



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

HENRIQUE BARBOSA GONÇALVES

**PRODUÇÃO DE HETEROJUNÇÃO BASEADA EM TÂNTALO APLICADO PARA
FOTOCATÁLISE**

Recife
2022

HENRIQUE BARBOSA GONÇALVES

**PRODUÇÃO DE HETEROJUNÇÃO BASEADA EM TÂNTALO APLICADO PARA
FOTOCATÁLISE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Ciência de Materiais. Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientadora: Dr^a. Giovanna Machado

Coorientador interno: Dr. Eduardo Padrón Hernández

Coorientador externo: Dr. Sherdil Khan

Coorientador externo: Johan René González Moya

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

G635p Gonçalves, Henrique Barbosa
Produção de heterojunção baseada em tântalo aplicado para fotocatalise /
Henrique Barbosa Gonçalves. – 2022.
153 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Giovanna Machado.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência
de Materiais, Recife, 2022.
Inclui referências e anexo.

1. Fotocatalise. 2. BiVO_4 . 3. Ta_2O_5 . 4. NTs. 5. $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$. I. Machado,
Giovanna (orientadora). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2022 - 103

HENRIQUE BARBOSA GONÇALVES

PRODUÇÃO DE HETEROJUNÇÃO BASEADA EM TÂNTALO APLICADO PARA FOTOCATÁLISE

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 08/04/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Giovanna Machado (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Marcelo Navarro (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Felipe Leon Nascimento de Sousa (Examinador Externo)
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

Prof^o. Dr. Jean Claudio Santos Costa (Examinador Externo)
Universidade Federal do Piauí

Prof^o. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento (Examinador Externo)
Universidade Federal de Sergipe

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus pela proteção e cuidado em todos os momentos. Obrigado meu Deus por ter poupado minha vida.

A minha mãe Celina Barbosa, minhas tias Maria Barbosa e Célia Barbosa e meu tio Joaquim Barbosa, pelo apoio durante minha caminhada em busca do sucesso.

Em especial agradeço a minha avó, Joana Francisca dos Santos por todo o incentivo.

A minha linda esposa e mulher que amo Larissa Rayanne Pereira, por todo o cuidado e companheirismos em todos os momentos. Você salvou minha vida!

A minha filha Liz Barbosa Pereira Gonçalves que está chegando. Papai e mamãe estão ansiosos pela sua chegada.

A meu irmão Herik Barbosa Gonçalves e primo Luan Barbosa, além de minhas primas Kimy Barbosa, Keyle Barbosa e Fernanda Ellen.

Ao meu sogro Givanildo Pereira da Silva e minha sogra Sônia Maria, obrigado pelo apoio.

A minha orientadora Professora Dr^a. Giovanna Machado, pessoa que acompanhou todas as etapas de minha metamorfose nos últimos anos.

Ao Dr. Johan René Gonzalez Moya importante em várias discussões acadêmicas.

Ao professor Maurício de Melo pelas contribuições no que se refere à fotocatalise. Obrigado por suas orientações.

A todos os gigantes que me fizeram ver longe: William Abrantes, Geovânio de Melo Cavalcante, Marcos Oliveira Rocha, Rubens Pessoa de Barros, Dilton Gonçalves Teixeira, Tobias Medeiros Júnior, Gabriel Calazans, Hosana Borges, Maria Helena Aragão, Victor Hugo Vitorino Sarmiento e Giovanna Machado.

A meu amigo Stterferson Emanuel da Silva, por todo o incentivo e apoio no desenvolvimento da pesquisa. Aos meus amigos Denílson de Vasconcelos Freitas,

Felipe Leon Nascimento de Souza, Plínio Antoninho de Freitas e Luana Beatriz que me deram forças para continuar. Obrigado amigos!

A Sr. João chefe da manutenção do CETENE, por toda a ajuda na parte de construção do puxadinho com suas excelentes ideias para melhor funcionamento do equipamento.

Ao meu grande amigo Jaime Coifman, por toda a paciência e conhecimento compartilhado.

Ao Sr. Plácido e Sr^a. Assunção, pessoas que me estenderam a mão quando precisei.

A Sherdil Khan, amigo que contribuiu diretamente durante todo o trabalho.

Ao Prof. Dr. Walter Mendes de Azevedo pelas análises de Raman realizadas em seu laboratório.

A banca composta pelo Prof. Dr. Marcelo Navarro, Prof. Dr^a. Giovanna Machado, Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento, Prof. Dr. Jean Claudio Santos Costa, Dr. Felipe Leon Nascimento de Souza, Prof. Dr. Armando Navarro e pelo Dr. Cícero Inácio da Silva Filho nos quais deram importantes contribuições para continuação do trabalho.

Ao laboratório LMNano P&D 1 e 2, pela infraestrutura e excelente condição de trabalho, e a todos os meus colegas de laboratório.

Ao programa de pós-graduação em Ciência de Materiais, à Universidade Federal de Pernambuco e ao CNPq pela ajuda financeira concedida ao nosso grupo.

RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvida uma heterojunção a partir de nanotubos de tântalo e microestruturas de BiVO_4 . É relatada uma estratégia hidrotérmica simples para formar heterojunção n-n de nanotubos de Ta_2O_5 e microestruturas de BiVO_4 preparadas separadamente por anodização e processo hidrotérmico. Foi investigado a obtenção do oxidante BiVO_4 sintetizado através de diferentes métodos e pelo ajuste do pH (2,0; 3,5 e 5,0). As estruturas foram caracterizadas por Raman, obtendo informações relacionadas a ligações de curto alcance nos sistemas sintetizados. A estrutura eletrônica foi analisada por Uv-Vis para o BiVO_4 e NTs de Ta_2O_5 , obtendo um *band gap* médio para o BiVO_4 de 2,4 eV e 3,8 eV para os NTs de Ta_2O_5 . A estrutura cristalina foi caracterizada por difração de raios-X (DRX), técnica esta que fornece informações relacionadas à cinética de transformação das fases. Análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de área superficial específica (BET) foram utilizadas para o conhecimento da morfologia e área superficial das estruturas. A atividade fotocatalítica foi avaliada pela fotodegradação do corante azul de metileno (AM) em meio aquoso sob condição AM 1.5 G (100 mW cm^{-2}). Para produção de H_2 , a fotogeração ocorreu na presença dos fotocatalisadores durante 3 horas. Para a fotodegradação do AM, o $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-2H}$ obtido via hidrotérmico apresentou fotodegradação de 72,3%, comparado aos 28,3% apresentados pela amostra produzida pela mistura mecânica, com manutenção de 86,4% de seu desempenho fotocatalítico após 3 ciclos de fotodegradação. Foram realizados testes para quantificação da produção de H_2 através de cromatografia gasosa. A fotogeração de H_2 ocorreu na presença dos fotocatalisadores e os resultados obtidos foram para os NTs de Ta_2O_5 (800°C, 850°C e 900°C) uma produção de $4,4 \mu\text{mol.g}^{-1}$, $6,0 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $6,82 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de H_2 e para os compósitos $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-2H}$ e $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-M}$ $10,2 \mu\text{mol.g}^{-1}$ e $2,80 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de H_2 em 3 h.

Palavras-chave: fotocatalise; BiVO_4 ; Ta_2O_5 ; NTs; $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$.

ABSTRACT

In this work, a heterojunction was developed from tantalum nanotubes and BiVO₄ microstructures. A simple hydrothermal strategy to form n-n heterojunctions of Ta₂O₅ nanotubes and BiVO₄ microstructures prepared separately by anodizing and hydrothermal process is reported. Obtaining the oxidant BiVO₄ synthesized through different methods and by adjusting the pH (2.0, 3.5 and 5.0) was investigated. The structures were characterized by Raman, obtaining information related to short-range bonds in the synthesized systems. The electronic structure was analyzed by UV-Vis for BiVO₄ and Ta₂O₅ NTs, obtaining an average band gap for BiVO₄ of 2.4 eV and 3.8 eV for Ta₂O₅ NTs. The crystal structure was characterized by X-ray diffraction (XRD), a technique that provides information related to the phase transformation kinetics. Analysis by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and specific surface area (BET) were used to understand the morphology and surface area of the structures. Photocatalytic activity was evaluated by photodegradation of methylene blue (AM) dye in aqueous medium under 1.5 G AM condition (100 mW cm⁻²). For H₂ production, photogeneration occurred in the presence of photocatalysts for 3 hours. For the photodegradation of AM, the Ta₂O₅/BiVO₄-2H obtained via hydrothermal showed photodegradation of 72.3%, compared to 28.3% presented by the sample produced by mechanical mixing, with maintenance of 86.4% of its photocatalytic performance. after 3 photodegradation cycles. Tests were performed to quantify the production of H₂ through gas chromatography. The H₂ photogeneration occurred in the presence of photocatalysts and the results obtained were for the Ta₂O₅ NTs (800°C, 850°C and 900°C) a production of 4.4 μmol.g⁻¹, 6.0 μmol.g⁻¹ and 6.82 μmol.g⁻¹ of H₂ and for the composites Ta₂O₅/BiVO₄-2H and Ta₂O₅/BiVO₄-M 10.2 μmol.g⁻¹ and 2.80 μmol.g⁻¹ of H₂ in 3h.

Keywords: photocatalysis; BiVO₄; Ta₂O₅; NTs; Ta₂O₅/BiVO₄.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Evolução dos primeiros seres vivos pela teoria dos coacervados, criacionista e evolucionista respectivamente.	22
Figura 2 –	Diagrama de energia para quebra da molécula da água.	24
Figura 3 –	Propriedades físicas e químicas que quando combinadas estão ligas a potencialização das atividade do semiconductor.	27
Figura 4 –	Ilustração da representação da estrutura cristalina de um semiconductor intrínseco.	29
Figura 5 –	Ilustração da representação da estrutura cristalina de um semiconductor extrínseco do tipo n e p	30
Figura 6 –	Esquematização geral dos tipos de junção presentes nos semicondutores.	32
Figura 7 –	Representação de uma homojunção p-n (a) formação de $e^-/(h^+)$ com seu respectivo diagrama de energia (b). I_D representa a corrente direta de portadores majoritários e I_{ph} a fotocorrente de minoritários.	33
Figura 8 –	Esquematização de uma heterojunção clássica e suas reações de oxidação e redução (a), e a quebra da molécula da água (Water Splitting) (b).	35
Figura 9 –	Representação esquemática da heterojunção tipo I, onde as reações de oxidação e redução ocorrem em apenas um semiconductor.	36
Figura 10 –	Representação esquemática da heterojunção tipo II, onde as reações de oxidação e redução ocorrem em semicondutores diferentes.	37
Figura 11 –	Representação esquemática da heterojunção no esquema Z com par redox (a), com mediador sólido (b) e para o chamado Z direto (c).	39
Figura 12 –	Representação esquemática da heterojunção p-n e a formação de um campo magnético.	40

Figura 13 –	a) Estrutura cristalina do BiVO_4 , em azul-bismuto, vermelho-oxigênio e em verde-vanádio, b) diagrama de bandas e c) diagrama de energia.	44
Figura 14 –	Engenharia de bandas do Ta_2O_5 , TaON e Ta_3N_5 .	45
Figura 15 –	Ilustração do processo de anodização e formação de estruturas nanotubulares.	47
Figura 16 –	Representação do processo de anodização da chapa de tântalo para obtenção dos NTs de Ta_2O_5 .	50
Figura 17 –	Etapas de obtenção e caracterização do BiVO_4 .	52
Figura 18 –	Simulador solar usado para reação de fotodegradação do AM, na presença do pó de BiVO_4 .	54
Figura 19 –	Todas as etapas do processo de fotodegradação do AM pelo BiVO_4 .	55
Figura 20 –	Preparação das amostras de BiVO_4 para análise por espectroscopia Raman.	56
Figura 21 –	Analisador de área superficial ASAP modelo 2420, utilizado no presente trabalho.	57
Figura 22 –	Figura 22: Espectrofotômetro Cary 300 UV-Vis-NIR da Agilent, utilizado para obtenção dos resultados de absorbância e reflectância.	58
Figura 23 –	Representação do sistema de fotocatalise usado para a produção de H_2 : 1) simulador solar; 2) filtro; 3) reator de quartzo; 4) chapa de agitação magnética; 5) cromatógrafo gasoso.	59
Figura 24 –	Ilustração do caminho da reação para formação do BiVO_4 para as amostras calcinadas nas temperaturas $300^\circ\text{C}/6\text{h}$, $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ e $500^\circ\text{C}/6\text{h}$ para os $\text{pH}= 2,0$; $3,5$ e $5,0$. Inserido na FIGURA 24 tem-se a representação espacial de alguns compostos presentes na reação.	61
Figura 25 –	Difratograma de raios X do pó de BiVO_4 obtido através de uma calcinação nas temperaturas $300^\circ\text{C}/6\text{h}$, $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ e $500^\circ\text{C}/6\text{h}$ para os $\text{pH}= 2,0$ (a); $3,5$ (b) e $5,0$ (c).	62

- Figura 26 – Espectro Raman para as amostras calcinadas a a) 300°C/6h, c) 400°C/6h e e) 500°C/6h para os pH= 2,0; 3,5 e 5,0. O Espectro Raman inserido b), d) e f) na FIGURA 26 destaca um halo entre 1100 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} para as amostras calcinadas a 300°C/6h nos pH 2; 3,5 e 5,0. 67
- Figura 27 – Espectro de absorvância do BiVO_4 durante o ajuste de pH com suas regiões de absorção para os intermediários Bi^{3+} e VO_3^- . 71
- Figura 28 – Espectro de absorção do BiVO_4 calcinado a 300°C/6h, 400°C/6h, 500°C/6h para os pH= 2,0 (a); 3,5 (a) e 5,0 (c). 73
- Figura 29 – (a) Espectro de absorção do BiVO_4 calcinado a 300°C/6h, 400°C/6h, 500°C/6h para os pH= 2, (b) plot de Tauc para obtenção do *band gap*. 75
- Figura 30 – Difratoograma de raios X do pó de BiVO_4 obtido através de uma síntese hidrotermal e tratado posteriormente em uma autoclave para os pH= 2,0 (a); 3,5 (b) e 5,0 (c). Parâmetros de difração para o BiVO_4 de acordo com os planos formados (d). 77
- Figura 31 – Estrutura 3D do BiVO_4 na forma clinobisvanita, obtido através da síntese hidrotermal e posterior calcinação nos pH= 2,0 (a); 3,5 (b) e 5,0 (c). Com os sinais indicadas em púrpura para vanádio, em cinza para o bismuto e em vermelho para o oxigênio, é possível ter tal representação. 78
- Figura 32 – Espectro Raman para as amostras tratadas hidrotermicamente a 180°C/6h e posteriormente calcinadas a 300°C/6h, 400°C/6h e 500°C/6h para os pH= 2,0 (a) e 3,5 (b). 82
- Figura 33 – (a) Espectro Raman para as amostras tratadas hidrotermicamente a 180°C/6h e calcinadas a 300°C/6h, 400°C/6h e 500°C/6h para o pH= 5,0. (b) Espectro Raman com deslocamentos em regiões diferentes das observadas nos pH anteriormente discutidos. 85

Figura 34 –	a) MET da amostra de BiVO ₄ tratada termicamente a 180°C/6h pH= 2,0, destacando as NPs de BiVO ₄ em uma parte do sistema polimorfo da estrutura obtida. B) Espectro EDS do BiVO ₄ .	87
Figura 35 –	a) MET da amostra de BiVO ₄ tratada hidrotermicamente a 180°C/6h pH= 2,0, destacando as os cristais de BiVO ₄ em uma parte do sistema polimorfo da estrutura obtida. b) Espectro EDS do BiVO ₄ .	88
Figura 36 –	a) MET da amostra de BiVO ₄ tratada hidrotermicamente a 180°C/6h, calcinado a 300°C (b), 400°C (c) e 500°C (d). Espectro EDS do BiVO ₄ nas condições de 180°C/6h (e), calcinado a 300°C (f), 400°C (g) e 500°C (h).	91
Figura 37 –	Isoterma de adsorção de N ₂ para o pó de BiVO ₄ tratado a 180°C/6h pH= 2,0.	92
Figura 38 –	Espectro de absorbância do BiVO ₄ Tratado a 180°C/6h e calcinado a 300°C/6h, 400°C/6h, 500°C/6h para os pH= 2,0; 3,5 e 5,0 respectivamente.	94
Figura 39 –	a) Espectro de absorção Uv-Vis para o BiVO ₄ tratado hidrotermicamente. b) Gráfico de Tauc para obtenção dos valores do <i>band gap</i> das amostras.	95
Figura 40 –	Espectro da fotodegradação do AM, na presença do pó de BiVO ₄ tratado a 180°C/6h em pH= 2,0. A foto inserida mostra todo o processo de fotodegradação do corante.	98
Figura 41 –	Curvas de fotodegradação do AM, usando um filtro visível (400-800 nm) para as amostras irradiadas na ausência e respectivamente na presença dos pós de BiVO ₄ tratados a 180°C/6h nos pH= 2,0; 3,5 e 5,0.	99
Figura 42 –	Gráfico da reação de pseudo-primeira ordem para fotodegradação do AM, para as amostras irradiadas na ausência e respectivamente na presença dos pós de BiVO ₄ tratados a 180°C/6h nos pH= 2,0; 3,5 e 5,0.	100
Figura 43 –	Espectro da fotodegradação do AM, na presença do pó de BiVO ₄ das amostras tratadas a 180°C/6h e calcinados a	101

	300°C/6h, 400°C/6h, 500°C/6h. A foto inserida mostra todo o processo de fotodegradação do corante.	
Figura 44 –	Curvas de fotodegradação do AM, usando um filtro visível (400-800 nm) para as amostras irradiadas na ausência e respectivamente na presença dos pós de BiVO ₄ tratados a 180°C/6h e calcinados a 300°C/6h (I), 400°C/6h (II) e 500°C/6h (III).	103
Figura 45 –	Gráfico da reação de pseudo-primeira ordem para fotodegradação do AM, para as amostras irradiadas na ausência e respectivamente na presença dos pós de BiVO ₄ tratados a 180°C/6h nos pH= 2,0; 3,5 e 5,0.	104
Figura 46 –	Padrões de DRX para os NTs de Ta ₂ O ₅ tratados termicamente a 850 e 900°C.	105
Figura 47 –	Espectro de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanotubos de Ta ₂ O ₅ amorfo (a), sintetizados por anodização de chapas de tântalo e espectro de EDS para os nanotubos de Ta ₂ O ₅ amorfos (b).	107
Figura 48 –	Gráfico de densidade de corrente em função do tempo para chapas de Ta metálico submetidas ao processo de anodização.	108
Figura 49 –	Espectro de EDS para os nanotubos de Ta ₂ O ₅ amorfos, sintetizados por anodização de chapas de tântalo.	109
Figura 50 –	Espectro de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de Ta ₂ O ₅ calcinados a 800°C, 850°C e 900°C/4h respectivamente. Abaixo o espectro de EDS para os nanotubos de Ta ₂ O ₅ .	112
Figura 51 –	a) Reflectância difusa dos NTs de Ta ₂ O ₅ amorfo e dos NTs Ta ₂ O ₅ nas temperaturas 800°C, 850°C e 900°C b) gráfico de Tauc para obtenção do E _g dos NTs de Ta ₂ O ₅ .	113
Figura 52 –	Espectro de absorção do azul de metileno na presença dos NTs de Ta ₂ O ₅ sem irradiação.	115
Figura 53 –	Espectro de absorção do azul de metileno na presença dos NTs de Ta ₂ O ₅ sintetizados nas temperaturas de 800°C,	117

	850°C e 900°C.	
Figura 54 –	Espectro de absorção do azul de metileno na presença dos compósitos a) Ta ₂ O ₅ _BiVO ₄ -M e b) Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -1H e Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -2H	120
Figura 55 –	Curvas de fotodegradação do AM, usando um filtro 1.5 Am para o azul de metileno, para o BiVO ₄ tratado hidrotermalmente a 180°C/pH=2, nanotubos de Ta ₂ O ₅ 900°C e para o compósito Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -2H e Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -1H.	122
Figura 56 –	Gráfico da reação de pseudo-primeira ordem de fotodegradação para o BiVO ₄ tratado hidrotermalmente a 180°C/pH=2, nanotubos de Ta ₂ O ₅ 900°C e para os compósitos Ta ₂ O ₅ _BiVO ₄ -M e b) Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -1H e Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -2H.	123
Figura 57 –	Padrões de DRX para os compostos (a) BiVO ₄ , (b) Ta ₂ O ₅ e (c) Ta ₂ O ₅ _BiVO ₄ .	125
Figura 58 –	Espectro Raman do Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -M, Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -0.5H, Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -1H e Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -2H	126
Figura 59 –	Espectro Raman do Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -M, Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -0,5H, Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -1H e Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -2H.	127
Figura 60 –	Espectro de reflectância difusa dos compostos Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -M, Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -0,5H, Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -1H e Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -2H.	128
Figura 61 –	Gráfico de evolução de H ₂ para os compostos formados pelos NTs de Ta ₂ O ₅ (800°C, 850° e 900°C), Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -M, Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -0,5H, Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -1H, e Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -2H na presença do par redox Fe ³⁺ /Fe ²⁺ .	129
Figura 62 –	(a) Níveis de energia relativa das bandas dos semicondutores Ta ₂ O ₅ e BiVO ₄ antes da formação da heterojunção. O possível mecanismo fotocatalítico para evolução de H ₂ com Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ sob irradiação solar simulada na amostra produzida através da (b) mistura física e por (c) tratamento hidrotérmico.	131

Figura 63 – (a) Curvas fotocatalíticas de $Ta_2O_5/BiVO_4$ -M, $Ta_2O_5/BiVO_4$ - 133
0,5H, $Ta_2O_5/BiVO_4$ -1H e $Ta_2O_5/BiVO_4$ -2H. (b) Ciclos de
reutilização de $Ta_2O_5/BiVO_4$ -2H para fotodegradação do
azul de metileno.

Figura 64 – Cinética da fotodegradação do azul de metileno em 134
 $Ta_2O_5/BiVO_4$ -M, $Ta_2O_5/BiVO_4$ -0,5H, $Ta_2O_5/BiVO_4$ -1H e
 $Ta_2O_5/BiVO_4$ -2H

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Parâmetros de difração para o óxido de bismuto e vanádio formado em diferentes temperaturas para os pH= 2; 3,5 e 5,0.	64
Tabela 2 –	Características estruturais das amostras de BiVO ₄ calcinadas a 300°C/6h, 400°C/6h e 500°C/6h para os pH= 2,0; 3,5 e 5,0.	68
Tabela 3 –	Valores do <i>band gap</i> estimado para as amostras de BiVO ₄ apenas calcinadas.	75
Tabela 4 –	Parâmetros de difração para o plano preferencial (112) do BiVO ₄ , em diferentes temperaturas para os pH= 2; 3,5 e 5,0.	79
Tabela 5 –	Características estruturais das amostras de BiVO ₄ tratadas hidrotermicamente a 180°C/6h e posteriormente calcinadas a 300°C/6h, 400°C/6h e 500°C/6h para os pH= 2,0 e 3,5.	83
Tabela 6 –	Características estruturais das amostras de BiVO ₄ tratadas hidrotermicamente a 180°C/6h e posteriormente calcinadas a 300°C/6h, 400°C/6h e 500°C/6h para o pH= 5,0.	86
Tabela 7 –	Valores do <i>band gap</i> estimado para as amostras de BiVO ₄ apenas calcinadas.	96
Tabela 8 –	Decaimento da concentração do AM para as amostras irradiadas na ausência e respectivamente na presença dos pós de BiVO ₄ tratados a 180°C/6h nos pH= 2,0; 3,5 e 5,0.	98
Tabela 9 –	Decaimento da concentração do AM para as amostras irradiadas na ausência e respectivamente na presença dos pós de BiVO ₄ tratados a 180°C/6h e calcinados a 300°C/6h (I), 400°C/6h (II) e 500°C/6h (III)	102
Tabela 10 –	Decaimento da concentração do AM na presença dos NTs de Ta ₂ O ₅ 900°C sem irradiação..	116
Tabela 11 –	Decaimento da concentração do AM na presença dos NTs de Ta ₂ O ₅ sob irradiação.	118
Tabela 12 –	Decaimento da concentração do AM na presença dos compósitos sob irradiação.	121
Tabela 13 –	Quantidade de hidrogênio produzida após 3h de irradiação	130

UV-Vis para os materiais sintetizados

Tabela 14 – A constante de taxa de pseudo-primeira ordem (k) de 135
fotodegradação de MB em $Ta_2O_5/BiVO_4$ -M, $Ta_2O_5/BiVO_4$ -
0,5H, $Ta_2O_5/BiVO_4$ -1H e $Ta_2O_5/BiVO_4$ -2H

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
BET	Braunauer-Emmet-Teller
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
DRX	Difração de raios-X
E_g	Energia do gap
eV	Elétron-Volt
E_f	Energia de Fermi
EDS/EDX	Espectroscopia de energia dispersa de raios raios-X
FWHM	Full Width at Half Maximum
HOMO	Orbital molecular mais elevado
LUMO	Orbital molecular menos elevado
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOS	Metal-óxido-semicondutor
NPs	Nanopartículas
NTs	Nanotubos
OG	Óxido de grafeno
OGR	Óxido de grafeno reduzido
P680	Doador primário do fotossistema II
P700	Doador primário do fotossistema I
rpm	Rotação por minuto
Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -M	Compósito mistura física
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visível

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo de difração
(h^+)	Buraco
h	Constante de Planck
E^{\rightarrow}	Campo elétrico aplicado
σ	Condutividade do semicondutor
n	Densidade de elétrons de condução
λ	Frequência
ν	Frequência da radiação eletromagnética
K	Fator de forma/constante de Scherrer
q	Magnitude da carga do elétron
μ_e	Mobilidade de elétrons de condução
μ_h	Mobilidade de elétrons de buracos
P	Pressão parcial do adsorbato
P_0	Quantidade de gás adsorvida
$F(R)$	Reflectância absoluta
PbS	Sulfeto de Chumbo (II) ou Galena

