em cristais de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ dopados com N, o que elevou a eficiência fotocatalítica na degradação de rodamina B (RhB) sob irradiação visível. (53)

A inserção de defeitos, como VO em estruturas contendo camadas $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ eleva a capacidade fotocatalítica do material e também expande suas possibilidades de aplicações. Assim como na síntese de BiOX, existem diversas estratégias para provocar VO nestes materiais, algumas com solventes não ambientalmente amigáveis. Promover defeitos nos materiais através de processos físicos apresenta a vantagem de diminuir resíduos.

Embora apresentem atividade fotocatalítica os BiOX apresentam também tamanho micro ou nanométrico e são hidrofílicos, dificultando portanto a sua remoção do meio, restringindo suas aplicações. A filtração pode ser um processo tedioso e caro, (24) a separação magnética é uma técnica eficiente, rápida e barata para separar os catalisadores de soluções. (23) (65)

Embora o Fe_3O_4 tenha baixa atividade fotocatalítica, a estabilidade fotoquímica é alta, e mesmo em pequenas quantidades suas propriedades de elevada saturação magnética podem conferir magnetismo ao material que ele compõe. (23)

Fe_3O_4 têm sido amplamente utilizado para suportar outros catalisadores, nanopartículas de Au (66), aminoácidos (24), para formar nanocompósitos, por exemplo com grafeno e polianilina (PANI), (65) fibras de carbono, (67) ou formando estruturas *core-shell* com sílica. (26)

Especificamente quando há formação de heteroestruturas com BiOX, que é um semicondutor do tipo p, com Fe_3O_4 que é tipo n, há uma junção do tipo p-n,

construindo um campo elétrico que favorecerá a formação, separação e migração do par e^-/h^+ fotogerados. (23)

Heteroestruturas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BiOI}$ foram preparadas por método hidrotérmico a 140°C por 24 horas, o precursor de Bi^{3+} foi dissolvido em etilenoglicol contendo partículas de Fe_3O_4 e posteriormente foi adicionado solução de KI. Houve elevação da atividade fotocatalítica dos materiais devido a presença de heteroestruturação com Fe_3O_4 . (23)

O ferro elementar (Fe) apresenta-se em abundância constituindo cerca de 5% da crosta terrestre. O Fe exibe comportamento ferromagnético à temperatura ambiente, que é uma propriedade limitada apenas a Fe, Co e Ni elementares. No entanto, Fe tende a oxidar facilmente, gerando óxidos de Fe, que felizmente também exibem comportamento ferromagnético. (68) Os óxidos de Fe podem ser encontrados na natureza ou produzidos em laboratório.

Os óxidos de ferro mais comuns são: hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e magnetita, Fe_3O_4 . (25) Suas estruturas são apresentadas na Figura 4.4. (69)

Figura 4.4. Estrutura pau-bola dos óxidos de ferro: a) hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; b) magnetita Fe_3O_4 e c) maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Bolas verdes representam Fe^{3+} e as pretas Fe^{2+} . (69)

As propriedades físicas e químicas das nanopartículas de óxido de ferro são bastante afetadas pelo método de síntese e mostram uma diversidade significativa em termos de seu estado de oxidação, sendo muito difícil obter um composto de fase pura. (25)

Nanopartículas de Fe_3O_4 foram aplicadas em processos Fenton para degradação de brometo de etídio. As nanopartículas foram obtidas utilizando água deionizada e submetida à passagem de $\text{N}_{2(g)}$ para remoção de oxigênio dissolvido, FeSO_4 , FeCl_3 e NaOH 5M. Em processo de precipitação simples após mistura dos sais e elevação do pH para 10, com recozimento a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 1,5 horas. (4)

A funcionalização de NP de Fe_3O_4 foi realizada com L-cisteína, aminoácido com características adequadas à adsorção de cátions metálicos. As NP funcionalizadas foram obtidas pela precipitação lenta de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} utilizando NaOH e posterior funcionalização com o aminoácido. (24)

Esferas de fibras de seda contendo Fe_3O_4 foram obtidas por tratamento hidrotérmico a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas de solução FeCl_3 . O sólido obtido foi submetido a uma etapa de resfriamento a $-50\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas, formando esferas de bastões de Fe_2O_3 e fibras de seda. A posterior calcinação a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas sob ar atmosférico e sob Ar, obtendo esferas de hematita e esferas de magnetita com fibras de carbono, respectivamente. As esferas foram aplicadas em baterias de lítio e na adsorção de rodamina B (RhB) em solução aquosa. (67)

A funcionalização de NP de Fe_3O_4 com SiO_2 foi realizada utilizando método de co-precipitação de Fe^{2+} e Fe^{3+} com hidróxido de tetrametilamônio. (26) As NP

obtidas apresentaram tamanho inferior a 20 nm, o que é apontado como essencial para aplicação dessas NP em tratamento de hipertermia. (26) (27)

De maneira geral, a síntese de óxidos de ferro é sensível à oxidação do Fe^{2+} , de modo que é difícil a obtenção de fase pura. Em sua maioria, a obtenção de Fe_3O_4 é realizada por co-precipitação de íons Fe II e Fe III, sendo procedimentos em diversas etapas, o que pode tornar o trabalho mais complicado e tedioso.

A elucidação dos mecanismos de crescimento dos materiais permite que o tamanho e forma de micro e nanopartículas sejam manipuladas, e, assim, amplificar suas características de interesse, melhorando a eficiência na aplicação destes materiais.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Síntese de óxidos de bismuto

Os óxidos de bismuto foram preparados a partir da mistura de solução de 6 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) solubilizados em 10 ml de solução 1 mol L^{-1} de HNO_3 (Synth), e de 240 ml de água deionizada, ou de soluções básicas em concentrações adequadas para alcançar pH igual a 10. Foram utilizadas soluções de monoisopropanolamina (MIPA), diisopropanolamina (DIPA), triisopropanolamina (TIPA), (Sigma-Aldrich) hidróxidos de sódio (NaOH) (Synth), potássio (KOH) (Synth) ou amônio (NH_4OH) (Synth). As suspensões contendo os sólidos formados permaneceram em pH 10 a 90 °C por 2 horas. Após este período, todos os materiais obtidos foram lavados com água deionizada até o pH da água de lavagem ser igual a 7. Posteriormente, os materiais foram lavados com etanol e levados à estufa a 60 °C por no mínimo 12 horas. No Diagrama 5.1 é apresentada a rota de síntese para cada composto obtido.

5.2. Síntese de BiOX

Os BiOX foram preparados a partir da mistura de 10 mmol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, previamente solubilizado em 5 mL de solução 0,5 mol L^{-1} de HNO_3 , e 30 mmol do ácido anídrico do haleto. A precipitação do oxihaleto ocorreu com a elevação do pH do meio para 9 pela adição de solução de hidróxido de amônio ou hidróxido de sódio ou MIPA. O precipitado formado permaneceu sob agitação por 12 h a 60 °C. Todos os materiais obtidos foram lavados com água deionizada até o pH da água de lavagem ser neutro, posteriormente os materiais foram lavados com etanol e acetona e levados a estufa a 60 °C por 8 h. No Diagrama 5.2 é

apresentado um fluxograma dos procedimentos envolvidos na síntese das amostras.

Diagrama 5.1. Rota de síntese para obtenção das amostras de óxidos de bismuto.

* qsp = quantidade suficiente para

**BO = composto contendo Bi e O

Diagrama 5.2. Rota de síntese das amostras de BiOX em função da base.

*BOC = composto obtido utilizando HCl

**BOB = composto obtido utilizando HBr

***BOI = composto obtido utilizando HI

5.3. Modificações com ultrassom de 25 kHz e potências variadas

Alíquotas de 70 mL das suspensões das amostras de BOC_MIPA e BOI_MIPA foram, separadamente, submetidos à sonicação por sonda utilizando-se frequência de 25 kHz e potências de 100, 200 e 400W, por um intervalo de 2 horas com temperatura controlada por banho de gelo. Os materiais passaram por processos de lavagens com água e etanol diversas vezes, e a secagem foi realizada a 60 °C sob vácuo. Esta etapa do trabalho foi realizada na Faculdade de Ciência - Universidade do Porto – Portugal. Nos Diagramas 5.3 e 5.4 são

apresentadas as rotas de síntese para a modificação dos oxialetos e óxidos de bismuto.

Diagrama 5.3. Rota de síntese para modificação das amostras de BiOCl por US de 25 kHz.

Diagrama 5.4. Rota de síntese para modificação das amostras de BO_MIPA_p1 por US de 25 kHz.

5.4. Síntese de compostos híbridos de BiOBr ou BiOCl e óxidos de ferro

5.4.1. Síntese de óxidos de ferro

Os óxidos de ferro foram preparados a partir de 10 mmol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) solubilizados, no momento do uso, em 10 ml de solução 0,5 mol L^{-1} HNO_3 , evitando assim a formação de íons Fe^{3+} . Para precipitação foram

utilizados 240 mL de soluções 3 mol L⁻¹ de MIPA, DIPA ou TIPA aquecidas e mantidas a 90 °C, sob agitação mecânica, e então foram adicionadas as soluções salinas de ferro II. Essas misturas permaneceram sob agitação por 2 horas, mantendo-se a temperatura; 55 ml da suspensão do material preparado com MIPA foi submetido a tratamento hidrotérmico a 160 °C por 12 horas. Após resfriar, os precipitados obtidos foram separados magneticamente, e lavados até a água de lavagem do material ter pH neutro. Posteriormente, foram lavados com etanol e levados à estufa a 60 °C por no mínimo 12 horas. No Diagrama 5.5 é apresentada a rota de síntese para os óxidos de ferro obtidos.

Diagrama 5.5. Rota de síntese para obtenção de óxidos de ferro.

*FO = composto contendo Fe e O.

5.4.2. Síntese de compostos híbridos de BiOBr ou BiOCl com Fe₃O₄, óxidos de ferro e modificações com tratamento hidrotérmico

Os compostos híbridos de BiOCl/Fe₃O₄ e BiOBr/ Fe₃O₄ foram preparados por coprecipitação a partir da mistura de 10 mmol de Bi(NO₃)₃.5H₂O, previamente solubilizado em 10 mL de solução 0,5 mol L⁻¹ de HNO₃, e 10 mmol do ácido anídrico do haleto. Paralelamente, 3,3 mmol de FeSO₄.7H₂O foram solubilizados em 10 mL de HNO₃ 0,5 mol L⁻¹. As duas soluções foram misturadas e submetidas a banho de ultrassons por 10 minutos, posteriormente foi adicionada a solução de MIPA 3 mol L⁻¹ aquecida a 90 °C, a agitação mecânica foi mantida por 2 horas. Uma parcela dessa suspensão foi submetida a tratamento hidrotérmico a 160 °C por 24 horas, 53 mL da suspensão foram transferidos para cápsulas de teflon de 80 mL e fechadas em autoclaves de metal. Para comparação foram também preparados amostras sem a adição do sal de ferro.

Todos os materiais obtidos foram lavados com água deionizada até o pH da água de lavagem ser neutro, posteriormente os materiais foram lavados com etanol e acetona e levados a estufa a 60 °C por 8 horas. No Diagrama 5.6 é apresentada a rota de síntese para as amostras de materiais híbridos de BiOX/Fe₃O₄.

Diagrama 5.6. Rota de síntese das amostras de BiOX/Fe₃O₄ submetidos ou não a tratamento hidrotérmico.

*h_24h = tratamento hidrotérmico por 24 horas.

5.5. Caracterização dos sólidos obtidos

Os sólidos obtidos foram caracterizados quanto às suas propriedades físico-químicas, morfológicas e estruturais conforme descrito a seguir.

A natureza cristalina dos sólidos foi determinada por difração de raios X, pelo método do pó, os difratogramas foram obtidos com radiação Cu K α , tensão

40 kV e corrente da fonte 30 mA, com *scan* feito a 2 graus por minuto com *step* de 2θ de $0,02^\circ$. As intensidades relativas dos picos, os tamanhos e as distâncias interplanares dos cristalitos formados foram calculadas com o auxílio do programa Origin 8, por meio de *fitting* nos picos dos difratogramas utilizando-se a função Pseudo-Voigt. (26) Desta maneira foram obtidos os valores de ângulo de difração (θ) e largura a meia altura do pico de difração (β). Esses valores foram substituídos na equação de Debye-Scherrer (Equação 1) e na equação de Bragg (Equação 2).

$$T_{(hkl)} = K\lambda/\beta \cos\theta \quad (\text{Eq. 1})$$

$$d_{(hkl)} = \lambda/2\sin\theta \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde, $T_{(hkl)}$ o tamanho da partícula em nm, K é uma constante que depende da forma das partículas (foi utilizado o valor 0,94), λ o comprimento de onda dos raios-X utilizados ($1,54 \text{ \AA}$) e $d_{(hkl)}$ é a distância interplanar em angstroms ($\text{\AA}$). (34)
(31)

Os espectros de refletância difusa na região de UV-Vis (200-800nm) foram adquiridos em espectrofotômetro UV 2550 – Shimadzu com dispositivo de esfera integradora, utilizando BaSO_4 como padrão de refletância. A energia da banda proibida, o *band gap*, foi estimada considerando o coeficiente de absorção próximo da banda de absorção como uma função da frequência conforme a Equação 3.

$$(\alpha h\nu)^r = A (h\nu - E_g) \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde A é a constante de absorção que depende das propriedades do material, $h\nu$ é a energia do fóton da radiação incidente, E_g é a energia da banda proibida e o valor do expoente r depende das características de transição

eletrônica do semicondutor, sendo que para transição direta temos $r = 2$ e para transição indireta $r = 1/2$. O coeficiente de absorção, α , foi expresso pela função $F(R)$, Kubelka-Munk, conforme a Equação 4.

$$\alpha \sim F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Eq. 4})$$

Utilizando a Equação 3, quando $(\alpha h\nu)^r = 0$, iguala-se $h\nu$ a E_g e, através da extrapolação da região linear de um gráfico $(\alpha h\nu)^r \times h\nu$, é possível determinar o E_g do material.

As estruturas de bandas das amostras foram avaliadas pelas posições das bordas das banda de valência (BV) e da banda de condução (BC), que foram calculadas utilizando a Equação 5 e 6 e considerando o semicondutor no ponto de carga zero.(14) (32)

$$E_{bc} = \chi - E_c - 0,5E_g \quad (\text{Eq. 5})$$

$$E_{vc} = \chi - E_c + 0,5E_g \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde χ é a eletronegatividade absoluta do semicondutor, E_c é a energia do elétron livre na escala de hidrogênio, que é $\sim 4,5$ eV, e E_g é a energia de *band gap* do semicondutor determinada anteriormente.

Os espectros Raman foram obtidos com excitação em $\lambda = 512$ nm, rede de difração 1200 mm, magnificação de 20 vezes, Renishaw Invia acoplado a um microscópio ótico. Os valores de desvio Raman $\bar{\omega}$ (cm^{-1}) e área da banda relacionada a cada estado vibracional de interesse, foram determinados com o auxílio do programa Origin 8, foram realizados *fitting* nas bandas utilizando-se a função Lorentziana.

Os espectros de FTIR foram obtidos no IRPrestige-21, Shimadzu utilizando o método de pastilha de KBr com porcentagem de amostra de 5%. A análise de textura foi realizada por adsorção-dessorção de N₂ no Nova 1200e, Quantchrome e os métodos BET e BJH foram utilizados para determinação de área superficial, tamanho e volume de poros, os cálculos foram realizados pelo software do próprio equipamento.

A morfologia das estruturas formadas foi avaliada utilizando microscopia eletrônica de varredura, MEV, Joel – JSM 7401F (FEG). As amostras foram suspensas em mistura de isovolumétrica de etanol e água. E dispersadas em banho de ultrassom por 15 minutos, gotas desta suspensão foram depositadas em placas de silício e foram secas a 60 °C por 12 horas.

As amostras de BiOCl submetidas à sonicação foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X, XPS, Kratos Axis Ultra HSA, monocromador de Al e E₀ = 15 kV (90W), a energia dos espectros foi calibrada usando C1s (285 eV), estas análises foram realizadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto.

A titulação potencial Zeta x pH das amostras BO_MIPA, BO_KOH e BO_NaOH foram analisadas utilizando ácido nítrico e solução da base utilizada na precipitação de cada amostra, Malvern Zetasizer Nano ZS90.

5.6. Ensaio de fotocatalise heterogênea

Ensaio para avaliação da atividade fotocatalítica foram realizados utilizando lâmpada de LED azul ($\lambda = 440$ nm) de 50W de potência e lâmpada de

Xe 300 W para irradiação material. Os ensaios de fotocatalise foram conduzidos em reator com camisa de resfriamento, e mantidos a 18 °C, conforme Figura 5.1. utilizando-se uma proporção de 1,0 mg do fotocatalisador por 1,0 mL de solução de RhB 300 ppm, fenol 50 mg L⁻¹ nos pH naturais das soluções, além do borbulhamento de O₂ no sistema com uma vazão de 1,5 mL min⁻¹. Em todos os ensaios foram aguardados 60 minutos para o sistema atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção do substrato nos materiais. As alíquotas de RhB foram analisadas em espectrofotômetro UV 2550, Shimadzu com leitura em 576 nm, e as alíquotas de fenol analisadas por HPLC (LC-20AT) com detector de arranjo de diodos (SPD-M20A) - Shimadzu. Para método analítico foi utilizado como fase móvel composta de metanol e ácido acético 1%, coluna cromatográfica Shim-pack XR-ODS 2.0 mm x 30mm, vazão de 0,08 mL min⁻¹ e detecção em 270 nm.

Figura 5.1. Sistema para fotocatalise com lâmpadas de (A) LED e (B) LED: 1. Reatores com camisa de resfriamento; 2. mangueiras ligadas ao sistema de refrigeração; 3. Lâmpada para irradiação; 4. Mangueira para difusor de O₂; 5. Tubo e seringa para retirada de alíquota; 6. o agitador magnético.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Síntese e caracterização de óxidos de bismuto

Os precipitados obtidos por meio de diferentes bases apresentaram-se em pós finos e em diferentes colorações, conforme apresentado na Figura 6.1. As amostras obtidas com a utilização de H₂O, NH₄OH, DIPA e TIPA apresentaram-se brancas e as amostras com MIPA, KOH ou NaOH apresentaram-se amarelas, indicando a formação de óxido de bismuto. Na Figura 6.2 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras, podendo-se observar que a utilização de diferentes bases nas sínteses leva a diferenças na natureza cristalina dos compostos obtidos.

Figura 6.1. Fotografias amostras obtidas pela precipitação com (A) água, e soluções de (B) NaOH, (C) KOH, (D) NH₄OH, (E) MIPA, (F) DIPA e (G) TIPA em pH =10.

As amostras BO_MIPA, BO_KOH e BO_NaOH, apresentam difratogramas coincidentes entre si e em concordância com o padrão da forma monoclinica do óxido de bismuto, α -Bi₂O₃, JCPDS 00-041-1449. Os picos dos difratogramas destas amostras apresentam formato e simetria que indicam que a amostra apresenta cristalinidade bem definida. A amostra BO_MIPA apresenta alguns picos de baixa intensidade que não correspondem ao padrão de α -Bi₂O₃, indicando que a utilização de MIPA como base leva à formação de material com impureza não identificada, conforme destaque na Figura 6.2A.

Figura 6.2. Difratogramas de raios X das amostras preparadas através de diferentes soluções básicas e pH 10 para obtenção de óxidos de bismuto, (A) BO_MIPA, (B) BO_KOH, (C) BO_NaOH.

Observa-se nos difratogramas das amostras BO_NaOH e BO_KOH a ausência de picos não indexados ou halos de difração indicando pureza na composição das amostras. Na Tabela 6.1 são apresentados os valores dos parâmetros determinados a partir dos picos dos difratogramas para intensidade relativa dos picos, a posição de $2\theta^\circ$, tamanho dos cristalitos e os parâmetros do padrão JCPDS 00-041-1449 da fase α - Bi_2O_3 .

Tabela 6.1. Parâmetros de intensidade, 2θ e tamanho de cristalito calculados para a fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ das amostras BO_MIPA, BO_KOH e BO_NaOH

	Plano (hkl)	I/I _{max}	$2\theta(^{\circ})$	$d_{(hkl)} (\text{\AA})$	T (nm)
$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ JCPDS 00-041-1449	(120)	1,00	27,40	3,25	-
	(200)	0,30	33,20	2,69	-
BO_MIPA	(120)	0,48	27,35	3,26	72,35
	(200)	1,00	33,22	2,69	71,47
BO_KOH	(120)	1,00	27,42	3,25	50,17
	(200)	0,57	33,29	2,77	48,65
BO_NaOH	(120)	1,00	27,41	3,25	49,56
	(200)	0,42	32,27	2,77	41,35

* I = intensidade; $d_{(hkl)}$ = distância interplanar; T = tamanho do cristalito.

As amostras em pó contêm monocristais orientados de forma aleatória, apresentando, assim, crescimento de todos os planos aleatoriamente, e de fato isso é observado nos difratogramas: há picos referentes a diversos planos. Entretanto, as diferenças nas intensidades relativas dos picos de cada amostra indicam a orientação preferencial de crescimento em função da base utilizada na precipitação. A amostra BO_MIPA apresenta o pico referente ao plano (200) como maior intensidade, e as amostras de bases BO_KOH e BO_NaOH apresentam o pico referente ao plano (120) como mais intensos, o que indica que mais cristalitos estão orientados ao longo das direções [200] e [120], respectivamente.

Na Tabela 6.2 são apresentados os precursores, métodos de síntese, e parâmetros estruturais encontrados na literatura. Em todos estes há crescimento preferencial do plano (120), muito embora as condições experimentais sejam diferentes. As amostras BO_KOH e BO_NaOH apresentaram o plano (120) como preferencial. Não foram encontradas na literatura consultada referências a cristais de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ com crescimento preferencial do plano (200), como encontrado para a amostra BO_MIPA.