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	OBJETIVOS	25
2.1	Objetivo geral	25
2.2	Objetivos específicos	25
3	REFERENCIAL TEÓRICO	26
3.1	Aspectos fundamentais para maximizar a eficiência de um semicondutor	26
3.2	Formação de semicondutores tipo n e p	28
3.3	Junções	32
3.3.1	Homojunção p-n	33
3.3.2	Heterojunções	34
3.3.2.1	<i>Heterojunção clássica-Quebra da molécula da água</i>	34
3.3.2.2	<i>Heterojunção tipo I</i>	35
3.3.2.3	<i>Heterojunção tipo II</i>	36
3.3.2.4	<i>Heterojunção com esquema Z</i>	37
3.3.2.5	<i>Heterojunção tipo p-n</i>	40
3.3.2.6	<i>Heterojunção tipo n-n e p-p</i>	40
3.4	Semicondutor para produção de H ₂	41
3.4.1	Estudo da arte do Vanadato de bismuto (BiVO₄)	42
3.4.2	Pentóxido de tântalo (Ta₂O₅)	44
3.4.2.1	<i>Síntese nanotubos por anodização</i>	46
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
4.1	Reagentes e solventes	49
4.2	Processo de síntese dos materiais	49
4.2.1	Síntese dos NTs de Ta₂O₅	50
4.2.2	Síntese do Vanadato de Bismuto (BiVO₄)	51
4.2.3	Síntese do composto Ta₂O₅_BiVO₄	53
4.2.4	Processo de fotodegradação do azul de metileno pelo pó de (BiVO₄) e pelos NTs de Ta₂O₅	53
4.3	Caracterizações	55
4.3.1	Difração de Raios X	55

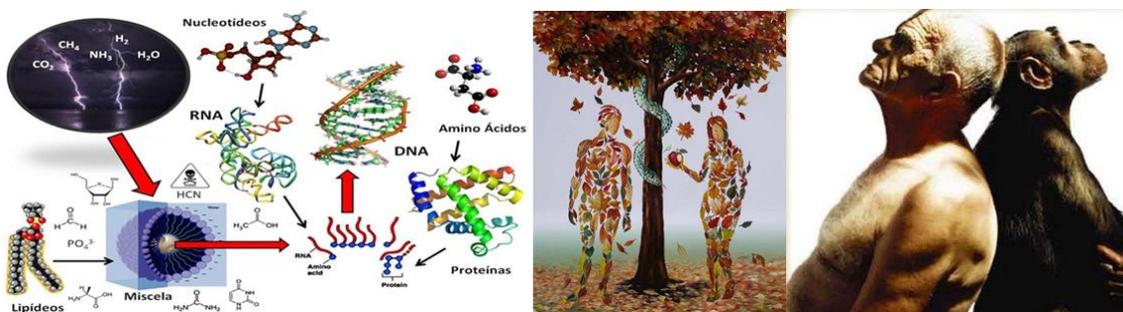
4.3.2	Espectroscopia Raman	56
4.3.3	MET	56
4.3.4	BET	57
4.3.5	Uv-Vis	58
4.3.6	Produção de H₂	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	Amostras de BiVO ₄ apenas calcinadas	61
5.1.1	Caracterização estrutural do pó de BiVO₄	61
5.1.2	Processo de caracterização por espectroscopia Raman	65
5.1.3	Caracterização óptica por espectroscopia Uv-Vis dos pós de BiVO₄	70
5.2	Amostras de BiVO ₄ tratadas hidrotermicamente	76
5.2.1	Caracterização estrutural do pó de BiVO₄	76
5.2.2	Processo de caracterização por espectroscopia Raman	80
5.2.3	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução-HRTEM	86
5.2.4	Microscopia eletrônica de varredura do BiVO₄ tratada hidrotermicamente a 180°C/6h e calcinado a 300°C/6h, 400°C/6h e 500°C/6h	89
5.2.5	Análise textural por BET	92
5.2.6	Caracterização óptica por espectroscopia Uv-Vis dos pós de BiVO₄	93
5.2.7	Fotodegradação do azul de metileno pelos pós de BiVO₄	97
5.3	Análise estrutural dos nanotubos de Ta ₂ O ₅	105
5.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos NTs de Ta ₂ O ₅	106
5.5	Medidas de espectroscopia por energia espalhada de raios X (EDS) para os NTs de Ta ₂ O ₅ amorfo	109
5.6	Caracterização óptica por espectroscopia Uv-Vis dos NTs	113
5.7	Fotodegradação do azul de metileno pelos dos nanotubos de Ta ₂ O ₅	114
5.8	Análise estrutural de Ta ₂ O ₅ , BiVO ₄ e Ta ₂ O ₅ -BiVO ₄	123
5.9	Espectroscopia Raman para o compósito Ta ₂ O ₅ -BiVO ₄	126
6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO	127

	COMPÓSITO Ta₂O₅_BiVO₄	
6.1	Caracterização óptica por espectroscopia UV-Vis dos compósitos de Ta ₂ O ₅ _BiVO ₄	128
6.2	Fotogeração de H ₂	129
6.3	Fotodegradação do azul de metileno pelo compósito Ta ₂ O ₅ _BiVO ₄	132
7	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	137
	REFERÊNCIAS	138
	ANEXO A - MATERIAL PRODUZIDO DE REFERÊNCIA	152

1 INTRODUÇÃO

Desde os primeiros seres vivos existentes até os atuais, a busca por energia para desempenhar as mais diversas atividades, têm se configurado de maneira muito próxima (Figura 1) [1,2]. As plantas, por exemplo, possuem uma capacidade natural de transformar energia luminosa em energia química através de diversas reações que caracterizam o processo de fotossíntese [3,4].

Figura 1 - Evolução dos primeiros seres vivos pela teoria dos coacervados, criacionista e evolucionista respectivamente.



Fonte: Adaptado de Oparin, A. I. (1968) [1].

Mundialmente é sabido que existem atualmente vários desafios associados às demandas de fontes de energia que apresentem baixo impacto ambiental [5]. A crescente demanda energética aliada a problemas ambientais e ao alto preço das reservas finitas de petróleo direciona-se cada vez mais, a uma crise energética não muito distante. Se existe um consenso hoje é o de que precisamos encontrar um substituto para os combustíveis fósseis. Assim, a forma adotada para produção de energia é um dos assuntos mais relevantes e que tem levado a vários estudos alternativos para a geração de energia [6].

Estudos mostram que existe um candidato natural para ocupar o posto de fonte de energia limpa em escala planetária. O H_2 é considerado o combustível do futuro e pode ser visto como um composto bastante promissor para substituição de compostos a base de petróleo [7].

Quando se faz referência à produção de H_2 , existem diferentes processos para sua obtenção que podem ser citados. Pode-se destacar a reforma a vapor [8],

oxidação parcial [9], reforma auto térmica [10] e a obtenção de H₂ por processos fotocatalíticos [11]. Todos os processos citados apresentaram vantagens e desvantagens do ponto de vista econômico ou no que se refere à estabilidade ou até mesmo formação de produtos intermediários nocivos ao ambiente.

Partindo do pressuposto que se faz necessário o desenvolvimento de novas fontes de energia, em 1992 surge uma empresa espanhola, a Iberdrola, para expandir o setor energético mundial. Desde a distribuição de gás natural e energia elétrica, a Iberdrola ganha destaque no que se refere a produção de H₂ verde. Em 2021 foi inaugurada a nova versão da Iberdrola com novas parcerias, com investimentos que vão atingir 1,8 bilhões de euros até 2027 tendo o desenvolvimento de 800 MW de hidrogênio verde [12].

Assim, o desenvolvimento de materiais que possam potencializar a produção de H₂ interessa a sociedade como um todo. Materiais em escala nanométrica [13] tem tido uma participação bastante significativa nos chamados sistemas fotocatalíticos, pois estas estruturas possuem inúmeras aplicações em diversas áreas de conhecimento [14]. Dentre alguns fotocatalisadores, podemos destacar os seguintes semicondutores SrTiO₃ [15], BiVO₄ [16], Ta₂O₅ [17], WO₃ [18] e CdS [19,20].

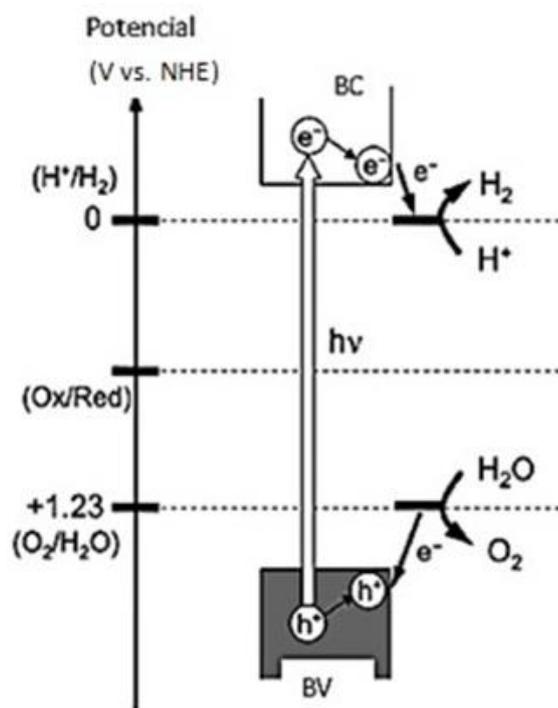
Para que seja possível maximizar a atividade catalítica desses semicondutores, é necessário modificar sua síntese de modo a obter materiais nanoestruturados que possuam área superficial elevada e adequado *band gap*, favorecendo assim as reações de fotólise da água [21]. Além disso, parâmetros como as condições reacionais, defeitos e o tipo de semicondutor usado, são fatores que devem ser levados em consideração no desenvolvimento de um catalisador para maximização da atividade e da seletividade das reações catalíticas [22].

Dentre os semicondutores utilizados para reações fotoquímicas, destaca-se o pentóxido de tântalo (Ta₂O₅), um semicondutor do tipo n com *band gap* de 3,9 eV, apresentando boa estabilidade e atividade em toda a região do espectro UV [23]. Outro semicondutor que vale a pena ser referenciado, é o vanadato de bismuto (BiVO₄), um semicondutor tipo n, de *band gap* 2,4 eV, com atividade na região do UV-Vis. Este material tem sido muito utilizado como oxidante em reações de fotólise incluindo processos de fotodegradação de corantes orgânicos [24, 25].

Um fator chave para uso de um semicondutor em reações de fotocatalise é o controle do *band gap*. O controle desta propriedade pode ser feito através de mudanças na estrutura cristalina. Tais mudanças permitem ampliar a quantidade de energia absorvida através da radiação solar [26].

Diante disso, e de acordo com o potencial redox dos semicondutores, neste trabalho foi desenvolvido um sistema híbrido, através da combinação entre o BiVO_4 , eficiente na evolução de O_2 e o Ta_2O_5 para geração de H_2 . A Figura 2 representa um diagrama de energia de fotocatalisadores para quebra da molécula da água [26].

Figura 2 - Diagrama de energia para quebra da molécula da água.



Fonte: Abe, R. (2016) [26].

No decorrer desse trabalho o leitor terá uma divisão geral em forma de quatro capítulos, nos quais serão abordados temas como: amostras de BiVO_4 apenas calcinadas; amostras de BiVO_4 submetidas à tratamento hidrotermal; análise estrutural dos NTs de Ta_2O_5 e análise estrutura do composto formado pelos semicondutores BiVO_4 e Ta_2O_5 para aplicação na fotocatalise.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo o estudo de um sistema híbrido de fotocatalisadores a base de microestruturas de BiVO_4 e nanotubos de Ta_2O_5 para formação de um sistema híbrido aplicado para fotocatalise e fotodegradação do corante azul de metileno.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Produção de nanotubos de Ta_2O_5 sintetizados por oxidação anódica a partir de chapas de Ta metálico em uma solução de ácido sulfúrico e ácido fluorídrico;
- ✓ Síntese do BiVO_4 através de diferentes métodos e pelo ajuste do pH (2,0; 3,5 e 5,0);
- ✓ Fotodegradação do azul de metileno pelos pós de BiVO_4 e NTs de Ta_2O_5 e do compósito $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-M}$ (mistura física), $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-0,5H}$ e $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-1H}$;
- ✓ Calcinações dos nanotubos de Ta_2O_5 (800°C/4h, 850°C/4h e 900°C/4h);
- ✓ Calcinações do BiVO_4 (300°C/6h, 400°C/6h e 500°C/6h);
- ✓ Síntese hidrotermal + calcinação do BiVO_4 (180°C/6h), (180°C/6h+calcinação 300°C/6h, 400°C/6h e 500°C/6h);
- ✓ Caracterização dos materiais por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia RAMAN, Uv-Vis (Reflectância e Absorbância), determinação da área específica (BET);
- ✓ Determinação da cinética da produção de hidrogênio na presença dos catalisadores sintetizados.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

No decorrer do texto, pretende-se mostrar os principais tópicos relacionados a estruturas aplicadas para fotocatalise, assim como um estudo fundamentado nas principais características que envolvem tais sistemas.

3.1 Aspectos fundamentais para maximizar a eficiência de um semiconductor

Pouco tem se falado sobre os aspectos fundamentais nos quais um semiconductor deve possuir para produzir hidrogênio de maneira eficiente. Por definição um semiconductor pode ser entendido como um material que possui condutividade elétrica intermediária entre os chamados condutores e isolantes. O posicionamento de bandas de valência e condução aproximados do nível de Fermi pode promover diferentes tipos de comportamento, levando a formação de semicondutores do tipo n, p e intrínsecos. É verdade que nos últimos anos o desenvolvimento de semicondutores cada vez mais eficientes tem gradativamente melhorado os processos que envolvem as reações de quebra da molécula da água produzindo H_2 e O_2 . Todavia, o fator desempenho de um fotocatalisador está ligado a uma série de parâmetros que podem promover um melhoramento na atividade do semiconductor caso seja explorado. A Figura 3, ilustra adequadamente as propriedades físicas e químicas que quando combinadas produzem um fotocatalisador com propriedades melhoradas.

Figura 3 - Propriedades físicas e químicas que quando combinadas estão ligas a potencialização das atividade do semicondutor.



Fonte: Adaptado de Grewe, T. et al. (2016) [27].

A escolha de um semicondutor está atrelada as propriedades que o mesmo possui. A combinação entre os parâmetros texturais, estrutura eletrônica, estrutura cristalina e a estabilidade do semicondutor utilizado, são na maioria das vezes a resposta para obtenção de materiais com propriedades melhoradas [28].

A Figura 3 faz uma analogia com cavalos puxando uma carruagem para melhor compreensão de como a eficiência de um sistema está ligado a cada parte constiuente da charrete. A performance do semicondutor está diretamente ligada a cada cavalo, de modo que se um dos cavalos apresenta algum tipo de deficiência, esse fato afetará diretamente a velocidade da charrete. Assim, o conhecimento prévio das propriedades do semicondutor é considerado um fator chave no sucesso de sua aplicação. Dessa forma, busca-se nesse trabalho unir o que temos de melhor partindo de dois semicondutores com diferentes capacidades de absorção em diferentes faixas do espectro solar.

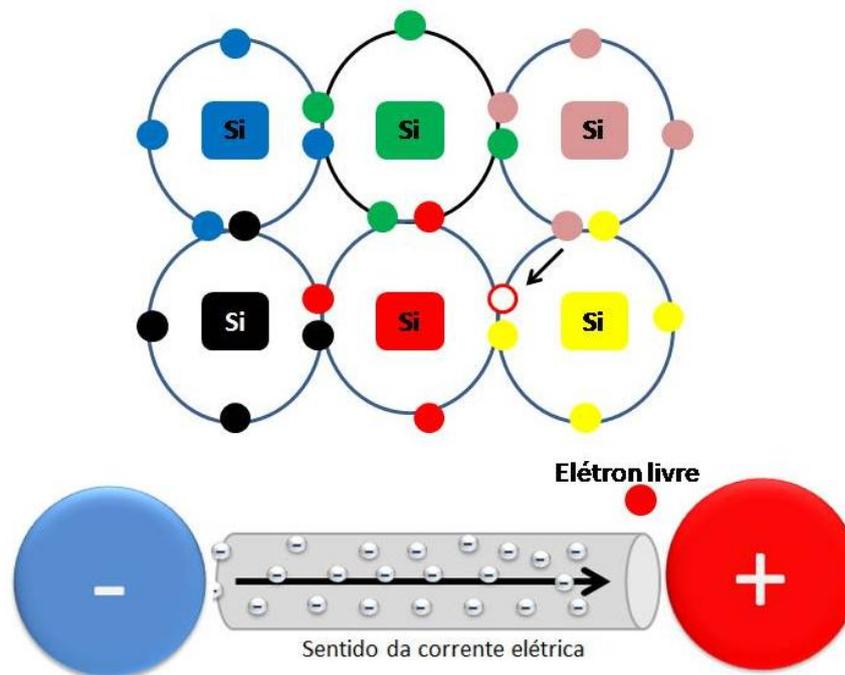
3.2 Formação de semicondutores do tipo n e p

Materiais semicondutores não se resumem apenas a mobilidade eletrônica. Esses materiais podem ser submetidos a diversos processos químicos de introdução de átomos em sua estrutura cristalina. O processo que envolve a adição de um ou mais átomos a estrutura é chamado de dopagem. A consequência principal da dopagem é uma alteração nas propriedades elétricas do material, podendo apresentar diferenças importantes no que se refere à transferência de carga em um semicondutor [29].

Durante o processo de dopagem, é possível adicionar diferentes tipos de átomos a estrutura, que também podem ser chamados de impurezas. A consequência da adição de outros elementos diferentes da estrutura original pode promover a formação de dois tipos de semicondutores: os do tipo N e do tipo P [30, 31, 32, 33].

Partindo de uma estrutura cristalina de um semicondutor puro (mesmo arranjo atômico e livre de impurezas), é evidenciado que o número de elétrons na banda de condução (e^-_{BC}) e o número de buracos formados na banda de valência ($(h^+)_{BV}$) são iguais. Semicondutores como o silício apresentam esse comportamento e pode ser chamado de semicondutor intrínseco [34]. Na Figura 4, é possível representar a estrutura cristalina de um semicondutor puro intrínseco e o processo de movimentação do elétron e formação da lacuna (buraco) quando aplicado um campo elétrico.

Figura 4 - Ilustração da representação da estrutura cristalina de um semiconductor intrínseco.



Fonte: Marques, A. E. B.; Cruz, E. C. A.; júnior, S. C. 1998 [34].

A discussão existente em relação à formação do par elétron/buraco gira em torno de um conhecimento simplista, onde o buraco nada mais é do que um elétron em que falta valência.

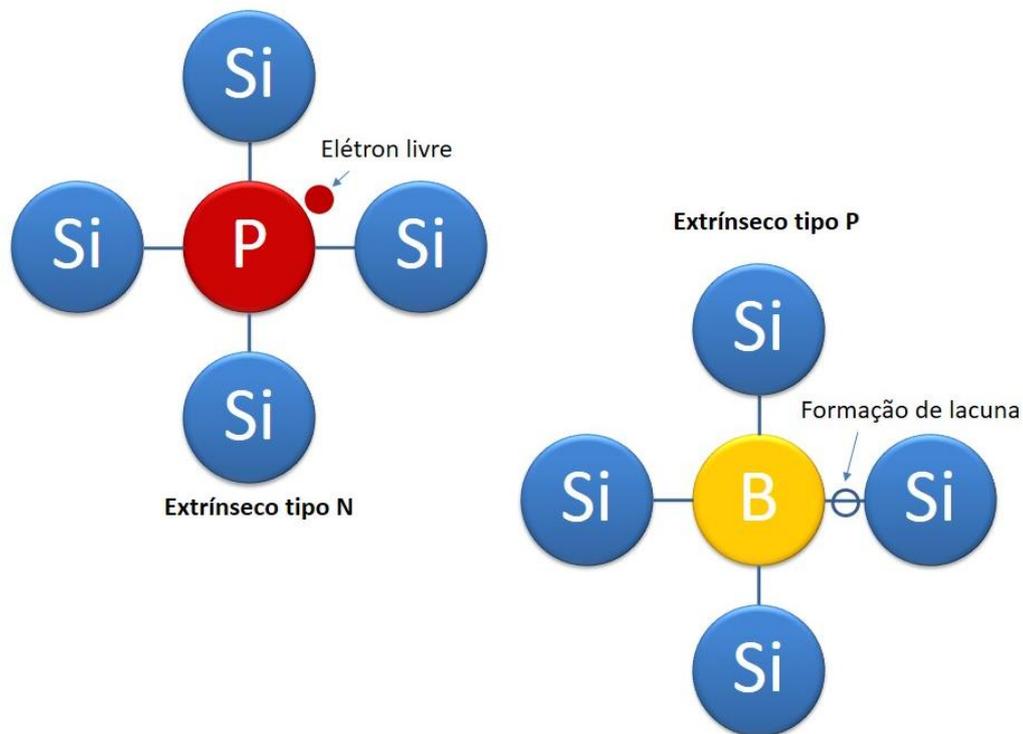
No entanto a pureza de um semiconductor pode não ser tão vantajosa, quando se deseja atingir determinada aplicabilidade. Existem semicondutores que podem receber em sua estrutura cristalina a presença de átomos diferentes de sua estrutura pura, sendo que a adição dessas chamadas impurezas modificam as propriedades elétricas do material [17].

Todavia ainda tendo o silício como exemplo, quando adicionado um átomo pentavalente em sua estrutura, os átomos adicionados são vistos como impureza e ocupam espaços no cristal. Contudo, quando ocorre a substituição de um átomo de silício por um átomo pentavalente, observa-se a presença de um elétron livre. Esse tipo de comportamento caracteriza a formação de impurezas do tipo N, nomenclatura utilizada pelo fato de elétrons serem cargas negativas [35].

Analogamente, e ainda tendo um cristal de silício para via de comparação, quando adicionado a estrutura um átomo trivalente, observa-se a formação de uma

lacuna. Todavia, percebe-se que desta vez a quantidade de lacunas formadas é maior do que a quantidade de elétrons livres, caracterizando assim as impurezas do tipo P. Essa nomenclatura é usada para indicar que as lacunas são consideradas como cargas positivas. Os materiais nos quais são adicionadas impurezas dos tipos N ou P, são chamados de semicondutores extrínsecos [35]. A Figura 5 ilustra a formação de tais tipos de semicondutor.

Figura 5 - Ilustração da representação da estrutura cristalina de um semicondutor extrínseco do tipo n e p.



Swart, J. W. 2008 [35].

É possível através da adaptação da equação geral da condutividade representar adequadamente uma expressão para os semicondutores extrínsecos [35], de maneira que:

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h) \quad (\text{eq. 1})$$

Sendo σ a condutividade do semicondutor, n a densidade de elétrons de condução que é igual à densidade de buracos (em um semicondutor intrínseco), q a magnitude da carga do elétron que é igual a do buraco ($1,6 \times 10^{-19}$ C), μ_e a mobilidade de um elétron de condução, e μ_h a mobilidade de um buraco.

Sabido como ocorre a formação de um semicondutor intrínseco e extrínseco, no presente trabalho utilizamos semicondutores amplamente estudados para fotocatalise devido às suas excelentes propriedades eletrônicas e térmicas além da estabilidade química. O Ta_2O_5 com um *band gap* amplo (3,9 eV, tipo n) com uma transição indireta que infere sua atividade fotocatalítica uma vez excitado com a luz UV-Vis foi usado como fotoânodo [36].

Para potencializar seu desempenho, combinamos sua estrutura com um semicondutor que nos últimos anos tem se destacado no que se refere à fotocatalise. O vanadato de bismuto ($BiVO_4$, *banda gap* (E_g) = 2,4 eV, tipo n) chama a atenção no campo da fotocatalise devido à sua absorção de luz visível, boa dispersibilidade, não toxicidade e resistência à corrosão [37].

A interação entre Ta_2O_5 e $BiVO_4$ gera uma heterojunção do tipo n-n. Para heterojunções do tipo n-n, as energias de Fermi tendem a se equilibrar para atingir o mesmo nível de energia, possibilitando a transferência de carga entre os semicondutores e melhorando a resposta fotocatalítica do sistema proposto [38]. Este aspecto é eficiente na fixação de N_2 fazendo uso de nanocompósitos $g-C_3N_4/Cu_3V_2O_8$, na fotodegradação de compostos orgânicos tais como $BiOBr-Bi_2WO_6$, bem como na produção de H_2 , utilizando a heterojunção WO_3/CoS_2 [39,40,41].

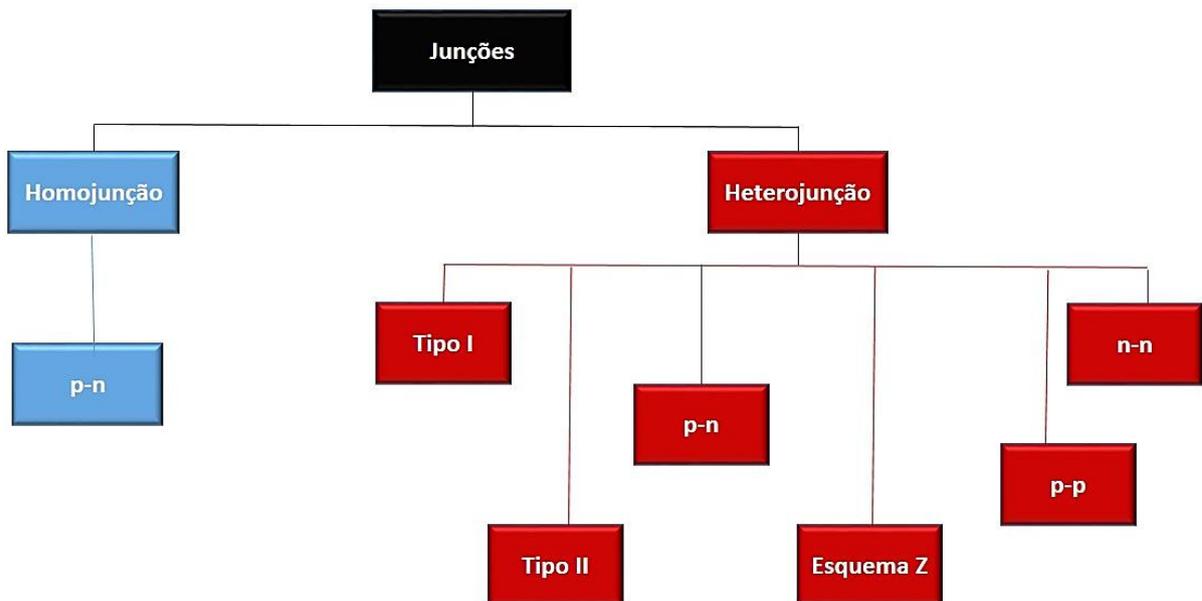
Dessa forma, seria interessante sinergizar as propriedades eletrônicas e de absorção de ambos os semicondutores para melhorar as atividades fotocatalíticas através da formação de uma heteroestrutura eficiente entre eles. É importante notar que a mistura física de semicondutores pode não resultar verdadeiramente na formação de uma heteroestrutura eficiente. Isso se deve à não uniformidade e baixa adsorção nas interfaces dentro da heteroestrutura [42]. Além disso, controlar as quantidades relativas de cada fotocatalisador é outro fator importante para obter a sinergia entre os semicondutores [43].