Tabela 6.2. Efeitos estruturais de amostras de cristais de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a partir do método de síntese e precursores

Ref.	Precursores	Método	Tamanho (nm)	Estrutura	Área Superficial m^2/g
(1)	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e glicerol	Tratamento solvotérmico e calcinação a 400 °C	6	Grãos rugosos de 100 nm	
(32)	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Etileno glicol e ureia	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ Calcinação 400 °C / 2 h	42	Aglomerado em escala micrométrica	
(34)	BiCl_3 e ureia	Hidrotérmico assistido por micro-ondas 220 °C	8	nanobastões	
(35)	NaOH / $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Precipitação 60 °C / 6h	81	Agregado de flores e bastões 2-4 x 1 μm	1,1
(37)	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Etileno glicol e anilina	Solvotérmico 180 °C / 12 h e calcinação 400 °C / 1 h			2,0
(43)	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ NaOH /aquoso	Hidrotérmico 120 °C / 6h			
(44)	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Adição lenta ao NaOH /aquoso	Ppt, agitação 75 °C / 6 h ou 24 h		Bastões 3 x 23 μm	1,9
(45)	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$ e KOH	Precipitação 1 h agitação	80	Flores Bastões Aglomerado bastões Ramificados de bastões 20 – 40 μm	1,2
(46)	$\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	Calcinação		Partículas irregulares de 300 nm	3,6
(47)	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Glicerina, NaOH	Precipitação e recozimento a 90 °C ou hidrotérmico 120 °C / 3 h		Microflores Bastões 5x100 μm	

O tamanho dos domínios cristalinos das amostras $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, apresentados na Tabela 6.2, obtidas por meio das diferentes bases, utilizadas nas mesmas condições, indica que a utilização das bases inorgânicas leva a domínios de menores dimensões que a utilização de MIPA. Em método que também utiliza

NaOH como base (35) e difere essencialmente pelo tempo de agitação e temperatura, 6h e 60 °C, levou a cristaltos de 81 nm, indicando que o tempo de reação pode influenciar no tamanho dos cristaltos quando se utiliza NaOH. O maior tempo de reação permite maior tempo para recozimento e crescimento dos cristaltos. Cristaltos de 80 nm de tamanho também foram obtidos utilizando-se DMF/H₂O como solvente, embora a síntese tenha um tempo menor, o efeito do solvente interferiu também no crescimento do cristalito.(45)

As imagens de MEV, Figura 6.3, apresentam partículas em escala micrométrica e na forma de bastões pontiagudos nas amostras BO_NaOH e BO_KOH e retangulares na amostra BO_MIPA. As três amostras apresentam superfícies lisas, o que concorda com o baixo valor de área superficial. Conforme será apresentado a seguir, a amostra obtida com MIPA, em que se observa impurezas esféricas, apresenta valores maiores na análise de textura (Tabela 6.3).

As amostras obtidas neste trabalho seguem a tendência observada na literatura (Tabela 6.2) e conforme esperado, a diminuição do tamanho dos cristaltos aumenta ligeiramente a área superficial.

Na Figura 6.4 são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e na Tabela 6.3 são apresentados os dados das análises de texturas das amostras de α -Bi₂O₃.

Figura 6.3. Imagens de MEV das amostras magnificadas BO_MIPA (A) 1500 vezes (A1), 4400 vezes; BO_NaOH (B) 1000 vezes, (B1) 6000 vezes e BO_KOH (C) 1700 vezes, (C1) 8000 vezes.

Figura 6.4. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ nas amostras (A) BO_NaOH, (B) BO_MIPA e (C) BO_KOH.

As isotermas das amostras de α -Bi₂O₃ apresentam isotermas do tipo VI, onde a adsorção é feita camada por camada em uma superfície não porosa e altamente uniforme. Há histerese do tipo H3 que é atribuída a agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas. (10,21) Essas observações estão de acordo com as imagens de microscopia destas amostra.

Tabela 6.3. Resultados da análise de textura para os α -Bi₂O₃ obtidos com as diferentes bases.

	BO_NaOH	BO_KOH	BO_MIPA
Área superficial (m ² g ⁻¹)	2	2	3
Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	0,01	0,01	0,02
Raio de poros (nm)	1,9	2,0	1,6

A precipitação realizada utilizando solução de TIPA como base, amostra BO_TIPA, que tem seu difratograma de raios X apresentado na Figura 6.5, está em concordância com os principais picos da estrutura do óxido de bismuto na fase γ -Bi₂O₃ – JCPDS-00-45-1344, apresentando intensidades relativas diferentes do padrão. O formato alargado e pequenos desvios na posição 2 θ° dos picos demonstram que há deformações não homogêneas nos cristais, observa-se

também à presença de um pico largo e pouco intenso em 26°, indicando impurezas.

Figura 6.5. Difratoograma de raios X da amostra BO_TIPA.

Na Tabela 6.4 são apresentados os valores dos parâmetros determinados a partir do *fitting* dos picos dos difratogramas, aplicação da equação de Debye-Scherrer (Eq. 1), da Lei de Bragg (Eq. 2) e os parâmetros encontrados para os padrões JCPDS da fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Tabela 6.4. Parâmetros de intensidade, $2\theta^\circ$ e tamanho de cristalito calculados para a fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ da amostra BO_TIPA

		Planos de difração (hkl)						
		(211)	(220)	(310)	(222)	(321)	(400)	(420)
JCPDS – 00-045-1344	I/I _{max}	0,02	0,12	1,00	0,40	0,80	0,03	0,08
	2θ (°)	21,2	24,5	27,5	30,1	32,6	34,9	39,2
BO_TIPA	I/I _{max}	0,01	0,56	0,52	0,93	1,00	0,08	0,07
	2θ (°)	21,6	23,9	27,2	30,1	32,7	35,1	39,3
	d _(hkl) (Å)	4,11	3,72	3,28	2,97	2,74	2,55	2,29
	T (nm)	17,2	18,9	22,8	9,3	32,9	11,0	7,4

*T = tamanho do cristalito.

Os picos correspondentes aos planos (200), (211), (400), (330) e (420) apresentaram-se pouco intensos, o mesmo é observado na literatura. Entretanto, nos picos de maior intensidade, houve diferenças. Na amostra BO_TIPA os planos

(220), (222) e (321), apresentaram-se mais intensos que o plano (310), que no padrão, assim como na literatura é um dos planos mais intensos. (5, 14, 19)

Na Figura 6.6 são apresentadas as imagens de MEV obtidas para amostra BO_TIPA. São observados tetraedros incompletos, o que está consistente com o DRX. A morfologia observada para a amostra BO_TIPA também foi observada por outros autores quando obtiveram a fase γ -Bi₂O₃. (11, 15, 19)

Figura 6.6. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra BO_TIPA, magnificações de (A) 1700 e (B) 10000 vezes.

A estrutura morfológica observada para esta amostra está consistente também com a análise de textura, em que, das amostras preparadas, foi a que apresentou maiores medidas de área superficial. Na Figura 6.7 e Tabela 6.5 são apresentados a isoterma e dados de análise de textura da amostra BO_TIPA, que apresenta isoterma mista dos tipos IV e VI, com histerese tipo H3, que assim como a distribuição de poros indica à presença de mesoporos. (70)

Tabela 6.5. Resultados da análise de textura para a amostra BO_TIPA adsorção de N₂.

BO_TIPA	
Área superficial (m ² g ⁻¹)	9
Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	0,07
Raio de poros (nm)	1,6

Figura 6.7. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ na amostra BO_TIPA.

Tabela 6.6. Efeitos estruturais de amostras e Eg de cristais de γ -Bi₂O₃ a partir do método de síntese e precursores

Ref.	Precursos	Método	Plano	estrutura	Eg	Área Superficial m ² /g
(36)	Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O CTAB e NaOH	Precipitação e calcinação a 500 °C	310	Irregulares 12-15 nm	2,67	20,2
				Bastões: 6x200 nm	2,68	35,7
				Folhas: 20-150 nm	2,70	17,5
				Aglomerados: 100 nm	2,72	7,4
(38)	Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O Etileno glicol e NaOH	Precipitação, 80 °C 40 min	310	Hexaedro Poliedros microflores	2,67 2,51 2,38	
(39)	[Bi ₃₈ O ₄₅ (O ₂ CC ₃ H ₅) ₂₄ (DMSO) ₉],	Hidrólise e calcinação a 800 °C	310 120 nm*	> 10 µm	2,83	< 2,0
(44)	Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O Adição lenta ao NaOH /aquoso	Agitação 75 °C de 5 a 8h	310	Tetraedros, e aglomerados de tetraedros	2,75	1,5
		Calcinação 300 a 500 °C	310	Tetraedros 5-10 µm		
(48)	Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O PEG400 e NaOH	Precipitação 70 °C	321	Tetraedros 2-5 µm e 8µm	2,83	

*tamanho do cristalito.

**Eg = Energia de *band gap*.

Na Tabela 6.6 são apresentados os precursores, métodos de síntese, e parâmetros estruturais encontrados na literatura para γ -Bi₂O₃, a amostra BO_TIPA, apresenta diferença no crescimento preferencial dos planos. Em geral

o plano (310) apresenta crescimento preferencial, na amostra obtida com TIPA há supressão deste plano e favorecimento dos planos (220) e (222). Não foram encontradas na literatura consultada referências a cristais de $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ com essas faces preferenciais ou a face (310) suprimida. A formação de estruturas poliédricas em condições brandas foi observada para a amostra BO_TIPA, assim como nas amostras na literatura, assim como a área superficial baixa.

Na Figura 6.8 são apresentados os difratogramas obtidos para as amostras precipitadas por DIPA, NH_4OH e água.

Figura 6.8. Difratogramas das amostras BO_DIPA, BO_NH₃, BO_H₂O.

A utilização de água como base para precipitação, além do baixo rendimento, levou a um composto de natureza cristalina não identificada, o excesso de picos e sua sobreposição indica se tratar uma mistura de compostos. A utilização de DIPA levou à formação de um composto predominantemente amorfo, quando comparado às demais amostras. Observa-se no difratograma da amostra BO_NH₄OH que há mistura de compostos diferentes, pois não foi encontrada apenas uma ficha que coincida com todos os picos. Observa-se

também na região em torno de $2\theta^\circ = 30 \pm 7^\circ$ que há mudança no perfil da linha de base, indicando presença de fase amorfa na amostra.

Na Figura 6.9 e Tabela 6.7 são apresentados a isoterma e dados de análise de textura das amostras BO_H₂O, BO_NH₃ e BO_DIPA. A amostra BO_H₂O, assim como as amostras de α -Bi₂O₃, apresenta isoterma tipo VI e histerese tipo H3, indicando que há presença de mesoporos. A amostra BO_NH₃ apresenta uma isoterma irregular, o que pode ser atribuído aos diferentes sólidos presentes, conforme apontou a análise de DRX e microscopia eletrônica, apresentadas a seguir. As amostras BO_NH₃ e BO_DIPA apresentam isotermas mistas dos tipos IV e VI, com histerese tipo H3, que, assim como a distribuição de poros, indica à presença de mesoporos.

Figura 6.9. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ nas amostras (A) BO_H₂O, (B) BO_NH₃ e (C) BO_DIPA.

Tabela 6.7. Resultados da análise de textura para os compostos obtidos pela precipitação com água, NH_4OH e DIPA.

	BO_ H_2O	BO_ NH_3	BO_ DIPA
Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	3	3	5
Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,02	0,02	0,05
Raio de poros (nm)	17	19	15

A morfologia e estrutura dos sólidos obtidos foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 6.10 são apresentadas as imagens das amostras BO_DIPA, que apresenta estrutura aciculada e morfologia muito homogênea.

Figura 6.10. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra BO_DIPA, magnificações de (A) 4000 e (B) 60000 vezes.

Nas Figuras 6.11 e 6.12 são apresentadas as imagens de MEV das amostras BO_ NH_3 e BO_ H_2O , respectivamente. Ambas com cristalitos de morfologias variadas, estando de acordo com os difratogramas que apontam tratar-se de amostras que contém mistura de compostos. Na amostra BO_ NH_3 os cristalitos apresentam formas de diversos polígonos, observam-se hexágonos, paralelepípedos e estruturas prismáticas, todos com a superfície lisa e uniforme.

A amostra $\text{BO\_H}_2\text{O}$ apresenta cristalitos em forma de esferas texturizadas e bastões lisos.

Figura 6.11. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra BO_NH_3 , magnificações de (A) 1100 e (B) 3400 vezes.

Figura 6.12. Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra $\text{BO\_H}_2\text{O}$, magnificações de (A) 1100 e (B) 7000 vezes.

Nas Figuras 6.13 e 6.14 são apresentados os espectros Raman dos sólidos obtidos nas sínteses com diferentes bases e água. Os dados corroboram as informações obtidas com as análises de DRX, e demonstram que a estruturas dos sólidos obtidos variam em função da base utilizada na síntese.

Figura 6.13. Espectros Raman das amostras de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas por meio diferentes bases, MIPA, KOH e NaOH e em pH 10.

As amostras BO_MIPA, BO_NaOH e BO_KOH possuem bandas nas mesmas posições e coincidentes com bandas típicas da estrutura $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, (6, 7, 9,23) estando, portanto em concordância com a análise de DRX. Nos espectros não são observadas bandas extras que possam corresponder à outra fase de material, indicando a pureza das amostras obtidas. Na Tabela 6.8 são apresentados os valores de deslocamento Raman (cm^{-1}) e intensidades relativas das bandas, na amostra BO_MIPA pequenos desvios na posição e intensidades relativas quando comparadas com as amostras de BO_KOH e BO_NaOH, o que pode ser atribuído às impurezas na amostra.

Na Figura 6.14 são apresentados os espectros Raman das amostras obtidas nas preparações utilizando hidróxido de amônio, água, DIPA e TIPA. Os espectros Raman das amostras BO_NH₃, BO_H₂O apresentam bandas largas e de baixa intensidade, indicando que os materiais são compostos de mais uma fase, estando em coerência, portanto, com observações dos difratogramas.

Tabela 6.8. Bandas Raman observadas nas amostras de α -Bi₂O₃ preparadas com MIPA; KOH ou NaOH

BO_MIPA		BO_KOH		BO_NaOH	
cm ⁻¹	I/I _{max}	cm ⁻¹	I/I _{max}	cm ⁻¹	I/I _{max}
54,0	0,07	53,7	0,07	54,0	0,07
68,0	0,19	67,6	0,19	67,5	0,19
84,5	0,54	84,3	0,53	84,2	0,54
94,0	0,96	93,9	0,98	93,9	0,98
102,5	0,53	102,4	0,46	102,4	0,45
118,9	1,00	118,8	1,00	118,8	1,00
139,3	0,56	139,1	0,45	139,1	0,42
151,9	0,66	151,9	0,57	151,9	0,56
183,8	0,66	183,8	0,58	183,8	0,57
210,8	0,75	210,6	0,69	210,8	0,69
282,7	0,66	282,4	0,58	283,1	0,55
314,7	0,96	314,6	0,98	314,6	0,94
411,8	0,50	412,1	0,40	412,6	0,36
446,5	0,81	446,5	0,78	446,6	0,75

Como já observado nos resultados da análise de DRX, a amostra BO_DIPA apresenta semelhanças, em partes do espectro Raman, com a amostra BO_TIPA. Adicionalmente, a presença de assimetrias e ombros nas bandas sugerem que há alguma tendência de uma estrutura organizada pela utilização de DIPA na precipitação. O espectro Raman da amostra BO_TIPA apresenta bandas na região de 85, 128, 142 e 206 cm⁻¹ que podem ser atribuídas à fase γ -Bi₂O₃. (12,15) O deslocamento das bandas e as demais bandas observadas podem ser atribuídas às heterogeneidades e/ou impurezas na amostra. Na Tabela 6.9 são observados os valores de deslocamento Raman das bandas observadas para cada amostra.

Figura 6.14. Espectros Raman das amostras obtidas por meio diferentes bases, NH_4OH , DIPA e TIPA e em pH 10 e em água.

Tabela 6.9. Bandas Raman observadas nas amostras preparadas com TIPA; DIPA, NH_4OH e água

BO_TIPA cm^{-1}	BO_DIPA cm^{-1}	BO_NH ₃ cm^{-1}	BO_H ₂ O cm^{-1}
81,5	97,5	99,2	88,7
92,9	142,4	141,8	120,8
123,6	235,2	234,0	146,4
145,1	369,4	371,1	178,5
212,7	447,5	451,0	412,5
386,5	-	-	-
497,4	-	-	-

Na Tabela 6.10, são apresentadas as bandas atribuídas às diferentes regiões de espalhamento Raman. Pode-se observar que as bandas presentes nas amostras BO_MIPA, BO_KOH e BO_NaOH estão em concordância com as amostras na fase α , enquanto BO_TIPA em concordância com a fase γ . As amostras BO_H₂O, BO_NH₃ e BO_DIPA não apresentaram bandas características de nenhuma fase em especial, entretanto pela posição das bandas é possível inferir que há ligações Bi-O com alguma ordenação em curtas distâncias.

Tabela 6.10. Atribuição de bandas observadas em amostras de Bi₂O₃.(6, 9, 12,15)

Número de onda (cm ⁻¹)	Simetria	Banda atribuída
60, 68, 84 e 96	E _g e E _g 1	Modos de vibrações do átomo de Bi em α-Bi ₂ O ₃
119	A _g	Movimentações do Bi
138	A _g	Devido a deslocamentos de Bi e O na estrutura α-Bi ₂ O ₃ .
153	B _g	
184, 211, 287, 313, 410, 447 e 522		Atribuídas aos deslocamentos do átomo de O em α-Bi ₂ O ₃
85, 128, 142 e 206		Atribuídas a fase γ-Bi ₂ O ₃

Na Figura 6.15 são apresentados os espectros FTIR no intervalo 4000 a 2600 e 2000 a 380 cm⁻¹, onde, novamente, se observa concordância com as análises de DRX e Raman. Os modos vibracionais observados demonstram se tratar de materiais de naturezas distintas. Na Figura 6.15, é apresentada, em destaque, a região de baixa frequência, (n < 800 cm⁻¹), onde são observados os modos de rede, subdivididos em modos translacionais e modos rotacionais ou vibracionais, que resultam dos movimentos dos átomos uns em relação aos outros. Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando o método de pastilha de KBr com porcentagem de amostra de 5%.

Figura 6.15. Espectros no FTIR das amostras de óxidos de bismuto preparadas pelas diferentes bases e H₂O.

Figura 6.16. Espectros no FTIR dos óxidos de bismuto obtidos pela precipitação com diferentes soluções básicas, número de onda entre 380 a 700 cm^{-1} .

Na Tabela 6.11, são apresentados os valores de número de onda correspondentes aos centros das bandas de absorção observados para cada amostra.

Tabela 6.11. Valor do número de onda onde são observadas absorções IV nas amostras de óxidos de bismuto obtidos.

BO_H ₂ O	BO_NaOH	BO_KOH	BO_NH ₃	BO_MIPA	BO_DIPA	BO_TIPA
cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
550	418	421	462	548	462	403 507
832	492	476	593	840	593	539 612
1038	540	500	1381	1038	813	814 843
1381	669	537	1625	1380	846	1038
1622	1630	669	3449	1625	1038	1312 1380
1768	3442	3482	-	1761	1382	1422
3434	3741	-	-	3430	1632	1630
3748	-	-	-	3744	3446 3745	3741 3438

Na Tabela 6.12, são apresentadas as bandas atribuídas às diferentes regiões de absorção compreendendo o infravermelho.

Tabela 6.12. Atribuição de bandas observadas em amostras de Bi₂O₃.

Número de onda (cm ⁻¹)	Banda atribuída	Ref.
400–600	estiramento e deformação em Bi–O	(71)
424, 538, 594 e 618	Vibrações de Bi-O de diferentes comprimentos em octaedros BiO ₆	(71)
548	estiramento Bi–O–Bi	(1,8) (72)
630	vibração Bi–O	(72)
815 e 1038 e 1274-1300	Grupos NO ₃ ⁻	(41)
843 e 1607	CO ₃ ²⁻ em Bi ₂ O ₂ CO ₃	(41)
844	estiramento simétrico da vibração de Bi-O de espécies BiO ₃	(1) (71)
846	Bi–O–C	(72)
1019	estiramento Bi=O	(72)
1319	estiramento C-N	(41)
1391	estiramento simétrico e assimétrico de C=O	(41)(71)
1470	CO ₃ ²⁻ livre	(41)
1540	Deformação de grupos OH ou H ₂ O	(41)
1640	“Bending scissoring” Bi-OH	(1,8)
3200-3600	estiramento OH	(1,8)(41)
3450	OH de moléculas de água	(73)
3650 ± 15	OH terminais	(73)
3750 ± 15	OH terminais, OH livre	(73)

As amostras BO_NaOH e BO_KOH não apresentam bandas correspondentes a nitratos ou carbonatos e as bandas de OH foram atribuídas a moléculas de água adsorvidas. A amostra BO_MIPA apresenta bandas correspondentes a carbonatos e nitratos, além de água adsorvida e OH terminal livre. As poucas bandas observadas na amostra BO_MIPA podem ser relacionadas à presença de impurezas.

A amostra BO_TIPA apresenta bandas correspondentes a carbonatos e nitratos, além de água adsorvida e OH terminal livre. Encontra-se na literatura as bandas nas regiões de 629, 568, 521, 492 e 441 cm^{-1} a fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, (39) bandas não observadas na amostra BO_TIPA.

As amostras precipitadas com DIPA e hidróxido de amônio apresentaram espectro com bandas largas e malformadas, mostrando se tratar de amostras de composição variada, onde os modos vibracionais se sobrepõem, o que está em concordância com os difratogramas e espectros Raman. A amostra BO_NH₃ apresenta bandas que podem ser atribuídas a ligações Bi-N e grupos Bi-OH, há presença de água e não são observadas bandas correspondentes a nitratos. A amostra BO_DIPA apresenta bandas que podem ser atribuídas à presença de octaedros BiO₆, às ligações Bi-N, Bi-OH, água e grupos carbonatos e nitratos.

As amostras de BO_H₂O, embora apresentem o espectro muito semelhante ao da amostra BO_MIPA, mas o mesmo não foi observado nos dados obtidos com as análises de DRX e Raman, indicando apenas uma coincidência entre os espectros. As bandas da amostra BO_H₂O podem ser atribuídas à presença de grupos Bi-O-Bi, de grupos BiO₃, grupos Bi-OH, grupos NH₃, água e OH terminais.