Assim, esforços são necessários para desenvolver técnicas que possibilitem a formação de heteroestruturas eficientes.

3.3 Junções

Os semicondutores são materiais que podem ser aplicados desde a formação de um diodo [44,45] até na composição de células solares [46]. No entanto esse grupo pode ser melhor entendido através das diferentes junções na qual participam. Os referidos dispositivos podem apresentar junções do tipo: homojunção (p-n), heterojunção (Tipo I, Tipo II, p-n e esquema Z), junção metal-semicondutor e metal-óxido-semicondutor (MOS). Vale apenas ressaltar que para o presente trabalho será discutida apenas a homojunção e heterojunção. A Figura 6 apresenta uma esquematização geral dos tipos de junções encontradas nos semicondutores.

Figura 6 - Esquematização geral dos tipos de junção presentes nos semicondutores.

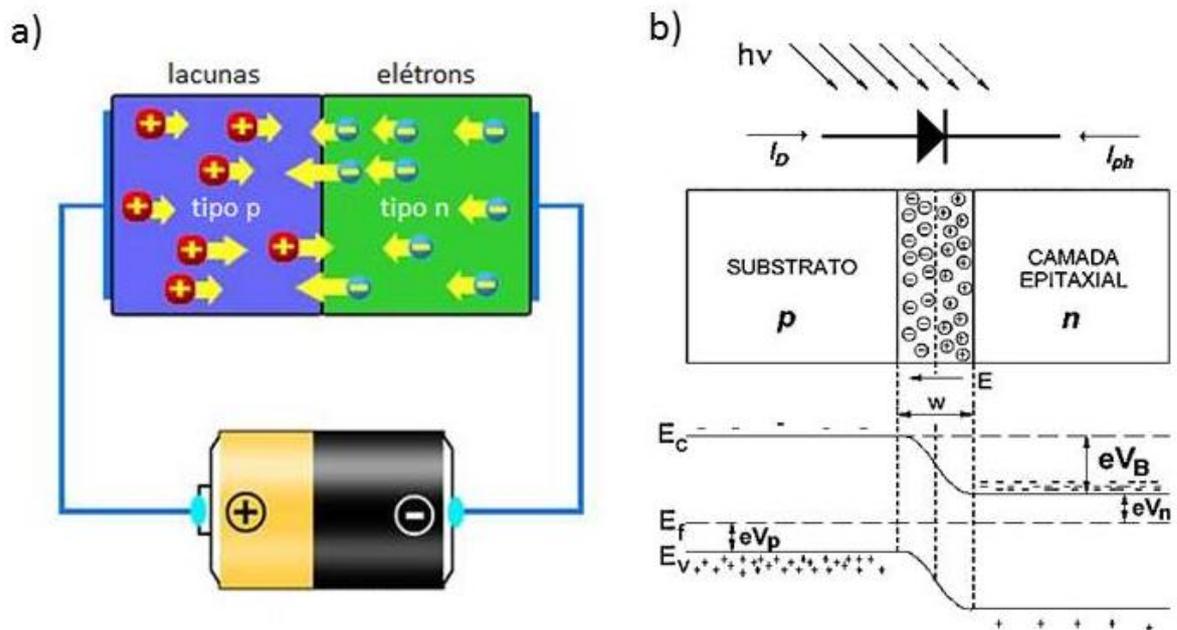


Fonte: do autor.

3.3.1 Homojunção p-n

Característico dos semicondutores mais simples (diodos), a junção p-n ou homojunção foi usada pela primeira vez em 1894 por Jagadish Chandra Bose, usando um cristal de galena (PbS) para detectar sinais de rádio [47]. Esse tipo de junção é caracterizado pela presença de uma interface entre as regiões n e p de um semicondutor. A nomenclatura p usada está ligada a saída de um elétron do semicondutor promovendo a formação de uma vacância (buraco- (h^+)) de carga positiva (p). De maneira similar, o elétron gerado (e^-) (carga negativa-n) justifica tal nomenclatura. A Figura 7 mostra a representação de uma homojunção p-n em um diodo, além de seu diagrama de bandas.

Figura 7 - Representação de uma homojunção p-n (a) formação de e^-/h^+ com seu respectivo diagrama de energia (b). I_D representa a corrente direta de portadores majoritários e I_{ph} a fotocorrente de minoritários.



Fonte: Adaptada de Kruse, P. W. et al. (1963) [48].

3.3.2 Heterojunções

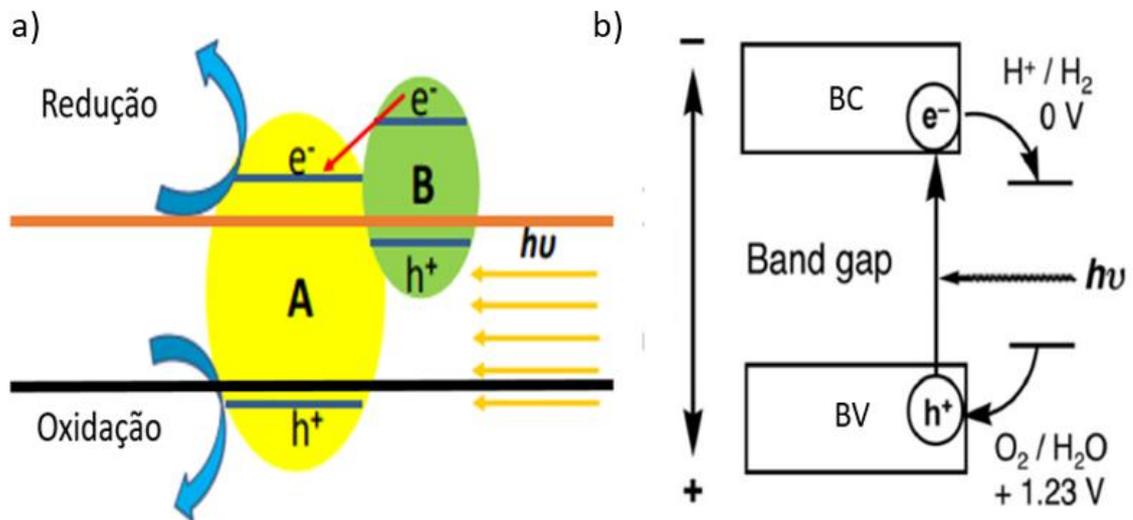
A formação de heteroestruturas em semicondutores tem atraído a atenção de vários pesquisadores devido ao seu desempenho como fotocatalisadores [49]. A junção entre dois materiais diferentes caracteriza a chamada heterojunção. Quando envolvem ligações entre semicondutores, as heterojunções podem ser entendidas como isotipo, onde a condutividade das regiões é a mesma (n-n, p-p). Para as demais junções a nomenclatura usada é anisotipo (p-n). Os fotocatalisadores heteroestruturados podem ser divididos em dois grupos: A heterojunção com um mecanismo de transferência de carga (clássico) e o chamado esquema Z.

3.3.2.1 Heterojunção clássica- Quebra da molécula da água

A forma clássica de transferência de carga é aplicada principalmente em processos de quebra da molécula da água [50], fotodegradação [51] e em células fotovoltaicas [52]. A partir da Figura 8, serão apresentadas as principais e mais importantes engenharias de bandas presentes em semicondutores.

Pela análise da Figura 8, e considerando que a linha inserida em vermelho corresponde a região de redução de H^+ para H_2 , é evidenciado a presença dos semicondutores A e B. Note que o semiconductor B ao ser irradiado, expande a capacidade de absorção do sistema. Perceba que os elétrons gerados em B são transferidos para A, aumentando a quantidade de elétrons fotogerados (e^-) que promovem reações de fotoredução como a produção de H_2 . Já na BV de A, é evidenciado a formação de um sítio ativo referente à formação de um buraco (h^+) após a incidência da radiação, caracterizando a formação da fotoreação de oxidação. É importante ressaltar que as reações de foto-redução e foto-oxidação dependem do posicionamento da BV e BC dos semicondutores. A menor energia da BC deve ser sempre mais negativa que o potencial de redução de H_2 e a maior energia da BV deve ser mais positivo que o potencial de oxidação de O_2 .

Figura 8 - Esquema de uma heterojunção clássica e suas reações de oxidação e redução (a), e a quebra da molécula da água (Water Splitting) (b).

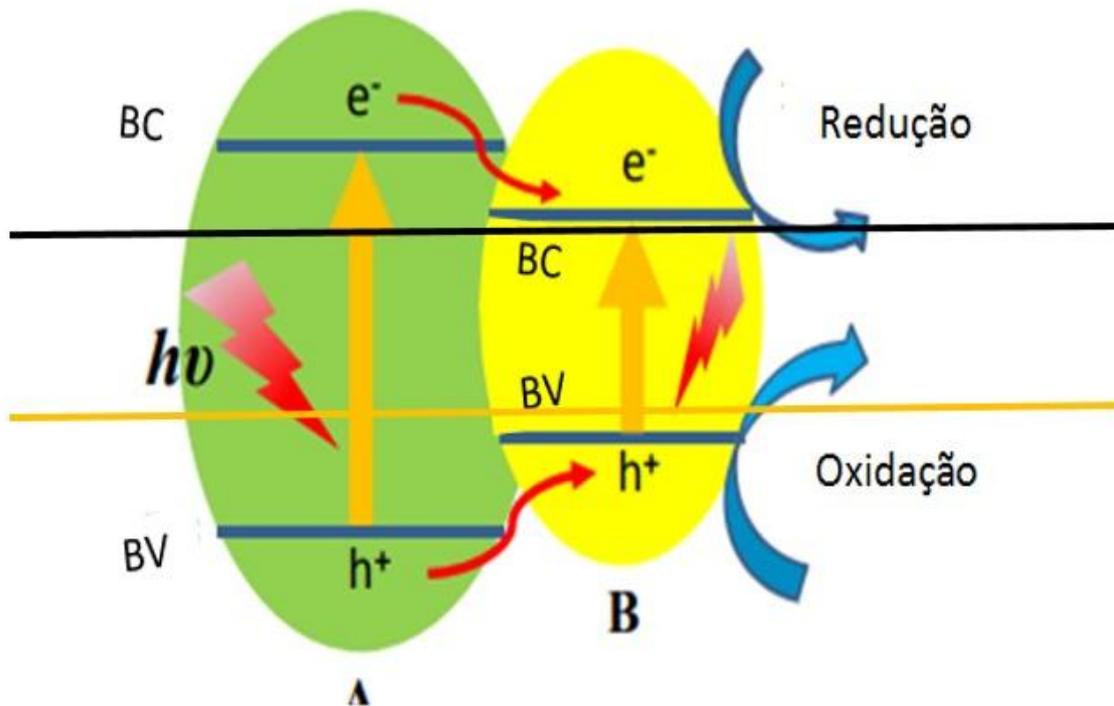


Fonte: Du, H.; Liu, Y.; Shen, C.; Xu, A. Liao, C. H.; Huang, C. W.; Wu, J. C. S. 2017 [53, 54].

3.3.2.2 Heterojunção tipo I

As BV e BC em um semiconductor heteroestrurado podem apresentar diferentes engenharias. A heterojunção do tipo I, é representada na Figura 9. A BV do semiconductor A é maior que a do B, transferindo as cargas fotogeradas (h^+) para B. Durante a irradiação, os elétrons gerados em A são transferidos para B que tem a menor BC. Nesse tipo de heterojunção todas as cargas foram transferidas para B, que finalmente em seus sítios ativos realizou os processos de oxidação e redução.

Figura 9 - Representação esquemática da heterojunção tipo I, onde as reações de oxidação e redução ocorrem em apenas um semiconductor [53].

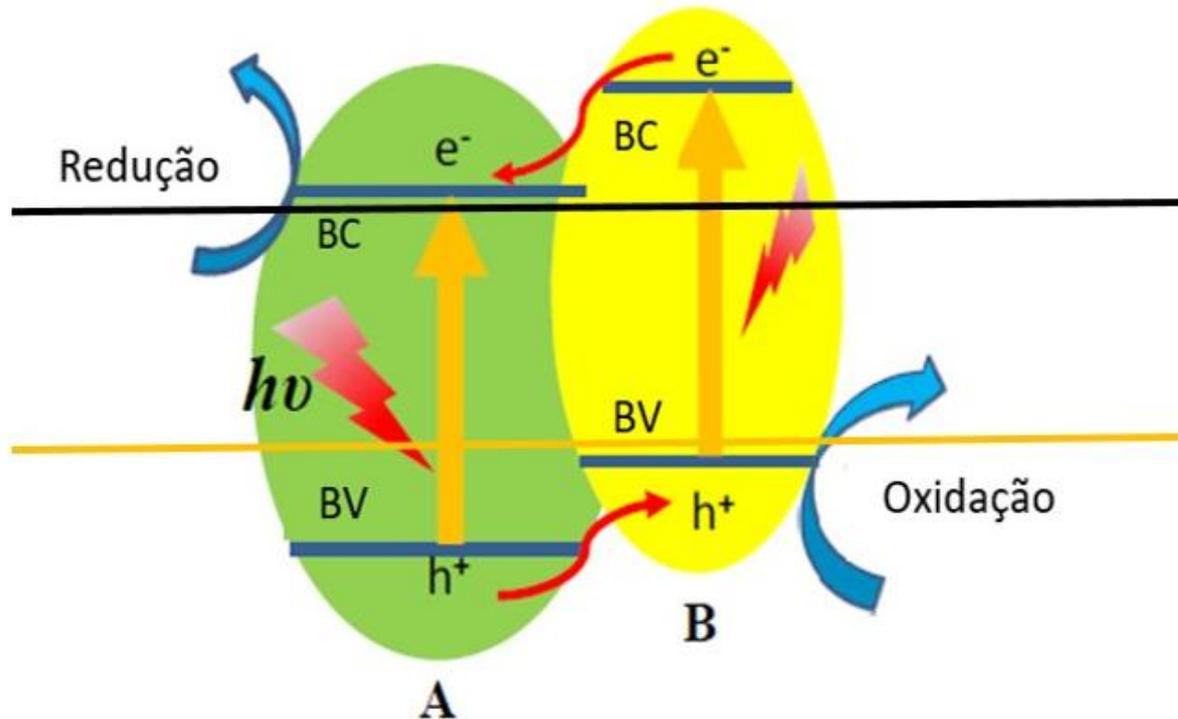


Fonte: Du, H.; Liu, Y.; Shen, C.; Xu, A. 2017 [53].

3.3.2.3 Heterojunção tipo II

A heterojunção do tipo II pode ser compreendida através da análise da Figura 10. A BV do semiconductor A é maior que a do B, transferindo os buracos formados para B. Já a BC de B é maior que a de A, transferindo elétrons para A e promovendo uma maior eficiência na reação de redução.

Figura 10 - Representação esquemática da heterojunção tipo II, onde as reações de oxidação e redução ocorrem em semicondutores diferentes [53].



Fonte: Du, H.; Liu, Y.; Shen, C.; Xu, A. 2017 [53].

A presença de uma curvatura das bandas na heterojunção promove a formação de um campo elétrico embutido, que permite que o par elétron/buraco possa se mover pelo semicondutor. Perceba que para heterojunção tipo II, as reações de oxidação e redução ocorrem em sítios ativos de semicondutores diferentes.

3.3.2.4 Heterojunção com esquema Z

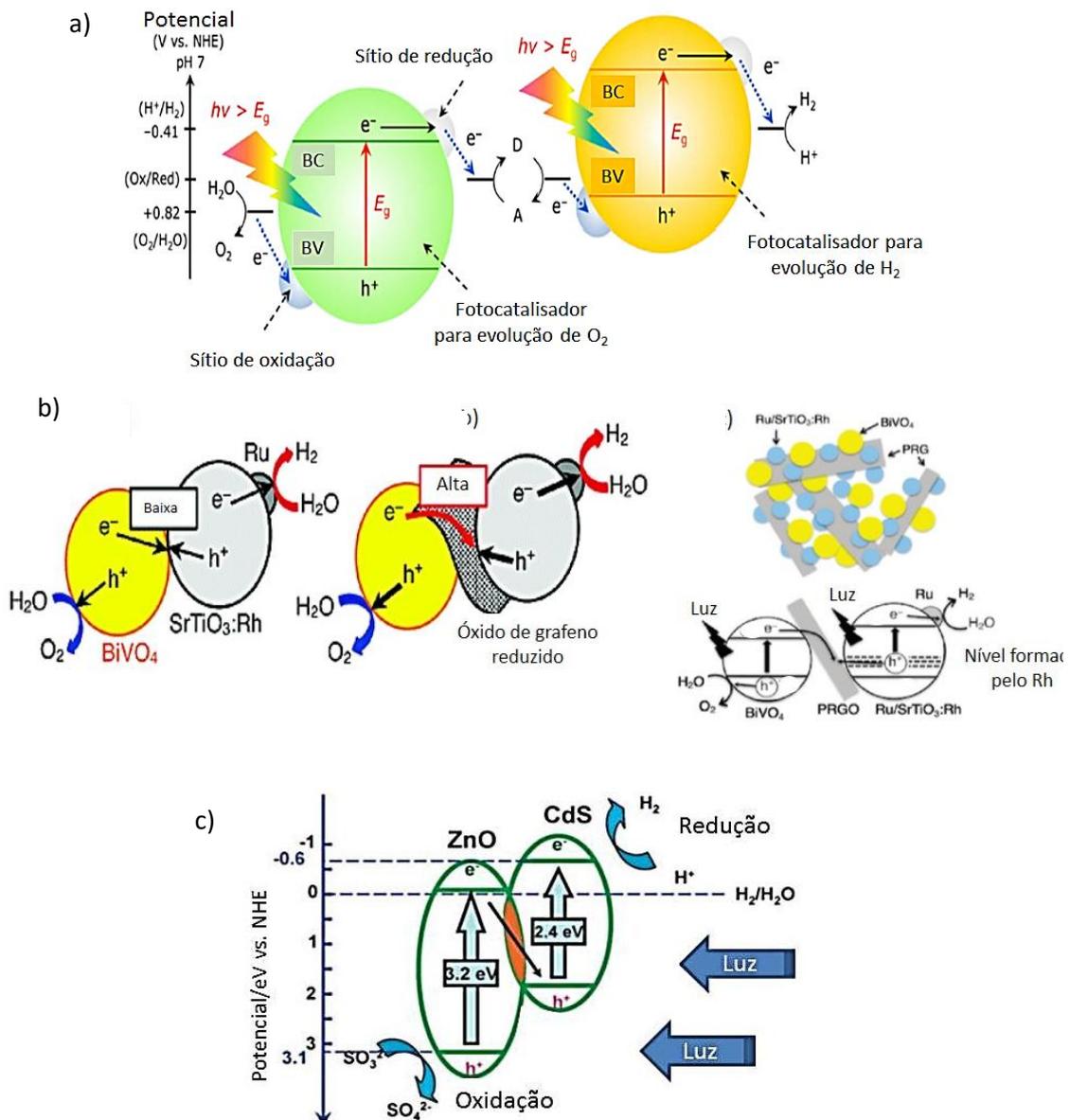
É bem sabido que o chamado esquema Z foi desenvolvido inspirado em reações que ocorrem em seres fotossintetizantes [22,55]. A utilização do esquema Z artificial desempenhado por semicondutores merece destaque quando se trata da capacidade de realizar as reações de oxidação e redução em sítios ativos diferentes.

As reações de oxidação e redução no esquema Z também podem ocorrer mediada pelo chamado par redox (Figura 11a). A literatura relata a utilização dos pares $\text{Co}(\text{bpy})_3^{3+}/[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [56]; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [57] e IO_3^-/I^- [58] nas reações de oxirredução em semicondutores.

Tem merecido destaque nos últimos trabalhos desenvolvidos com a utilização de mediadores no estado sólido (Figura 11b). Segundo *Isimjan (2017)* [59] um candidato que tem se mostrado bastante forte nesse tipo de junção são os compostos a base de grafeno, como óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (OGR).

Existem diversos tipos de esquema Z para separação da água com par redox e em reações com intermediário no estado sólido. Todavia o esquema Z também pode ser desenvolvido de maneira direta ou podemos assim dizer sem par redox (Figura 11c). A Figura 11 trás uma representação dos tipos de esquema Z aqui citados.

Figura 11 - Representação esquemática da heterojunção no esquema Z com par redox (a), com mediador sólido (b) e para o chamado Z direto (c) [56-59].

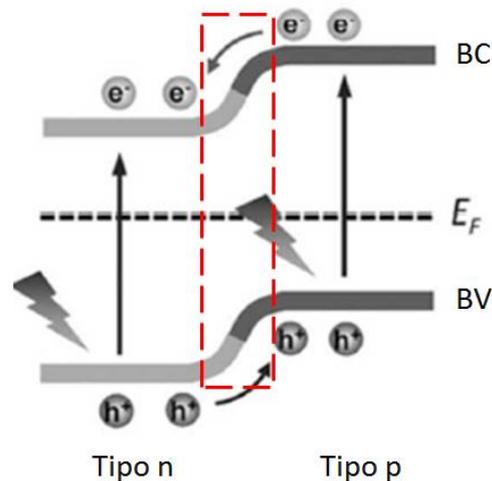


Fonte: Sasaki, Y.; Kato, H.; Kudo, A. Kudo, A. Abe, R.; Sayama, K.; Sugihara, H. Isimjan, T. T.; Maity, P.; Llorca, J.; Ahmed, T.; Parida, M. R.; Mohammed, O. F.; Idriss, H. 2017 [56-59].

3.3.2.5 Heterojunção tipo p-n

No decorrer do texto a compreensão das junções dos semicondutores tem sido cada vez mais facilitada. A heterojunção do tipo p-n pode ser compreendida de forma simplista, através da Figura 12. Perceba que os elétrons migram do semicondutor tipo n para o tipo p, promovendo a formação de campo magnético de transferência de elétrons da BC do semicondutor p para BC do semicondutor n.

Figura 12 - Representação esquemática da heterojunção p-n e a formação de um campo magnético [60].



Fonte: Wei, S. H. 2004 [60].

Perceba que a curvatura do campo elétrico também se dá devido a subida de buracos da BV do semicondutor tipo n para BV do semicondutor tipo p. A forma como as BV e BC estão disponíveis são importantes para o processo de dopagem, pois estas podem ser fundamentais para atividade fotocatalítica.

3.3.2.6 Heterojunção tipo n-n e p-p

Grande parte do acervo encontrado na literatura faz referência às junções que discutimos até o momento. No entanto as heterojunções do tipo n-n e p-p são

pouco relatadas. Ambas as junções são obtidas de maneira semelhante, podendo ser desenvolvidas. *Zhang et al* (2013) em um dos seus trabalhos, utiliza um compósito de $\text{MASnI}_3/\text{TiO}_2$ com uma heterojunções do tipo n-n. É reportada neste trabalho que esse tipo de heterojunção também pode desempenhar uma atividade em processos fotocatalíticos de maneira similar ao que acontece em heterojunções p-n. Essa junção apresenta um contato ôhmico entre os semicondutores promovendo assim uma menor recombinação entre as espécies foto geradas, e conseqüentemente promovendo um aumento na atividade fotocatalítica [61].

Para tanto, a escolha do semiconductor ou do tipo de junção desejada, está ligada ao conhecimento relativo a engenharia de bandas. Nas homojunções, por exemplo, tem-se uma interface de transição eletrônica presente no mesmo semiconductor, podendo levar a uma alta taxa de recombinação entre suas cargas, e promovendo perda na conversão dos fótons. Ainda assim, tais sistemas podem promover menores dificuldades no que se refere às reações nas quais participam, por possuírem menos parâmetros para serem combinados.

No entanto para as heterojunções, é visto um semiconductor ligado direta ou indiretamente a outro. Como cada semiconductor apresenta *band gaps* diferentes, a heterojunção apresentará engenharias de bandas distintas, que quando combinadas adequadamente podem promover uma melhor separação de cargas e como consequência, uma melhor eficiência nas reações nas quais estão envolvidas. Em contrapartida, a adição de mais um material (semiconductor) exige uma melhor combinação entre os semicondutores envolvidos, podendo ser um fator limitante para tal sistema.

Assim para o proponente trabalho, tenta-se desenvolver um heterojunção com os semicondutores BiVO_4 (tipo n) como fotocátodo e Ta_2O_5 (tipo n) como fotoânodo.

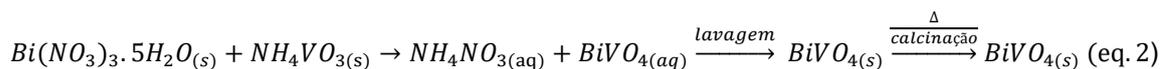
3.4 Semicondutores para produção de H_2

O uso de semicondutores tem crescido exacerbadamente nos últimos anos, sendo possível observa-los desde a composição em televisores até sua aplicação em naves espaciais. Já é bem sabido que essa classe de materiais é capaz quebrar

a molécula da água com finalidade de produzir H₂ e O₂. Em 1874, o escritor Jules Verne afirmou que hidrogênio e oxigênio (juntos formam a água), poderiam ser utilizados separadamente como uma inesgotável fonte de calor e luz [62]. A afirmativa feita por Verne é verdadeira e será objeto de investigação a partir de então com os semicondutores BiVO₄ e Ta₂O₅ no para produção de H₂ como fonte de energia.

3.4.1 Estado da arte do Vanadato de Bismuto (BiVO₄)

Com uma coloração amarelada para sua forma amorfa, o vanadato de bismuto (BiVO₄) é considerado um semicondutor bastante utilizado como oxidante em processos fotocatalíticos para oxidação da água [63]. Essas características são atribuídas ao posicionamento de suas bandas de condução e valência, que estão posicionadas adequadamente para promoção de uma reação de oxidação do oxigênio proveniente da água, além de sua capacidade de absorção de luz em parte da região visível do espectro eletromagnético. A reação que representa a obtenção do BiVO₄ pode ser evidenciada através da Equação 2:



A síntese de BiVO₄ pode ser controlada por ajuste de pH sem o suporte de estabilizantes. Para tanto, se faz necessário a interação de cátions Bi³⁺ com precursores de vanádio em solução aquosa. Diferentes condições de pH e tratamento hidrotérmico são necessários para a produção de nanossistemas com pureza de fase.

Além disso, o BiVO₄ é considerado um semicondutor de baixo custo, e que apresenta um *band gap* bastante variável. Esta variação está centrada em suas três formas polimórficas (Ortorrômbica (Purcherita), tetragonal (Dreyerita) e monoclinica (Clinobisvanita, Sheelita e Fergusonita)) que são determinadas de acordo com o método de síntese escolhido [64-65]. Com características tão atraentes, este

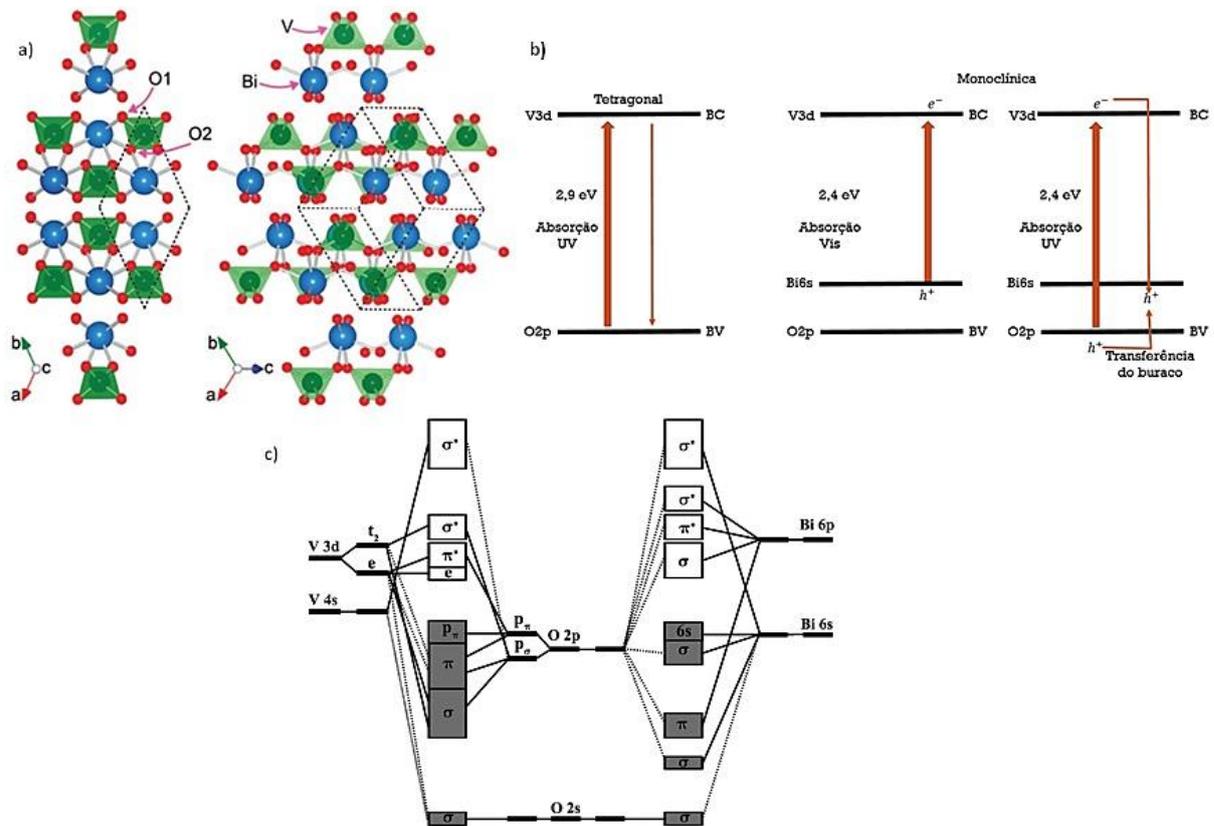
semicondutor pode ser utilizado para diferentes aplicações. Normalmente quando utilizado em sistemas fotocatalíticos é a forma monoclinica que tem sido muito verificada na literatura, fato atribuído a sua boa estabilidade termodinâmica e *band gap* de 2,4 eV [66].

Porém existem trabalhos que afirmam que a combinação adequada do BiVO_4 nas formas monoclinica e tetragonal apresentou uma melhor atividade fotocatalítica, quando comparada a forma monoclinica sozinha [67].

Em contrapartida as suas várias vantagens, o BiVO_4 apresenta incapacidade de reduzir o H^+ em reações fotocatalíticas, fato justificado pelo seu posicionamento de banda localizado logo abaixo da faixa de redução H^+/H_2 , além de possuir também uma transferência de elétrons ineficiente, promovendo assim uma maior recombinação elétron-buraco. Na Figura 13, tem-se a representação da estrutura cristalina do BiVO_4 , assim como seu diagrama de banda e de energia.

A capacidade do BiVO_4 realizar reações fotocatalíticas está ligada ao tipo de estrutura cristalina que este semicondutor possui. O BiVO_4 em sua fase tetragonal (Figura 13b) apresenta um *band gap* de 2,9 eV fazendo com que absorva em uma faixa de energia de 428 nm correspondendo a região do visível. Sua transição eletrônica ocorre do orbital 2p dos átomos de oxigênio para o orbital 3d do átomo de V. No entanto sua estrutura monoclinica (Figura 13b) apresenta uma vantagem no que se refere a absorção desses fótons. Possuindo um *band gap* de mais estreito (2,4 eV com absorção em 516 nm) com uma transição eletrônica entre o estado 6s do Bi e o estado 2p do O para o orbital 3d do vanádio.

Figura 13 - a) Estrutura cristalina do BiVO_4 , em azul-bismuto, vermelho-oxigênio e em verde-vanádio, b) diagrama de bandas e c) diagrama de energia.



Adaptado de *Timmaji, H. K (2011) [68-69]*.

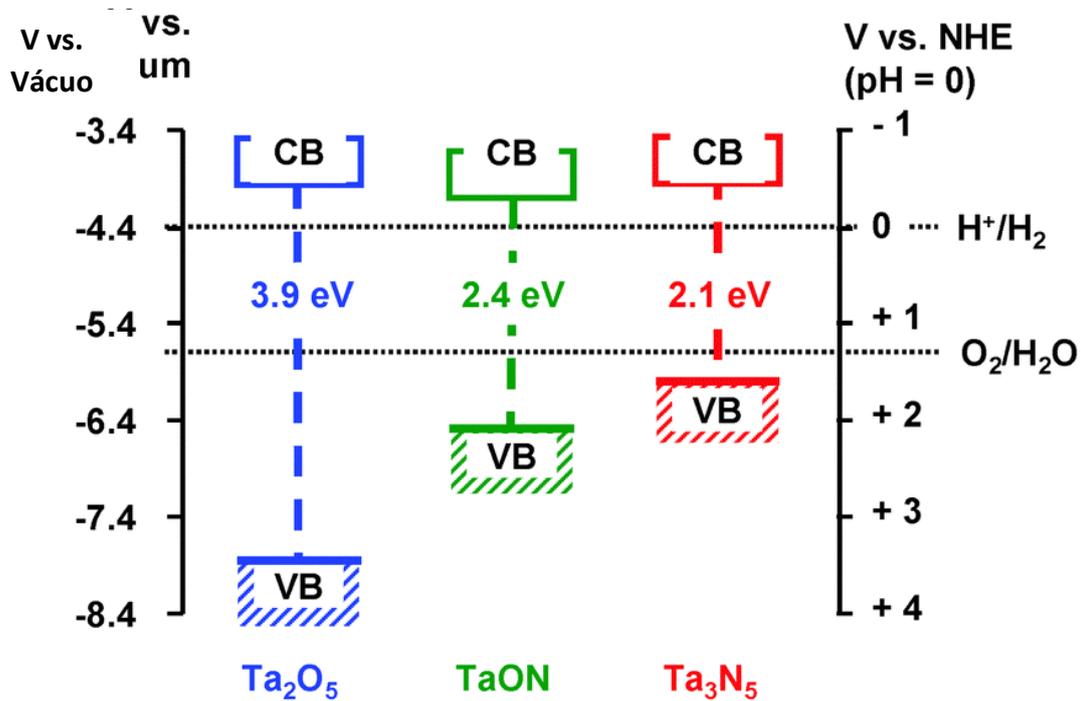
3.4.2 Pentóxido de tântalo (Ta_2O_5)

O pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) é um composto inorgânico de coloração branca com alto índice de refração e insolúvel em todos os solventes, sendo atacado quimicamente apenas por HF e HCl. Apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica com densidade $8,20 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão de 1785 °C [70].

O pentóxido de tântalo é um semicondutor que possui uma boa estabilidade e atividade em toda a região do espectro UV. A atividade relatada está ligada as suas bandas de valência e condução compostas pelos orbitais $\text{Ta}5d$ e $\text{O}2p$ [23]. Os óxidos de tântalo estão ligados a rota de síntese realizada ou a adição de dopantes

em sua estrutura. A Figura 14 traz uma representação da engenharia de bandas para os óxidos de tântalo formados e suas variações no *band gap*.

Figura 14 - Engenharia de bandas do Ta_2O_5 , $TaON$ e Ta_3N_5 .



Hisatomi, T.; Kubota, J.; Domen, K. 2014 [71].

Em compostos heteroestruturas a atividade fotocatalítica de produção de H_2 , pode ser investigada através da posição das bandas de valência e condução dos semicondutores. As BV e BC desempenham uma importante função no que se refere ao transporte de carga que foi fotogerado [72].

As reações fotocatalíticas ocorrem favoravelmente na superfície dos materiais, de modo que, defeitos na estrutura do material podem dificultar o processo de transferência eletrônica, tendo como consequência uma menor atividade fotocatalítica. Ainda na Figura 14, temos um exemplo de como os defeitos presentes em uma estrutura podem influenciar diretamente em algumas atividades referentes ao material. Ao adicionar átomos de nitrogênio na estrutura do Ta_2O_5 , se percebe a formação de um composto intermediário, $TaON$ com *band gap* mais estreito que o Ta_2O_5 . De acordo com as condições reacionais, é possível obter uma

estrutura com o *band gap* ainda menor, porém com uma quantidade de defeitos bem maior, na qual é observado na estrutura do Ta₃N₅. O aumento na quantidade de defeitos em uma estrutura faz com que ocorra um aprisionamento dos elétrons nos buracos presentes na banda de valência. Quando a taxa de recombinação do par elétron/buraco cresce, a atividade fotocatalítica é drasticamente reduzida.

3.4.2.1 Síntese de nanotubos por anodização

Atualmente a nanotecnologia tem impulsionado o desenvolvimento de diversos nanomateriais. Nesse contexto o processo de anodização eletroquímica tem ganhado muito destaque para formação de camadas de óxido na superfície de diversos metais [73]. A eminente utilização pode ser atribuída a sua fácil execução, baixo custo e possível aplicação em diversas áreas do conhecimento [74-75].

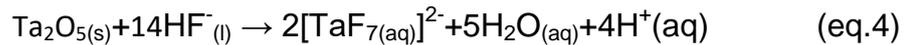
Dependendo das condições eletroquímicas em que o sistema está submetido é possível controlar a morfologia e estrutura do sistema. Parâmetros como tempo de anodização, potencial aplicado, tempo de subida, tempo de descida, pH e tipo de eletrólito podem ser determinantes para a formulação do nanomaterial.

Tendo uma chapa de tântalo como exemplo, as equações 3 e 4 podem expressar detalhadamente o processo de anodização até a formação de nanotubos.



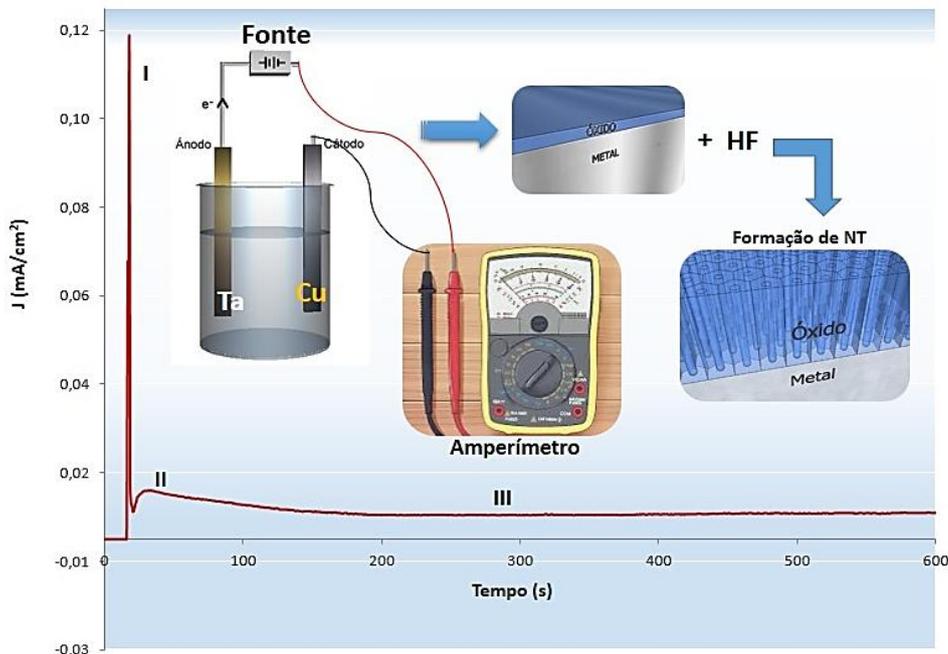
Nesse primeiro momento a superfície metálica do tântalo é polarizada positivamente pela fonte promovendo a formação de uma camada de pentóxido de tântalo na superfície. O campo elétrico aplicado (\xrightarrow{E}) ao sistema promove então o crescimento da camada de óxido. Paulatinamente a camada de óxido cresce até o potencial aplicado se tornar constante, fato atribuído ao crescimento da barreira dielétrica formada pela camada de Ta₂O₅.

A partir de então os íons fluoreto tem participação efetiva na diminuição dessa camada dielétrica, pois são estes os responsáveis por promoverem a dissolução do óxido na superfície metálica ocasionando a formação de nanotubos orientados verticalmente. A equação 2 demonstra de maneira adequada o ataque dos íons F^- sobre a camada de óxido proporcionando a formação dos nanotubos.



Na Figura 15 se tem uma representação geral das etapas envolvidas no processo de anodização em um chapa de tântalo para obtenção de nanotubos de $\text{Ta}_2\text{O}_5(\text{a})$. Além disso, tem-se a curva de densidade de corrente em relação à concentração de HF em H_2SO_4 para anodização do Tântalo (b).

Figura 15 - Ilustração do processo de anodização e formação de estruturas nanotubulares.



Fonte: do autor.

Pela análise da Figura 15 podemos perceber três regiões distintas identificadas como I, II e III. A região I é caracterizada pela diminuição abrupta da

densidade de corrente, fato que pode ser atribuído a formação da camada de óxido sobre a superfície metálica quando um potencial foi anteriormente aplicado. Quanto maior espessura dessa camada, maior será a constante dielétrica e conseqüentemente menor será o contato do campo elétrico com a superfície do metal.

Na região II é perceptível uma ascensão da densidade de corrente, fato atribuído ao início do ataque dos íons F^- sobre a superfície de óxido. Esse ataque superficial promove a formação de pites (buracos) na camada de óxido, diminuindo o caminho a ser percorrido pelo campo elétrico em direção à superfície do metal. Assim ocorre um aumento na densidade de corrente até atingir um patamar em que ocorre a competição na formação da camada de óxido e dissolução pelo F^- . Esse equilíbrio observado caracteriza o ponto III do gráfico, totalizando a formação do nanotubos.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta etapa são descritos os materiais e metodologias utilizadas para síntese dos materiais desejados neste trabalho. Será visto desde a parte de obtenção do oxidante BiVO_4 até a síntese dos nanotubos de Ta_2O_5 obtidos por anodização. Além disso, mostraremos o processo de fotodegradação do corante azul de metileno pelo BiVO_4 , Ta_2O_5 e pelo compósito $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$ nas diferentes condições que foram sintetizados.

4.1 Reagentes e solventes

A síntese do BiVO_4 se deu a partir dos precursores nitrato de bismuto (III) penta hidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%) (NEON, P.A) e metavanadato de amônio (NH_4VO_3 , 99%) (NEON, P.A). Além dos precursores citados, água ultra pura Milli-Q (18,2 Ωcm) foi usada. Para obtenção dos nanotubos de Ta_2O_5 utilizou-se chapas de Ta comercial (99,98%) (Sigma-Aldrich) 4,0 cm x 1,9 cm x 0,25 cm, nas quais foram lixadas e lavadas para então serem anodizadas. Ferricianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 99%, Sigma-Aldrich) e Ferrocianeto de potássio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 98,5%) foram usados como adquiridos.

Durante o presente trabalho vários materiais serão descritos, e desta maneira diferentes processos estão envolvidos através da utilização de reagentes como: etilenoglicol PA [SYNTH[®], 99%], fluoreto de amônio (NH_4F) 99,9% [SYNTH[®]], extran[®] MA 01 alcalino, acetona PA [Vetec, 99,5%], chapas de Cu 2,5 cm x 8,0 cm, ácido sulfúrico (Alphatec, 37%), ácido fluorídrico [SYNTH[®], 40%], ácido clorídrico [SYNTH[®], 37%], peróxido de hidrogênio [Moderna P.A, 50%] e azul de metileno.

4.2 Processo de síntese dos materiais

A partir desta seção todas as etapas necessárias para obtenção dos NTs de Ta_2O_5 serão mostradas. Além disso, explanar-se-á a síntese do BiVO_4 juntamente com a fotodegradação realizada ao corante modelo azul de metileno, tanto para o BiVO_4 quanto para os NTs de Ta_2O_5 .

4.2.1 Síntese dos NTs de Ta₂O₅

Os NTs de Ta₂O₅ foram obtidos a partir do processo de anodização de chapas metálicas de tântalo com grau de pureza de 99,98% usada como ânodo e uma chapa de cobre usada como cátodo, sendo a relação entre as áreas das placas de 1:1. Foram cortadas três placas em tiras retangulares nas dimensões 4,0 cm x 1,9 cm x 0,25 mm. Após o corte, foi realizada uma limpeza mecânica com palha de aço para limpeza superficial do metal e remoção de impurezas.

Em seguida as chapas foram postas em um béquer e pipetou-se 3 ml de uma solução de HF 40% sobre as placas deixando-as no ultrassom por 5 min. Em prosseguimento, o metal foi lavado com água destilada e colocado para secar em uma estufa de ar circulante a 60°C/10min. Após essa primeira secagem a chapa foi posta no ultrassom por mais 10 minutos em presença de uma solução de Extran[®] MA 01 Alcalino. Por fim, a placa foi desengordurada com acetona, sendo então seca em fluxo de nitrogênio para em seguida ser anodizada. A Figura 16 mostra a instrumentação do processo de anodização da chapa de tântalo para obtenção dos NTs de Ta₂O₅.

Figura 16 - Representação do processo de anodização da chapa de tântalo para obtenção dos NTs de Ta₂O₅.



Fonte: do autor.

A preparação da solução se deu para uma célula eletroquímica de Teflon com volume de 72 ml imerso em um béquer de 150ml e acoplado a uma fonte do tipo *Supplier AC power Source* ligada a um computador com o software TCXX versão 1.2 para armazenar os dados durante a anodização. A solução foi constituída de 68,4 ml de H_2SO_4 , 3,6 ml de HF 40% + H_2O numa proporção 1:4 v/v respectivamente e a distância entre as placas foi de 1cm. Todo o processo se deu em um banho termostático em um ultrassom (*Ultracleaner 1600 A*), sendo a temperatura acompanhada por um termômetro digital. Quando a solução H_2SO_4 + HF 40%/ H_2O (5ml/20ml) atingiu a temperatura de 54°C foi então transferido para o reator. Vale ressaltar que todos os reagentes e solventes utilizados nessa reação são de grau analítico e foram utilizados como recebidos sem quaisquer purificações.

Após a preparação da solução, as placas de Ta (Ânodo) e Cu (Cátodo) foram colocadas no reator a mesma distância uma da outra (1 cm) e então conectadas aos eletrodos que levam a fonte e ao multímetro. Para a anodização foram utilizados os parâmetros de 50 V e corrente de 2 Å em função do tempo (10 minutos), com uma rampa de subida de 2 segundos e 5 segundos para descida.

A amostra anodizada (Chapa de Ta) ao término da experimentação foi lavada com água milli-Q e colocada em uma placa de Petri no ultrassom durante 1h para que os NTs de Ta_2O_5 até então presos na placa fossem finalmente desprendidos. A solução de água com os NTs de Ta_2O_5 foram centrifugadas a 4000 rpm/20min duas vezes e finalmente lavados com acetona e centrifugados novamente para remoção de impurezas, obtendo então os NTs de Ta_2O_5 amorfo. Os NTs obtidos após todas essas etapas foram então colocados para secar em uma estufa de ar circulante por 24h/60°C e posteriormente submetidos ao processo de cristalização nas temperaturas de 800°C, 850°C e 900°C.

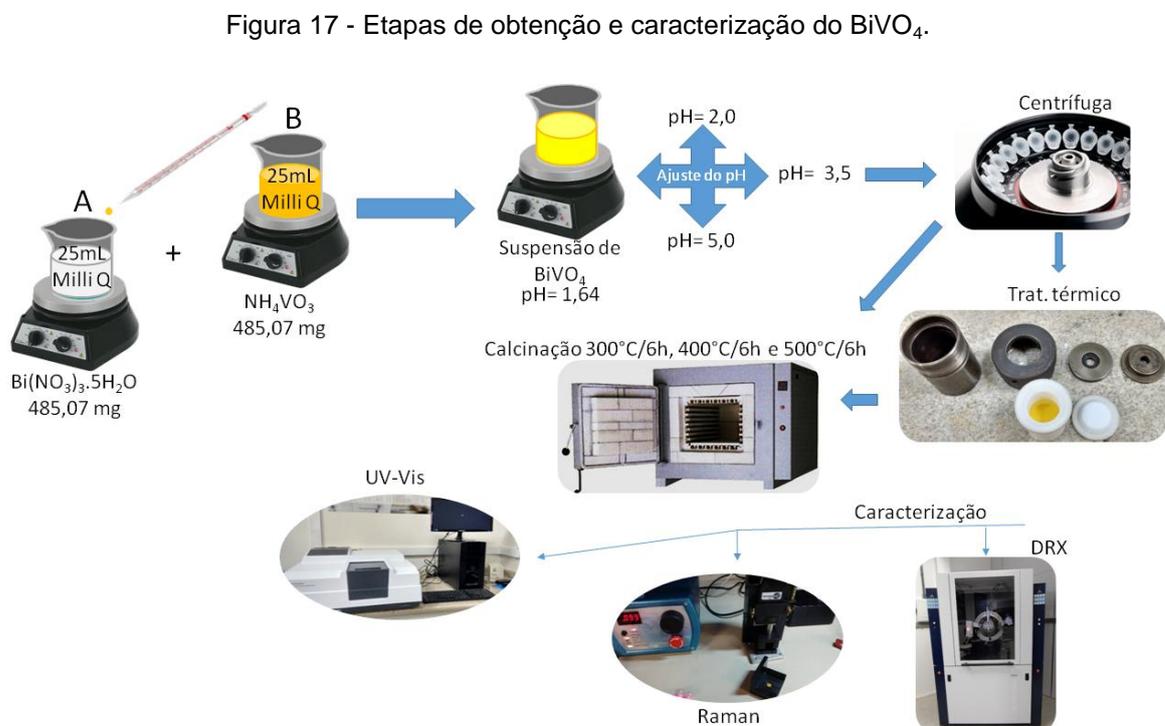
4.2.2 Síntese do Vanadato de Bismuto ($BiVO_4$)

Realizou-se a síntese de $BiVO_4$ através do método de co-precipitação seguida de dois tratamentos térmicos (Calcinação e hidrotermal seguido de calcinação). Inicialmente fez-se uso de dois béqueres, nos quais se pesou 485,07 mg de nitrato de bismuto (III) penta hidratado ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$) para o primeiro

(chamado de A), e 116,98 mg de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) no segundo (chamado de B). Após a pesagem, adicionou-se cada precursor separadamente a 25 ml de água Milli Q, deixando-os solubilizando durante 30 minutos sob agitação magnética.

Vale ressaltar que a primeira solução (A), ocorreu a formação de uma suspensão de aspecto esbranquiçada. Já para solubilização da solução B, foi necessária uma agitação magnética sob aquecimento a 60°C , formando assim uma solução de coloração amarelo clara.

Após o tempo de agitação e conseqüente solubilização, obteve-se a suspensão A (esbranquiçada) e B (amarelo claro) com uma razão molar Bismuto/Vanádio (1:1) (Bi/V) de 20 mmol/L. Gotejou-se a solução B em A lentamente, obtendo então uma suspensão amarelada de $\text{pH} = 1,64$. A Figura 17 demonstra de maneira adequada toda a rota de síntese realizada, assim como, as etapas posteriores executadas.



Fonte: do autor.

Após a síntese e obtenção da suspensão de BiVO_4 , variou-se o pH para os valores 2,0; 3,5 e 5,0 usando uma solução de concentração 0,1 M de NaOH. O ajuste realizado foi determinado para garantir os estados de oxidação Bi^{3+} e V^{5+} para a formação do BiVO_4 , visto que condições muito básicas não favorecem a formação do BiVO_4 devido a precipitação de íons vanádio [76].

4.2.3 Síntese do composto $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-BiVO}_4$

O contato entre as estruturas ocorreu através de duas metodologias. A primeira, fizemos uso de uma mistura mecânica na qual foram postos ambos os semicondutores em álcool etílico P.A sob agitação por 24 horas. Na segunda rota, teve-se como base a relação molar Ta/Bi. Duas concentrações molares foram observadas, sendo a primeira de 1 mol/L de Bi (BiVO_4) para 0,5 mol/L Ta (Ta_2O_5) ($\text{BiVO}_4/\text{BiVO}_4\text{-}2\text{H}$) e outra de 0,5 mol/L de Bi (BiVO_4) para 1 mol/L Ta (Ta_2O_5) ($\text{BiVO}_4/\text{BiVO}_4\text{-}0,5\text{H}$). Quantidades necessárias de ambos os semicondutores foram pesadas e misturadas com água Milli Q, tendo seu pH ajustado para 2. Após esse procedimento, a solução foi posta em um reator de teflon e submetida a um tratamento hidrotermal por $120^\circ\text{C}/24\text{h}$. Ao término do tratamento hidrotermal, as amostras foram centrifugadas e postas para secar em uma estufa de ar circulante a $70^\circ\text{C}/4\text{h}$.

4.2.4 Processo de fotodegradação do Azul de metileno pelo pó de BiVO_4 e pelos NTs de Ta_2O_5

Foi avaliada a atividade fotocatalítica dos pós de BiVO_4 , dos NTs de Ta_2O_5 e do composto $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$ sintetizados, para fotodegradação. Com auxílio de um simulador solar acoplado de uma lâmpada de xenônio, irradiou-se a solução composta pelo corante Azul de metileno (AM) em adição do semicondutor (Figura 18).