Sinais relacionados aos estiramentos OH na região de 3300 cm^{-1} e à presença de algum tipo de nitrato básico, indica à presença de nitratos básicos de bismuto. Por exemplo, $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$, (41) as amostras BO_DIPA e BO_H₂O poderiam foram compostos com composições semelhantes.

Os espectros de refletância difusa na região de UV-Vis (200-800nm) são apresentados na Figura 6.17a. Na Figura 6.17b também é apresentada o valor do comprimento de onda de absorção de energia de transição eletrônica do material, obtido pela aplicação da equação de Kubelka-Munk e a extrapolação da região linear da curva. Nos espectros da Figura 6.17, podemos observar que as amostras de coloração brancas apresentam absorção da radiação UV-Vis somente abaixo dos 400 nm, enquanto as amostras amarelas, α -Bi₂O₃, apresentam absorção em torno de 430 nm. As amostras BO_KOH, BO_NaOH e BO_MIPA apresentam perfil de absorção semelhante. A amostra BO_MIPA apresenta ligeiramente deslocada o que pode ser atribuído à presença de impurezas.

Figura 6.17. Espectros da análise de refletância difusa UV-Vis (A) e de absorbância calculada pelo método de Kubelka-Munk (B) dos óxidos de bismuto obtidos pela precipitação com diferentes soluções básicas.

Na Figura 6.18, são apresentados os resultados da aplicação da Equação 3 e a extrapolação da região linear das curvas para determinação geométrica da energia de *band gap* das amostras.

Figura 6.18. Aplicação da Equação de Tauc aos espectros de absorbância e determinação geométrica de band gap.

Na Figura 6.18b, observam-se duas regiões as quais são atribuídas transições de *band gaps* nas amostras BO_TIPA, BO_DIPA e BO_NH₃ que podem ser atribuídas à presença de impurezas ou a composição complexa dessas amostras (1).

Na Tabela 6.13, são apresentados os valores da extrapolação da curva de Kubelka-Munk, os valores de *band gap* determinados pelo método de Tauc. São apresentados, também, os valores de bordas das bandas de valência e condução. Os valores E_{bc} e E_{bv} foram calculados de acordo com as equações 6 e 7; o valor da eletronegatividade do material, χ , foi de 5,95 para fase γ (74) e 6,23 para fase α (32). Na literatura os valores reportados são de $E_{bc} = 3,01$ e $E_{bv} = 0,45$ eV para fase α (32), $E_{bc} = 2,4$ e $E_{bv} = 0,43$ eV para fase γ . (74) A maior divergência entre os valores obtidos para amostra BO_TIPA e o reportado na literatura podem ser atribuídos à presença das impurezas neste material. Pelo fato das amostras

BO_H₂O, BO_NH₃ e BO_DIPA não apresentarem composições conhecidas, não foi possível a determinação desses valores.

Tabela 6.13. Comprimentos de onda de absorção, energias de *band gap* e de bordas das bandas de valência e condução dos compostos obtidos com as diferentes bases como agente de precipitação

Amostra	Band gap E_g (eV)	Banda de Condução E_{bc} (eV)	Banda de Valência E_{bv} (eV)
BO_H ₂ O	3,7	-	-
BO_NaOH	2,9	3,18	0,27
BO_KOH	2,9	3,20	0,26
BO_NH ₃	3,4	-	-
	3,6		
BO_MIPA	2,9	3,17	0,29
BO_DIPA	3,4	-	-
BO_TIPA	3,4	3,16	-0,27

6.1.2. Proposta de mecanismos de formação dos óxidos

Nos compostos de bismuto, as reações iniciais de formação se dão após a obtenção do íon Bi³⁺ pela solubilização de Bi(NO₃)₃ em solução de ácido nítrico 1 mol L⁻¹, impedindo a hidrólise do Bi³⁺. A adição de H₂O, e consequente diluição do ácido, leva a hidrólise do Bi³⁺ levando à formação de precipitado. Na literatura são reportadas a formação de BiONO₃ e óxidos *clusters*, tipo [Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅·3H₂O e [Bi₆O₄(OH)₄(H₂O)(NO₃)](NO₃)₅, como resultado da hidrólise do Bi(NO₃)₃. (25,28,43)

A elevação rápida do pH da solução para 10, pela adição das bases impede a completa hidrólise do íon Bi³⁺. (38) A elevada concentração de OH⁻ leva à solvatação do Bi³⁺ e consequente precipitação de Bi(OH)_{3(s)} (Eqs. A a D), e também permite que haja a dissolução de espécies BiONO₃ e recristalização para formação do Bi₂O₃ (28,44):

Os núcleos recém-formados de Bi_2O_3 se ligam de forma heterogênea e crescem na direção preferencial levando a hábitos, isto é, há diferenças nas taxas de crescimento das faces cristalinas, que implicam em estruturas diferentes. Esse hábito de crescimento preferencial dos cristais pode ser modificado por condições externas, como temperatura, supersaturação e pH da solução. (30,43) Os resultados de DRX e MEV das amostras de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ demonstram que a base utilizada interfere no crescimento preferencial e hábito cristalino. A amostra BO_NaOH apresentou crescimento radial, BO_MIPA crescimento granular e BO_KOH ambos.

As bases mais fracas terão maior taxa de crescimento do que de nucleação, já que bases fracas reagem mais lentamente. Na Tabela 6.14, são apresentados os pK_b das bases utilizadas. O tamanho dos cristalitos calculados pelos dados de DRX concordam com essa afirmação, na direção [200] por exemplo os cristalitos de BO_MIPA, BO_KOH e BO_NaOH apresentaram 71, 49 e 41 nm, respectivamente. Do ponto de vista da morfologia granular estar relacionada à força da base, podemos observar que as demais amostras, com pK_b alto para a base, apresentaram também crescimento granular, embora não tenha havido a formação das mesmas fases cristalinas.

Tabela 6.14. pK_b das bases utilizadas para obtenção das amostras e a estrutura de Lewis das bases orgânicas

	NH₄OH	NaOH	KOH	MIPA	DIPA	TIPA
pK_b	9,25	0,2	0,5	9,4	9,1	8,1
Estrutura de Lewis	NH_4^+ OH^-	Na^+ OH^-	K^+ OH^-			

A amostra BO_MIPA apresenta reação de formação lenta e há efeito de impedimento estérico da cadeia carbônica da MIPA, promovendo o crescimento a partir de pequenos centros de nucleação, dando origem a grãos maiores. A amostra BO_KOH apresentou grãos que podem se atribuídos a força da base ser menor que a da amostra BO_NaOH, Tabela 6.14, e devido a grande quantidade e ao pequeno tamanho dos íons OH^- houve a possibilidade de crescimento radial. As diferenças nas microestruturas radiais destas amostras atribuem-se aos cátions das bases, Na^+ e K^+ , que apresentam raios iônicos diferentes, 98 e 138 pm, respectivamente.

Nas amostras de BO_KOH e BO_NaOH o $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ formou-se quase que instantaneamente, enquanto a amostra obtida por MIPA demorou cerca de 60 minutos para se formar (considerando a coloração amarela como indicativo de formação do óxido na fase α).

A formação da fase α na amostra BO_NaOH foi rápida em relação a amostra BO_MIPA, conforme mostram os espectros Raman da Figura 6.19. A primeira alíquota foi retirada aos 5 minutos da reação, e, posteriormente, em intervalos de cerca de 15 minutos, até 2 horas de síntese. Assim que uma alíquota era recolhida, imediatamente era levada ao equipamento para análise.

Na amostra BO_NaOH, o tempo de reação leva a uma maior definição das bandas, mas já no início da reação observam-se as bandas características da fase α . Na literatura, análises de DRX de precipitado recolhido após 3 minutos da precipitação com KOH em água e em DMF/H₂O correspondem à fase α , indicando que com o KOH a reação de formação da fase α é também rápida. (45)

Figura 6.19. Espectro Raman dos intermediários da síntese de BO_NaOH e BO_MIPA.

Podemos observar pelos espectros Raman das alíquotas dos intervalos da síntese do material que não houve mudanças significativas para a amostra BO_NaOH, indicando que a sua formação é governada por fatores

termodinâmicos. A amostra BO_MIPA apresenta mudanças em função do tempo, indicando que sua formação é governada por fatores cinéticos. (28,43)

A formação do α -Bi₂O₃ na amostra BO_NaOH pode ser explicado pelas equações A a D. A rapidez da reação por esta via impede estudos mais detalhados da formação do material. A reação ocorreu a 90 °C, temperatura na qual há maior solubilidade do precursor Bi(OH)₃, elevando a concentração de íons Bi³⁺ e OH⁻ em solução, permitindo vários pontos de nucleação. O crescimento do cristal será na direção de diminuir a energia superficial; a menor energia superficial estará associada a alguma face, o cristal portanto crescerá nessa direção. A amostra BO_NaOH apresentou a face (120) como mais intensa, indicando que a formação desta é termodinamicamente favorável, assim como o crescimento radial. A maioria dos trabalhos consultados na literatura reporta a face (120) como mais intensa, mesmo o óxido tendo sido obtido em condições diversas, o que confirma seu favoritismo termodinâmico.

A formação de α -Bi₂O₃ na amostra BO_MIPA é governada por fatores cinéticos, uma vez que o sistema se modifica com o tempo. O íon Bi³⁺ tem afinidade por ligantes multidentados com N e O. As reações ocorrem de modo heterogêneo, há nucleação devido a formação de hidróxido e/ou compostos insolúveis formados pela complexação do Bi³⁺ pelos grupos álcool e amina da MIPA, como, por exemplo, na equação não balanceada E.

+

(Eq. E)

86

ao mesmo tempo em que hidroxilas passam a ocupar esta ligação, conforme Equação G.

As hidroxilas também podem reagir com o carbocátion e desta forma o resultado seria a formação de Bi=O e isopropanol, conforme a Equação H.

No Diagrama 6.1. é apresentado o mecanismo das reações proposta.

Diagrama 6.1. Mecanismo proposto para formação do $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ na amostra BO_MIPA .

Espectros FTIR de alíquotas da síntese de BO_MIPA , secas a 60°C por 6 horas, são apresentados na Figura 6.20. Nela, são apresentados os espectros de

alíquotas recolhidas em 30, 60 e 120 minutos de reação. Podemos observar pelos espectros que em 30 minutos há presença de diversas bandas que podem ser atribuídas a ligações envolvendo C-H e N-H. Há diminuição da intensidade dessas bandas em 60 minutos e em 120 minutos observamos um espectro com menor quantidade de bandas.

Figura 6.20. FTIR de intermediários da amostra BO_MIPA.

Os espectros obtidos para os intermediários da amostra BO_MIPA fortalecem as equações de formação propostas, Equações H, J e K. No espectro para o intermediário de 30 minutos podemos observar a presença das bandas 3560 e 1635 cm⁻¹ atribuídas a grupos NH, além das bandas compreendidas entre 1100 e 1550 cm⁻¹ que podem ser atribuídas a grupos contendo carbono. Aos 60 minutos da reação já não observamos mais as bandas dupla na região de 3000 a 3500 cm⁻¹, bem como o desaparecimento da banda em 1635 cm⁻¹, indicando que

houve a saída do grupo amina. Quando a reação alcança 120 minutos, observamos que a banda 1625 cm^{-1} reaparece, indicando que agora a presença de grupos Bi-OH, consistente com a equação J, assim como o aparecimento da banda 1038 cm^{-1} , atribuídas a grupos Bi=O, consistente com a equação K. O andamento da reação vai promovendo a substituição de grupos MIPA por hidroxilas, à medida que há liberação do grupo amina, e reações subsequentes, durante o processo de *self-assembly*. A presença da banda 3744 cm^{-1} na amostra de 120 minutos é outro indício de que hidroxilas participam desse processo.

Do ponto de vista eletrostático, a elevada concentração de íons K^+ ou Na^+ atrairá para superfície do cristal faces com maior afinidade por cátions, ou seja, faces com caráter negativo. A ausência de bandas de nitratos ou OH nos espectros infravermelho das amostras BO_NaOH e BO_KOH, corrobora com a hipótese dos cátions adsorvidos à superfície do cristal (Figura e tabela X e Y). Na Figura 2.23, são apresentadas as medidas de potenciais Zeta, pZ, em função de valores de pH e Tabela 2.15 são apresentados os valores do ponto isoelétrico (p.i.e.) de cada amostra de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtida. Após o processo de lavagem, os sólidos terão afinidades por cátions, o que é confirmado pelo potencial Zeta (pZ), Figura 6.21, as amostras BO_NaOH e BO_KOH ficam com pZ positivo por terem maior afinidade por íons H^+ , o aumento da carga superficial negativa pode ser atribuído ao aumento do pH pela adsorção dos íons OH^- na superfície do sólido. A análise de pZ também corrobora com os resultados observados para amostra BO_MIPA, há grupos Bi=O e Bi-OH terminais que podem adsorver íons H^+ em meio ácido, formando Bi=OH^+ ou Bi-OH_2^+ ou em meio básico liberar o H do grupo Bi-OH, formando Bi-O^- nas superfícies.

Figura 6.21. Gráfico de Potencial Zeta versus pH para as amostras de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtidas.

Conforme pode ser observado, o pH influencia no valor do pZ destas amostras, o aumento da carga superficial negativa pode ser atribuído ao aumento do pH pela adsorção dos íons OH^- na superfície do sólido. A amostra BO_MIPA apresenta valores de pZ maiores que +30 mV em pH entre 2,5 e 4,5 e -30 mV acima de pH 9, regiões nas quais formará uma suspensão coloidal estável. (77) Na Tabela 6.15 são apresentados os pontos isoelétricos de carga, p.i.e., das amostras BO_NaOH e BO_KOH ocorrem nos valores de pH 11,9 e 12,3, respectivamente. O p.i.e. do BO_MIPA ocorre em pH 8,45, ficando evidente que os íons H^+ e OH^- são determinantes do potencial de superfície nesta amostra, dadas as mudanças no pZ das partículas causadas pela variação do pH. Observa-se que a amostra BO_NaOH é mais resistente a variações de pZ em relação ao pH do que a amostra BO_KOH até o pH~9, a partir de onde o pZ diminui rapidamente com a elevação do pH. Em pH 7, as amostras apresentaram pZ positivo; na literatura, uma amostra de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ obtida por calcinação apresentou

pZ = -12,3 mV em pH 7, (32) indicando que o método de preparo, assim como as condições do meio reacional levam à diferentes comportamentos superficiais.

Tabela 6.15. PIE das amostras BO_MIPA, BO_KOH e BO_NaOH

Amostra	BO_MIPA	BO_NaOH	BO_KOH
p.i.e.	8,45	11,9	12,3

Nas amostras BO_TIPA e BO_DIPA não há possibilidade de liberação de grupos amino, portanto atribui-se suas formações a hidrólise de complexos formados entre o Bi^{3+} e os grupos álcoois e amina, e ao amadurecimento de Ostwald. De acordo com a teoria de amadurecimento de Ostwald, partículas pequenas possuem maior energia interfacial que partículas grandes; há uma tendência de partículas menores se dissolverem no meio circundante e se depositarem na superfície das partículas maiores, promovendo, portanto, o crescimento destas. A hidrólise de pequenos grupos de nucleação com o Bi^{3+} e a TIPA, geram pequenas partículas de Bi_2O_3 que se depositam em núcleos maiores, promovendo o crescimento destes cristais.

6.1.3. Ensaio fotocatalíticos

A molécula de RhB, representada na Figura 6.22, contém grupo carboxila, que irá se ligar à superfície do Bi_2O_3 , através de OH da superfície, levando a uma forte adsorção, possibilitando o fotosensibilização do corante sob irradiação. (32)

Figura 6.22. Molécula rodamina B, RhB.

As reações que envolvem a degradação da RhB são apresentadas nas equação de I a M.(32)

Na Figura 6.23, são apresentados os resultados de fotocatalise heterogênea com irradiação por LED azul e luz visível para as amostras obtidas. Na Tabela 6.16, são apresentados os valores de porcentagem de adsorção, degradação e remoção de RhB em solução, bem como os parâmetros encontrados para a constante de velocidade, considerando como sendo uma reação de primeira ordem.

Figura 6.23. Resultado FH com Led azul e Xe 300W e RhB 300 ppm para as amostras (A) BO_DIPA e BO_NH₃, (B) BO_TIPA, e (C) BO_KOH, BO_NaOH e BO_MIPA.

Tabela 6.16. Resultados de FH utilizando as amostras precipitadas com as diferentes bases para degradação de solução de RhB, utilizando LED 440 nm e lâmpada de Xe de 300W e filtro UV

Amostra	% adsorção	Irradiação						% Remoção Ads + FH	
		LED			Xe			Led	Xe
		% FH	k min ⁻¹	R ²	% FH	k min ⁻¹	R ²		
BO_NaOH	43	-10	-0,0041	0,94	41	0,0159	0,99	33	84
BO_KOH	20	12	0,007	0,99	16	0,0039	0,91	32	36
BO_MIPA	37	-28	-0,0063	0,99	49	0,0279	0,99	9	86
BO_TIPA	51	20	0,0094	0,98	42	0,0531	0,95	71	93
BO_NH ₃	10	29	0,0027	0,97	74	0,0194	0,99	39	84
BO_DIPA	45	11	-0,005	0,99	27	0,0178	0,91	56	72

Conforme apresentado na Tabela 6.16, a adsorção de RhB às amostras que apresentaram grupos OH superficiais, Figura 6.14 - FTIR, apresentaram

maior taxa de adsorção, já as amostras BO_NH₃ e BO_KOH apresentaram baixa adsorção do corante. Todas as amostras apresentaram atividade catalítica na degradação de RhB quando irradiadas com lâmpada de xenônio, exceto a amostra BO_KOH e isto será discutido adiante.

A amostra BO_NH₃ apresenta a maior atividade catalítica dentre as amostras obtidas, apesar da baixa adsorção, e a única dentre as amostras que quando irradiada por LED não desorveu RhB, o que pode ser atribuída a um efeito da mistura de compostos (DRX e Raman). As amostras BO_DIPA e BO_TIPA apresentaram comportamentos de fotocatalise, adsorção e desorção semelhantes. Quando irradiadas com LED inicialmente desorveram RhB e posteriormente a concentração de RhB reduziu, indicando que houve a degradação lenta da RhB por através destas amostras.

Podemos observar no perfil dos gráficos da Figura 6.23 que os ensaios realizados com LED levaram, nos primeiros minutos, a um aumento na concentração de RhB em solução, isso deve-se a desorção da RhB devido ao aquecimento provocado pelo LED. A montagem do sistema de fotocatalise, com a lâmpada de Xe submersa na solução leva a um resfriamento mais eficiente na lâmpada de Xe que no LED. Podemos interpretar, portanto, os resultados dos ensaios fotocatalíticos utilizando LED como um ensaio de desorção de RhB.

Entre as amostras de α -Bi₂O₃, BO_MIPA, BO_KOH e BO_NaOH, os resultados dos ensaios de FH e desorção foram diferentes entre si e interessantes: as amostras obtidas com MIPA e NaOH, apresentaram comportamentos semelhantes, enquanto as amostras obtidas com hidróxidos diferiram largamente. A amostra BO_KOH teve comportamento diferente das

demaís: não apresentou atividade catalítica quando irradiada com lâmpada de xenônio e quando irradiado com LED não apresentou variações significativas na concentração de RhB. Podemos observar que no caso da amostra BO_NaOH, quando irradiada com LED, desorve o corante, elevando a sua concentração para a mesma da amostra BO_KOH após os 120 minutos de ensaio. Isto indica que pode não ter havido degradação fotocatalítica na amostra BO_KOH, apenas alcançado um novo estado de equilíbrio de adsorção-desorção de RhB. Dessorção do corante ocorre em intensidade maior na amostra BO_MIPA quando irradiada por LED, Tabela 6.16.

As amostras de α -Bi₂O₃ apresentam diferenças na região do espectro entre 2800 e 4000 cm⁻¹, observa-se que a amostra BO_MIPA apresenta intensa banda centrada em 3410 cm⁻¹, enquanto a BO_NaOH apresenta uma fraca absorção e o BO_KOH mais fraca ainda. BO_MIPA e BO_NaOH apresentam também uma pequena banda em 3741cm⁻¹ indicando a presença de OH na superfície do material (Tabela 6.11).

As análises de pZ demonstraram a afinidade das amostras BO_KOH e BO_NaOH por H⁺, os espectros FTIR e ensaios de adsorção de RhB confirmam a atração eletrostática por cátions, como a RhB. Os espectros FTIR das demonstram que a amostra BO_KOH não apresenta grupos terminais capazes de estabelecer ligações intermoleculares com a RhB, confirmando que esta atração é eletrostática. A adsorção de RhB às amostras BO_NaOH e BO_MIPA ocorrerão por atração através de forças intermoleculares entre o grupo COOH da RhB e Bi-OH ou Bi=O superficiais. A amostra BO_NaOH apresenta o maior valor de adsorção dentre as amostras de α -Bi₂O₃, Tabela 6.16, já que o processo ocorre por ambas as forças de atração, a eletrostática e a intermolecular.

A dessorção observada no ensaio com LED se dá devido ao aquecimento, forças intermoleculares são mais sensíveis ao aquecimento, diferentemente de forças iônicas. Com o aquecimento nas amostras BO_MIPA e BO_NaOH observamos a dessorção de RhB, devido ao aquecimento. A dessorção entre estas duas amostras foi menor para a BO_NaOH pois parte da adsorção também ocorre por via eletrostática, mais resistente ao aquecimento, conforme observado para a amostra BO_KOH.

A titulação de pZ x pH, demonstrou que no pH 5,0, pH do ensaio de FH com RhB o pZ das amostras são 10, 16 e 28 para as amostras BO_KOH, BO_NaOH e BO_MIPA, respectivamente. O que significa que no pH da FH estão adsorvidas à superfície do catalisador íons H^+ e moléculas de RhB, que é catiônica o que têm três implicações na atividade fotocatalítica:

Primeira, a fotodegradação de poluentes orgânicos também é influenciada pelo pH da solução e pelo pH da superfície do catalisador. O aumento da acidez da superfície acelera a transferência de elétrons fotogerados da banda de condução do catalisador para o centro ácido da superfície, o que aumenta a taxa de transferência de elétrons entre as interfaces e também inibe a recombinação de elétrons-lacuna. (78) A presença de OH terminais nas amostras BO_NaOH e BO_MIPA resulta que suas superfícies são mais propensas a absorver o H^+ , aumentando assim a eficiência quântica.

Segunda, durante a fotocatalise heterogênea, a alta dispersão do fotocatalisador é vital para a eficiência de fotorreatores de leito, suspensões com valores de potencial Zeta maiores ou iguais a ± 30 mV formam uma suspensão coloidal estável. (77) A suspensão de BO_KOH terá partículas mais agregadas

que as demais, e a amostra BO_MIPA está perto do estado coloidal. A dispersão do material resulta em agregados de tamanhos pequenos, o que é melhor para absorção de luz, já que uma porção maior das partículas pode ser irradiada, a agregação aumenta o número de partículas sombreadas pelas partículas vizinhas. (79)

Terceira, a carga de superfície das partículas tem um efeito não apenas nos processos de agregação, mas também influencia a adsorção de diferentes compostos, especialmente aqueles com forma iônica. Devido à atração eletrostática ou fenômenos de repulsão, pode ser um fator determinante se as moléculas reagirem diretamente na superfície do catalisador ou interagirem com os radicais liberados no meio aquoso. (79)

Os resultados de FH, adsorção e dessorção sustentados pelas análises de FTIR e pZ das amostras de α -Bi₂O₃ (BO_MIPA, BO_KOH e BO_NaOH), demonstram que há uma dependência entre o tipo de interação do corante com o material para que haja a degradação fotocatalítica, a adsorção precisa acontecer com a orientação adequada. A adsorção por atração intermolecular dos grupos COOH da molécula de RhB e a superfície do material permitirá o processo de degradação por sensibilização por corante, o mesmo não ocorrerá se a adsorção ocorrer por interações eletrostáticas com o centro positivo da molécula de RhB.

Os materiais sintetizados não degradaram a solução de fenol confirmando que o processo fotocatalítico utilizando radiação visível só é possível nestas amostras via sensibilização por corante.

Na Tabela 6.17, são apresentados resultados de FH com as fases α e γ de Bi₂O₃, com RhB para comparação e outras moléculas, a título de exemplo. A

amostra BO_TIPA apresentou taxas de degradação e constante k na mesma ordem de grandeza de $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, com formatos geométricos definidos reportadas na literatura (44), sendo que formatos irregulares apresentaram valores de k menores (36), chegando a uma diferença de três ordens de grandeza (39) para partículas sem forma definida. Entretanto, não se desconsidera a possibilidade da atividade catalítica da amostra BO_TIPA ser elevada devido à presença de impurezas, uma vez que a amostra BO_NH₃ apresenta mistura de compostos e elevada atividade catalítica. Os valores de k e taxas de degradação de RhB para as amostras BO_NaOH e BO_MIPA estão concordantes com a literatura, conforme apresentado na Tabela 1.16.

6.2.1. BOX em função da base

Os oxihaleto de bismuto preparados apresentaram colorações diferentes entre si em função do haleto e da base, exceto para o BiOCl que se apresentou branco com todas as bases, conforme apresentado na Figura 6.24.

Figura 6.24. Fotografias das amostras dos oxihaleto de bismuto obtidas a partir de diferentes soluções básicas. BOC (a, b, c), BOB (d, e, f), BOI (g, h, i), da esquerda para direita amostras precipitadas com NaOH, NH₄OH e MIPA.

Tabela 6.17. Efeito da fase, morfologia e *band gap* na degradação fotocatalítica de moléculas orgânicas

Ref.	Fase/ forma	<i>Band gap</i> eV	Molécula alvo	Irradiação /tempo	% degradação	k min ⁻¹
(1)	α	2,80	RhB	Luz solar 15 min	21	0,0208
(43)	α	2,68	AM	Xe 500W 4h	67	0,0045
(34)	α	2,86	AM	UV 16 h	99	0,0070
(32)	α	2,56	RhB MB AM	Xe 300 W 4h	69 54 32	0,0035 0,0029 0,0013
(37)	α	2,85	17α- etinilestradiol	Xe 500 W 40 min	40	0,0124
(35)	α	2,8	AM	Xe 300W 90 min	13,9	0,0018
			4-cloro-fenol		12,3	0,0013
(46)	α	2,82	Isopropanol (g)	Xe 300W 8h	42	
(44)	α	2,81	RhB	UV, λ=365 nm 180 min	42,3	0,0029 5
	γ				95,6	0,0167 1
(45)	α Flores	2,70	RhB	Visível 5 h	53	0,0026
	α Bastões	2,82			85	0,0063
	α Pacote	2,84			93	0,0088
	α Ramos	2,88			96	0,0110
(36)	γ-Bi ₂ O ₃	2,67	RhB	Hg 375 W com filtro UV 60 min	62,9	0,0165
	Irregular	2,68			97,4	0,0606
	Bastão	2,70			87,7	0,0350
	Folha aglomerado	2,72			50,3	0,0116
(39)	γ	2,83	RhB	Vísivel 480 min	Ads: 11 FH: 24	1,02.10 ⁻⁶ 1,03.10 ⁻⁵

*RhB: rodamina B, AM: alaranjado de metila, MB: azul de metileno.

Na Figura 6.25 são apresentados os difratogramas das amostras de BiOCl, podendo-se observar que a utilização de diferentes bases não altera a natureza e pureza cristalinas dos precipitados obtidos, que são concordantes com o padrão BiOCl JCPDS 01-085-0861. Na Tabela 6.18 os parâmetros de intensidade, ângulo 2θ da difração do plano e tamanho do cristalito calculados para as amostras BOC.

Figura 6.25. Difratomogramas das amostras de oxicloreto de bismuto preparadas através de diferentes soluções básicas.

Tabela 6.18. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas das amostras de BOC apresentados na Figura 1 e equações de Scherrer (Equação 1).

Direção (hkl)	(001) (2θ padrão: 12,0)				(101) (2θ padrão: 25,1)			
Amostra	$d_{(hkl)}$ (Å)	T (nm)	I/I_{max}	2θ	$d_{(hkl)}$ (Å)	T (nm)	I/I_{max}	2θ
BOC_MIPA	7,40	13,5	0,33	11,95	3,43	21,8	0,73	25,92
BOC_NH ₃	7,35	15,1	0,60	12,03	3,42	23,9	1,00	26,05
BOC_NaOH	7,42	9,3	0,66	11,92	3,43	17,6	0,88	25,95
Direção (hkl)	(110) (2θ padrão: 32,5)				(102) (2θ padrão: 33,5)			
Amostra	$d_{(hkl)}$ (Å)	T (nm)	I/I_{max}	2θ	$d_{(hkl)}$ (Å)	T (nm)	I/I_{max}	2θ
BOC_MIPA	2,74	40,0	1,00	32,62	2,67	14,6	0,55	33,48
BOC_NH ₃	2,73	33,2	0,88	32,74	2,67	19,6	0,87	33,57
BOC_NaOH	2,74	31,9	1,00	32,64	2,67	11,9	0,83	33,48

*T= tamanho do cristalito.

Considerando-se a face de maior intensidade como a de crescimento preferencial, a amostra BOC_NH₃ apresenta como preferencial a face (101) enquanto a face (110) é preferencial para as amostras BOC_MIPA e BOC_NaOH. A direção [001] não foi preferida por nenhuma das amostras, o que é esperado, uma vez que é bem reportado na literatura que esta face é selecionada em valores baixos de pH. (8)(14) Na amostra BOC_NaOH, que é a base mais forte dentre as utilizadas, apresenta os domínios cristalinos de menores dimensões, assim como ocorreu com amostra de BO_NaOH, confirmando que bases fortes favorecem mais a nucleação que o crescimento.

Na Figura 6.26 são apresentados os difratogramas das amostras obtidas utilizando íon brometo como precursor, observa-se que há diferenças na natureza cristalina de cada amostra. A utilização de NaOH como agente de precipitação levou a formação de $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$, as amostras obtidas com MIPA e NH_4OH apresentam concordância com o padrão de BiOBr – JCPDS 01-078-0348. Na Tabela 6.19 os parâmetros de intensidade, ângulo 2θ da difração do plano e tamanho do cristalito das amostras BOB_MIPA e BOB_ NH_3 .

Figura 6.26. Difratogramas das amostras de oxi-brometos de bismuto.

Tabela 6.19. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas apresentados na Figura 1 e equações da Lei de Bragg e Scherrer.

Direção (hkl)	(001) (2θ padrão:10,9)				(101) (2θ padrão: 25,2)			
Amostra	$d_{(hkl)}$ (Å)	T (nm)	I/I_{max}	2θ	$d_{(hkl)}$ (Å)	T (nm)	I/I_{max}	2θ
BOB_ NH_3	8,13	23,8	1,00	10,88	3,53	32,9	0,17	25,22
BOB_MIPA	7,96	8,5	0,19	11,11	3,51	15,7	0,21	25,35
Direção (hkl)	(110) (2θ padrão:32,2)				(102) (2θ padrão: 31,7)			
Amostra	$d_{(hkl)}$ (Å)	T (nm)	I/I_{max}	2θ	$d_{(hkl)}$ (Å)	T (nm)	I/I_{max}	2θ
BOB_ NH_3	2,77	32,3	0,19	32,26	2,82	27,3	0,86	31,72
BOB_MIPA	2,76	12,6	0,66	32,37	2,80	18,7	1,00	31,88

*T = tamanho do cristalito.

Observa-se que a obtenção de BiOBr com a MIPA e NH_4OH apresentam diferenças em seus crescimentos de planos preferenciais. O tamanho dos cristalitos das amostras BOB_MIPA são menores que os da BOC_ NH_3 , embora o valor do pK_b dessas duas bases sejam próximos, 9,4 e 9,25, respectivamente. Portanto, esta diferença pode ser explicada pelo impedimento histórico provocado pela molécula de MIPA, levando a cristalitos menores, assim como foi observado entre as amostras BOC_MIPA e BOC_ NH_3 .

Na Figura 6.27 são apresentados os difratogramas das amostras oxiiodetos de bismuto obtidas a partir das três bases utilizadas. Observa-se que as amostras apresentam concordância com picos do padrão BiOI - JCPDS 00-010-0445, entretanto os difratogramas com picos largos e pouco definidos apontando baixa cristalinidade do material.

Figura 6.27. Difratogramas das amostras de oxiiodetos de bismuto preparados em pH 9.

Na Tabela 6.20 os parâmetros de intensidade, ângulo 2θ da difração do plano e tamanho do cristalito das amostras BOI. Devido à baixa cristalinidade das

amostras os valores são aproximados, podemos observar que os cristalitos são inferiores a 10 nm.

Tabela 6.20. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas das amostras de BOI apresentados na Figura 6.27 e equações de Scherrer (Equação 1).

Direção (hkl)	(102) (2 θ padrão: 29,6)				(110) (2 θ padrão: 31,7)			
Amostra	$d_{(hkl)}$ (Å)	T (nm)	I/I_{max}	2θ	$d_{(hkl)}$ (Å)	T (nm)	I/I_{max}	2θ
BOI_MIPA	3,08	7,4	1,0	29,0	2,83	8,3	0,7	31,6
BOI_NH ₃	3,07	8,2	1,0	29,1	2,82	8,0	0,6	31,7
BOI_NaOH	3,06	6,5	1,0	29,2	2,80	9,8	0,7	31,9

*T= tamanho do cristalito.

Nas Figuras de 6.28 a 6.30 e Tabelas 6.21 a 6.23 são apresentados os espectros FTIR e os valores de centros de banda das amostras de oxihaleto preparadas com as diferentes bases.

Observa-se que há concordância entre os espectros das amostras BOC, Figura 6.28, e os difratogramas, não são observadas diferenças que sugiram tratar-se de compostos diferentes. A banda que pode ser atribuída a ligações Bi-O, em 530 cm^{-1} , não apresenta desvio entre as amostras. (1,8) (71) (72) A amostra BOC_MIPA um espectro mais ruídos, com a presença de bandas pouco intensas, que pode ser atribuído a impurezas remanescentes da síntese.

Figura 6.28. Espectros FTIR das amostras BOC obtidas com as diferentes bases.

Tabela 6.21. Valor do número de onda onde são observadas absorções IV nas amostras BOC_MIPA, BOC_NH₃ e BOC_NaOH

BOC_NaOH	BOC_NH ₃	BOC_MIPA
cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
		3780
3478	3478	3428
1620		1611
1464		1480
1384	1384	1388
848		846
		612
530	530	530

A amostra BOC_MIPA difere das amostras obtidas com bases inorgânicas, assim como ocorreu na síntese dos óxidos, pela presença de grupos OH terminais e livres, correspondentes às absorções observadas nas regiões compreendida entre 4000 e 3000 cm⁻¹ e em cerca de 1615 cm⁻¹, indicando que apresentarão diferenças entre si na capacidade de adsorção e atividade fotocatalítica.

(1,8)(41)(73)

Na Figura 6.29 observa-se os espectros das amostra de oxibrometos de bismuto obtidas, assim como na DRX, a amostra BOB_NaOH apresenta natureza diferente das amostras BOB_MIPA e BOB_NH₃. Na região de baixa frequência observam-se que as vibrações da amostra BOC_NaOH diferem das demais amostras, correspondendo às diferentes ligações na qual o Bi está envolvido nesta amostra. Na região de alta frequência observa-se novamente a presença de bandas OH terminal em amostra preparada com MIPA, o mesmo não se observa na amostra de BiOBr obtida com NH₄OH.

Figura 6.29. Espectros FTIR das amostras BOB obtidas com as diferentes bases.

Tabela 6.22. Valor do número de onda onde são observadas absorções IV nas amostras BOB_MIPA, BOB_NH₃ e BOB_NaOH

BOB_NaOH	BOB_NH ₃	BOB_MIPA
cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
		3726
3460	3476	3471
	1629	
1381		
607	518	518
523	411	411

Na Figura 6.30 e Tabela 6.23 são apresentados os espectros e calores de centro de bandas para as amostras de BiOI, que também não apresentam diferenças significativas entre si, confirmando o DRX. No caso dos iodetos de bismuto não foram observadas bandas correspondentes a grupos OH superficiais.

Figura 6.30. Espectros FTIR das amostras BOI obtidas com as diferentes bases.

Tabela 6.23. Valor do número de onda onde são observadas absorções IV nas amostras BOI_MIPA, BOI_NH₃ e BOI_NaOH

BOI_NaOH	BOI_NH ₃	BOI_MIPA
cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
3455	3455	
1626	1626	
1382	1382	
	846	846
548	547	553
407	407	407

Na figura 6.31 são apresentados os resultados de análises de espectroscopia UV-Vis. Pode-se observar pelos espectros eletrônicos UV-Vis que a absorção de energia varia em conforme o haleto, e varia pouco entre a base utilizada. As amostras de BiOI tiveram seus *band gaps* determinados pela equação de Planck, Equação N, uma vez que não foi possível a determinação pelo método de Tauc, já que suas extrapolações estariam em valores abaixo de 2,5 eV.

$$E_g = 1,23 \times 10^{-6} / \lambda \text{ (Eq. N)}$$

Onde E_g é o valor em eV de energia de *band gap* calculado e λ é o valor do comprimento de onda em metros.

Figura 6.31. DRS das amostras de oxihaleto de bismuto obtidas com as diferentes bases e aplicação do método de Tauc. (A) Oxichloretos, (B) oxibrometos e (C) oxiodetos de bismuto.

Na Tabela 6.24 são resumidos os valores de comprimento de band gap determinados para cada oxihaleto, bem como seus valores de *band gap* e BV e BC, calculadas utilizando as equações 5 e 6. Observa-se que entre as amostras do grupo BOB e grupo BOC não há praticamente diferença nos valores de E_g e bordas de bandas. Nas amostras de BiOI, que apresentaram baixa cristalinidade e presença de impurezas no DRX, essas diferenças são relevantes, indicando que esses fatores afetam o *band gap* e bordas de bandas, o que deve diferenciar a atividade catalítica entre essas amostras.

Tabela 6.24. Energias de *band gap* e bandas de valência e condução dos oxihaleto obtido

Amostra	Eletronegatividade Absoluta (eV) X	Energia de <i>Band gap</i> (eV) E_g	Banda de Condução (eV) E_{bc}	Banda de valência (eV) E_{bv}
BOC_MIPA	4,64	3,45	-1,59	1,87
BOC_NH ₃		3,42	-1,57	1,85
BOC_NaOH		3,39	-1,56	1,84
BOB_MIPA	4,49	2,86	-1,44	1,42
BOB_NH ₃		2,93	-1,48	1,46
BOB_NaOH	4,76	2,89	-1,19	1,71
BOI_MIPA_pH9	4,31	2,56	-1,47	1,09
BOI_NH ₃ _pH9		2,13	-1,26	0,88
BOI_NaOH_pH9		2,48	-1,43	1,05

É bem reportado na literatura que em oxihaleto de bismuto as espécies responsáveis formadas e responsáveis pelas reações redox são o $O_2^{\cdot-}$ formado na BC e a lacuna formada na BV. Ensaios prévios utilizando BiOCl em solução de fenol e irradiação com lâmpada UV confirmaram maior eficiência na degradação do fenol quando O_2 era borbulhado no sistema. O potencial de redução do par $O_2/O_2^{\cdot-}$ é de -0,28 eV e do par $OH^{\cdot}/\cdot OH$ é de 1,99 eV, portanto de acordo com os valores encontrados na Tabela 6.24, se irradiadas no comprimento de onda adequado à excitação, todas as amostras apresentam potenciais que indicam que apresentarão atividade fotocatalítica.

Os resultados da análise de textura das amostras obtidas são apresentados nas tabelas de 6.25 a 6.27, e suas isotermas apresentadas na Figura 6.32.

Figura 6.32. Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 nas amostras (A) BOC (B) BOB e (C) BOI com cada base utilizada para precipitação.

As isothermas das amostras BOC_MIPA, BOB_MIPA, BOC_NaOH, BOB_NH₃ e todas as amostra BOI apresentam isoterma Tipo III e histerese do tipo H3 indicando que as partículas são placas macroporosas. As amostras BOC_NH₃, BOB_NaOH e apresentam isoterma Tipo VI indicando que são formados de placas não porosas e altamente uniformes, a histerese das amostras BOC_NH₃, BOB_NaOH também é tipo H3. (70)

Nas Tabelas de 6.25 a 6.27 são apresentados os valores de área superficial, volume e tamanho de poros para as amostras de oxihaleto preparadas. Observa-se que a amostra BOC_NaOH, que apresentou os menores cristallitos da série, apresenta maior área superficial, as amostras BOC_NH₃ e BOC_MIPA apresentaram tamanho de cristallito e áreas próximas.

Tabela 6.25. Resultados da análise de textura das amostras de BiOCl em pH=9

	BOC_NaOH	BOC_NH3	BOC_MIPA
Área superficial (m ² g ⁻¹)	33	16	15
Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	0,18	0,06	0,15
Raio de poros (nm)	1,2	1,4	1,8

Tabela 6.26. Resultados da análise de textura das amostras de BiOBr em pH=9

	BOB_NaOH	BOB_NH3	BOB_MIPA
Área superficial (m ² g ⁻¹)	20	39	9
Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	0,05	0,05	0,03
Raio de poros (nm)	1,4	1,6	1,4

Tabela 6.27. Resultados da análise de textura das amostras de BiOI em pH=9

	BOI_NaOH	BOI_NH₃	BOI_MIPA
Área superficial (m ² g ⁻¹)	5	5	6
Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	2	2	3
Raio de poros (nm)	3	3	1,5

Considerando que as isotermas de adsorção de N₂ desses materiais indica que são materiais não porosos a diferença entre a área das amostras BOC_MIPA e BOC_NaOH, e BOB_NH₃ e BOB_MIPA podem ser explicadas pelas diferenças em formações e estruturas das partículas e agregados que os contém. A amostra BOB_MIPA, que apresenta cristalitos também menores que da amostra BOB_NH₃, pode ter seu crescimento semelhante ao observado para as amostras BO_MIPA na seção anterior, o que condiz com seu baixo valor de área, enquanto o BOB_NH₃ formaria estruturas análogas às BiOCl em flores. Na Figura 6.33 são apresentadas imagens MEV da amostra BOC_MIPA e BOC_NaOH, observa-se

que ambas formam estruturas hierárquicas em formas de flores. Entretanto na amostra BOC_NaOH apresenta estruturas mais fechadas, que diminui o tamanho dos poros entre as placas que formam as flores, aumentando assim a área superficial.

Figura 6.33. MEV amostras (A) e (B) BOC_NaOH e (C) BOC_MIPA com diferentes magnificações, indicadas na imagem.

6.2.2. Proposta de formação de BOX

As reações iniciais de formação também se iniciam com a hidrólise do íons Bi^{3+} levando inicialmente à formação de BiONO_3 e óxidos *clusters*, tipo $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_5$, como resultado da hidrólise do $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, conforme discutido na seção anterior. (25,28,43) A adição do ácido do haleto e a elevação do pH elevam as concentrações dos íons OH^- e X^- ,

que irão deslocar o NO_3^- para formação de BiOX , de acordo com as equações de O a R.

Segundo a teoria de ácidos e bases de Pearson, o Bi^{3+} é um ácido intermediário, quando hidroliza e forma BiO^+ passa a ser considerado um ácido duro. Dentro desta teoria os íons OH^- e Cl^- são bases duras, Br^- uma base intermediária e o I^- uma base mole. Segundo esta teoria ácidos duros preferem ligar-se a bases duras, e ácidos moles à bases moles, a interação entre ácidos duros e bases duras é principalmente iônica, enquanto a interação entre ácidos moles e bases moles é predominantemente covalente.