Fez-se uso de um reator com capacidade para 80 ml de solução, do qual foi preenchido pelo corante a ser fotodegradado AM (15 ppm) e 20 mg do pó do semicondutor sob agitação. Para garantir que ocorra o processo de adsorção-

dessorção do BiVO_4 , NTs de Ta_2O_5 , do compósito $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$ e do AM, manteve-se a solução sob agitação magnética no escuro por 30 min. A Figura 18, mostra de maneira adequada o AM/ BiVO_4 sendo irradiado pela fonte acoplada com um filtro 1.5 Am.

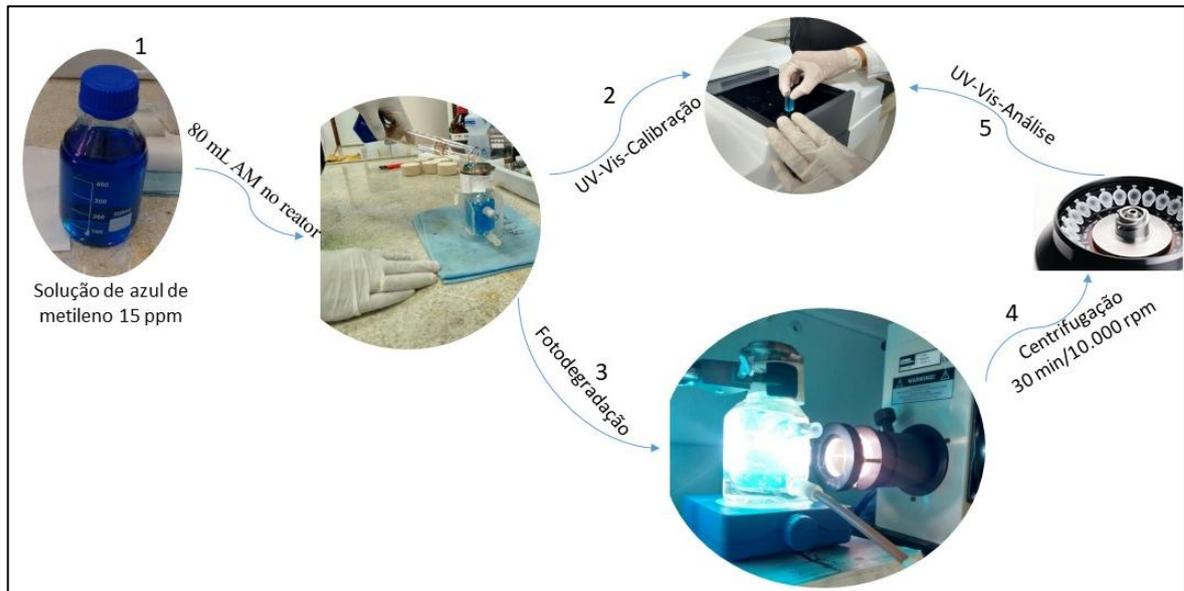
Figura 18 - Simulador solar usado para reação de fotodegradação do AM, na presença dos pós de BiVO_4 , NTs de Ta_2O_5 e do compósito $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$.



Fonte: do autor.

Após o processo de adsorção-dessorção descrito, as amostras foram irradiadas sob agitação magnética. A cada 30 min, alíquotas de 1,5 ml foram retiradas e postas em um eppendorf, para ao final do processo serem centrifugadas e analisadas através da técnica de UV-Vis. Além da amostra padrão de azul de metileno e da que ficou no escuro por 30 min, obteve-se seis amostras totalizando 3h de reação. As amostras foram centrifugadas com auxílio de uma centrífuga com 10.000 rpm/30min, para garantir a separação do BiVO_4 , NTs de Ta_2O_5 e do compósito $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$ em função do sobrenadante. O esquema mostrado na Figura 19 demonstra todas as etapas envolvidas no processo de fotodegradação do AM pelos pós de BiVO_4 , NTs de Ta_2O_5 e do compósito $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$.

Figura 19 - Todas as etapas do processo de fotodegradação do AM pelos pós de BiVO_4 , NTs de Ta_2O_5 e do composto $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$.



Fonte: do autor.

4.3 Caracterizações

4.3.1 Medidas de difração de raios-X

A técnica por difração de raios-X (DRX) foi utilizada para determinação das estruturas cristalinas dos sólidos do BiVO_4 e dos NTs de Ta_2O_5 obtidos pelo método de pó em um difratômetro do tipo Bruker ADVANCE 8, no modo $\theta - 2\theta$, radiação $\text{CuK}\alpha$ ($1,5406 \text{ \AA}$) com alcance de 20° - 80° com taxa de $2^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$. A tensão do eletrodo foi de 30kV, com corrente de 20mA para avaliação da formação das fases cristalinas do BiVO_4 e dos NTs de Ta_2O_5 . Silício (100) foi usado como padrão de calibração e as amostras foram analisadas e suportadas em porta amostra de vidro. Os padrões obtidos por DRX foram registrados pela geometria de Bragg-Brentano [77]. Com auxílio do software Crystallographica Search Match e do banco de dados ICSD- PDF2-International Centre for Diffraction Data para identificar as fases cristalinas dos compostos presentes neste trabalho.

4.3.2 Análise por Espectroscopia Raman

Através da espectroscopia Raman, técnica não destrutiva que auxilia no conhecimento dos modos vibracionais de diversos compostos, obtivemos espectros para as amostras de BiVO_4 e para os NTs de Ta_2O_5 . A técnica baseia-se principalmente na dispersão inelástica da radiação monocromática com a amostra, na qual chamamos de espalhamento Raman.

Fazendo uso de um espectrofotômetro Raman portátil modelo QE65000 da Ocean Optics (disponível no Departamento de Química Fundamental-DQF-UFPE), obtivemos os espectros correspondentes as amostras de BiVO_4 e dos NTs de Ta_2O_5 . As amostras foram excitadas com um laser vermelho (Ar-Kr) de diodo na faixa 150 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . Na Figura 20, tem-se a esquerda o BiVO_4 sendo posto no porta amostras, e a direita o espectrofotômetro Raman.

Figura 20 - Preparação das amostras de BiVO_4 para análise por espectroscopia Raman.



Fonte: do autor.

4.3.3 MET

As caracterizações morfológicas foram obtidas através de imagens de microscopias eletrônicas de transmissão obtidas através do microscópio *FEI/TECNAIG2* com uma tensão de aceleração de 200 KV, disponível no CETENE. O preparo das amostras se deu através da deposição de uma parte do pó da amostra

suspensão em solução que foi homogeneizado no ultrassom durante 5 min, e em seguida uma gota desta solução foi depositada em um suporte de cobre com filme de carbono para análise no MET.

4.3.4 BET

Para obtenção de informações relacionadas a área superficial, volume e tamanho médio do poro do material sintetizado, utilizou-se o método de adsorção de nitrogênio a temperatura de N_2 líquido ($-195,8^\circ\text{C}$), pela técnica BET Brunauer-Emmett-Teller usando o equipamento micromeritics ASAP 2420 Surface Area and Porosity Analyzer. Essa técnica fornece informações relacionadas a área superficial do material através da adsorção de um gás a superfície da amostra. Assim sendo, existe uma relação entre a camada de gás que está sendo formada e a área total do material analisado [78]. As análises realizadas no presente trabalho, fizeram uso de aproximadamente 100 mg de cada amostra, as quais foram submetidas à degasificação sob vácuo, de modo que as isotermas de adsorção são representadas pela relação entre a pressão parcial de adsorbato e a quantidade adsorvida na faixa de P/P_0 de 0,1 a 1. Os dados obtidos foram tratados com auxílio do software OriginPro2015. Na Figura 21, tem-se a representação do equipamento utilizado nas análises.

Figura 21 - Analisador de área superficial ASAP modelo 2420, utilizado no presente trabalho.

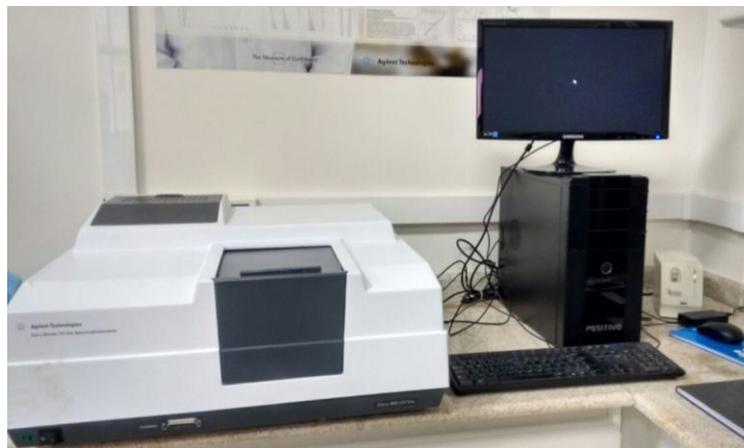


Fonte: do autor.

4.3.5 UV-Vis

Neste trabalho fez-se uso da técnica de espectroscopia Uv-Vis como parâmetro para o entendimento das regiões de absorção do BiVO_4 tratado em diferentes temperaturas e pH, e para os NTs de Ta_2O_5 , tal como determinou-se seu respectivos *band gaps*. Foram realizadas medidas de absorbância para as soluções de BiVO_4 e com auxílio de uma esfera de integração no modo reflectância difusa foram determinadas as medidas de absorção óptica do BiVO_4 e NTs de Ta_2O_5 na forma de pó. Todos os espectros foram obtidos com auxílio de um espectrofotômetro modelo Cary 300 UV-Vis-NIR da Agilent, (Figura 22), em uma faixa de $\lambda = 200\text{nm}-800\text{nm}$ a temperatura ambiente. As amostras foram medidas com um padrão de BaSO_4 , sendo suportadas em uma lâmina de vidro.

Figura 22 - Espectrofotômetro Cary 300 UV-Vis-NIR da Agilent, utilizado para obtenção dos resultados de absorbância e reflectância.



Fonte: do autor.

4.3.6 Produção de H_2

A quantificação do hidrogênio e oxigênio produzido foi avaliada através das reações de fotólise da água. Foi feito uso da energia solar através de um simulador para que a quebra da molécula da água fosse realizada. As amostras de Ta_2O_5 e do compósito $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-BiVO}_4$ foram submetidas a radiação solar equivalente a um sol. A

Figura 23 apresenta uma esquematização do processo de fotólise realizado para quantificação dos gases produzidos.

Figura 23 - Representação do sistema de fotocatalise usado para a produção de H₂: 1) simulador solar; 2) filtro; 3) reator de quartzo; 4) chapa de agitação magnética; 5) cromatógrafo gasoso.



Fonte: do autor.

A solução utilizada para reação fotocatalítica foi composta por água Milli Q, um par redox Fe³⁺/Fe²⁺ [79] e 4,125 mg do fotocatalisador sintetizado. As amostras foram postas em um reator de quartzo com parede dupla permitindo a circulação da água. O reator usado é de capacidade de 58 ml possuindo uma válvula com septo para captação dos gases a serem analisados.

Antecedendo o processo de irradiação do sistema, realizamos uma injeção de argônio ultra puro para retirada de gases e garantir uma atmosfera inerte dentro do reator. Para reação de fotólise, fizemos uso de um simulador solar da marca NEWPORT modelo 67005, com lâmpada de xenônio (Ushio) de potência 140W. Realizamos um refinamento da luz proveniente do simulador com um filtro 1.5 Am para garantir que a aplicada é equivalente a um sol (100mW/cm²).

Durante o processo de fotólise, gases são produzidos e então são coletadas alíquotas de 450 µL em intervalos de 30 minutos e injetados no cromatógrafo para quantificação. O cromatógrafo gasoso, modelo 7820A (Agilent), está equipado de coluna capilar HP-PLOT/Q 30 M e HP-MOLESIEVE 30 M e detector de condutividade térmica (TCD). Pela coluna cromatográfica passou-se como gás de arraste o argônio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Amostras de BiVO_4 apenas calcinadas

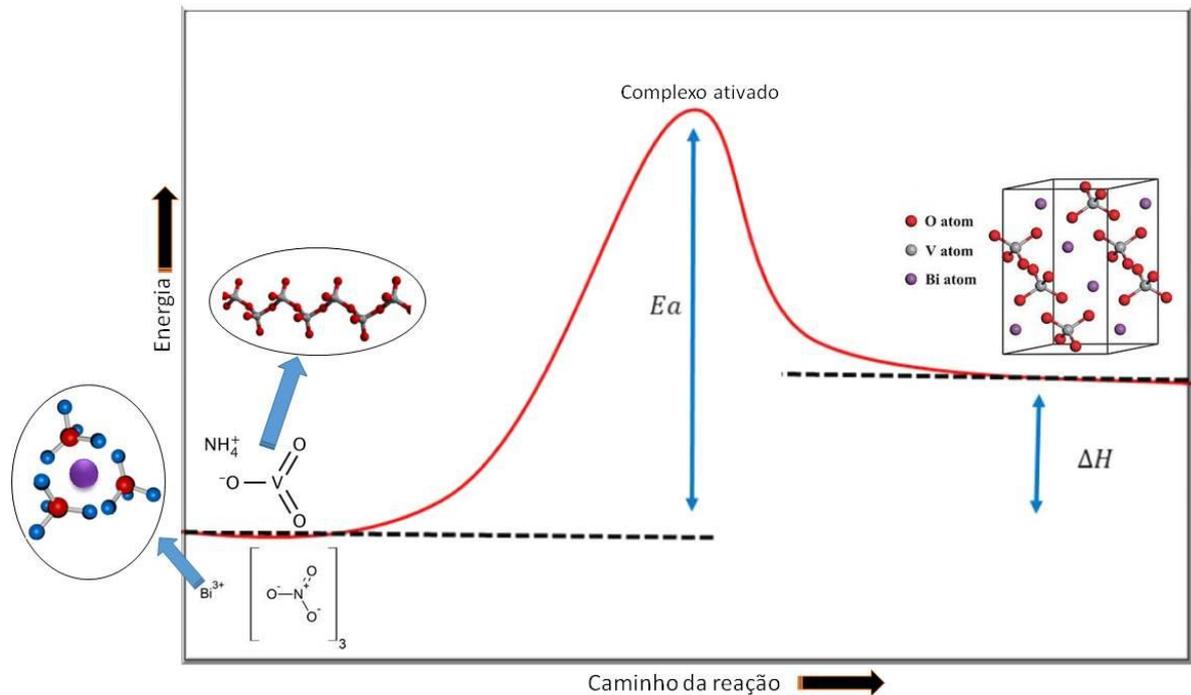
5.1.1 Caracterização estrutural do pó de BiVO_4

Para a caracterização microestrutural do pó de vanadato de bismuto (BiVO_4), sintetizado nas diferentes condições já descritas na sessão experimental, foi usada a técnica de difração de raios X [80,81,82]. Através da análise dos difratogramas representados, é possível identificar as fases cristalinas do composto estudado nas temperaturas e pH propostos e descritos na metodologia.

É reportado que o BiVO_4 pode apresentar as seguintes fases cristalinas: monoclinica (Clinobisvanita, Fergusonita e Sheelita) [83-84], tetragonal (Dreyerita) [85] e ortorrômbica (Purcherita) [86], sendo que a fase monoclinica é mais eficiente quando aplicada em processos fotocatalíticos [87].

Na Figura 24 pode-se perceber uma ilustração do caminho da reação de formação do BiVO_4 com a formação de prováveis intermediários como o Bi^{3+} e VO^{3-} . Perceba que para reação ocorrer adequadamente, é necessário que o sistema forneça energia suficiente (E_a = energia de ativação) por meio da variação de temperatura para ativar os precursores $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e NH_4VO_3 . Este procedimento favorece o aumento de choques eficazes entre os intermediários para formação do complexo ativado e conseqüente estruturação do BiVO_4 [88].

Figura 24 - Ilustração do caminho da reação para formação do BiVO_4 para as amostras calcinadas nas temperaturas $300^\circ\text{C}/6\text{h}$, $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ e $500^\circ\text{C}/6\text{h}$ para os $\text{pH}= 2,0; 3,5$ e $5,0$. Inserido na Figura 24 tem-se a representação espacial de alguns compostos presentes na reação.



Fonte: do autor.

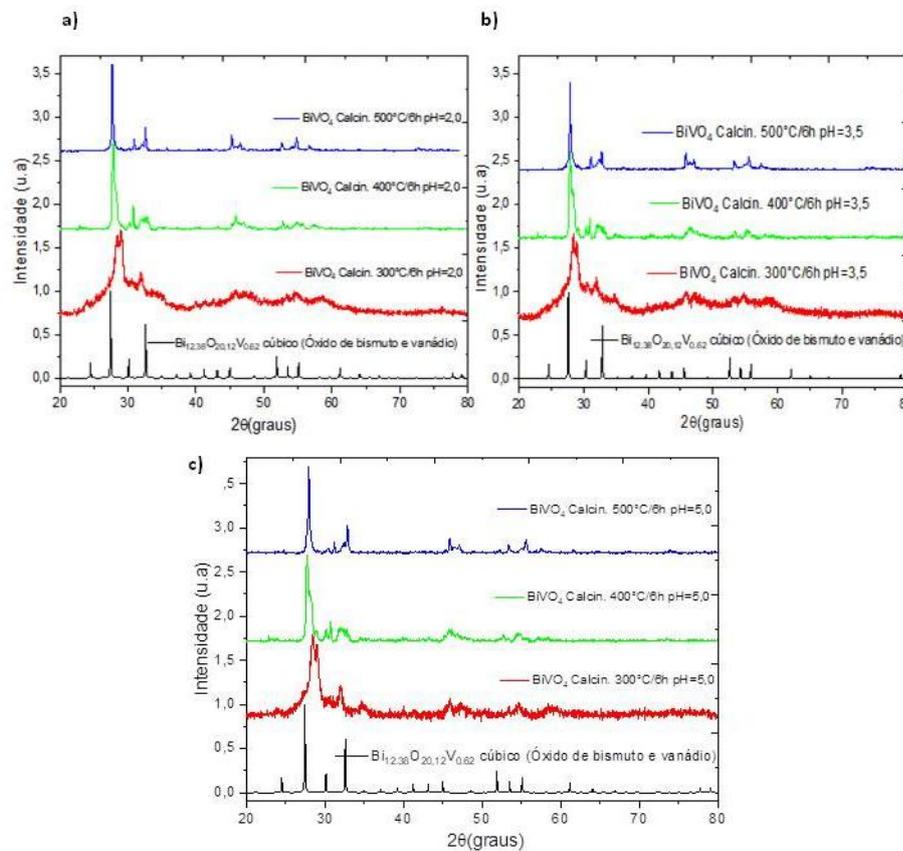
A partir dos resultados obtidos, observa-se um processo de estruturação das amostras apenas calcinadas (Figura 25). Nestes difratogramas para as amostras nos $\text{pH}= 2,0; 3,5$ e $5,0$ e temperatura $300^\circ\text{C}/6\text{h}$, é evidenciado a presença de um halo amorfo. Note que o aumento da temperatura para 400°C e 500°C promove a formação da estrutura cristalina com o desaparecimento do halo amorfo. É notório que a estruturação ocorre com o aumento da temperatura e que a primeira condição de temperatura, independentemente do pH , não forneceu energia suficiente para ativar os precursores para formação da estrutura do BiVO_4 [89].

Em contrapartida, quando se observa as amostras calcinadas a partir de $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ nos diferentes pH , percebe-se a formação de reflexões de bragg bem mais definidas. Esse comportamento é atribuído a uma transição da fase pela maior organização a longo alcance, o qual define a fase cristalina [89-90].

Os padrões de difração de raios-X para fase BiVO_4 foram indexados através da ficha cristalográfica JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de número #44-429, caracterizando a formação de uma estrutura predominante de óxido de vanádio e bismuto na forma cúbica ($\text{Bi}_{12,38}\text{V}_{0,62}\text{O}_{20,12}$) [91-92]. Identificada pelo pico em $27,8^\circ$ com um grupo espacial I23 e $a= 10,2398$ corroborando a formação desta estrutura.

Ainda na Figura 25, é possível perceber os difratogramas que caracterizam a estrutura sintetizada. Note que a temperatura de calcinação em que as amostras foram submetidas não promoveu a formação do BiVO_4 na forma monoclinica, estrutura almejada para aplicação como fotocatalisador. Os intermediários que não foram ativados devido à baixa energia aplicada ao sistema, reagiram com o oxigênio e ocasionaram a formação dos óxidos de vanádio e bismuto [92-93].

Figura 25 - Difratograma de raios X do pó de BiVO_4 obtido através de uma calcinação nas temperaturas $300^\circ\text{C}/6\text{h}$, $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ e $500^\circ\text{C}/6\text{h}$ para os pH= 2,0 (a); 3,5 (b) e 5,0 (c).



Fonte: do autor.

Além da obtenção da estrutura exposta acima, informações relacionadas ao tamanho do cristalito foram obtidas com auxílio da equação de Scherrer (Equação 5) [94].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{eq.5})$$

Onde D é o tamanho do cristalito, λ representa o comprimento de onda da radiação de raios X (igual a 0,15418 nm), k é o fator de forma ou constante de Scherrer (igual a 0,9) para estruturas esféricas, pois esta constante pode variar com a estrutura geométrica, θ é o ângulo de difração (posição do pico) e β é valor da largura a meia altura do pico de maior intensidade (FWHM). Essa equação é importante no que se refere a uma estimativa no tamanho dos grãos do material estudado, assim como é considerado uma aproximação para o cálculo do tamanho médio do cristalito [95]. A seguir na Tabela 1, tem-se os valores obtidos na equação de Scherrer para amostras apenas calcinadas nos diferentes pH e temperaturas.

Tabela 1 - Parâmetros de difração para o óxido de bismuto e vanádio formado em diferentes temperaturas para os pH= 2; 3,5 e 5,0.

	Tratamento térmico	Largura do pico a meia altura (°)	2θ (°)	θ (°)	Tamanho do cristalito (nm)
pH= 2,0	Calc. 300°C/6h	2,51576	28,853	14,43	3,230
	Calc. 400°C/6h	0,53151	28,853	14,43	15,31
	Calc. 500°C/6h	0,53151	28,853	14,43	47,79
pH= 3,5	Calc. 300°C/6h	1,19690	28,853	14,43	6,790
	Calc. 400°C/6h	0,29409	28,853	14,43	11,38
	Calc. 500°C/6h	0,28522	28,853	14,43	41,83
pH= 5,0	Calc. 300°C/6h	1,27120	28,853	14,43	6,400
	Calc. 400°C/6h	0,28395	28,853	14,43	29,12
	Calc. 500°C/6h	0,27949	28,853	14,43	39,37

Fonte: do autor.

Constata-se que dentro da variação de temperatura na mesma faixa de pH para todas as amostras, ocorre um aumento no tamanho do cristalito, sendo esse comportamento atribuído a estruturação do material.

Os valores do tamanho do cristalito aumentaram consideravelmente com o aumento da temperatura. Verifica-se que quando se submeteu as amostras a uma temperatura de calcinação acima de 400°C/6h, uma série de mudanças foram evidenciadas. Entre elas pode-se destacar o tamanho do cristalito que até então na primeira faixa de temperatura de 300°C não foi possível ser determinado em todas as faixas de pH, devido à sobreposição de picos associado à amorfização da amostra. Esse comportamento é justificado pelas reações que possivelmente ocorrem com os precursores que não foram ativados durante a síntese. Corroborando com as informações até então adquiridas, busca-se compreender melhor de que maneira a temperatura ou o pH promovem mudanças para formação de uma estrutura monoclinica.

De acordo com observado até então, faz-se necessário à realização de um tratamento hidrotérmico previamente, com o objetivo de minimizar essa variação estrutural observada para as amostras apenas calcinadas, assim como, obter uma estrutura para o BiVO_4 na forma monoclinica ausente de óxidos VO^{3-} e Bi^{3+} .

5.1.2 Processo de caracterização por espectroscopia Raman

Numerosos trabalhos fazem referência à obtenção do BiVO_4 pelos mais diferentes métodos de síntese [24,96,97,98,99], no entanto, é apenas através de caracterizações estruturais que se torna possível expandir o conhecimento sobre determinado material.

Com auxílio da espectroscopia Raman obtive-se espectros através da excitação eletrônica das amostras fazendo uso de um laser vermelho de $\lambda = 785 \text{ nm}$, sendo possível obter informações relacionadas a estruturação do material formado, bem como, seu processo de otimização.

Analisando os dados obtidos na Figura 26, observa-se bandas Raman em aproximadamente 827 cm^{-1} , além de uma sobreposição de bandas na região próxima a 510 cm^{-1} e na região entre 200 cm^{-1} e 400 cm^{-1} para todas as amostras calcinadas nos $\text{pH} = 2,0; 3,5$ e $5,0$. Percebe-se para as amostras calcinadas a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$ e $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ uma banda centrada em 1045 cm^{-1} , além de um halo amorfo entre 1100 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} para as amostras calcinadas a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$. Nota-se também pequenas mudanças nas intensidades e no formato das bandas Raman, sendo possível que essas variações observadas estejam ligadas a temperatura de calcinação, método de síntese ou até mesmo o pH [100-101].

A literatura mostra que, estruturas de vanadato de bismuto normalmente apresentam bandas vibratórias em aproximadamente 830 cm^{-1} , 740 cm^{-1} , 640 cm^{-1} , 370 cm^{-1} , 330 cm^{-1} e 225 cm^{-1} [102-103], comportamento que corrobora para o observado na Figura 26. Quando comparado com as amostras que foram sintetizadas, pode-se perceber a presença de bandas similares às encontradas nos trabalhos, assim como justificar a sobreposição de outras bandas.

Ainda na Figura 26, tem-se uma banda em torno de 827 cm^{-1} , que é típica de um dos diferentes alongamentos no modo vibracional da ligação V-O (simétrico). Na região que compreende a faixa de 400 cm^{-1} e 740 cm^{-1} , a qual está relacionada ao início de possíveis estiramentos assimétricos da ligação V-O, percebemos sua ausência [104].