Conforme observado pelos DRX das amostras BiOCl , são amostras puras, a formação do BiOCl é preferencial, visto que é o Cl^- é uma base dura. Entre as três amostras de BiOCl obtidas a amostra BOC_NaOH apresentou os picos mais largos, indicando menor cristalinidade da amostra, quando comparada as outras duas. Na síntese da amostra BOC_NaOH , sendo o NaOH uma base forte, há elevada concentração de íons OH^- , que também sendo uma base dura irá concorrer com os íon Cl^- na ligação aos núcleos ácidos BiO^+ . Já nas amostras BOC_NH_3 e BOC_MIPA a síntese é realizada com bases mais fracas, portanto há menor concentração de íons OH^- concorrendo com os íons Cl^- , desta maneira, as

amostras podem se formar de maneira mais cristalina, conforme observado no DRX.

No caso do íon Br^- , que é uma base intermediária observa-se que quando há a utilização de base forte, NaOH , houve a formação de composto com deficiência de haleto, $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$. A maior quantidade de íons OH^- livre na síntese da amostra BOB_NaOH e este íon sendo uma base dura explicam a formação deste composto enquanto as bases mais fracas levam a formação de BiOBr , que com menor concentração de íons OH^- livres tem maior possibilidade de se formar.

No caso das amostras de BiOI , sendo o I^- uma base mole, explica-se a baixa cristalinidade destas amostras, e novamente a amostra obtida com NaOH apresentou o difratograma com menos sinais de boa cristalinidade.

Na Figura 6.34 são apresentados difratogramas de amostras de BiOI obtidas com as mesmas bases, entretanto em pH 7, onde a concentração de íons OH^- é baixa, há formação de oxiiodetos mais cristalinos, a amostra obtida com NaOH apresenta difratograma mais nítido e menos ruído que o da amostra obtida em pH 9. Confirmando que há concorrência entre os íons OH^- e I^- , analogamente confirma a concorrência entre OH^- e Br^- .

Figura 6.34. Difratogramas das amostras de oxiiodetos de bismuto preparados em pH 7.

Na Tabela 6.28 os parâmetros de intensidade, ângulo 2θ da difração do plano e tamanho do cristalito das amostras BOI, as amostras obtidas em pH 7 os cristalitos cresceram mais na direção [110] do que as obtidas em pH 9.

Tabela 6.28. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas das amostras de BOI_pH7 apresentados na Figura 6.34 e equações de Scherrer (Equação 1).

Direção (hkl)	(102) (2 θ padrão: 29,6)				(110) (2 θ padrão: 31,7)			
Amostra	$d_{(hkl)}$ (Å)	T (nm)	I/I_{max}	2θ	$d_{(hkl)}$ (Å)	T (nm)	I/I_{max}	2θ
BOI_pH7_MIPA	3,04	6,7	0,9	29,4	2,82	21,4	1,0	31,7
BOI_pH7_NH ₃	3,07	9,1	1,0	29,6	2,83	17,9	0,7	31,6
BOI_pH7_NaOH	3,02	7,7	0,9	29,4	2,81	22,0	1,0	31,7

*T= tamanho do cristalito.

6.2.3. Fotocatálise em BOX obtidos com as diferentes bases

Na Figura 6.35, são apresentados os resultados dos ensaios de fotocatálise heterogênea com irradiação por LED azul ($\lambda = 440$ nm) para as amostras de BOI aplicadas na degradação de solução de fenol 50 mg L^{-1} , na Tabela 6.29 são apresentados os valores de porcentagem de adsorção e fotodegradação do fenol, a constante k de velocidade de degradação e o valor de R^2 da reta que determinou este valor. Observa-se que a amostra BOI_MIPA apresentou 80 % de degradação fotocatalítica de a menor degradação da série de amostras, seguido da amostra BOI_NaOH com 76% de degradação e a amostra BOI_NH₃ que apresentou apenas 36% de degradação. Esta diferença pode ser explicada pelos diferentes valores de E_g , observa-se que quanto menor o *band gap* menor o valor da degradação, o que pode estar associado a uma maior facilidade de recombinação do par elétron-lacuna. Além disso, os valores das bordas das BV são maiores e da BC menores para as amostras com maior *band gap*, o que também pode favorecer as reações nas amostras BOI_MIPA e BOI_NaOH. Os valores de área

superficial para essas amostras são pequenos e próximos uns dos outros, não tendo relação, portanto, com as diferenças nas atividades catalíticas.

Figura 6.35. Resultado FH com LED azul e amostras de BiOI aplicadas em solução de fenol 540 mg L⁻¹.

Tabela 6.29. Resultados dos ensaios de fotocatalise heterogênea com amostras de BiOI em solução de fenol 50 mg L⁻¹ irradiadas com LED azul

Amostra	% adsorção	Irradiação		
		LED		
		% FH	k/ h ⁻¹	R ²
BOI_MIPA	13	80	0,97	0,93
BOI_NaOH	14	76	0,69	0,91
BOI_NH ₃	10	32	0,14	0,91

Na Figura 6.36, são apresentados os resultados dos ensaios de fotocatalise heterogênea com irradiação com lâmpada de Xe e as amostras de BOB aplicadas na degradação de solução de fenol 50 mg L⁻¹, na Tabela 6.30 são apresentados os valores de porcentagem de adsorção e fotodegradação do fenol e a constante k. Entre as amostras de oxibrometos de bismuto a amostra BOB_NaOH, que apresentou composição Bi₃O₄Br, apresentou a melhor taxa de degradação 62%. Entre as amostras de BiOBr a amostra BOB_NH₃ apresentou 52 % de degradação e a amostra BOB_MIPA 13%. A diferença de área superficial entre essas amostras

pode explicar a diferença entre os valores de adsorção, a amostra BOB_NH₃ apresentou área de 39 m² g⁻¹ enquanto a amostra BOB_MIPA a área foi de 9 m² g⁻¹.

Figura 6.36. Resultado FH com lâmpada de Xe e amostras de BiOBr aplicadas em solução de fenol 50 mg L⁻¹.

Tabela 6.30. Resultados dos ensaios de fotocatalise heterogênea com amostras de BiOBr em solução de fenol 50 mg L⁻¹ irradiadas com lâmpada de Xe

Amostra	% adsorção	Irradiação		
		Xe		
		% FH	k/ h ⁻¹	R ²
BOB_MIPA	0	13	0,05	0,97
BOB_NaOH	1,8	62	0,30	0,96
BOB_NH ₃	17	52	0,16	0,95

Na Figura 6.37, são apresentados os resultados dos ensaios de fotocatalise heterogênea com irradiação com lâmpada de UV e as amostras de BOC aplicadas na degradação de solução de fenol 50 mg L⁻¹, na Tabela 6.31 são apresentados os valores de porcentagem de adsorção e fotodegradação do fenol e a constante k.

Figura 6.37. Resultado FH com radiação UV e amostras de BiOCl aplicadas em solução de fenol 50 mg L⁻¹.

Tabela 6.31. Resultados dos ensaios de fotocatalise heterogênea com amostras de BiOCl em solução de fenol 50 mg L⁻¹ irradiadas com radiação UV

Amostra	% adsorção	Irradiação		
		UV		
		% FH	k min ⁻¹	R ²
BOC_MIPA	5	94	0,0916	0,90
BOC_NaOH	0	100	0,1148	0,91
BOC_NH ₃	0	98	0,0795	0,93
fotólise	-	99	0,0988	0,92

Muito embora os valores de degradação de fenol pela fotólise provocada pela radiação UV, este processo de oxidação leva à formação de quinolonas, conforme foi observado nos cromatogramas dessas amostras, o que não foi observado nas amostras irradiadas com BiOCl. Ensaio preliminares de fotodegradação de fenol utilizando amostras de BiOCl levaram a completa mineralização do fenol, segundo análise de carbono orgânico total. De modo que a contribuição do processo de fotólise do fenol não é tão significativo frente a fotocatalise heterogênea com o BiOCl.

Ensaio para degradação de rodamina B, RhB, utilizando os oxihaleto preparados não foram possíveis de realizar, por a adsorção do corante nas amostras foi muito intenso, deixando a solução com concentrações de RhB abaixo do limite de detecção do equipamento. Entretanto a irradiação dos sólidos com o corante adsorvido levou a descoloração dos mesmos em intervalos inferiores a 30 minutos em todas as amostras quando irradiados com LED, conforme apresentado no ensaio qualitativo apresentado na Figura 6.38.

Figura 6.38. Ensaio qualitativo para avaliação da atividade catalítica dos BiOX preparados com as diferentes bases e irradiadas com LED azul para descoloração de RhB. Da esquerda para direita: 0 minutos, 15 minutos e 30 minutos de irradiação.

Na Tabela 6.32 são apresentados alguns valores encontrados na literatura para degradação fotocatalítica utilizando oxihaleto de bismuto, as amostras aqui obtidas apresentaram resultados mais satisfatórios em intervalos de tempo em geral menores do que os observados na literatura.

Tabela 6.32. Efeito da fase, morfologia e *band gap* na degradação fotocatalítica de moléculas orgânicas

Ref.	Material	<i>Band gap</i> eV	Molécula alvo	Irradiação /tempo	degradação	k min ⁻¹
(18)	BiOBr	2,76	Ácido salicílico e RhB	Halogênica $\lambda \geq 420$ nm	43%, 64 h 38%, 15 min	1,04 h ⁻¹ 3,7 min
(58)	BiOI	1,77	RhB	Xe 350W $\lambda \geq 420$ nm	99,6%, 60 min	
(56)	BiOCl	3,22	Fenol	Xe 350W (sem filtro)	53,6%, 2 h	0,0061
	BiOBr	2,64			48,9%, 2h	0,0049
	BiOI	1,77			14,2%, 2h	0,0014
(80)	BiOCl	3,36 3,33 3,30	RhB	Xe 300W	97%, 90 min 95%, 90 min 100%, 10 min	0,14 0,08 0,98
		3,36 3,33 3,30	Quinolina		92% 67% 97% em 90 minutos	0,045 0,042 0,290

6.3.1. Modificações com ultrassom de 25 kHz e potências variadas

Os benefícios da sonoquímica na criação de materiais nanoestruturais surgem principalmente da cavitação acústica, quando a onda ultrassônica passa pelo meio líquido, um grande número de cavidades são formadas e colapsadas em cerca de alguns microssegundos, o que pode gerar *in situ* uma pressão local e transitória de até 500 atm e temperatura elevada, ~5000 K, com taxas de aquecimento e resfriamento superiores a 109 K/s. Este efeito transitório rígido de calor e pressão pode efetivamente deslocar o átomo de O da rede de BiOCl. (49)

A primeira evidência de alteração pelo processo de sonicação foi observada pela alteração na coloração dos compostos obtidos. Os materiais precipitados apresentaram-se brancos e após o processo de sonicação a coloração mudou para cinza. Outro aspecto macroscópico alterado foi o aumento do tempo de decantação e filtração dos materiais, indicando que houve uma diminuição no

tamanho das partículas e/ou dos agregados que elas compõem. Nas Figuras Figura 6.39 e Figura 6.40 são apresentadas as fotografias das amostras obtidas por sonicação.

Figura 6.39. Fotografia das amostras (a) BOC_MIPA, (b) BOC_US100W, (c) BOC_US200W e (d) BOC_US400W.

Figura 6.40. Fotografia das amostras (a) BO_MIPA_p1, (b) BO_US100W, (c) BO_US200W e (d) BO_US400W.

Na Figura 41 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras obtidas, observa-se que o processo de sonicação não altera a natureza cristalina do material, exceto em 400W de potência do ultrassom, onde há formação de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Observa-se na Figura 41b o deslocamento de pico nas amostras irradiadas com US.

Figura 6.41. (A) Difratogramas das amostras obtidas pela irradiação da suspensão de BOC por US 25 Hz em com potências de 100 a 400W e (B) Destaque difratograma referente do pico correspondente da face 001.

Na Tabela 6.33 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos pelos difratogramas destas amostras.

Tabela 6.33. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas apresentados na Figura 6.41 e equações 1 e 2

Direção	001 (2 θ padrão: 12,0)				101 (2 θ padrão: 25,1)			
Amostra	d (Å)	Tamanho (nm)	I/I_{max}	2 θ	d (Å)	Tamanho (nm)	I/I_{max}	2 θ
BOC_MIPA	7,40	13,5	0,33	11,95	3,43	21,8	0,73	25,92
BOC_US100W	7,45	15,3	0,92	11,87	3,42	20,2	1,00	26,04
BOC_US200W	7,46	13,3	0,66	11,85	3,42	19,4	1,00	26,07
BOC_US400W	7,50	20,3	0,88	11,79	3,41	19,9	1,00	26,08
Direção	110 (2 θ padrão: 32,5)				102 (2 θ padrão: 33,5)			
Amostra	d (Å)	Tamanho (nm)	I/I_{max}	2 θ	d (Å)	Tamanho (nm)	I/I_{max}	2 θ
BOC_MIPA	2,74	40,0	1,00	32,62	2,67	14,6	0,55	33,48
BOC_US100W	2,72	21,5	0,90	32,85	2,68	13,9	0,87	33,46
BOC_US200W	2,72	17,5	0,82	32,90	2,67	13,8	0,83	33,48
BOC_US400W	2,73	9,45	0,59	32,79	2,68	15,7	0,85	33,41

A irradiação das amostras por US 25 kHz por 2 horas levou a mudanças das faces preferenciais expostas nos cristais. A amostra inicial, BOC_MIPA, apresentou a face (110) como preferencial, após a sonicação todas as amostras

apresentaram a face (101). Com o aumento da potência do ultrassom observa-se que há um aumento na distância interplanar na direção [001], e diminuição na intensidade da face (110), bem como dos cristalitos. Há uma tendência à diminuição do tamanho dos cristalitos com o aumento da potência do US, entretanto, na amostra BOC_US400W, devido ao formato irregular dos picos no difratograma, os parâmetros calculados são uma aproximação, não podendo, portanto, confirmar esta tendência.

Na Figura 6.42 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras BOC MIPA, BOC200W e BOC400W.

Figura 6.42. MEV amostras (a) BOC_MIPA magnificação de 5 mil, (b) BOC_MIPA (c) BOC_US200W e (d) BOC_US400W magnificações de 30 mil.

Na Figura 6.42a, apresenta a magnificação de 5 mil vezes da amostra BOC_MIPA, observa-se uma estrutura bem definida em escala micrométrica de nanofolhas aglomeradas de maneira a formar estruturas hierárquicas em 3D. Com uma ampliação maior, Figura 6.42b, foi possível medir os 39,8 nm de espessura da folha que compõe o aglomerado, valor que está em concordância com o DRX. Nas Figuras 6.42c e 6.42d são apresentadas as imagens obtidas para os compostos BOC_US200W e BOC_US400W, respectivamente. É possível observar que houve uma destruição das estruturas hierárquicas pela aplicação de ultrassom, levando à formação de nanoplacas, há diminuição dos tamanhos das partículas do material após a sonicação, o que reflete as observações durante o processo de decantação desses materiais.

Na Figura 6.43 são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e na Tabela 6.34 são apresentados os dados das análises de texturas das amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.

Figura 6.43. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 nas amostras BOC_MIPA, BOC_US100-400W.

Tabela 6.34. Resultados da análise de área superficial para os oxicloreto de bismuto modificados

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Tamanho de Poros (nm)
BOC_MIPA	15	0,15	0,18
BOC_US100W	11	0,10	0,17
BOC_US200W	9	0,10	0,15
BOC_US400W	4	0,04	0,20

A isoterma da amostra BOC_MIPA apresenta isoterma Tipo III, onde não há formação de monocamada identificável, e as moléculas adsorvidas são agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido não poroso ou macroporoso. Há histerese do tipo H3 que é atribuída a agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas e a presença de macroporos, poros maiores do que 50 nm. A estrutura hierárquica apresenta macroporos formados pelo arranjo das placas do material, a destruição destas estruturas leva à diminuição da área superficial do material. Com o aumento da potência do US há a destruição dessas estruturas, e modificação no perfil das histereses nas isotermas de adsorção-dessorção de N₂ do tipo H3 para o Tipo H4, que corresponde a agregados de cristais microporosos (< 2nm), o que está de acordo com os dados obtidos. (10,21)

Na Figura 6.44 são apresentados os espectros FTIR no intervalo 4000 a 380 cm⁻¹, onde, novamente, se observa concordância com as análises de DRX: há indícios de formação de nova fase somente para amostra BOC_US400W. Na Tabela 6.35 são apresentados os valores de número de onda correspondentes aos centros das bandas de absorção FTIR observados para cada amostra. Na Tabela 6.36 são apresentadas as bandas atribuídas as diferentes regiões de absorção compreendendo o infravermelho.

Figura 6.44. Espectros FTIR dos oxicloreto de bismuto modificados por sonicação.

Tabela 6.35. Valor do número de onda onde são observadas absorções IV nas amostras de BOC_MIPA e BOC_US.

BOC_MIPA	BOC_US100W	BOC_US200W	BOC_US400W
cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
3780, 3428	3780,	3544	3544
1611, 1480	3544	1611	1611
1388	1611,1388	1388	1471, 1388
1190, 1120	846	846,	846,
846, 612, 530	716, 542	716, 542	716, 542

As amostras submetidas à sonicação apresentaram pico em 3544 cm⁻¹, e ausência de banda larga observada na amostra BOC_MIPA, indicando que nas amostras sonicadas há grupos OH ligados à estrutura, enquanto na amostra BOC_MIPA há moléculas de H₂O de hidratação. Observa-se que o processo de sonicação causa um deslocamento na banda atribuída a ligação Bi-O de 530 para 542 cm⁻¹, indicando o enfraquecimento destas ligações, a maior liberdade de átomos de Bi aumenta ligeiramente a frequência desta banda.

Assim como o DRX, a análise de FTIR foi possível identificar a presença de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ na amostra BOC_US400W, a análise FTIR desta amostra indica que há presença de carbonato, devido a intensificação das bandas em 845, 1470 e 1607 cm^{-1} .

Na Figura 6.45 são apresentados os resultados de análises de DRX e FTIR para amostras preparadas na ausência de HCl, ou seja, a sonicação da suspensão preparada pela mistura de solução ácida de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ em solução 3 mol L^{-1} de MIPA, amostra BO_MIPA_p1. Foram empregadas as mesmas condições de sonicação, formou-se $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, também cinza, indicando que a sonicação com 400W a reações do Bi^{3+} com a solução de MIPA. A evolução da formação do $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ocorre com o aumento da potência do US, conforme DRX apresentado na Figura 6.45a. Na amostra BO_US100W observa-se a presença de dois picos não indexados em 2θ igual a $12,0^\circ$ e $29,4^\circ$, esses picos não aparecem na amostra BO_US200W, que apresenta todos os picos coincidentes com o padrão $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ JCPDS-01-084-1752, assim como a amostra BO_US400W que apresenta picos mais estreitos e intensos, indicando que o aumento da potência do US leva a um composto mais puro.

No espectro FTIR há o surgimento e intensificação das bandas correspondentes a grupos CO_3^{2-} , conforme apresentado nas figuras 6.45b. Observa-se também nos espectros FTIR das amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W a intensificação e estreitamento de banda em 716 cm^{-1} (Figura 6.44). Esta banda não é observada em nenhum espectro da Figura 6.45b, então provavelmente está relacionada a algum modo de vibração da ligação Bi-Cl que ganha liberdade com o processo de sonicação. A formação de carbonato na

amostra pode ocorrer pela degradação da molécula de MIPA sob as condições extremas provocadas pela sonicação.

Figura 6.45. (A) Difratoograma de raios X (B) Espectros FTIR de amostras $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ obtidas por sonicação.

Tabela 6.36. Atribuição de bandas observadas em amostras de BiOCl.

Número de onda (cm ⁻¹)	Banda atribuída	Ref.
510, 521	Bi-O	(71)(59) (64)
630	vibração Bi-O	(72)
1634	H ₂ O	(59)
843 e 1607	CO ₃ ²⁻ em Bi ₂ O ₂ CO ₃	(41)
844	“stretching” simétrico da vibração de Bi-O de espécies BiO ₃	(1) (71)
846	Bi-O-C	(72) (64)
1391	“stretching” simétrico e assimétrico de C=O	(41)(71)(64)
1470	CO ₃ ²⁻ livre	(41)
3200-3600	“stretching” OH	(1,8)(41)
3440	OH	(59)
3650 ± 15	OH terminais	(73)
3750 ± 15	OH terminais, OH livre	(73)

A espectroscopia Raman é uma ferramenta comum para avaliar defeitos em materiais, já que estes podem alterar o modo de vibração nos cristais, de modo que as bandas Raman possam ser movidos ou novas bandas possam aparecer. (81) Na Figura 6.46 são apresentados os espectros Raman das amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W, em todas as amostras são observadas as bandas em 143 e 202 cm⁻¹ típicas da estrutura de BiOCl, o que está em concordância com a análise de DRX. (55) (82) (81) Na Tabela 6.37 são apresentados os valores de centro de bandas das amostras e suas relações de intensidades. Na Tabela 6.38 são apresentados os valores das bandas de deslocamento Raman e suas atribuições.

Observa-se nos espectros que o processo de sonicação causa deslocamentos nas bandas correspondentes às ligações do bismuto e oxigênio,

indicando que modificações nestas ligações foram provocadas pela sonicação. Entretanto, a presença das bandas em 143 e 202 cm^{-1} , demonstram que a modificação não foi completa no material, havendo, portanto, a formação de defeitos na estrutura.

Figura 6.46. Espectros de espalhamento Raman dos oxicloretos de bismuto modificados por sonicação.

Tabela 6.37. Bandas Raman observadas nas amostras de BOC MIPA modificadas por US.