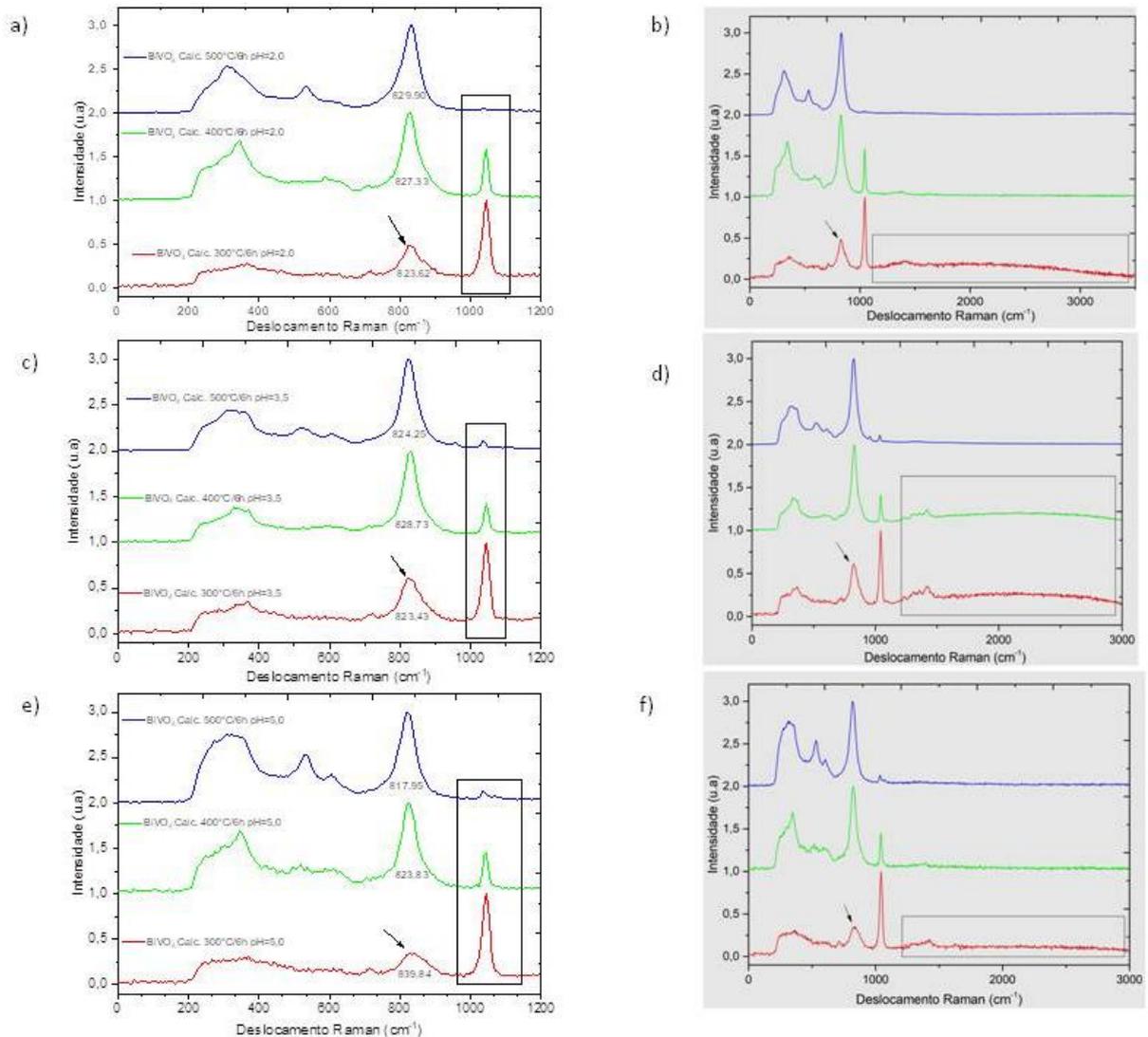
Notabiliza-se a presença de uma banda em torno de 1045 cm^{-1} , para as amostras calcinadas a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$ e $400^\circ\text{C}/6\text{h}$, a qual pode estar ligada a presença do tetraedro VO_4 [105]. Já o halo amorfo que é observado entre 1100 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} para amostra calcinada a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$ pode estar ligado a supostos intermediários que não foram ativados no processo de formação do BiVO_4 e destarte precipitaram. É possível que com o aumento da temperatura, a quantidade de intermediários supostamente tenha diminuído e mais BiVO_4 tenha sido formado [106].

Os valores do alongamento no modo vibracional da ligação V-O de todas as amostras foram calculados com base na Equação 6 [107,108]. Tem-se ν correspondendo à frequência Raman de estiramento da ligação V-O objeto no qual se torna possível inferir possíveis mudanças estruturais no material.

$$\nu(\text{cm}^{-1}) = 21349 \exp(-1,9176 R(A^\circ)) \quad (\text{eq.6})$$

Quando analisado o processo de calcinação realizado, percebe-se que a energia fornecida ao sistema durante o processo de calcinação (tempo/temperatura) possivelmente não foi suficiente para promover a formação de forças interativas nos íons Bi^{3+} e V^{5+} , para formação do BiVO_4 em uma estrutura cristalina mais bem definida [108]. É possível que a realização de um tratamento hidrotérmico prévio, possa propiciar a formação de uma estrutura com menos intermediários.

Figura 26 - Espectro Raman para as amostras calcinadas a a) 300°C/6h, c) 400°C/6h e e) 500°C/6h para os pH= 2,0; 3,5 e 5,0. O Espectro Raman inserido b), d) e f) na Figura 26 destaca um halo entre 1100 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} para as amostras calcinadas a 300°C/6h nos pH 2; 3,5 e 5,0.



Fonte: do autor.

Com tudo, analisando os resultados na Tabela 2, e partindo de uma análise inicial nas amostras de pH=2,0 é possível observar uma pequena variação no deslocamento Raman da ligação V-O. Apesar dessa pequena diferença, não foi evidenciada mudanças significativas no alongamento das bandas vibracionais V-O (calculados com base na Equação 6), sendo que normalmente mudanças nessa região podem trazer informações pertinentes a estrutura do material. Nesta etapa do

trabalho, submetemos as amostras à variações de pH e temperatura, esperando obter informações relacionadas ao estiramento das ligações. Nota-se pela análise das bandas (V-O) para todas as amostras, que os valores do alongamento no modo vibracional variaram de acordo com a temperatura na qual foi submetida. Uma possível explicação para este comportamento pode estar ligada a baixa interação entre as espécies no processo de síntese.

Tabela 2 - Características estruturais das amostras de BiVO_4 calcinadas a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$, $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ e $500^\circ\text{C}/6\text{h}$ para os pH= 2,0; 3,5 e 5,0.

Amostras (pH=2,0; 3,5 e 5,0 respectivamente)	Estiramento no deslocamento Raman da ligação V-O(cm^{-1})	Ligação V-O (Å°)	
[Calc. $300^\circ\text{C}/6\text{h}$	823,62	1,67618
	Calc. $400^\circ\text{C}/6\text{h}$	827,33	1,67642
	Calc. $500^\circ\text{C}/6\text{h}$	829,90	1,67658
[Calc. $300^\circ\text{C}/6\text{h}$	823,43	1,67617
	Calc. $400^\circ\text{C}/6\text{h}$	828,73	1,67648
	Calc. $500^\circ\text{C}/6\text{h}$	824,25	1,67622
	Calc. $300^\circ\text{C}/6\text{h}$	839,84	1,67720
	Calc. $400^\circ\text{C}/6\text{h}$	823,83	1,67620
	Calc. $500^\circ\text{C}/6\text{h}$	817,95	1,67582

Fonte: do autor.

Tendo em vista as amostras calcinadas que tiveram seu pH ajustado para 3,5. Constata-se a presença de bandas Raman em aproximadamente 826 cm^{-1} e 1045 cm^{-1} , assim como sobreposições em 510 cm^{-1} , entre 200 cm^{-1} e 440 cm^{-1} , além da formação de um halo amorfo entre 1100 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} para as amostras calcinadas a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$ e $400^\circ\text{C}/6\text{h}$.

Assim como observado para o pH= 2,0, no pH 3,5 algumas bandas características do BiVO_4 não são evidenciadas de maneira nítida, apresentando

então uma série de sobreposições em algumas regiões. Entre 400 cm^{-1} e 740 cm^{-1} , supostamente deveria surgir um estiramento assimétrico da ligação V-O, além da região entre 200 cm^{-1} e 440 cm^{-1} que está ligada ao início da estruturação do BiVO_4 [104].

Em contrapartida, consegue-se perceber de maneira mais clara a presença de uma banda centrada em aproximadamente 826 cm^{-1} referindo-se aos alongamentos dos modos vibracionais da ligação V-O simétrica [104].

A presença da banda em 1045 cm^{-1} , para as amostras calcinadas a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$ e $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ pode estar ligada a presença do tetraedro VO_4 [105]. Note que o aumento da temperatura de calcinação promove seu desaparecimento, fato que pode estar ligado a um aumento na cristalinidade do material e consequente formação do BiVO_4 . Contudo, o halo amorfo que já havia sido demonstrado para o $\text{pH}=2,0$, novamente é constatado na região entre 1100 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} para as amostras calcinadas a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$ e $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ no $\text{pH}=3,5$. Esses resultados mais uma vez corroboram para a hipótese de que os precursores do BiVO_4 não foram ativados eficazmente nessas condições de temperatura. Esse argumento se confirma quando aumentamos a temperatura de calcinação para $500^\circ\text{C}/6\text{h}$, e percebemos o desaparecimento do halo amorfo [106].

Partimos então para obtenção dos valores do alongamento no modo vibracional da ligação V-O de todas as amostras no $\text{pH}=3,5$. Averiguando o exposto na Tabela 2, para essa faixa de pH , percebe-se uma leve variação no deslocamento Raman da ligação V-O. Assim como o que já havia sido constatado no $\text{pH}=2,0$, essa pequena diferença não promove mudanças estruturais que possam ser ditas significantes. Entendemos que quando submetemos nossas amostras a variações de pH e temperatura dentro das condições descritas, possivelmente não será possível observar grandes mudanças no que se refere ao estiramento das ligações.

Finalmente chegando às amostras calcinadas nas quais o pH foi ajustado para 5. Tomando a Figura 26 para análise, verifica-se bandas Raman relacionadas aos alongamentos dos modos vibracionais da ligação V-O, com variações bem maiores que as observadas nos $\text{pH} 2,0$ e $3,5$. Além da região citada, observamos sobreposições em 510 cm^{-1} , entre 200 cm^{-1} e 440 cm^{-1} , além da formação de um halo amorfo entre 1100 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} para a amostra calcinada a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$.

Dentre essas regiões uma merece destaque, a amostra tratada 500°C/6h apresenta uma banda centrada em 525 cm^{-1} e está ligada a um princípio de formação vibracional de estiramento assimétrico presente na ligação V-O. É razoável dizer que apenas nessa condição de temperatura seja possível iniciar a formação desse tipo de ligação.

Mais uma vez como verificado nos pH já discutidos, a banda em 1045 cm^{-1} é evidenciada. É notório seu desaparecimento com o aumento da temperatura de calcinação assim como já ocorrido nos demais pH. O halo amorfo é novamente identificado na região de 1100 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} podendo ser justificado pelo fato dessa temperatura não ter sido adequada para formação da estrutura cristalina do BiVO_4 e com isso a quantidade de precursores ainda é predominante [106].

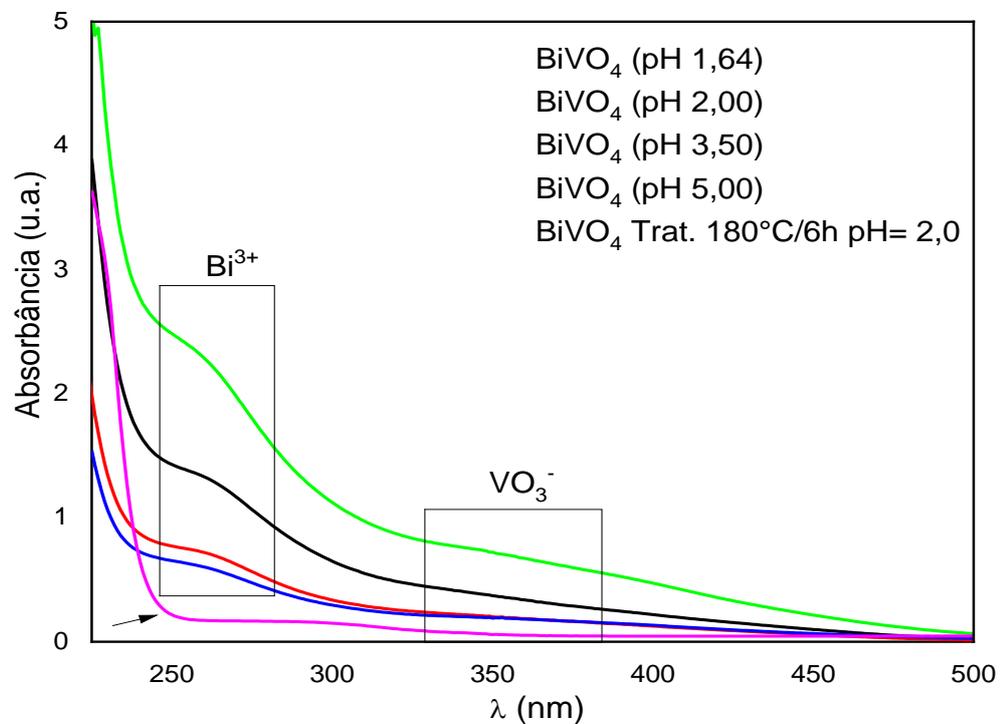
Para melhor conhecimento das amostras nessa faixa de pH, também aplicamos a Equação 6 obtendo os valores exposto na Tabela 2, com informações referentes ao deslocamento das ligações. Apesar da pequena variação no estiramento da ligação V-O, poucas diferenças estruturais são constatadas.

Por fim, pelos resultados obtidos por Raman para amostras apenas calcinadas, compreendemos que as condições de temperatura e pH em que as amostras foram submetidas, trouxeram algumas poucas mudanças no espectro obtido, porém constatamos que será necessário um novo tratamento térmico para uma melhor estruturação do material que almejamos.

5.1.3 Caracterização óptica por espectroscopia UV-Vis dos pós de BiVO_4

Após a realização da síntese descrita na sessão experimental, obteve-se uma suspensão de aspecto amarelado e pH= 1,64. Como já citado anteriormente os pH foram ajustados para 2,0; 3,5; e 5,0. Os espectros de UV-Vis das soluções coloidais de cada amostra em seu tratamento térmico e pH são mostrados na Figura 27. Vale ressaltar que o espectro abaixo é proveniente da solução obtida após interação entre os precursores, tendo seu pH, logo após a síntese ajustado.

Figura 27 - Espectro de absorbância do BiVO_4 durante o ajuste de pH com suas regiões de absorção para os intermediários Bi^{3+} e VO_3^- .



Fonte: do autor.

De acordo com a Figura 27, o BiVO_4 sintetizado apresenta bandas de absorção aproximadamente em 250-500nm, que são atribuídas ao processo de transferência de carga envolvendo as espécies Bi^{3+} e VO_3^- . De acordo com Figura 27, a região de absorção em torno de 260 nm é atribuída ao íon Bi^{3+} no seu estado excitado para todos os pH. Em torno de 350 nm encontra-se uma segunda banda, característica do íon VO_3^- que está ligada a transferência de carga da componente V-O nessa região [107, 108,109].

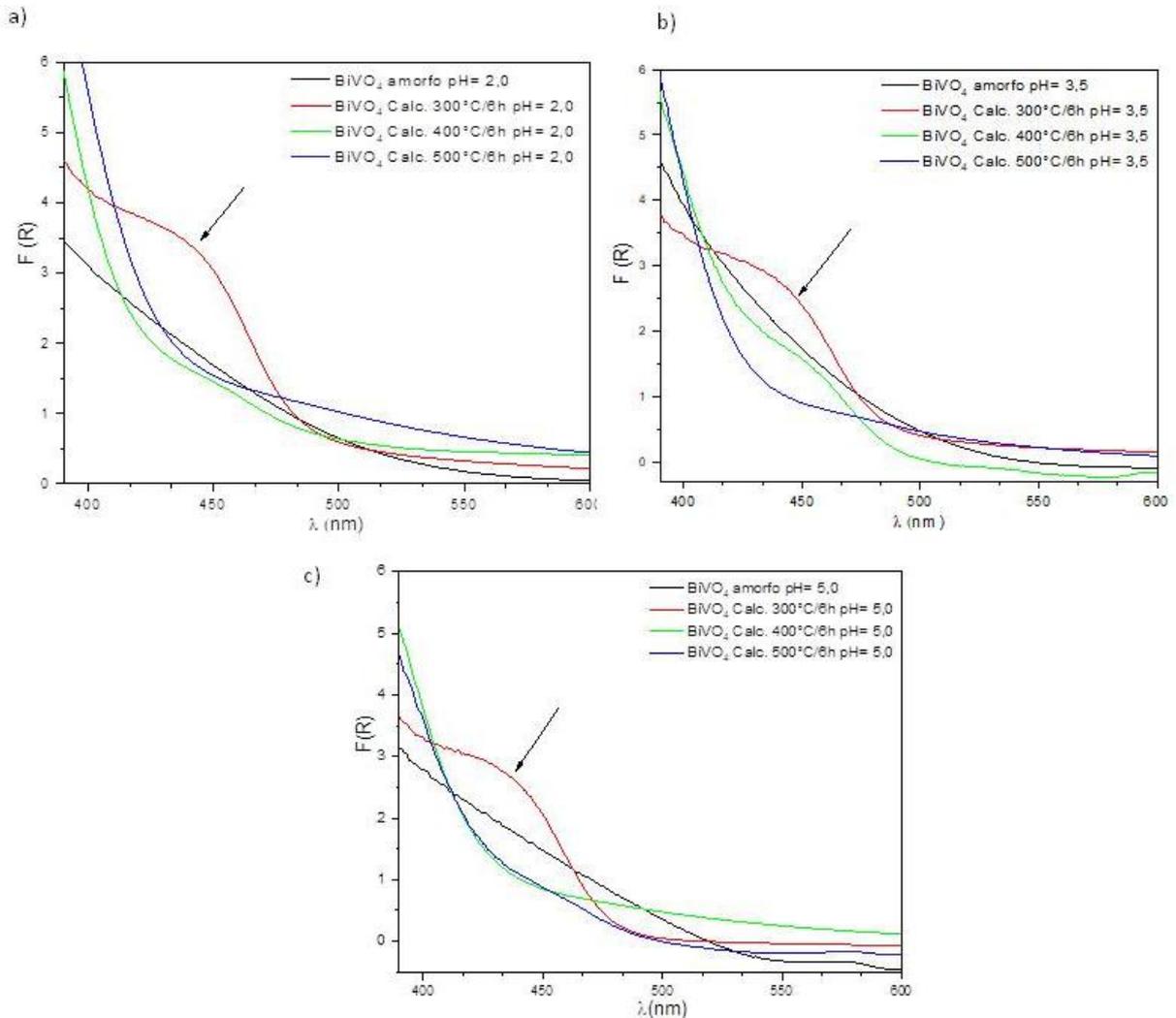
A priori, algumas diferenças na estrutura podem existir, fato esse justificado pelos compostos formados por vanadatos possuírem comprimentos de ligação V-O não equivalentes e pelo fato de que os íons Bi^{3+} e VO_3^- estarem no mesmo eixo de simetria. É visto que dentro dessas condições de síntese a quantidade de intermediários dispersos em solução ainda é grande. Esse fato pode ser corroborado ao ser analisada a curva de absorção tratada termicamente a 180°C/6h (indicada

com a seta), que não apresenta uma grande faixa de absorção como as demais amostras não tratadas, podendo ser justificada por uma menor quantidade de espécies precursoras dispersas [108,109].

É proposto que todas as amostras com exceção da tratada hidrotermicamente, não tenham recebido energia suficiente para romper suas ligações para formação do BiVO_4 . Em contrapartida, quando submetidos a um tratamento hidrotérmico prévio, tenha sido minimizada a quantidade de intermediários formados através da ativação dos precursores, promovendo então um aumento na quantidade de sítios ativos e favorecendo a formação da estrutura desejada.

As amostras sintetizadas foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos, e analisados através dos espectros de reflectância difusa. A Figura 28 apresenta os espectros das amostras que foram apenas calcinadas nos diferentes pH. Note que os compostos formados possuem uma absorção em um faixa que compreende 400nm-500nm (região do visível) aproximadamente. Algo que vale ser destacado é o comportamento da amostra que foi calcinada a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$ para todos os pH. Percebe-se que a mesma apresenta uma absorção bem diferente quando comparada com as outras curvas. Esse comportamento destacado (seta) pode ser atribuído a baixa energia fornecida ao sistema para formação do BiVO_4 , fazendo com que espécies precipitem durante a reação e apresentem diferentes regiões de absorção. Os resultados por DRX corroboram a mesma conclusão, ao comparar as amostras calcinadas a partir de $400^\circ\text{C}/6\text{h}$. Vê-se que a energia na forma de calor fornecida a partir de $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ promove uma melhor estruturação do BiVO_4 .

Figura 28 - Espectro de absorção do BiVO_4 calcinado a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$, $400^\circ\text{C}/6\text{h}$, $500^\circ\text{C}/6\text{h}$ para os pH= 2,0 (a); 3,5 (a) e 5,0 (c).



Fonte: do autor.

Outro aspecto importante a ser destacado é a inclinação da curva de absorção da fase amorfa nas amostras apenas calcinadas. Pode-se ver que nos pH 2,0 e 3,5 a curva do material amorfo é muito próxima das demais amostras calcinadas e no pH 5,0 a curva é até mais íngreme. Normalmente um material amorfo apresenta sua curva abaixo dos materiais cristalinos. Assim, se as demais amostras apresentam suas curvas bem próximas ou abaixo da curva do material amorfo, isso pode ser um indicativo da baixa cristalinidade [110]. Estes resultados corroboram o discutido com as caracterizações por DRX e espectroscopia Raman.

Além disso, através das curvas de absorção é possível estimar a diferença de energia entre a parte superior e inferior da BV e BC, resultando no valor do *band gap* do semiconductor.

Os valores de *band gap* para todas as amostras foram obtidos através da aplicação da equação de Tauc (Equação 7). Os valores de E_g são obtidas através do gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$, quando então tangencia-se a curva obtida para a amostra e intercepta-se a linha de base obtendo-se o valor do *band gap* estimado.

Admitindo que ocorra uma transição direta para os materiais estudados, considera-se $n = 1/2$.

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = F(h\nu) \quad (\text{eq.7})$$

Sendo α o coeficiente de absorção da radiação, h a constante de Planck igual a $6,62608 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$, $F(R)$ é a reflectância absoluta para um dado $h\nu$, n igual ao mecanismo existente de transição eletrônica entre bandas de um semiconductor e F uma constante.

Na Figura 29 Observar-se os valores de *band gap* para amostras que foram apenas calcinadas nas temperaturas de 300°C/6h, 400°C/6h e 500°C/6h no pH= 2,0. Devido à similaridade nos valores obtidos para o *band gap* das amostras, os demais valores obtidos referentes ao pH 3,5 e pH= 5,0 estão tabelados (Tabela 3) logo após a Figura 29.

Figura 29 - (a) Espectro de absorção do BiVO_4 calcinado a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$, $400^\circ\text{C}/6\text{h}$, $500^\circ\text{C}/6\text{h}$ para os $\text{pH}=2$, (b) gráfico de Tauc para obtenção do *band gap*.

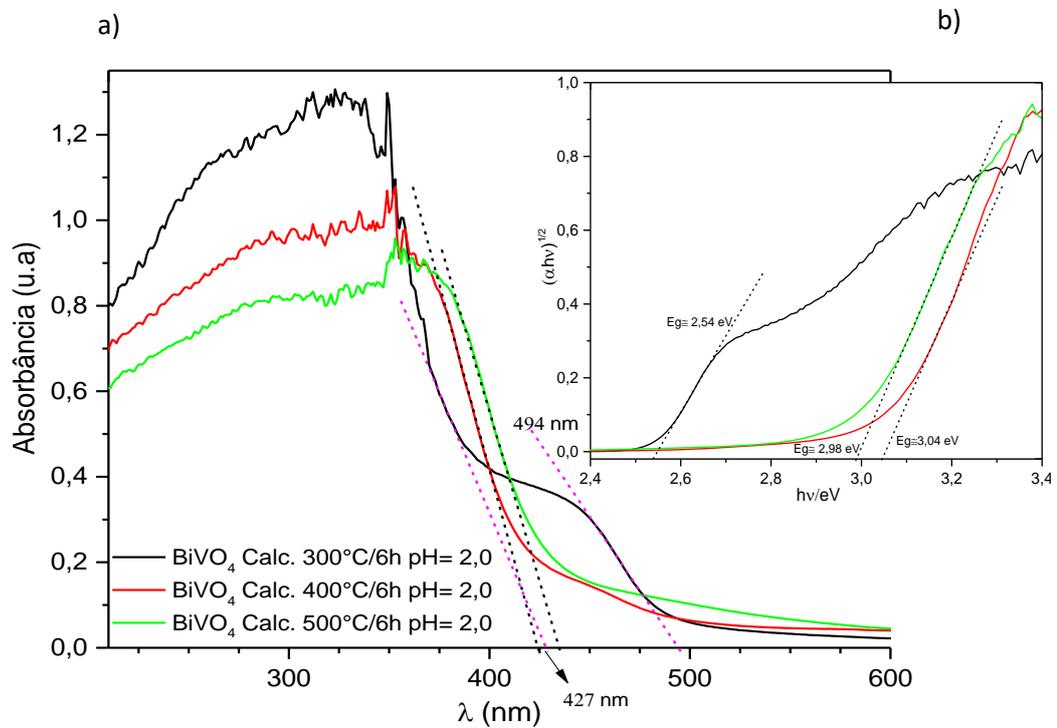


Tabela 3 - Valores do *band gap* estimado para as amostras de BiVO_4 apenas calcinadas.

	Amostra	E_g/eV
$\text{pH}=2,0$	Calcinada $300^\circ\text{C}/6\text{h}$	2,54/2,82
	Calcinada $400^\circ\text{C}/6\text{h}$	3,04
	Calcinada $500^\circ\text{C}/6\text{h}$	2,98
$\text{pH}=3,5$	Calcinada $300^\circ\text{C}/6\text{h}$	2,62/2,95
	Calcinada $400^\circ\text{C}/6\text{h}$	2,96
	Calcinada $500^\circ\text{C}/6\text{h}$	2,98
$\text{pH}=5,0$	Calcinada $300^\circ\text{C}/6\text{h}$	2,58/2,94
	Calcinada $400^\circ\text{C}/6\text{h}$	2,94
	Calcinada $500^\circ\text{C}/6\text{h}$	2,95

Fonte: do autor.

Note que o *band gap* pouco variou nas amostras submetidas a maiores temperaturas de calcinação, podendo assim afirmar que nas condições de síntese prevista para a primeira faixa de temperatura, duas regiões de absorção são observadas, podendo ser um indício da não formação do BiVO_4 de maneira eficaz.

Assim, seria interessante promover uma melhor interação entre os precursores através de um tratamento hidrotermal, de modo a promover uma maior sinergia não apenas eletrônica mais também estrutural [111].

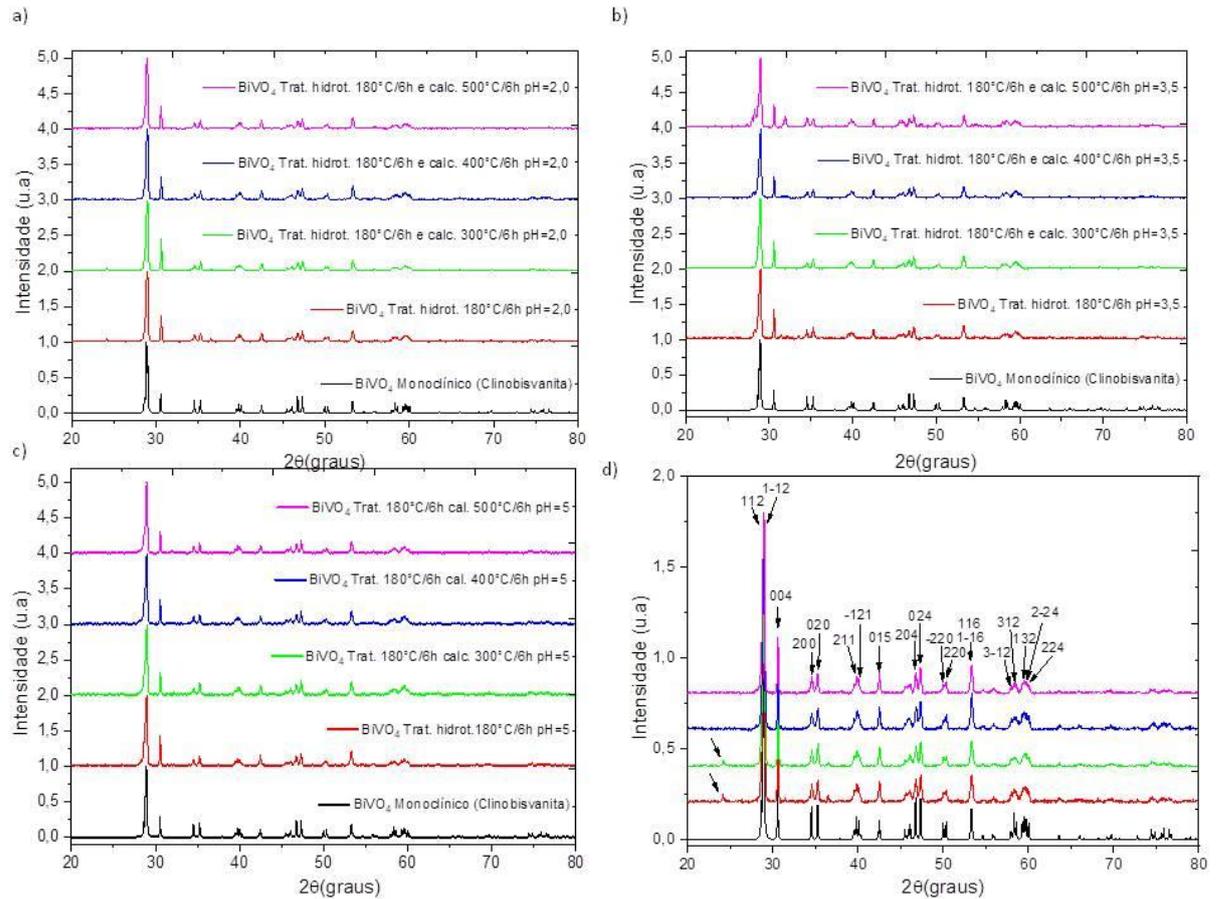
5.2 Amostras de BiVO_4 tratadas hidrotermicamente

5.2.1 Caracterização estrutural do pó de BiVO_4

Como visto na discussão do capítulo anterior, as amostras que foram apenas calcinadas nas diferentes temperaturas e pH formaram um óxido de bismuto e vanádio de estrutura cúbica. Vislumbrando a obtenção de uma estrutura monoclinica para aplicações fotocatalíticas [76-111], um ajuste na síntese através do tratamento térmico foi realizado.

Na Figura 30, o pico em 24° que normalmente está associado à estrutura tetragonal do BiVO_4 não foi evidenciado de maneira significativa nas amostras que foram tratadas hidrotermicamente e posteriormente calcinadas [112]. Pode-se dizer pelos resultados expostos na Figura 30, que o tratamento hidrotérmico realizado promoveu a formação de uma estrutura cristalina bem mais organizada quando comparado com as amostras apenas calcinadas.

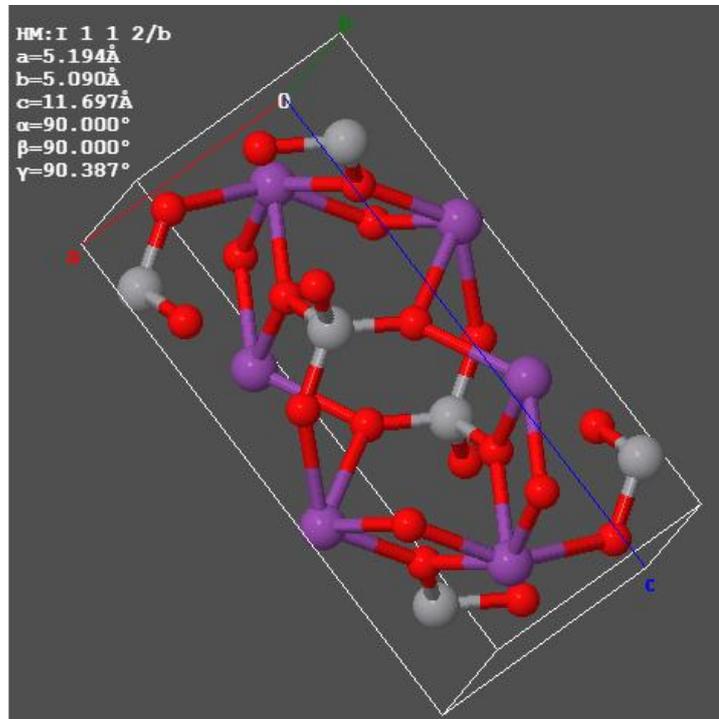
Figura 30 - Difratoograma de raios X do pó de BiVO_4 obtido através de uma síntese hidrotermal e tratado posteriormente em uma autoclave para os pH= 2,0 (a); 3,5 (b) e 5,0 (c). Parâmetros de difração para o BiVO_4 de acordo com os planos formados (d).



Fonte: do autor.

Já na Figura 31 é possível atribuir os padrões observados ao BiVO_4 em sua estrutura cristalina do tipo monoclinica clinobisvanita nos pH 2,0; 3,5 e 5,0. Esta conclusão se deve ao observarmos um pico principal em torno de 29° característico da estrutura monoclinica [113], associado aos planos de difração inseridos na Figura 31. Os planos cristalográficos referentes à ficha de número #9013437 identificaram o grupo espacial $I2/b$, possuindo parâmetros de rede $a=7,2477\text{\AA}$, $b=11,6970\text{\AA}$, $c=5,0900\text{\AA}$ para o BiVO_4 .

Figura 31 - Estrutura 3D do BiVO_4 na forma clinobisvanita, obtido através da síntese hidrotermal e posterior calcinação nos pH= 2,0 (a); 3,5 (b) e 5,0 (c). Com os sinais indicadas em púrpura para vanádio, em cinza para o bismuto e em vermelho para o oxigênio, é possível ter tal representação.



Fonte: <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/viewJmol.php?id=17656> [114].

Aspirando compreender melhor o comportamento do material sintetizado nas condições de temperatura e pH descritas, utilizamos a equação de Scherrer (Equação 5) para estimar o tamanho médio do cristalito de BiVO_4 , como descrito na seção anterior. De acordo com a Tabela 4, o tamanho do cristalito para os pH= 2,0; 3,5 e 5,0 se apresentou em média 29,0 nm. Na faixa de temperatura 180°C/6h o tamanho médio do cristalito foi de 27,96 nm, nas quais essas amostras não foram calcinadas posteriormente. Tamanhos médios de cristalito de 28,23 nm, 28,99 nm e 31,15 para as faixas de 180°C/6h das amostras calcinadas nas temperaturas de 300°C/6h, 400°C/6h e 500°C/6h, foram encontradas respectivamente.

Além da pequena variação no tamanho do cristalito, observa-se que a temperatura não promoveu mudança na fase cristalina, permanecendo uma estrutura monoclinica para todas as amostras, aspecto importante para o objetivo deste trabalho.

Tabela 4 - Parâmetros de difração para o plano preferencial (112) do BiVO_4 , em diferentes temperaturas para os pH= 2; 3,5 e 5,0.

	Tratamento Térmico	Largura do pico a meia altura (°)	2θ (°)	θ (°)	Tamanho do cristalito (nm)
pH= 2,0	180°C/6h	0,28243	28,967	14,48	28,82
	180°C/6h e 300°C/6h	0,28698	28,967	14,48	28,36
	180°C/6h e 400°C/6h	0,27775	28,967	14,48	29,31
	180°C/6h e 500°C/6h	0,2577	28,967	14,48	31,59
pH= 3,5	180°C/6h	0,30029	28,967	14,48	27,11
	180°C/6h e 300°C/6h	0,29409	28,967	14,48	27,68
	180°C/6h e 400°C/6h	0,28522	28,967	14,48	28,54
	180°C/6h e 500°C/6h	0,27454	28,967	14,48	29,65
pH= 5,0	180°C/6h	0,29098	28,967	14,48	27,97
	180°C/6h e 300°C/6h	0,28395	28,967	14,48	28,67
	180°C/6h e 400°C/6h	0,27949	28,967	14,48	29,12
	180°C/6h e 500°C/6h	0,2527	28,967	14,48	32,21

Fonte: do autor.

Tendo em vista as amostras sintetizadas nas diferentes condições apresentadas, nota-se uma organização de longo alcance na estrutura cristalina. Essa organização pode ser atribuída ao tratamento hidrotérmico realizado previamente, tendo por objetivo minimizar a quantidade de intermediários formados e aumentar a quantidade de sítios ativos para formação da estrutura cristalina.

Partindo dos padrões de difração de raios X para o BiVO_4 dispostos na literatura, tomamos conhecimento que os picos obtidos estão em conformidade com os planos cristalográficos da estrutura monoclinica do BiVO_4 [115-116]. De acordo com alguns trabalhos, esse tipo de estrutura pode ser considerado promissora para atividades fotocatalíticas, como por exemplo, para produção de H_2 [117].

A variação de temperatura e pH nas amostras sintetizadas, não mostra diferenças significativas nos padrões de difração. É possível que a temperatura na qual as amostras foram submetidas não tenha sido suficiente para transição de fase.

Vale a pena destacar no difratograma da Figura 31 a presença de um pequeno pico em torno de 24° , que está associado a uma fase tetragonal nas amostras tratadas a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ e calcinada a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$. É verdade que estruturas tetragonais não são consideradas apropriadas para atividades fotocatalíticas, no entanto existe quem defenda que a mistura adequada entre as fases monoclinica e tetragonal apresentam uma atividade muito promissora nos processos de fotocatalise [118].

Todavia, percebe-se que o aumento da temperatura promoveu o desaparecimento do pico em 24° referente à fase tetragonal, sendo esse aspecto confirmado nas amostras tratadas $180^\circ\text{C}/6\text{h}/400^\circ\text{C}/6\text{h}$ e $180^\circ\text{C}/6\text{h}/500^\circ\text{C}/6\text{h}$. Sem pormenorizar a estrutura obtida, pode-se dizer que majoritariamente a fase predominante é a clinobisvanita monoclinica para o BiVO_4 , coexistindo a estrutura Scheelita em menor quantidade.

Assim, o tratamento hidrotérmico realizado pode promover a formação de uma fase monoclinica de alta cristalinidade, com perfil de difração bem definido, ausente de reflexões de óxidos ou de fase tetragonal.

5.2.2 Processo de caracterização por espectroscopia Raman

No capítulo anterior, fizemos uma discussão do processo de caracterização das amostras que foram apenas calcinadas. No entanto, nesta metodologia foram encontrados alguns problemas relacionados à temperatura em que as amostras foram submetidas para formação da estrutura cristalina. Devido a isto e com o intuito de obter uma estrutura mais bem definida, foi realizado um tratamento hidrotérmico antes das calcinações.

As amostras de BiVO_4 sintetizadas nos pH 2,0; 3,5 e 5,0, com um tratamento hidrotérmico [119] e posterior calcinação, foram caracterizadas por espectroscopia Raman. O uso dessa técnica em nossas análises torna-se importante no que se

refere à obtenção de informações estruturais como: o processo de cristalização das amostras, a obtenção de modos vibracionais presentes nas ligações, assim como, as propriedades eletrônicas do BiVO_4 analisado [120-121]. Os espectros observados na Figura 32 foram obtidos através da excitação eletrônica com um laser vermelho de $\lambda = 785 \text{ nm}$, para todas as amostras tratadas hidrotermicamente e em seguida calcinadas.

Apreciando a Figura 32, observa-se bandas Raman centradas em aproximadamente 829 cm^{-1} , 741 cm^{-1} , 640 cm^{-1} , 370 cm^{-1} , 329 cm^{-1} e 226 cm^{-1} , para todas as amostras que foram tratadas hidrotermicamente e calcinadas nos $\text{pH} = 2,0$ e $3,5$. De acordo com a literatura [122], essas são as regiões típicas de obtenção das bandas vibratórias do BiVO_4 . A presença da primeira banda centrada em 226 cm^{-1} e indicada por seta, está relacionada a estruturação do BiVO_4 . Em 329 cm^{-1} e 370 cm^{-1} obtemos informações relacionadas aos modos de deformação assimétrico e simétrico do VO_4 , outrossim a formação de seu tetraedro. Já a região com deslocamento em torno de 640 cm^{-1} , está ligada a um princípio de formação vibracional de estiramento assimétrico presente na ligação V-O. Por fim, a banda Raman em 741 cm^{-1} e a banda de maior intensidade do espectro centrada em 829 cm^{-1} , relacionam-se aos diferentes alongamentos no modo vibracional da ligação V-O.

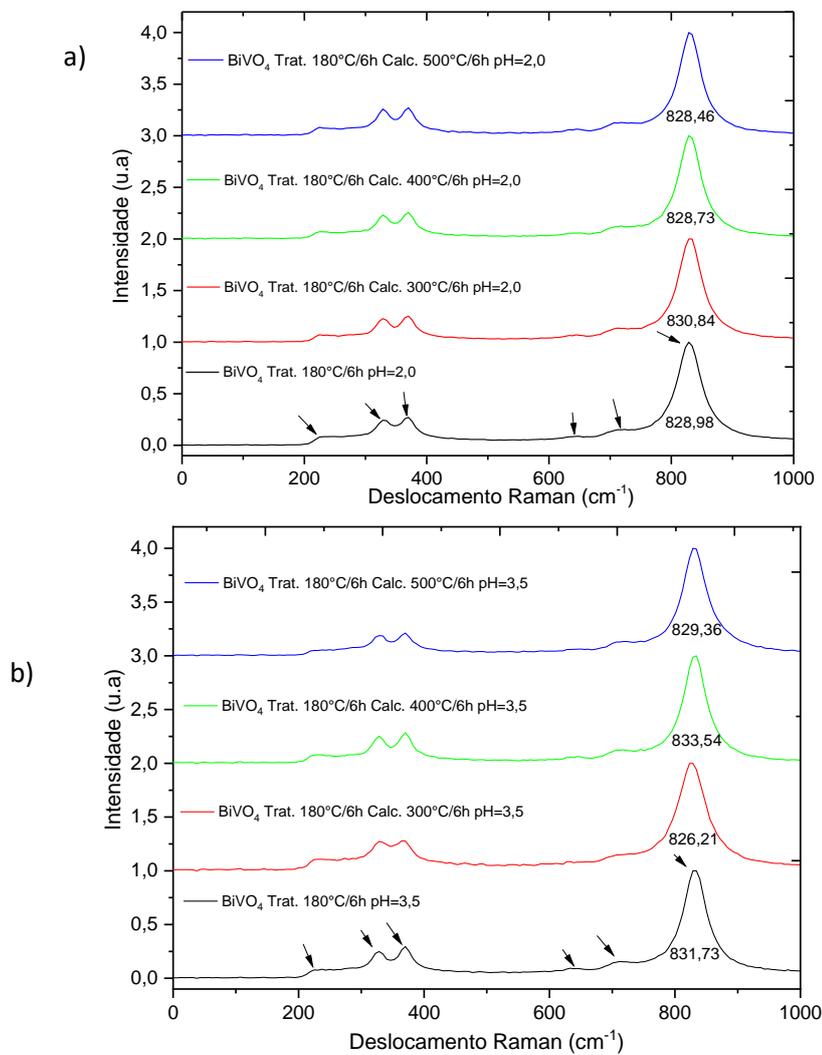
A variação no alongamento das bandas vibracionais, normalmente traz informações pertinentes a possíveis mudanças na estrutura do material [123]. No presente estudo, submetemos as amostras a variações de pH e temperatura esperando obter informações relacionadas ao estiramento das ligações. É possível perceber pela análise das bandas (V-O) para todas as amostras nas suas diferentes temperaturas e pH , que os valores do alongamento no modo vibracional pouco variou nas amostras que foram tratadas e posteriormente calcinadas (Tabela 5). Os valores do alongamento no modo vibracional da ligação V-O foram calculados com base na Equação 6 [124].

Quando analisado o tratamento térmico que foi realizado, percebe-se que este possivelmente promoveu a formação de forças interativas nos íons Bi^{3+} e V^{5+} , íons esses, que estão totalmente ligadas as frequências do tetraedro VO_4 e da ligação V-O observada no espectro Raman [108,120]. Nota-se também que não

houve uma variação significativa nessas frequências, podendo indicar que o tratamento hidrotérmico foi suficiente para a formação da estrutura monoclinica (Clinobisvanita), sendo desnecessária a realização de calcinações posteriores.

A constância no tamanho da ligação V-O observada na Tabela 5, assim como o menor comprimento nessa ligação também pode estar ligada ao fator de empacotamento da estrutura formada. Quanto menor o estiramento da ligação, maior o fator de empacotamento e com isso maior a atividade fotocatalítica [120].

Figura 32 - Espectro Raman para as amostras tratadas hidrotérmicamente a 180°C/6h e posteriormente calcinadas a 300°C/6h, 400°C/6h e 500°C/6h para os pH= 2,0 (a) e 3,5 (b).



Fonte: do autor.

Tabela 5 - Características estruturais das amostras de BiVO_4 tratadas hidrotermicamente a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ e posteriormente calcinadas a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$, $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ e $500^\circ\text{C}/6\text{h}$ para os $\text{pH}= 2,0$ e $3,5$.

Amostras ($\text{pH}= 2,0$ e $3,5$ respectivamente)	Estiramento no deslocamento Raman da ligação V-O (cm^{-1})	Ligação V-O (Å)
Trat. $180^\circ\text{C}/6\text{h}$	828,98	1,67652
Trat. $180^\circ\text{C}/6\text{h}/300^\circ\text{C}/6\text{h}$	830,84	1,67656
Trat. $180^\circ\text{C}/6\text{h}/400^\circ\text{C}/6\text{h}$	828,73	1,67642
Trat. $180^\circ\text{C}/6\text{h}/500^\circ\text{C}/6\text{h}$	828,46	1,67641
Trat $180^\circ\text{C}/6\text{h}$	831,73	1,67669
Trat. $180^\circ\text{C}/6\text{h}/300^\circ\text{C}/6\text{h}$	826,21	1,67635
Trat. $180^\circ\text{C}/6\text{h}/400^\circ\text{C}/6\text{h}$	833,54	1,67681
Trat. $180^\circ\text{C}/6\text{h}/500^\circ\text{C}/6\text{h}$	829,36	1,67655

Fonte: do autor.

Em conformidade com o observado por difração de raios X, não houveram mudanças significativas em parâmetros estruturais como tamanho de cristalito e estrutura cristalina para $\text{pH}= 2,0$. Assim a espectroscopia Raman corrobora reafirmando esse comportamento em todas as amostras analisadas nesta faixa de pH .

Ainda na Figura 32 e partindo então para as amostras que tiveram seu pH ajustado para $3,5$ verifica-se a presença de bandas vibracionais Raman centradas em torno de 831 cm^{-1} , 713 cm^{-1} , 638 cm^{-1} , 370 cm^{-1} , 328 cm^{-1} , 225 cm^{-1} , correspondente ao BiVO_4 . Os valores de deslocamento Raman podem variar de uma amostra para outra devido os diferentes comprimentos na ligação V-O [124]. Os valores para o estiramento da ligação V-O também foram obtidos (Tabela 5), e como observado nas amostras de $\text{pH}= 2$, esse estiramento pouco variou, formando uma estrutura com características similares a anterior.

Já para as amostras no $\text{pH}= 5,0$, é mostrado na Figura 33a algumas diferenças quando comparadas com as amostras de $\text{pH}= 2,0$ e $\text{pH}= 3,5$. No presente

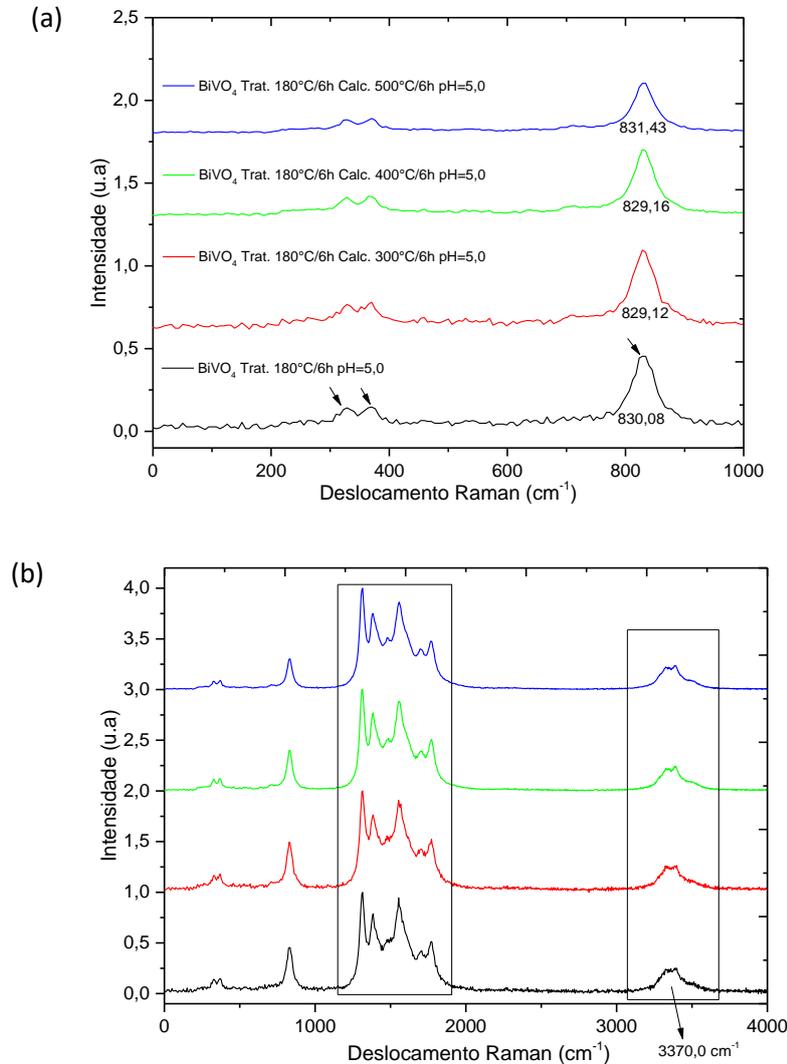
pH percebemos a formação de bandas Raman centradas em torno de 830 cm^{-1} , 704 cm^{-1} , 370 cm^{-1} , 328 cm^{-1} para todas as amostras que foram tratadas hidrotermicamente e calcinadas no pH descrito.

Note, que a banda que normalmente é encontrada em 225 cm^{-1} correspondente ao processo de estruturação do BiVO_4 não foi observada. É possível que essa ausência esteja ligada ao $\text{pH} = 5,0$, de caráter menos ácido que favorece a precipitação do vanádio [108].

Ainda na Figura 33, percebe-se fracamente a banda centrada em 670 cm^{-1} . A presença dessa banda está ligada ao início da formação vibracional do estiramento da ligação V-O. Acredita-se que essa banda esteja ligada a uma menor quantidade de vanádio disponível durante o processo de síntese nas condições descritas.

Porém, diferentemente das amostras discutidas anteriormente, à de $\text{pH} = 5,0$ aponta para a formação de uma sobreposição de bandas compreendendo a região localizada entre 1190 cm^{-1} e 1864 cm^{-1} , e também a presença de uma banda centrada em 3370 cm^{-1} (Figura 33b). De acordo com *Frost et.al*, as bandas em 1190 cm^{-1} e 1864 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais de alongamento antissimétrico da unidade VO_4 . A presença de outras bandas nessa faixa de deslocamento Raman pode estar ligada a impurezas orgânicas. Já a região centrada em 3370 cm^{-1} pode estar ligada a absorção de água ou até mesmo impurezas [65].

Figura 33 - (a) Espectro Raman para as amostras tratadas hidrotermicamente a 180°C/6h e calcinadas a 300°C/6h, 400°C/6h e 500°C/6h para o pH= 5,0. (b) Espectro Raman com deslocamentos em regiões diferentes das observadas nos pH anteriormente discutidos.



Fonte: do autor.

Se tratando do estiramento da ligação V-O observado na Tabela 6, percebe-se que o comportamento se assemelha ao que já havia sido observado nos pH 2,0 e 3,5. Note, que mesmo com a pequena baixa na formação da banda de estiramento V-O, os valores observados na Tabela 6 apresentam-se bem próximos.

Tabela 6 - Características estruturais das amostras de BiVO_4 tratadas hidrotermicamente a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ e posteriormente calcinadas a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$, $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ e $500^\circ\text{C}/6\text{h}$ para o $\text{pH}= 5,0$.