BOC_MIPA		BOC_US100W		BOC_US200W		BOC_US400W	
cm^{-1}	I/I_{max}	cm^{-1}	I/I_{max}	cm^{-1}	I/I_{max}	cm^{-1}	I/I_{max}
140,2	1	118,6	0,07	119,0	0,10	144,8	1
196,6	0,09	145,6	1	146,4	1	195,6	0,18
394,9	0,04	194,4	0,17	194,5	0,18		

Tabela 6.38. Atribuição de bandas Raman observadas para as amostras BiOCl (55)(82) (81)

Número de onda (cm^{-1})	Simetria	Banda atribuída
119	A_g	Movimentações do Bi
142	A_{1g}	Bi-Cl
200	E_g	Bi-Cl
395	B_{1g} E_g	Movimentações de O

A amostra BOC_MIPA apresenta uma banda em 394,9 cm^{-1} , que é atribuída a movimentações de átomos de oxigênio, o processo de sonicação leva ao

desaparecimento desta banda, indicando que essas ligações são afetadas pelo US. A irradiação com US de 100 e 200 W de potência levou ao surgimento de uma banda em 118 cm^{-1} atribuída à movimentações do átomo de Bi, o que está de acordo com o desaparecimento da banda em $394,9$; o Bi livre do O pode se movimentar. Pode-se observar também que há um deslocamento e alargamento das bandas o que pode ser atribuído à presença de VO. (55) (81) Na amostra BOC_US400W as bandas apresentam-se largas e com baixa intensidade, o mesmo é observado para as bandas das amostras de BO_US100-400W, conforme apresentado na Figura 6.47.

Figura 6.47. Espectros de espalhamento Raman das amostras de BO_US100-400W.

As análises de Raman e FTIR indicam que o processo de sonicação provoca quebra de parte das ligações Bi-O do sólido, o que é consistente com a formação de VO. A relação entre a existência de VO na superfície de BiOCl e a presença de grupos hidroxila já foi demonstrada. (59) Conforme foi observado nos espectros FTIR: há água na amostra BOC_MIPA e grupos OH nas amostras BO_US100-400W. As amostras BO_US100-400W, que também apresentam

indícios de VO em suas estruturas, apresentaram bandas largas na região de 3400 cm^{-1} , indicando que retêm H_2O na sua estrutura.

Afim de determinar o estado químico e a composição superficial avaliou-se as amostras BOC por XPS. Na Figura 6.48 apresentam-se os espectros XPS obtidos para as amostras BiOCl tratadas com US, aonde observa-se todos os elementos presentes nas amostras.

Figura 6.48. Espectros XPS das amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.

Na Tabela 6.39 são apresentadas as porcentagens atômicas da superfície das amostras obtidas pela análise de XPS, na Tabela 6.40 são apresentadas as razões entre essas porcentagens.

Tabela 6.39. Porcentagem atômica calculado por XPS

Amostra	% Atômica				
	Bi 4f	O 1s	Cl 2p	N 1s	C 1s
BOC_MIPA	28,96	34,41	16,90	1,71	18,02
BOC_US100W	30,72	32,65	19,23	-	17,00
BOC_US200W	24,65	32,00	13,87	2,76	26,72
BOC_US400W	28,16	37,28	13,15	-	21,40

Tabela 6.40. Razão entre as porcentagens atômica calculado por XPS

Amostra	Bi:O	Bi:Cl	O:Cl	Bi:C	O:C	Cl:C
BOC_MIPA	0,84	1,71	2,04	1,61	1,91	0,94
BOC_US100W	0,94	1,60	1,70	1,81	1,92	1,13
BOC_US200W	0,77	1,78	2,31	0,92	1,20	0,52
BOC_US400W	0,76	2,14	2,83	1,32	1,74	0,61

Observa-se que há aumento nas quantidades de C e O nas amostras submetidas a sonicação, o que está em concordância com as análises de FTIR, o que se deve a formação de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ de acordo com o DRX. O processo de sonicação levou a diminuição da relação Cl:C o que também concorda com mudança na composição da superfície.

Na Figura 6.49 e Tabela 6.41 são apresentados os espectros XPS e o centro de banda das que compõem os picos, respectivamente, na região de 292 a 280 e V, corresponde aos espectros C1s das amostras de BiOCl.

Figura 6.49. Espectro XPS para a região do C1s para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.

Tabela 6.41. Valores de energia de ligação C1s (eV) obtidos por XPS para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.

BOC_MIPA	BOC_US100W	BOC_US200W	BOC_US400W
289,25	290,42	291,43	289,16
286,69	288,46	289,09	286,80
287,97	288,62	286,96	284,96
	284,98	285,01	

Na Figura 6.50 e Tabela 6.42 são apresentadas a região de 170 a 155 e V das amostras corresponde aos espectros Bi 4f.

Figura 6.50. Espectro XPS para a região do Bi 4f para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.

Tabela 6.42. Valores de energia de ligação Bi 4f (eV) obtidos por XPS para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.

BOC_MIPA	BOC_US100W	BOC_US200W	BOC_US400W
164,97	165,20	166,22	164,95
160,76	164,69	164,87	164,74
159,67	160,51	163,28	163,33
159,11	159,60	160,61	159,63
	157,80	159,50	159,44
		157,92	157,72

São observados na Figura 6.50 em todas as amostras dois picos em aproximadamente 164,9 e 159,6 eV que são atribuídas ao Bi^{3+} , picos abaixo desses valores em cada sinal do duplete, aproximadamente 163,3 e 157,9 eV,

indicam a formação de $\text{Bi}^{(3-x)+}$. (13)(67)(66)(69)(70) A presença desses picos em BE menores nas amostras submetidas à sonicação indicam a presença de Bi com valências inferiores a 3+, devido a formação de VO nas camadas de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, reduzindo o número de oxidação do Bi^{3+} levando à diminuição da energia de ligação de Bi 4f. (71)

Na Figura 6.51 e Tabela 6.43 são apresentadas a região de 527 a 540 e V, corresponde aos espectros O1s.

Figura 6.51. Espectro XPS para a região do O1s para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.

Tabela 6.43. Valores de energia de ligação O1s (eV) obtidos por XPS para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.

BOC_MIPA	BOC_US100W	BOC_US200W	BOC_US400W
530,25	530,20	530,30	530,16
530,73	531,50	531,25	531,06
531,34		535,17	532,68

Os espectros O1s das amostras BOC exibiram um pico forte em cerca de 530 eV atribuído ao O da rede cristalina do BiOCl e 531 eV correspondente aos grupos hidroxila superficiais (14) (39) (66). Nas amostras submetidas à sonicação 200W e 400W são observadas de bandas acima de 532 indicam regiões com deficiência de O. (70)

Os resultados de XPS para O corroboram com os espectros Raman destas amostras, há perda de oxigênio na estrutura, o que acompanha a redução do Bi³⁺ conforme os espectros de XPS. Indicando que a sonicação promove a formação de VO.

Na Figura 6.52 e Tabela 6.44 são apresentadas a região de 203 a 195 e V, corresponde aos espectros Cl 2p das amostras. Não são observadas alterações no perfil dos espectros, indicando que o tratamento por US não afeta o estado de oxidação do Cl.

Figura 6.52. Espectro XPS para a região do Cl 2p para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.

Tabela 6.44. Valores de energia de ligação Cl1s (eV) obtidos por XPS para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.

BOC_MIPA	BOC_US100W	BOC_US200W	BOC_US400W
199,98	199,71	199,82	199,81
198,37	198,17	198,20	198,20

Na Figura 6.53 é apresentada a região de 405 a 393 e V, corresponde aos espectros N1s das amostras de BOC_MIPA e BOC_US200W, as demais amostras não apresentaram picos correspondentes ao N. A presença de N nestas amostras pode ser oriunda da síntese, sendo, portanto, impurezas.

Figura 6.53. Espectro XPS para a região do N1s para as amostras BOC_MIPA e BOC_US100-400W.

Na Figura 6.54 são apresentados os resultados de análises de espectroscopia UV-Vis, que estão de acordo com a modificação da coloração do material devido ao processo de sonicação. Na Figura 6.54a são apresentados os resultados da aplicação do método de Kubelka-Munk e observa-se que as modificações causadas pelo US promovem a absorção de radiação visível. Observações semelhantes de mudança na absorção de radiação visível em BiOCl são associadas à presença de VO, (49) apesar da manutenção do valor de E_g . (60)(59) Na Figura 6.54b são apresentados os resultados da determinação geométrica da energia de *band gap* das amostras.

Figura 6.54. Determinação geométrica do E_g (A) e espectros de absorbância UV-Vis para os oxicloretos de bismuto modificados por sonicação (B).

Na Tabela 6.45 são resumidos os valores de energia de *band gap*, os valores de bordas das bandas de valência e condução e tamanho do cristalito de face (110). Os valores E_{bc} foram calculados de acordo com a equação 8.

$$E_{bc} = E_{bv} - E_g \text{ (Eq. 8)}$$

Tabela 6.45. Energias de *band gap* e bandas de valência e condução dos oxicloretos modificados

	BOC_MIPA	BOC_100W	BOC_200W	BOC_400W
E_g (eV)	3,43	3,47	3,51	3,53
E_{bc} (eV)	-1,58	-1,60	-1,62	-1,63
E_{bv} (eV)	1,86	1,88	1,9	1,91
Tamanho nm (110)	40	21	17	9

Os valores calculados para as energias de *band gap* e bordas de bandas apresentam um pequeno aumento que acompanha o aumento da distância interplanar na direção [001] e da diminuição do tamanho do cristalito de face (110) nas estruturas dos materiais. Uma vez que a eletronegatividade do material, χ , é determinada pela média ponderada da eletronegatividade de Mulliken de cada elemento, e não se determinou a quantidade de oxigênios que deixaram a estrutura ou a quantidade de carbonato formada, este valor não é real e sim aproximado para essas amostras.

Na literatura os valores reportados para BC = -0,98 e BV = 2,35 eV para BOC, e BC= -1,58 e BV= 1,75 eV para fase BOC_OV, determinados por XPS (60) a divergência dos valores reportados na literatura e das amostras obtidas atribui-se as mudanças provocadas pela sonicação.

Na Figura 6.55 são apresentados os espectros de DRS e a determinação da E_g das amostras de BO_US100-400W obtidas por sonicação.

Figura 6.55. (A) Espectro de DRS e (B) aplicação do método de Tauc para as amostras BO_US-100-400W.

Observa-se que o tratamento com US promove também absorção no visível nas amostras de BO-US200 e US400W. Na Tabela 6.46 são apresentados os valores de E_g e área superficial destas amostras.

Tabela 6.46. Energias de band gap e área superficial das amostras BO-MIPA e BO-US100-400W

Material	E_g (eV)	Área $m^2 g^{-1}$
BO-MIPA	3,10	19
BO-US100W	3,40	9
BO-US 200W	3,30	37
BO-US 400W	3,44	99

São reportados na literatura $Bi_2O_2CO_3$ com E_g de 3,4 eV, e com a inserção de VO na estrutura a E_g caiu para 3,24, entretanto não foi observado alteração significativas no valor de BV. (52) A diminuição do E_g de 3,37 eV para 2,25 eV foi provocada por VO provocadas pela reação de $Bi_2O_2CO_3$ com glioxal. (64) VO provocadas por UV também reduziram o E_g de 3,27 para 3,17 eV em cristais de $Bi_2O_2CO_3$ dopados com N. (53)

O processo de sonicação leva a um aumento no valor da área superficial destas amostras, diferentemente do processo que acontece com as amostras de BiOCl. As amostras de BiOCl formam suas estruturas cristalinas instantaneamente nas condições avaliadas, diferentemente do que ocorre com BO_MIPA, que como foi visto na seção anterior, pode formar α -Bi₂O₃ conforme o tempo de recozimento do precipitado. A intensificação da potência do US aplicado à suspensão BO_MIPA levou a formação Bi₂O₂CO₃-cinza. A sonicação da suspensão de α -Bi₂O₃ levou a formação de α -Bi₂O₃ /Bi₂O₂CO₃-esverdeado. Na Tabela 6.47 são reportados efeitos dos métodos e precursores na formação de VO em BiOCl e Bi₂O₂CO₃.

Tabela 6.47. Amostras de BiOCl e Bi₂O₂CO₃ contendo VO reportadas na literatura

Ref.	Método / Precursores	Estrutura MEV	Área m ² /g	Eg DRS	E _{BV} E _{BC} XPS
(12)	Hidrotérmico: 160 °C / 24 h Xilitol, KCl, KOH, Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	Nanofolhas Espessuras de 20 a 60 nm	0,25	3,21	2,56 -0,65
(21)	Hidrotérmico, 160°C / 12h Bi ₂ O ₃ , NH ₄ Cl, H ₂ O ₂	Nanofolhas 1.5 x 1 x 0,2 µm		2,91	1,76 -1,15
(60)	Solvotérmico de alta viscosidade – 160 °C/17h KCl, glicerol, Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	Esferas de 2µm formadas de nanofolhas de 4 nm		3,33	1,75 -1,58
(53)	Irradiação de Bi ₂ O ₂ CO ₃ com UV/2h em etanol	Microflores 1-2 µm formadas de nanofolhas de 10- 20 nm	32,65	3,17	
(52)	hidrotérmico NaBiO ₃ e g-C ₃ N ₃			3,21	1,58 -1,63

Ensaio fotocatalítico para degradação de RhB com as amostras BOC_US100-400W a adsorção foi muito intensa, e o remanescente na solução sempre ficava abaixo do limite de detecção do equipamento. A irradiação do sólido contendo a amostra com o RhB adsorvido descoloriu em menos de 5 minutos em

todas as amostras quando irradiadas com LED azul. A degradação fotocatalítica de RhB em BiOCl e $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ contendo vacâncias de oxigênio são comumente reportadas na literatura. (12)(53)

Foi possível determinar a diferença no perfil de adsorção de RhB nas amostras BOC_US100-400W, reduzindo-se a concentração do catalisador para 0,2 mg/mL foi possível avaliar a adsorção da RhB nas amostras, conforme Figura 6.56. Observa-se que as amostras submetidas à sonicação adsorvem mais lentamente à superfície do material, sugerindo que a irradiação com US em diferentes potências leva a modificações sutis, entretanto sensíveis.

Figura 6.56. Adsorção de RhB em amostras BiOCl modificadas por US de potências de 100 a 400W.

6.4. Formação de compostos híbridos magnéticas, BiOX/Fe₃O₄

A formação de materiais híbridos de BiOX com materiais magnéticos é atrativa pois facilita a remoção do catalisador do meio reacional e porque há formação de uma junção p-n, o que favorece os processos fotocatalíticos.

Avaliou-se a formação de óxidos de ferro afim de obter-se um material de elevada saturação magnética, capaz de compor uma heteroestruturas com os

BiOX sem perder suas propriedades magnéticas ou prejudicar o processo fotocatalítico. Foram escolhidas as bases MIPA, DIPA e TIPA pois apresentam grupos funcionais capazes de coordenar o íon Fe^{2+} e também de reagir com ele, além de ser outra situação em que a participação da base na formação do sólido pode ser avaliada.

6.4.1. Obtenção de óxidos de ferro

As amostras de óxidos de ferro obtidas apresentaram como características macroscópicas as colorações preta ou marrom, conforme apresentado na Figura 6.57, além de elevada saturação magnética. A diferença de coloração sugere tratar-se de materiais de naturezas distintas.

Figura 6.57. Fotografias das amostras de óxidos de ferro obtidas por precipitação com MIPA (a), MIPA e tratamento hidrotérmico (h-FO_MIPA-24h) (b), DIPA (c) e TIPA (d).

Na Figura 6.58, são apresentados os difratogramas obtidos a partir da análise dos materiais obtidos utilizando as diferentes bases orgânicas, e os padrões de magnetita, Fe_3O_4 - JCPDS 01-089-0691, hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - JCPDS 01-075-0033 e maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - JCPDS 00-039-1346. Pelos difratogramas, observa-se que as amostras obtidas apresentam boa concordância com a fase magnetita, tanto em relação à posição $2\theta^\circ$ quanto à intensidade relativa dos picos de difração. E há, também, concordância com os principais picos do padrão da fase maghemita.

As amostras FO_DIPA e FO_TIPA apresentam picos de impurezas em seus difratogramas, que apresentam concordâncias com alguns picos padrão de hematita. Observa-se a diminuição do valor de I/I_{max} do pico em 2θ próximo a 18° (Tabela 6.48), o alargamento dos picos em 2θ igual a $43,1^\circ$, $53,5^\circ$ e 57° , assim como a diferença de coloração, também sugere que há mais de uma fase de óxido de ferro presente nestas amostras.

Figura 6.58. Difratogramas das amostras de óxidos de ferro obtidos por precipitação com diferentes bases.

Na Tabela 6.48, são apresentados os tamanhos de cristalitos obtidos pela aplicação da equação 1 nos difratogramas da Figura 6.58 e as relações de intensidades relativas de cada pico observado.

Conforme é possível observar, os difratogramas dos óxidos de ferro não são suficientes para diferenciar a fase formada. Os planos difratam em ângulos muito próximos. Uma forma de contornar isto é através da espectroscopia Raman.

Tabela 6.48. Parâmetros obtidos a partir dos difratogramas e equações de Debye-Scherrer para as amostras de óxido de ferro

Amostra		Planos de difração						
JCPDS – 01-089-0691 (Magnetita)	hkl	(111)	(220)	(311)	(222)	(400)	(422)	(511)
	I/Imax	0,1	0,29	1,0	0,08	0,2	0,08	0,26
	2θ (°)	18,3	30,1	35,5	37,1	43,1	53,5	57,0
JCPDS – 00-039-1346 (Maghemita)	hkl	(110)	(220)	(311)	(222)	(400)	(422)	(511)
	I/Imax	0,04	0,35	1,0	0,03	0,16	0,10	20,4
	2θ (°)	18,4	30,2	35,6	37,3	43,3	53,7	57,3
FO_MIPA	I/Imax	0,1	0,29	1,0	0,08	0,2	0,08	0,26
	2θ (°)	18,4	30,2	35,5	37,2	43,2	53,5	57,1
	(T) nm	23,1	18,2	30,0	9,2	23,2	23,5	23,2
h_FO_MIPA	I/Imax	0,04	0,34	1,00	0,03	0,20	0,11	0,27
	2θ (°)	18,5	30,3	35,7	37,3	43,4	53,8	57,3
	(T) nm	13,0	23,5	23,8	22,1	23,8	22,8	20,4
FO_DIPA	I/Imax	0,04	0,21	1,0	0,02	0,2	0,09	0,26
	2θ (°)	18,4	30,2	35,6	37,2	43,2	53,7	57,2
	(T) nm	61,4	29,8	14,4	33,5	30,1	27,3	26,2
FO_TIPA	I/Imax	0,02	0,24	1,0	0,02	0,34	0,54	0,27
	2θ (°)	18,4	30,3	35,6	37,2	43,3	53,7	57,2
	(T) nm	70,0	25,7	8,4	27,2	15,1	9,66	31,6

Na Figura 6.59, são apresentados os espectros Raman das amostras de óxidos de ferro obtidas. Diferentemente dos difratogramas de raios X os espectros Raman permitem diferenciar com maior facilidade a natureza cristalina das amostras de óxidos de ferro, onde se pode notar que são de materiais com naturezas distintas, assim como a coloração.

Figura 6.59. Espectros Raman das amostras de óxidos de ferro obtidas.

Os espectros das amostras obtidas com MIPA diferem para a amostra antes e após o tratamento hidrotérmico. O espectro da amostra FO_DIPA até aproximadamente 450 cm^{-1} apresenta semelhanças ao espectro da amostra FO_TIPA, na região acima disto assemelha-se à FO_MIPA. Na Tabela 6.49, são apresentados os valores de deslocamento Raman observados para cada amostra.

Tabela 6.49. Bandas Raman observadas nas amostras de óxidos de ferro obtidas com as diferentes alcanolaminas

FO_TIPA cm^{-1}	FO_DIPA cm^{-1}	FO_MIPA cm^{-1}	h-FO_MIPA cm^{-1}
222	178	182	224
282	222	346	279
393	287	495	396
492	395	692	481
595	491		520
716	601	-	588
-	700	-	648
.			709

Na Tabela 6.50 são apresentados os valores de deslocamento Raman observados para os óxidos de ferro de acordo com a literatura.

Tabela 6.50. Bandas Raman observadas em polimorfos de óxidos de ferro na literatura (65)(25)(83)(84)

Fase do polimorfo de óxido de ferro	Deslocamentos Raman observados (cm ⁻¹)
Maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	355, 377, 500, 625, 692, 712
Hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	223, 280, 295, 400, 499, 604
Magnetita Fe_3O_4	660-699, 540-525, 420-450, 470, 399, 300, 179-193

De acordo com os espectros Raman, todas as amostras apresentam a fase magnetita, mas há formação de diferentes fases em função da base utilizada. A amostra obtida com TIPA apresenta bandas da fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, as amostras obtidas com MIPA apresentaram bandas correspondentes a fase magnetita após o processo hidrotérmico na amostra obtida com MIPA, h_FO_MIPA, e na amostra obtida com DIPA foram observadas bandas dos três polimorfos.

Na Figura 6.60 são apresentados os espectros FTIR no intervalo 2000 a 380 cm⁻¹, onde, novamente, se observa concordância com as análises de DRX e Raman, os modos vibracionais observados demonstram se tratar mistura de polimorfos de óxido de ferro. Os valores de número de onda observados para cada amostra são apresentados na Tabela 6.51

Figura 6.60. Espectros infravermelhos dos óxidos de ferro obtidos.

Tabela 6.51. Valor do número de onda onde são observadas absorções IV nas amostras de óxidos de ferro obtidos

FO_TIPA	FO_DIPA	FO_MIPA	H-FO_MIPA
cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
874	874	587	587
578	795	443	443
427	587	398	398
	427		

Na Tabela 6.52 são apresentados alguns valores de número de onda de bandas e a vibração atribuída.

Tabela 6.52. Atribuição de bandas de óxidos de ferro

Número de onda (cm^{-1})	Banda atribuída
819	Estiramento Fe – O
550-580	Deformação angular Fe – O (FeO_6)
414-440	Estiramento O-Fe-O

Na Figura 6.61 são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , e o perfil de distribuição de tamanho de poros.

Figura 6.61. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 nas amostras (A) FO_MIPA, (B) h-FO_MIPA, (C) FO_DIPA, (D) FO_TIPA

A amostra FO_MIPA apresenta larga distribuição de tamanho de poros, o processo hidrotérmico levou a uma distribuição de tamanho de poros mais uniforme. As amostras FO_DIPA e FO_TIPA apresentam isotermas deformadas indicando tratar-se de material de composição não uniforme. A histerese demonstra a presença de mesoporos e as distribuições de tamanho de poros dessas amostras também se assemelham. O volume e raio de poros para as amostras aqui obtidas então em acordo com a literatura consultada; já a área superficial não, visto que é resultado do tamanho das e estruturação das nanopartículas. (24)(67) Na Tabela 6.53 são apresentados os valores de área superficial, tamanho e volume de poros das amostras de óxido de ferro obtidas.

Tabela 6.53. Resultados da análise de textura para as amostras de óxidos de ferro

	FO_MIPA	h-FO_MIPA	FO_DIPA	FO_TIPA
Área superficial (m ² g ⁻¹)	6	22	1'9	22
Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	0,04	0,23	0,15	0,12
Raio de poros (nm)	1,5	2,3	1,8	1,8

Na Tabela 6.54, são apresentados alguns resultados da literatura contendo os métodos de preparo e características estruturais de amostras de Fe₃O₄. De modo geral, essas amostras são obtidas por coprecipitação e suas diferenças obtidas pelo método de adição das bases. Os sistemas apresentam-se sensíveis a agregação dependendo da funcionalização das partículas do material.

Ensaio fotocatalítico utilizando os óxidos de ferro obtidos não apresentaram nenhum resultado significativo em nenhuma das condições utilizadas, que foram as mesmas para as de óxidos de bismuto.

Tabela 6.54. Efeitos estruturais de amostras de cristais de óxidos de ferro a partir do método de síntese e precursores

Ref.	Precursores	Método	Cristalito nm	Estrutura	Área Superficial m ² /g
(4)	FeSO ₄ ; FeCl ₃ ; NaOH e H ₂ O	Coprecipitação em meio aquoso, 60 °C / 1,5 h	12,8	Bastões 15 nm	85,2
(24)	FeCl ₂ : FeCl ₃ NaOH e H ₂ O L-cisteína	Coprecipitação com adição lenta de NaOH, 30 minutos de US	10 15	NP-L-cys NP	58 75
(67)	FeCl ₃ Fibras de seda	Hidrotérmico 180 °C/12h Calcinação 500 °C/3h Atmosfera de Ar		Esferas de fibras de F e NP- Fe ₃ O ₄	35,8
(26)	FeCl ₂ : FeCl ₃ N(CH ₃) ₄ OH	Coprecipitação 70 °C/ 40 min	17	NP irregulares 17 nm	

6.4.2. Proposta de mecanismo de formação dos óxidos de ferro

Os íons Fe^{2+} , inicialmente livres em solução pela adição de HNO_3 , impedindo a hidrólise deste cátion com a elevação do pH pela adição das bases, formou-se um precipitado verde escuro de aspecto gelatinoso, muito provavelmente $\text{Fe}(\text{OH})_2$, já que seu K_{ps} é 4.87×10^{-17} , de acordo com a Equação S. Com o andamento da reação, a coloração do precipitado passou para preto no caso da amostra FO_MIPA, e para marrom-avermelhado nas amostras FO_DIPA e FO_TIPA.

O Fe^{2+} possui números de coordenação 4 ou 6. A MIPA é um ligante monodentado uma vez que hidroxilas não são bons complexantes, portanto a MIPA irá coordenar o Fe^{2+} principalmente através do átomo de N da molécula. Polialcoois podem se comportar como agente quelante, desta forma a DIPA é um ligante tridentado e a TIPA tetradentado. As possibilidades de formação de complexos por quelatos, onde o íon Fe^{2+} interagirá com dois ou mais pares de elétrons da mesma molécula, ou em pontes, onde os diferentes pontos de coordenação da molécula interagiram com mais de um íon Fe^{2+} . Os íons Fe^{2+} irão também complexar com os grupos amino da MIPA e hidroxila e aminas das demais bases, que condensados formam *clusters*, que vão crescendo em estruturas ordenadas por *self-assembly* promovido pelas bases e crescimento por amadurecimento de Ostwald.

Devido ao pH e a disponibilidade dos grupos hidroxila e amino das bases, há nucleações e agregações aleatórias dos cristalitos resultantes. A minimização

da energia interfacial leva a uma estrutura esférica, conforme mostra a imagem de TEM da amostra FO_MIPA, Figura 6.62. Essa figura apresenta esferas de tamanhos variados, o que concorda com a hipótese de crescimento das partículas por amadurecimento de Ostwald. O tratamento hidrotérmico, entretanto, desloca o processo de Ostwald, fazendo a reação ocorrer no sentido inverso: o aumento da pressão no sistema promove a diminuição do tamanho das partículas, conforme observado para amostra h_FO_MIPA. Na Tabela 6.55, são resumidos os aspectos considerados para as amostras obtidas.

Tabela 6.55. Resumo das características observadas para as amostras de óxidos de ferro obtidas

	MIPA	Hidrot_MIPA	DIPA	TIPA
Polimorfos	magnetita	magnetita	3	Magnetita e γ
Cor	preta	preta	marrom	Castanho
Tamanho nm direção 311	30	23	14	8,4
Área	6	22	19	22

Figura 6.62. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) da amostra FO_MIPA.

A formação dos diferentes polimorfos nas amostras demonstra que há a oxidação do íon Fe^{2+} a Fe^{3+} , entretanto, há também a manutenção de íons Fe^{2+} .

A reação de oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} é provocado pelos oxigênios da base do próprio cluster de complexação. A formação de Fe_3O_4 em todas as amostras demonstra que o grupo amino complexado no íon Fe^{2+} , impedindo sua oxidação. Nas bases com maior número de átomos oxigênio, observou-se a formação de mistura dos polimorfos. A presença do polimorfo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, no qual o Fe apresenta estado de oxidação +3, nas amostras FO_DIPA e FO_TIPA, indica que o impedimento estérico do grupo amina, pela cadeia carbônica das bases, e a quelatação do Fe^{2+} pelos oxigênios das bases leva a uma oxidação mais fácil do Fe^{2+} , além de haver menor taxa de complexação do N com o Fe^{2+} , aumentando as probabilidades de oxidação do Fe^{2+} .

6.4.3. Formação de compostos híbridos de BiOBr/ Fe_3O_4 e BiOCl/ Fe_3O_4

Para obtenção dos materiais híbridos de BiOBr ou BiOCl com características magnéticas, esses oxihaleto foram coprecipitados com Fe_3O_4 , e submetidas a tratamento hidrotérmico. A utilização de MIPA como base para estas sínteses permite a formação de Fe_3O_4 e BiOCl ou BiOBr, submetendo-os ao tratamento hidrotérmico o contanto entre as estruturas tende a ser mais efetivo.

Nas Figura 6.63 são apresentados os difratogramas obtidos para as amostras obtidas por meio da coprecipitação de oxicloreto de bismuto e óxidos de ferro submetidos ou não ao tratamento hidrotérmico, são apresentados também os difratograma dos oxicloreto sem a adição do precursor de ferro.

Nos difratogramas apresentados na Figura 6.63, observa-se que as amostras BOC_1:1 está em concordância com o padrão de BiOCl, e a amostra BOC_h-24h apresenta concordância com o padrão de BiOCl e $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$,

indicando que o tratamento hidrotérmico leva a formação de sólido formado pela heterojunção desses dois materiais.

Figura 6.63. Difratoograma das amostras BOC e BOC/FO submetidas ou não a tratamento hidrotérmico e padrões correspondentes.

Nos difratogramas das amostras resultantes da coprecipitação do oxihaleto com óxido de ferro levou a resultados curiosos: houve a formação de Bi₂O₂CO₃ e Fe₂O₃. Essa mistura submetida a tratamento hidrotérmico formou Fe₃O₄ e outros compostos que não foi possível determinar a composição. Esperava-se a formação de BiOCl/Fe₃O₄ na amostra coprecipitação e a formação de BiOCl/Bi₂O₂CO₃/Fe₃O₄ na amostra submetida ao tratamento hidrotérmico.

Na amostra BOC/FO houve a oxidação a Fe³⁺, o que pode, direta ou indiretamente, ter sido oxidado pelo Cl⁻, que não aparece no precipitado.

Considerando a teoria de Pearson, sendo o Cl^- uma base dura, assim como o CO_3^{2-} , esperava-se a formação de BiOCl , mesmo que contaminado com carbonato. Na amostra BOC/FO_h-24h pode ter havido a formação de diversos compostos visto, que estavam presentes no meio reacional quente e pressurizado os precursores $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, Fe^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- e os íons CO_3^{2-} e Fe^{3+} gerados pela reação de formação da amostra BOC/FO, possibilitando a formação de compostos diversos. Na Figura 6.64 são apresentados os espectros FTIR destas amostras que estão em concordância com os difratogramas, mostrando tratar-se de amostras de natureza distintas.

Figura 6.64. Espectros FTIR das amostras BOC, BOC_h-24h, BOC/FO e BOC/FO_h-24h.

Na Tabela 6.56 são apresentados os valores do centro das bandas de absorção de cada amostra. Observa-se que nas amostras contendo óxidos de ferro há uma pequena banda em 500 cm^{-1} , que se atribui à presença de grupos FeO nas amostras, que conforme será mostrado adiante, são magnéticas.

Tabela 6.56. Valor do número de onda onde são observadas absorções IV nas amostras BOC e FO

BOC_1:1	BOC_h-24h	BOC/FO	BOC/FO-h-24h
cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
3545	3543	3545	3545
1621	3492	1621	1621
1462	2921	1383	1383
1391	2852	1111	559
845	1621	555	499
723	1462	500	
551	1391		
	845		
	723		
	557		

Nos difratogramas apresentados na Figura 6.65, observa-se que as amostras precipitadas obtidas por precipitação formaram BiOBr e as submetidas ao tratamento hidrotérmico formam o composto Bi₂₄O₃₁Br₁₀. É interessante observar que a coprecipitado do Fe₃O₄ melhora a cristalinidade dos dois oxibrometos formados, quando comparados a estes puros, o que fica mais evidente nas amostras submetidas a tratamento hidrotérmico.

Nesta série de amostras novamente pode-se utilizar os conceitos de ácidos e bases de Pearson, corroborando com as observações da seção 6.2.2. Aqui a amostra BOC_1:1, que difere da amostra BOB_MIPA apenas na concentração de íons Br⁻ na síntese, que foi 3 vezes maior. A baixa concentração de íons Br⁻ que sendo uma base intermediária preterida em relação a outras bases presentes no meio, levando a uma baixa cristalinidade. Adicionando-se ao meio reacional os íons Fe²⁺, considerado um ácido de transição, que concorrerá com o BiO⁺, que é um ácido duro. Os íons Fe²⁺, como visto na seção 6.4.1. tendem a formar complexos com a MIPA, confirmando aqui esta preferência, à ligar-se com outras bases. O que aumenta a probabilidade da reação entre os grupos BiO⁺ e Br⁻, mesmo tratando-se de um ácido duro e uma base intermediária.

Figura 6.65. Difratograma das amostras BOB e BOB/FO submetidas ou não a tratamento hidrotérmico e padrões correspondentes.

Nos espectros apresentados na Figura 6.66 e na Tabela 6.57 observa-se que as amostras BOB/FO e BOB/FO_h-24h apresentam intensa absorção na região da frequência atribuída aos óxidos de ferro, o que está em concordância com o DRX. Observa-se também que as amostras antes do tratamento hidrotérmico apresentam bandas de OH, e após o tratamento hidrotérmico essas bandas em 3529 cm^{-1} são substituídas por bandas de água, BOB_h-24h, ou ausência de bandas nesta região, BOB/FO_h-24h.

Figura 6.66. Espectros FTIR das amostras BOB, BOB_h-24h, BOB/FO e BOB/FO_h-24h.

Tabela 6.57. Valor do número de onda onde são observadas absorções IV nas amostras BOB e FO

BOB_1:1	BOB_h-24h	BOB/FO	BOB/FO-h-24h
cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹	cm ⁻¹
3529	3481	3529	1382
3481	1618	3481	1109
1618	1382	1618	847
1382	1046	1552	555
1046	847	1109	412
738	540	1046	
542	400	555	
456		456	

Na Figura 6.67 observa-se a amostra BOC_h-24h, que conforme DRX é composta de BiOCl/Bi₂O₂CO₃, apresenta *band gap* ligeiramente menor que o da amostra BOC_1:1, BiOCl puro, o que indica que esta junção diminui ligeiramente o *band gap* do composto. Observa-se também consistência ente o DRX das amostras contendo óxidos de ferro, são observados valores distintos para absorção em 1,73 e 1,67 eV atribuídas, portanto, Fe₃O₄ e Fe₂O₃ respectivamente.

Figura 6.67. Aplicação do método de Tauc para determinação do E_g das amostras BOC e BOC/FO, submetidas ou não a tratamento hidrotérmico.

Na Figura 6.68 observa-se que o tratamento hidrotérmico na amostra BOB_1:1, leva a um composto rico em bismuto, $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$, o que é consistente com um valor de band gap menor que o da amostra de composição BiOBr . A amostra BOB_1:1 apresenta dois valores de bad gap, o que é consistente com sua baixa cristalinidade e sinais de impureza. A absorção em 1,76 eV observado para amostra BOB/FO_h24h é atribuído, novamente, ao Fe_3O_4 , a absorção em 2,75 eV atribuída ao oxibrometo formado. Não foi possível aplicar o método de Tauc à amostra BOB/FO.

Figura 6.68. Aplicação do método de Tauc para determinação do E_g das amostras BOB e BOB/FO, submetidas ou não a tratamento hidrotérmico.

Na Tabela 6.58 são apresentados os valores de E_g determinados para cada amostra. Observa-se que a formação da heterojunção $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ aumenta o band gap do oxibrometo de 2,59 para 2,75 eV, o mesmo ocorre para o band gap do $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, que na amostra BOC/FO apresenta 3,65 eV e na amostra BOC-h_24h apresenta 3,40 eV.

Tabela 6.58. Energia de band gap determinado para as amostras BOC e BOB e suas modificações

Amostra	E_g (eV)	Amostra	E_g (eV)
BOC_1:1	3,46	BOB_1:1	2,67 3,22
BOC-h24h	3,40	BOB-h24h	2,59
BOC/FO	3,65 1,73	BOB/FO	-
BOC/FO-h24h	3,46 1,67	BOB/FO-h24h	1,76 2,75

6.4.4. FH com compostos híbridos

Nas Figuras 6.69a e 6.69b são apresentados os ensaios de adsorção e fotocatalise utilizado LED azul, respectivamente, de solução de RhB nas amostras de BOB BOB/FO, os resultados destes ensaios, bem como área superficial e band gap das amostras, são apresentados na Tabela 6.59. Observa-se que a formação dos híbridos não afeta os valores de degradação fotocatalítica.

Figura 6.69. Ensaios de adsorção e fotocatalise com LED azul de RhB em amostras BOB_1:1, BOB_h-24h, BOB/FO e BOB.

Tabela 6.59. Energia de band gap, e resultados de análise de textura das amostras BOB_1:1, BOB_h-24h, BOB/FO e BOB

Amostra	Eg (eV)	Área superficial (m ² g ⁻¹)	% ads	Irradiação RHB		
				LED		
				% FH	k min ⁻¹	R2
BOB_1:1	2,67 3,22	18	75	96	0,2153	0,94
BOB-h24h	2,59	17	48	97	0,2183	0,95
BOB/FO	-	35	99	99	0,2330	0,94
BOB/FO-h24h	1,76 2,75	5	33	94	0,0484	0,90

Na Figura 6.70 são apresentados os ensaios de adsorção e fotocatalise, respectivamente, de solução de RhB nas amostras de BOC BOC/FO, os resultados destes ensaios, bem como área superficial e band gap das amostras,

são apresentados na Tabela 6.60. Observa-se que o processo de híbridos seja pela formação de $\text{BiOCl/Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ou BOC/FO há aumento na degradação fotocatalítica de solução de fenol.

Figura 6.70. Ensaios de adsorção e fotocatalise com LED azul de RhB em amostras BOC_1:1, BOC_h-24h, BOC/FO e BOC

Tabela 6.60. Energia de band gap, e resultados de análise de textura das amostras BOC_1:1, BOC_h-24h, BOC/FO e BOC

Amostra	E_g (eV)	Área superficial (m ² g ⁻¹)	% ads	Irradiação			% Remoção Ads + FH
				UV			
				% FH	k min ⁻¹	R ²	UV
BOC_1:1	3,46	11	9	62	0,024	0,98	71
BOC-h24h	3,40	7	2	80	0,040	0,98	82
BOC/FO	3,65 1,73	4	4	70	0,027	0,95	74
BOC/FO-h24h	3,46 1,67	3	11	87	0,096	0,94	98

Na Figura 6.71 são apresentados ensaios qualitativos para demonstrar que a formação das estruturas híbridas de BiOX/FO apresentam saturação magnética mesmo após o processo hidrotérmico. O que indica que o método desenvolvido para a formação de estruturas contendo oxihaleto de bismuto e óxidos de ferro cumpre seu objetivo.

Figura 6.71. Avaliação qualitativa de saturação magnética nos híbridos de BOX/FO: suspensas em água e posterior aproximação de ímã.

7. CONCLUSÕES

Conforme descrito, a base utilizada na precipitação de íons Fe^{2+} e íons Bi^{3+} são determinantes na composição, morfologia e propriedades físico-químicas dos sólidos formados, as quais diferem largamente. Os íons e moléculas no meio reacional também apresentaram influência sobre o polimorfo. A utilização da família MIPA, DIPA e TIPA levou a obtenção de polimorfos diferentes dos óxidos de ferro e de bismuto.

Foram obtidas amostras de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ com a face preferencial controlada pela força da base, sendo que a utilização de MIPA, base fraca, levou à formação da face (200) como preferencial. A obtenção desta face se deu devido à formação lenta do material, possibilitando seu crescimento cristalino por mecanismo de *self-assembly*. Foi observado que a utilização de base forte leva a rápida formação do $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e o crescimento preferencial da face (120).

A fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ teve sua formação via hidrólise e crescimento por amadurecimento de Ostwald devido a sua estrutura e características esféricas.

As atividades fotocatalíticas destas amostras foram muito baixas e limitadas à possibilidade de utilização com corante fotossensível e com afinidade pela superfície do material.

A formação dos óxidos de Fe ocorreu pela reação do oxigênio da base complexado com os íons Fe^{2+} , oxidando-o a Fe^{3+} , e também pela coordenação do Fe^{2+} pelos grupos amina das bases, impedindo a oxidação completa destes íons no meio reacional. O crescimento das amostras se deu por amadurecimento de Ostwald, exceto para a amostra submetida a tratamento hidrotérmico que teve seu tamanho reduzido, aumentando a área superficial e formação de mistura de

polimorfos. O método para a obtenção de Fe_3O_4 aqui desenvolvido é muito interessante, já que é feito em meio aquoso e sem a necessidade de atmosfera inerte ou purga do solvente. Apresenta apenas uma etapa, sendo simples, robusto e reprodutível.

Utilizando-se da Teoria de ácidos e bases de Pearson foi possível compreender a formação de dos diferentes oxihaleto de bismuto por meio de diferentes bases utilizadas como precursora do sólido, bem como com a variação dos na concentração dos haleto utilizada na síntese. Dentro desta teoria o íon Cl^- é uma base dura, o Br^- intermediária e o I^- uma base mole, portanto reagem diferente com o precursor de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ para a formação de diferentes oxihaleto. Em água o sal de bismuto formará o composto BiONO_3 , sendo a espécie BiO^+ , a parte ácida deste composto, e é um ácido forte, o Cl^- , sendo dura, irá deslocar NO_3^- e formar BiOCl , independente da concentração do Cl^- . Já o Br^- que é intermediário formou BiOBr em condições em que a concentração do Br^- foi três vezes superior a de Bi . O I^- que é uma base mole, apresentou melhor cristalinidade quando obtido em pH 7.

Por meio de método de irradiação com diferentes potências de US em suspensão dos semicondutores precipitados em solução de MIPA, foi possível a obtenção de BiOCl , e $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ contendo VO na superfície, além de heterojunção de $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, também contendo VO.

A utilização de tratamento hidrotérmico quando MIPA foi utilizada como base levou a formação de $\text{BiOCl}/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, quando utilizo Cl^- na síntese.

Foram obtidas diferentes estruturas de oxibrometos: quando utilizou-se proporção de Bi:Br 1:3 em NaOH formou-se $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$, em MIPA formou-se BiOBr ; com tratamento hidrotérmico obteve-se $\text{Bi}_{24}\text{O}_{21}\text{Br}_{10}$.

A obtenção de compostos híbridos de oxihaleto de bismuto e óxidos de ferro foi alcançada por método de coprecipitação utilizando MIPA como base. As heteroestruturas magnéticas, quando submetidas à tratamento hidrotérmico mantiveram suas propriedades magnéticas e catalíticas demonstrando que o método desenvolvido cumpre o propósito de formação de semicondutores contendo bismuto e ferro.

8. REFERENCIAS

1. Bera KK, Majumdar R, Chakraborty M, Bhattacharya SK. Phase control synthesis of A B and A/B Bi₂O₃ hetero-junction with enhanced and synergistic photocatalytic activity on degradation of toxic dye, Rhodamine-B under natural sunlight. *J Hazard Mater* [Internet]. Elsevier; 2018;352(December 2017):182–91. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.029>
2. Hameed A, Aslam M, Ismail IMI, Salah N, Fornasiero P. Sunlight induced formation of surface Bi₂O₄-x-Bi₂O₃ nanocomposite during the photocatalytic mineralization of 2-chloro and 2-nitrophenol. *Appl Catal B Environ* [Internet]. Elsevier B.V.; 2015;163:444–51. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.029>
3. Hodges BC, Cates EL, Kim JH. Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials. *Nat Nanotechnol* [Internet]. Springer US; 2018;13(8):642–50. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41565-018-0216-x>
4. Han S, Yu H, Yang T, Wang S, Wang X. Magnetic Activated-ATP@Fe₃O₄ Nanocomposite as an Efficient Fenton-Like Heterogeneous Catalyst for Degradation of Ethidium Bromide. *Sci Rep* [Internet]. Springer US; 2017;7(1):1–12. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-06398-3>
5. Lakshmi Prasanna V, Rajagopalan V. A New Synergetic Nanocomposite for Dye Degradation in Dark and Light. *Sci Rep* [Internet]. Nature Publishing Group; 2016;6(October):1–10. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/srep38606>
6. Herrmann JM. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Appl Catal B Environ* [Internet]. Elsevier B.V.; 2010;99(3–4):461–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.012>
7. Chen H, Nanayakkara CE, Grassian VH. Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry. *Chem Rev* [Internet]. 2012 Nov 14;112(11):5919–48. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23088691>
8. Di Paola A, García-López E, Marci G, Palmisano L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *J Hazard Mater* [Internet]. Elsevier B.V.; 2012 Apr 15 [cited 2014 Jul 15];211–212:3–29. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22169148>
9. Li J, Li H, Zhan G, Zhang L. Solar water splitting and nitrogen fixation with layered bismuth oxyhalides. *Acc Chem Res*. 2017;50(1):112–21.
10. Cui D, Wang L, Du Y, Hao W, Chen J. Photocatalytic reduction on bismuth-based p -block semiconductors. *ACS Sustain Chem Eng* [Internet]. 2018;6(12):15936–53. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.8b04977>
11. Han N, Wang Y, Yang H, Deng J, Wu J, Li Y, et al. Ultrathin bismuth nanosheets from in situ topotactic transformation for selective electrocatalytic CO₂ reduction to formate. *Nat Commun* [Internet]. Springer US; 2018;9(1):1–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-018-03712-z>
12. Cai Y, Li D, Sun J, Chen M, Li Y, Zou Z, et al. Synthesis of BiOCl nanosheets with oxygen vacancies for the improved photocatalytic properties. *Appl Surf Sci* [Internet]. Elsevier B.V.; 2018;439:697–704. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.089>

13. Chen F, Liu H, Bagwasi S, Shen X, Zhang J. Photocatalytic study of BiOCl for degradation of organic pollutants under UV irradiation. *J Photochem Photobiol A Chem* [Internet]. Elsevier B.V.; 2010;215(1):76–80. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.026>
14. Meng X, Zhang Z. Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches. *J Mol Catal A Chem* [Internet]. Elsevier B.V.; 2016;423:533–49. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.030>
15. Wang X, Zhao Y, Li F, Dou L, Li Y, Zhao J, et al. A Chelation Strategy for In-situ Constructing Surface Oxygen Vacancy on { 001 } Facets Exposed BiOBr Nanosheets. *Nat Publ Gr* [Internet]. Nature Publishing Group; 2016;(April):1–11. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/srep24918>
16. Jin X, Ye L, Xie H, Chen G. Bismuth-rich bismuth oxyhalides for environmental and energy photocatalysis. *Coord Chem Rev* [Internet]. Elsevier B.V.; 2017;349:84–101. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.010>
17. Di J, Xia J, Li H, Guo S, Dai S. Bismuth oxyhalide layered materials for energy and environmental applications. *Nano Energy* [Internet]. Elsevier Ltd; 2017;41(August):172–92. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.09.008>
18. Mi Y, Li H, Zhang Y, Du N, Hou W. Synthesis and photocatalytic activity of BiOBr nanosheets with tunable crystal facets and sizes. *Catal Sci Technol*. 2018;8(10):2588–97.
19. Huang H, Xiao K, Zhang T, Dong F, Zhang Y. Rational design on 3D hierarchical bismuth oxyiodides via in situ self-template phase transformation and phase-junction construction for optimizing photocatalysis against diverse contaminants. *Appl Catal B Environ* [Internet]. Elsevier B.V.; 2017;203:879–88. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.082>
20. Li H, Li J, Ai Z, Jia F, Zhang L. Oxygen Vacancy-Mediated Photocatalysis of BiOCl: Reactivity, Selectivity, and Perspectives. *Angew Chemie - Int Ed*. 2018;57(1):122–38.
21. Xu J, Teng Y, Teng F. Effect of Surface Defect States on Valence Band and Charge Separation and Transfer Efficiency. *Nat Publ Gr* [Internet]. Nature Publishing Group; 2016;1–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/srep32457>
22. Niu J, Zhang Z, Dai P, Yao B, Yu X, Zhang Q, et al. Facile synthesis of γ -Fe₂O₃/BiOI microflowers with enhanced visible light photocatalytic activity. *Mater Des* [Internet]. Elsevier Ltd; 2018;150:29–39. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.001>
23. Xie X, Liu Y, Dong X, Lin C, Wen X, Yan Q. Synthesis and characterization of Fe₃O₄/BiOI n-p heterojunction magnetic photocatalysts. *Appl Surf Sci* [Internet]. Elsevier; 2018;455(May):742–7. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.217>
24. Bagbi Y, Sarswat A, Mohan D, Pandey A, Solanki PR. Lead and Chromium Adsorption from Water using L-Cysteine Functionalized Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles. *Sci Rep* [Internet]. Springer US; 2017;7(1):1–15. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-03380-x>
25. Tadyszak K, Kertmen A, Coy E, Andruszkiewicz R, Milewski S, Kardava I, et al. Spectroscopic and magnetic studies of highly dispersible superparamagnetic

- silica coated magnetite nanoparticles. *J Magn Magn Mater*. 2017;433:254–61.
26. Fuentes-García JA, Diaz-Cano AI, Guillen-Cervantes A, Santoyo-Salazar J. Magnetic domain interactions of Fe₃O₄ nanoparticles embedded in a SiO₂ matrix. *Sci Rep*. 2018;8(1):2–11.
  27. Sharma KS, Ningthoujam RS, Dubey AK, Chattopadhyay A, Phapale S, Juluri RR, et al. Synthesis and characterization of monodispersed water dispersible Fe₃O₄ nanoparticles and in vitro studies on human breast carcinoma cell line under hyperthermia condition. *Sci Rep [Internet]*. Springer US; 2018;8(1):1–11. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-018-32934-w>
  28. Mahlambi MM, Ngila CJ, Mamba BB. Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles—A Review. *J Nanomater*. 2015;2015:1–29.
  29. Turki A, Guillard C, Dappozze F, Ksibi Z, Berhault G, Kochkar H. Phenol photocatalytic degradation over anisotropic TiO₂ nanomaterials: Kinetic study, adsorption isotherms and formal mechanisms. *Appl Catal B Environ [Internet]*. Elsevier B.V.; 2015;163:404–14. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.010>
  30. Jiang J, Wang H, Chen X, Li S, Xie T, Wang D, et al. Enhanced photocatalytic degradation of phenol and photogenerated charges transfer property over BiOI-loaded ZnO composites. *J Colloid Interface Sci [Internet]*. Elsevier Inc.; 2017;494:130–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.064>
  31. M. Ahila, M. Malligavathy, E. Subramanianb DPP. Controllable synthesis of α and β -Bi₂O₃ through anodization of thermally evaporated bismuth and its characterization. *Solid State Ionics [Internet]*. Elsevier B.V.; 2016;298(1):23–34. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2016.10.017>
  32. Selvamani T, Anandan S, Granone L, Bahnemann DW, Ashokkumar M. Phase-controlled synthesis of bismuth oxide polymorphs for photocatalytic applications. *Mater Chem Front*. 2018;2(9):1664–73.
  33. Shinde NM, Xia QX, Yun JM, Mane RS, Kim KH. Polycrystalline and Mesoporous 3-D Bi₂O₃ Nanostructured Negatodes for High-Energy and Power-Asymmetric Supercapacitors: Superfast Room-Temperature Direct Wet Chemical Growth. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018;10(13):11037–47.
  34. Al-Ghamdi AA, Al-Turki Y, Aal NA, Yakuphanoglu F, El-Tantawy F. Microwave—assisted hydrothermal synthesis of monoclinic bismuth trioxide nanorods: optical and photocatalytic properties. *J Mater Sci Mater Electron*. Springer US; 2017;28(12):8684–93.
  35. Cheng H, Huang B, Lu J, Wang Z, Xu B, Qin X, et al. Synergistic effect of crystal and electronic structures on the visible-light-driven photocatalytic performances of Bi₂O₃ polymorphs. *Phys Chem Chem Phys*. 2010;12(47):15468–75.
  36. Hao W, Gao Y, Jing X, Zou W, Chen Y, Wang T. Visible Light Photocatalytic Properties of Metastable γ -Bi₂O₃ with Different Morphologies. *J Mater Sci Technol [Internet]*. Elsevier Ltd; 2014;30(2):192–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2013.09.023>
  37. Shi Y, Luo L, Zhang Y, Chen Y, Wang S, Li L, et al. Synthesis and characterization of α/β -Bi₂O₃ with enhanced photocatalytic activity for 17 α -ethynylestradiol. *Ceram Int [Internet]*. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l.; 2017;43(10):7627–35. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.057>

38. Wang Y, Li Z, Yu H, Guo L. Controllable synthesis of metastable γ -Bi₂O₃ architectures and optical properties. *Mater Sci Semicond Process* [Internet]. Elsevier Ltd; 2017;64(January):55–62. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.03.016>
39. Weber M, Rodriguez RD, Zahn DRT, Mehring M. γ -Bi₂O₃ – To Be or Not To Be? Comparison of the Sillenite γ -Bi₂O₃ and Isomorphous Sillenite-Type Bi₁₂SiO₂₀. *Inorg Chem* [Internet]. American Chemical Society; 2018;57:acs.inorgchem.8b01249. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.8b01249>
40. Ma J, Zhang LZ, Wang YH, Lei SL, Luo XB, Chen SH, et al. Mechanism of 2,4-dinitrophenol photocatalytic degradation by ζ -Bi₂O₃/Bi₂MoO₆ composites under solar and visible light irradiation. *Chem Eng J* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014;251:371–80. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.085>
41. Karen Valencia G., Alejandro López, Agileo Hernández-Gordilloa, Rodolfo Zanella SER. Stabilized β -Bi₂O₃ nanoparticles from (BiO)₄CO₃(OH)₂ precursor and their photocatalytic properties under blue light. *Ceram Int J*. 2018;44:22329–38.
42. Weber M, Schlesinger M, Walther M, Zahn D, Schalley CA, Mehring M. Investigations on the growth of bismuth oxido clusters and the nucleation to give metastable bismuth oxide modifications. *Zeitschrift fur Krist - Cryst Mater*. 2017;232(1–3):185–207.
43. Malligavathy M, Pathinettam Padiyan D. Phase Purity Analysis and Optical Studies of Bi₂O₃ Nanoparticles Suitable for Photocatalytic Activity. *Int J Nanosci* [Internet]. 2018;17(03):1760040. Available from: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0219581X17600407>
44. Liu G, Li S, Lu Y, Zhang J, Feng Z, Li C. Controllable synthesis of α -Bi₂O₃ and γ -Bi₂O₃ with high photocatalytic activity by α -Bi₂O₃ $\rightarrow$ γ -Bi₂O₃ $\rightarrow$ α -Bi₂O₃ transformation in a facile precipitation method. *J Alloys Compd*. 2016;689:787–99.
45. Yang LL, Han QF, Zhao J, Zhu JW, Wang X, Ma WH. Synthesis of Bi₂O₃ architectures in DMF-H₂O solution by precipitation method and their photocatalytic activity. *J Alloys Compd* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014;614:353–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.011>
46. Jiang H, Li P, Lin J. Synthesis and photocatalytic properties of metastable β -Bi₂O₃ stabilized by surface-coordination effects. *J Mater Chem A Mater energy Sustain* [Internet]. Royal Society of Chemistry; 2015;3:5119–25. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C4TA06235C>
47. Wang Y, Zhao J, Zhou B, Zhao X, Wang Z, Zhu Y. Three-dimensional hierarchical flowerlike microstructures of α -Bi₂O₃ constructed of decahedrons and rods. *J Alloys Compd* [Internet]. Elsevier B.V.; 2014;592:296–300. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.143>
48. Wang Y, Li Y. Metastable γ -Bi₂O₃ tetrahedra: Phase-transition dominated by polyethylene glycol, photoluminescence and implications for internal structure by etch. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. Elsevier Inc.; 2015;454:238–44. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.05.001>
49. Wu D, Wang X, Wang H, Wang F, Wang D, Gao Z, et al. Ultrasonic-assisted synthesis of two dimensional BiOCl/MoS₂ with tunable band gap and fast charge

- separation for enhanced photocatalytic performance under visible light. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. Elsevier Inc.; 2019;533:539–47. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.084>
50. Wu G, Zhao Y, Li Y, Ma H, Zhao J. pH-dependent synthesis of iodine-deficient bismuth oxyiodide microstructures: Visible-light photocatalytic activity. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. Elsevier Inc.; 2018;510:228–36. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.053>
  51. Lu Y, Huang Y, Zhang Y, Cao J, Li H, Bian C, et al. Oxygen vacancy engineering of Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃ heterojunctions: Implications of the interfacial charge transfer, NO adsorption and removal. *Appl Catal B Environ* [Internet]. Elsevier; 2018;231(January):357–67. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.008>
  52. Xu C, Qiu P, Li L, Chen H, Jiang F, Wang X. Bismuth Subcarbonate with Designer Defects for Broad-Spectrum Photocatalytic Nitrogen Fixation. *ACS Appl Mater Interfaces*. American Chemical Society; 2018;10(30):25321–8.
  53. Zhang Y, Zhu G, Hojamberdiev M, Gao J, Hao J, Zhou J, et al. Synergistic effect of oxygen vacancy and nitrogen doping on enhancing the photocatalytic activity of Bi₂O₂CO₃ nanosheets with exposed {0 0 1} facets for the degradation of organic pollutants. *Appl Surf Sci* [Internet]. Elsevier B.V.; 2016;371:231–41. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.210>
  54. Han A, Zhang H, Chuah GK, Jaenicke S. Influence of the halide and exposed facets on the visible-light photoactivity of bismuth oxyhalides for selective aerobic oxidation of primary amines. *Appl Catal B Environ* [Internet]. Elsevier B.V.; 2017;219:269–75. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.050>
  55. Mao C, Cheng H, Tian H, Li H, Xiao WJ, Xu H, et al. Visible light driven selective oxidation of amines to imines with BiOCl: Does oxygen vacancy concentration matter? *Appl Catal B Environ*. 2018;228(January):87–96.
  56. Lv J, Hu Q, Cao C, Zhao Y. Modulation of valence band maximum edge and photocatalytic activity of BiOX by incorporation of halides. *Chemosphere* [Internet]. Elsevier Ltd; 2018;191:427–37. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.09.149>
  57. Ding C, Ma Z, Han C, Liu X, Jia Z, Xie H, et al. Large-scale preparation of BiOX (X = Cl, Br) ultrathin nanosheets for efficient photocatalytic CO₂ conversion. *J Taiwan Inst Chem Eng* [Internet]. Elsevier B.V.; 2017;78:395–400. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.06.044>
  58. Jiang Z, Liang X, Liu Y, Jing T, Wang Z, Zhang X, et al. Enhancing visible light photocatalytic degradation performance and bactericidal activity of BiOI via ultrathin-layer structure. *Appl Catal B Environ* [Internet]. Elsevier B.V.; 2017;211:252–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.072>
  59. Wu S, Xiong J, Sun J, Hood ZD, Zeng W, Yang Z, et al. Hydroxyl-Dependent Evolution of Oxygen Vacancies Enables the Regeneration of BiOCl Photocatalyst. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9(19):16620–6.
  60. Ma Z, Li P, Ye L, Zhou Y, Su F, Ding C, et al. Oxygen vacancies induced exciton dissociation of flexible BiOCl nanosheets for effective photocatalytic CO₂ conversion. *J Mater Chem A*. 2017;5(47):24995–5004.
  61. Sarwan B, Pare B, Acharya AD. The effect of oxygen vacancies on the photocatalytic activity of BiOCl nanocrystals prepared by hydrolysis and UV light

- irradiation. *Mater Sci Semicond Process*. Elsevier; 2014;25:89–97.
62. Xue X, Chen R, Chen H, Hu Y, Ding Q, Liu Z, et al. Oxygen Vacancy Engineering Promoted Photocatalytic Ammonia Synthesis on Ultrathin Two-Dimensional Bismuth Oxybromide Nanosheets. *Nano Lett*. 2018;18(11):7372–7.
  63. Ding J, Dai Z, Qin F, Zhao H, Zhao S, Chen R. Z-scheme BiO_{1-x}Br/Bi₂O₂CO₃ photocatalyst with rich oxygen vacancy as electron mediator for highly efficient degradation of antibiotics. *Appl Catal B Environ* [Internet]. Elsevier B.V.; 2017;205:281–91. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.018>
  64. Yu S, Zhang Y, Dong F, Li M, Zhang T, Huang H. Readily achieving concentration-tunable oxygen vacancies in Bi₂O₂CO₃: Triple-functional role for efficient visible-light photocatalytic redox performance. *Appl Catal B Environ* [Internet]. Elsevier; 2018;226(January):441–50. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.074>
  65. Mu B, Tang J, Zhang L, Wang A. Facile fabrication of superparamagnetic graphene/polyaniline/Fe₃O₄ nanocomposites for fast magnetic separation and efficient removal of dye. *Sci Rep*. Springer US; 2017;7(1):1–12.
  66. León Félix L, Coaquira JAH, Martínez MAR, Goya GF, Mantilla J, Sousa MH, et al. Structural and magnetic properties of core-shell Au/Fe₃O₄ nanoparticles. *Sci Rep* [Internet]. Nature Publishing Group; 2017;7:1–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/srep41732>
  67. Kim TS, Lee GH, Lee S, Choi YS, Kim JC, Song HJ, et al. Carbon-decorated iron oxide hollow granules formed using a silk fibrous template: Lithium-oxygen battery and wastewater treatment applications. *NPG Asia Mater* [Internet]. Nature Publishing Group; 2017;9(11):1–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/am.2017.202>
  68. Iwamoto T, Kinoshita T, Takahashi K. Growth mechanism and magnetic properties of magnetite nanoparticles during solution process. *J Solid State Chem* [Internet]. Elsevier; 2016;237:19–26. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.010>
  69. Wu W, Wu Z, Yu T, Jiang C, Kim WS. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Sci Technol Adv Mater*. IOP Publishing; 2015;16(2).
  70. Thommes M, Kaneko K, Neimark A V., Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem*. 2015;87(9–10):1051–69.
  71. Hariharan S, Udayabhaskar R, Ravindran TR, Karthikeyan B. Surfactant assisted control on optical, fluorescence and phonon lifetime in α -Bi₂O₃ microrods. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc* [Internet]. Elsevier B.V.; 2016;163:13–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2016.02.045>
  72. Indurkar AR, Sangoi VD, Patil PB, Nimbalkar MS. Rapid synthesis of Bi₂O₃ nano-needles via 'green route' and evaluation of its anti-fungal activity. *IET Nanobiotechnology* [Internet]. 2018;12(4):496–9. Available from: <http://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/iet-nbt.2017.0070>
  73. Al-Dosari MA. Surface Species Formed during Methane Oxidation over Some Rare Earth Elements Oxides. *Green Sustain Chem* [Internet]. 2018;08(01):1–18.

Available from:

<http://www.scrip.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/gsc.2018.81001>

74. Han M, Sun T, Tan PY, Chen X, Tan OK, Tse MS. M-BiVO₄ at ??-Bi₂O₃ core-shell p-n heterogeneous nanostructure for enhanced visible-light photocatalytic performance. *RSC Adv.* 2013;3(47):24964–70.
75. Wu YC, Chaing YC, Huang CY, Wang SF, Yang HY. Morphology-controllable Bi₂O₃ crystals through an aqueous precipitation method and their photocatalytic performance. *Dye Pigment* [Internet]. Elsevier Ltd; 2013;98(1):25–30. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.02.006>
76. Zhou L, Wang W, Xu H, Sun S, Shang M. Bi₂O₃ hierarchical nanostructures: Controllable synthesis, growth mechanism, and their application in photocatalysis. *Chem - A Eur J.* 2009;15(7):1776–82.
77. Shandilya P, Mittal D, Soni M, Raizada P, Hosseini-Bandegharai A, Saini AK, et al. Fabrication of fluorine doped graphene and SmVO₄ based dispersed and adsorptive photocatalyst for abatement of phenolic compounds from water and bacterial disinfection. *J Clean Prod* [Internet]. Elsevier Ltd; 2018;203:386–99. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.271>
78. Li S, Sun S, Wu H, Wei C, Hu Y. Effects of electron-donating groups on the photocatalytic reaction of MOFs. *Catal Sci Technol.* 2018;8(6):1696–703.
79. Mogyorósi K, Balázs N, Srankó DF, Tombácz E, Dékány I, Oszkó A, et al. The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition. Part 3: The importance of surface quality. *Appl Catal B Environ.* 2010;96(3–4):577–85.
80. Yang C, Li F, Li T, Cao W. Ionic-liquid assisted ultrasonic synthesis of BiOCl with controllable morphology and enhanced visible light and sunlight photocatalytic activity. *J Mol Catal A Chem* [Internet]. Elsevier B.V.; 2016;418–419:132–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2016.03.041>
81. Tian J, Chen Z, Deng X, Sun Q, Sun Z, Li W. Improving visible light driving degradation of norfloxacin over core-shell hierarchical BiOCl microspherical photocatalyst by synergistic effect of oxygen vacancy and nanostructure. *Appl Surf Sci* [Internet]. Elsevier B.V.; 2018;453:373–82. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.255>
82. Li Y, Zhao Y, Wu G, Ma H, Zhao J. Bi superlattice nanopolygons at BiOCl (001) nanosheet assembled architectures for visible-light photocatalysis. *Mater Res Bull* [Internet]. Elsevier; 2018;101(August 2017):39–47. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.041>
83. Chmielewska E, Tylus W, Drábik M, Majzlan J, Kravčák J, Williams C, et al. Structure investigation of nano-FeO(OH) modified clinoptilolite tuff for antimony removal. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017;248:222–33.
84. Mi S, Liu R, Li Y, Xie Y, Chen Z. Large low-field magnetoresistance of Fe₃O₄ nanocrystal at room temperature. *J Magn Magn Mater* [Internet]. Elsevier B.V.; 2017;428(December 2015):235–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.12.071>