Amostras (pH= 5,0)	Estiramento no deslocamento Raman da ligação V-O (cm^{-1})	Ligação V-O (Å°)
Trat $180^\circ\text{C}/6\text{h}$	830,08	1,67659
Trat. $180^\circ\text{C}/300^\circ\text{C}/6\text{h}$	829,12	1,67653
Trat. $180^\circ\text{C}/400^\circ\text{C}/6\text{h}$	829,16	1,67653
Trat. $180^\circ\text{C}/500^\circ\text{C}/6\text{h}$	831,43	1,67668

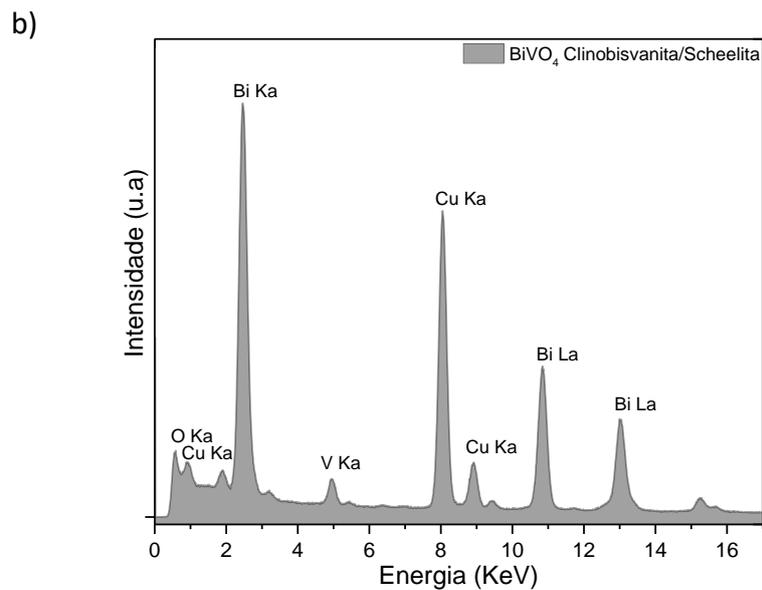
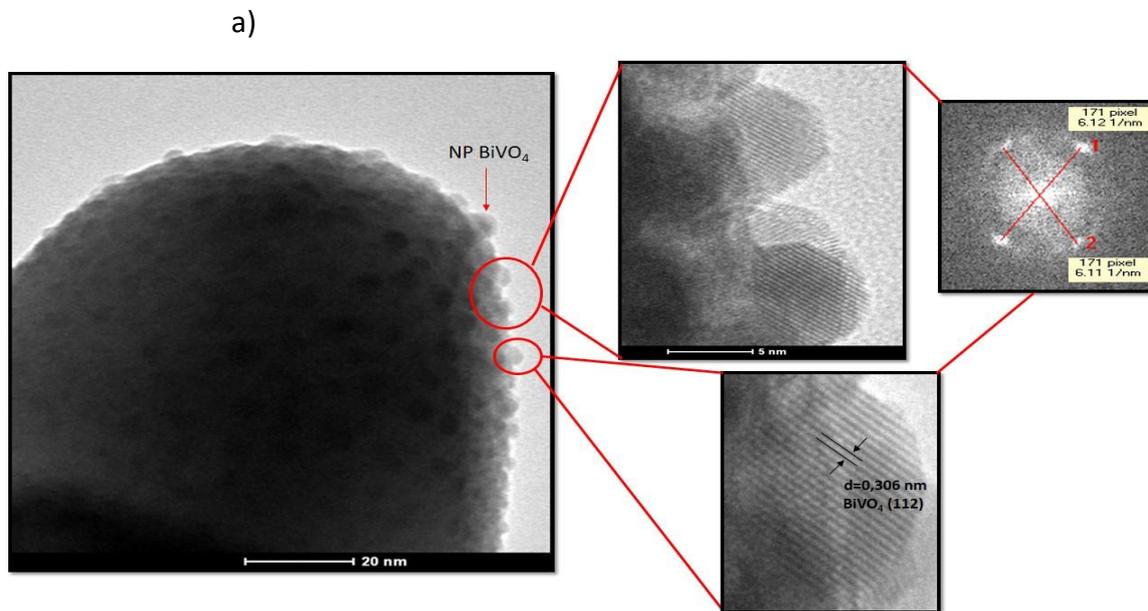
Fonte: do autor.

De acordo com a análise por espectroscopia Raman para amostras tratadas hidrotermicamente e posteriormente calcinadas, foi possível compreender que o processo de calcinação e a variação no pH não trouxeram mudanças significativas no processo de estruturação do BiVO_4 , com exceção das amostras com $\text{pH}= 5,0$. Essa conclusão pode ser justificada pelos valores das bandas vibracionais de todas as amostras que pouco variaram. Assim foi possível obter uma quantidade de amostras com características promissoras e com pequenos valores de estiramento em suas ligações, sendo possível aplicá-las em sistemas fotocatalíticos. Sendo assim, a espectroscopia Raman corrobora com o observado por DRX para uma melhor compreensão do processo de estruturação do BiVO_4 .

5.2.3 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução-HR-TEM

Foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a amostra de BiVO_4 tratada termicamente a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ $\text{pH}= 2,0$. Como mostrado na Figura 34, a estrutura sintetizada de BiVO_4 na forma monoclínica, apresenta um conjunto de cristais polimorfos. De acordo com o exposto através da imagem de MET por alta resolução é observada a formação de NPs de BiVO_4 . Essas estruturas formadas possuem um diâmetro médio de 27,97 nm.

Figura 34 - a) MET da amostra de BiVO_4 tratada hidrotérmicamente a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ $\text{pH}=2,0$, destacando as NPs de BiVO_4 em uma parte do sistema polimorfo da estrutura obtida. b) Espectro EDS do BiVO_4 .

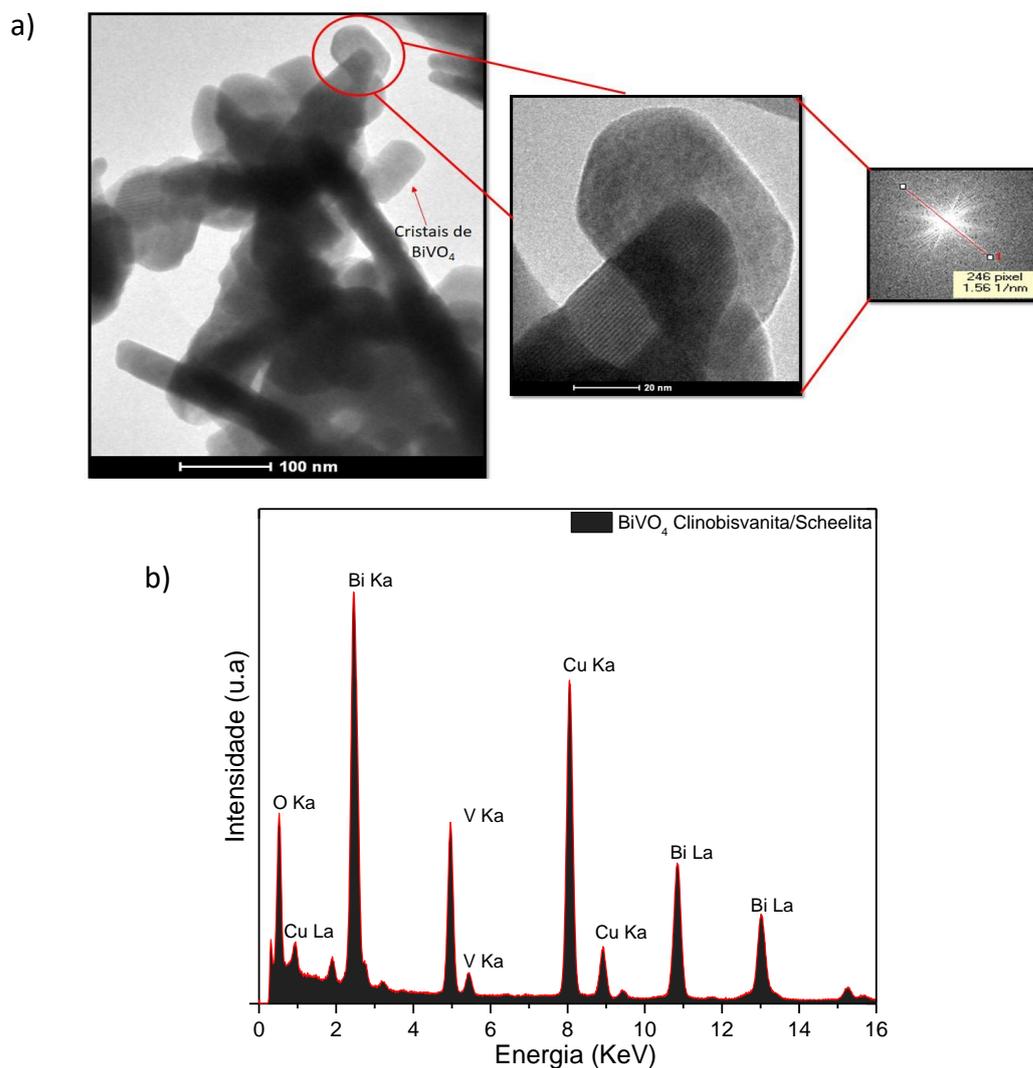


Fonte: do autor.

De acordo com as imagens de microscopia de alta resolução (HRTEM), foi calculado um espaçamento entre os planos de 0,28 nm que corresponde a família de planos 112 da estrutura monoclinica do BiVO_4 , na qual foi observada por DRX. Além disso, a Figura 34b, traz o mapeamento de elementos presentes na estrutura através do perfil de EDS. Ainda por MET foi observado uma segunda morfologia para o BiVO_4 que pode ser exposta na Figura 35a. Esse comportamento é

predominante no sistema sintetizado, apresentando um formato de cristal. Além da estrutura observada, a Figura 35 também faz referência à distribuição de átomos através do EDS (Figura 35b), na qual é possível observar os picos referentes a presença de átomos de vanádio e bismuto.

Figura 35 - a) MET da amostra de BiVO_4 tratada hidrotermicamente a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ pH= 2,0, destacando as os cristais de BiVO_4 em uma parte do sistema polimorfo da estrutura obtida. b) Espectro EDS do BiVO_4 .



Fonte: do autor.

A morfologia em forma de polegares observada por MET corresponde a fase minoritária Scheelita. Por ser uma fase menos estável, foi observado que esse

material quando submetido ao feixe este se decompõe. Acreditamos que a morfologia na forma de cristais observada, corresponde a fase estável clinobisvanita.

Pelos dados obtidos por MET, é possível perceber que o BiVO_4 sintetizado no presente trabalho, apresenta um conjunto de cristais polimórficos com uma estrutura majoritária na forma de cristal, e uma segunda morfologia com nanopartículas alongadas.

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura do BiVO_4 tratada hidrotermicamente a 180°C/6h e calcinado a 300°C/6h, 400°C/6h e 500°C/6h

Realizamos análises morfológicas das amostras de BiVO_4 tratado hidrotermicamente e calcinado nas temperaturas de 300°C, 400°C e 500°C. O parâmetro temperatura de calcinação assim como a morfologia influencia nas propriedades do material sintetizado.

A Figura 36a mostra uma imagem frontal da microscopia eletrônica de varredura (MEV) do BiVO_4 tratado hidrotermicamente a 180°C/6h. De acordo com a imagem, é possível perceber diferentes tamanhos e formas, sendo a morfologia hexagonal a mais evidenciada. De acordo com o mapeamento elementar por EDS (Figura 36e), é mostrada uma distribuição espacial composta por bismuto, vanádio e oxigênio para o material sintetizado. Os sinais bem intensos para os elementos citados, se encaixam para estrutura do BiVO_4 . Pode-se perceber um teor (%) em peso dos elementos para o BiVO_4 de Bi 29,17%, V 5,35% e O 8,51%, correspondendo com a proporção de 1:1 Bi para V.

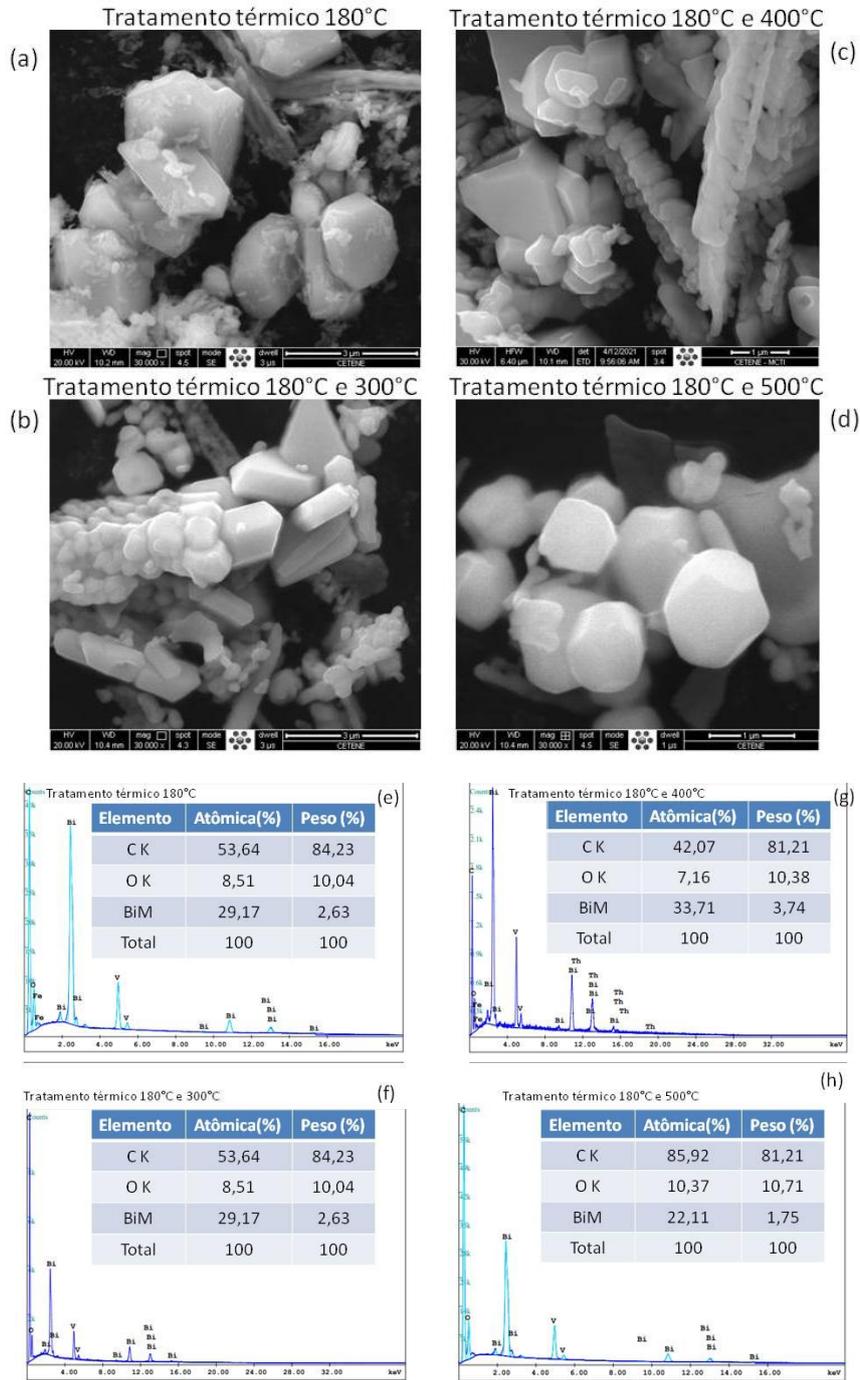
Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram realizadas para as amostras de BiVO_4 que foram submetidas a novos tratamentos térmicos a 300°C, 400°C e 500°C além do tratamento hidrotérmico realizado previamente. De acordo com a Figura 36b, pode ser observado um empilhado de cristais de BiVO_4 com formato hexagonal. Já na Figura 36f, observa-se o mapeamento de elementos presentes na estrutura através do perfil de EDS. Traços de vanádio e bismuto são observados o que corrobora para a formação do BiVO_4 . Para o mapeamento elementar por EDS (Figura 36f), é mostrada uma distribuição espacial composta

pelos elementos bismuto, vanádio e oxigênio para o material sintetizado. Os sinais bem intensos para os elementos citados, se encaixam para estrutura do BiVO_4 . Pode-se perceber um teor (%) em peso dos elementos para o BiVO_4 de Bi 14,83%, V 2,28% e O 9,64%, correspondendo com a proporção de 1:1 Bi para V.

Foram realizadas análises de MEV para as amostras de BiVO_4 que foram submetidas a um novo tratamento térmico a 400°C. De acordo com a Figura 36c, pode ser observado um aglomerado de cristais de BiVO_4 bem maiores do que o observado na amostra tratada a 300°C. Note que o formato hexagonal observado na amostra a 300°C, não mais é visto para essa amostra. Se observa cristais bem maiores do que os observados na amostra da Figura 36b. Já na Figura 36g tem-se o mapeamento de elementos presentes na estrutura através do perfil de EDS. Mais uma vez traços de vanádio e bismuto são observados o que corrobora para a formação do BiVO_4 . De acordo com o mapeamento elementar por EDS (Figura 36g), é mostrada uma distribuição espacial composta por bismuto, vanádio e oxigênio para o material sintetizado. Os sinais bem intensos para os elementos citados, se encaixam para estrutura do BiVO_4 . Pode-se perceber um teor (%) em peso dos elementos para o BiVO_4 de Bi 33,71%, V 5,16% e O 7,16%, correspondendo com a proporção de 1:1 Bi para V.

Foram realizadas análises de MEV para as amostras de BiVO_4 que foram submetidas a um novo tratamento térmico a 500°C. De acordo com a Figura 36d, pode ser observado um aglomerado de cristais de BiVO_4 bem maiores do que o observado na amostra tratada a 300°C. Note que o formato hexagonal observado na amostra a 300°C e 400°C, não mais é visto para essa amostra. Se observa cristais bem maiores do que os observados na amostra da Figura 36a. Já na Figura 36h tem-se o mapeamento de elementos presentes na estrutura através do perfil de EDS. Mais uma vez traços de vanádio e bismuto são observados o que corrobora para a formação do BiVO_4 . De acordo com o mapeamento elementar por EDS (Figura 36b), é mostrada uma distribuição espacial composta por bismuto, vanádio e oxigênio para o material sintetizado. Os sinais bem intensos para os elementos citados, se encaixam para estrutura do BiVO_4 . Pode-se perceber um teor (%) em peso dos elementos para o BiVO_4 de Bi 26,11%, V 5,03% e O 10,37%, correspondendo com a proporção de 1:1 Bi para V.

Figura 36 - a) MET da amostra de BiVO_4 tratada hidrotermicamente a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$, calcinado a 300°C (b), 400°C (c) e 500°C (d). Espectro EDS do BiVO_4 nas condições de $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ (e), calcinado a 300°C (f), 400°C (g) e 500°C (h).

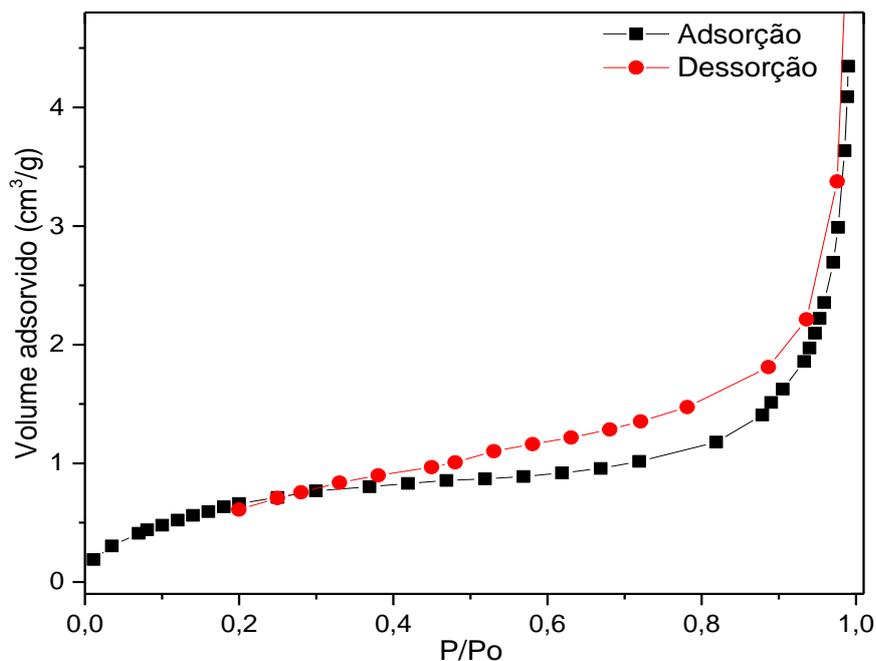


Fonte: do autor.

5.2.5 Análise textural por BET

As reações de oxirredução que ocorrem em semicondutores após irradiação luminosa são caracterizadas por fenômenos que ocorrem na superfície do material. Na intenção de se obter informações da área superficial dos materiais sintetizados no presente trabalho, fez-se uso da técnica de BET. Através da isoterma representada na Figura 37, é possível analisar o processo de adsorção e dessorção de N_2 na superfície do $BiVO_4$ obtido após tratamento hidrotérmico a $180^\circ C/6h$.

Figura 37 - Isoterma de adsorção de N_2 para o pó de $BiVO_4$ tratado a $180^\circ C/6h$ pH= 2,0.



Fonte: do autor.

Perceba que o gráfico de volume de gás adsorvido Vs P/P_0 evidencia a presença de uma pequena histerese. Esse tipo de comportamento traz informações no que se refere a geometria e tamanho de poro na superfície. Quando o N_2 é adicionado durante a análise, parte se condensa na superfície do $BiVO_4$ e parte evapora. Esse processo de adsorção e dessorção estão ligados a distribuição das partículas sobre a superfície do material. Uma superfície com poros menores

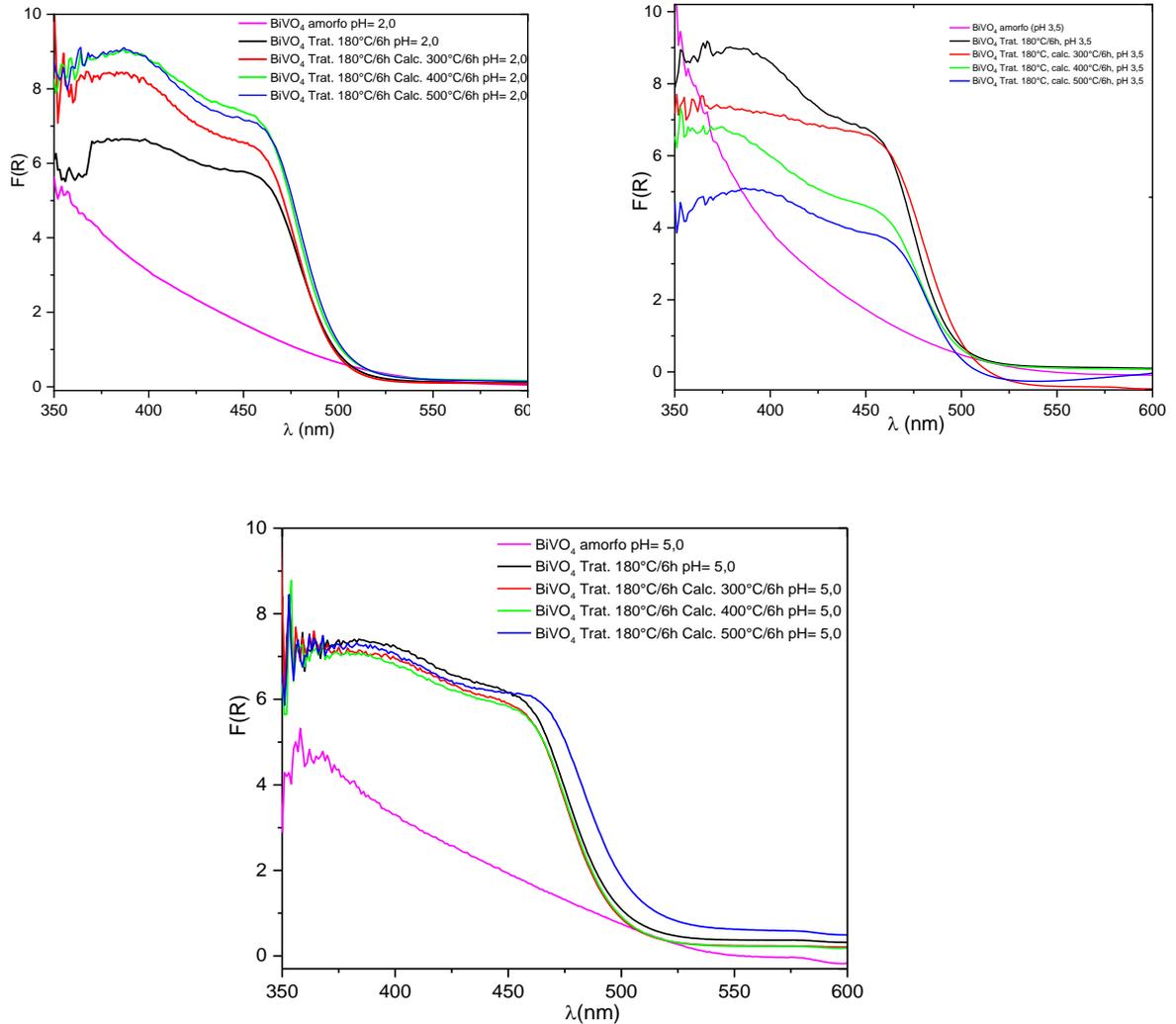
promove uma maior interação com o N₂ adicionado durante a análise, e isso faz com que as forças de interação superfície/gás sejam potencialmente aumentadas [125]. No entanto, a maioria dos materiais apresentam áreas superficiais com tamanhos de poros variados, fazendo com que ocorra a formação de histerese.

Dessa maneira, pelo que pode ser exposto na Figura 37, o BiVO₄ promove a formação de uma pequena histerese em seu gráfico de área superficial, característico de materiais que apresentam estruturas com formas variadas. Pela análise realizada por BET tem-se uma área de 2.7485m²/g para o BiVO₄ tratado a 180°C/6h pH= 2,0

5.2.6 Caracterização óptica por espectroscopia Uv-Vis dos pós de BiVO₄

Para as amostras tratadas hidrotérmicamente também foram realizadas investigações nas propriedades ópticas (Figura 38). Nota-se que ocorreu um aumento na intensidade de absorção, assim como, um deslocamento nas curvas de absorção para uma região mais próxima de visível em 500nm. Esse comportamento pode ser atribuído a maior energia fornecida ao sistema quando submetido a um tratamento hidrotérmico prévio. Assim é possível atribuir que o aumento na área de absorção se dá pela melhor formação de BiVO₄ nas amostras tratadas previamente a 180°C/6h, aspecto observado menos intensamente nas amostras apenas calcinadas.

Figura 38 - Espectro de absorvância do BiVO_4 Tratado a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ e calcinado a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$, $400^\circ\text{C}/6\text{h}$, $500^\circ\text{C}/6\text{h}$ para os pH= 2,0; 3,5 e 5,0 respectivamente.

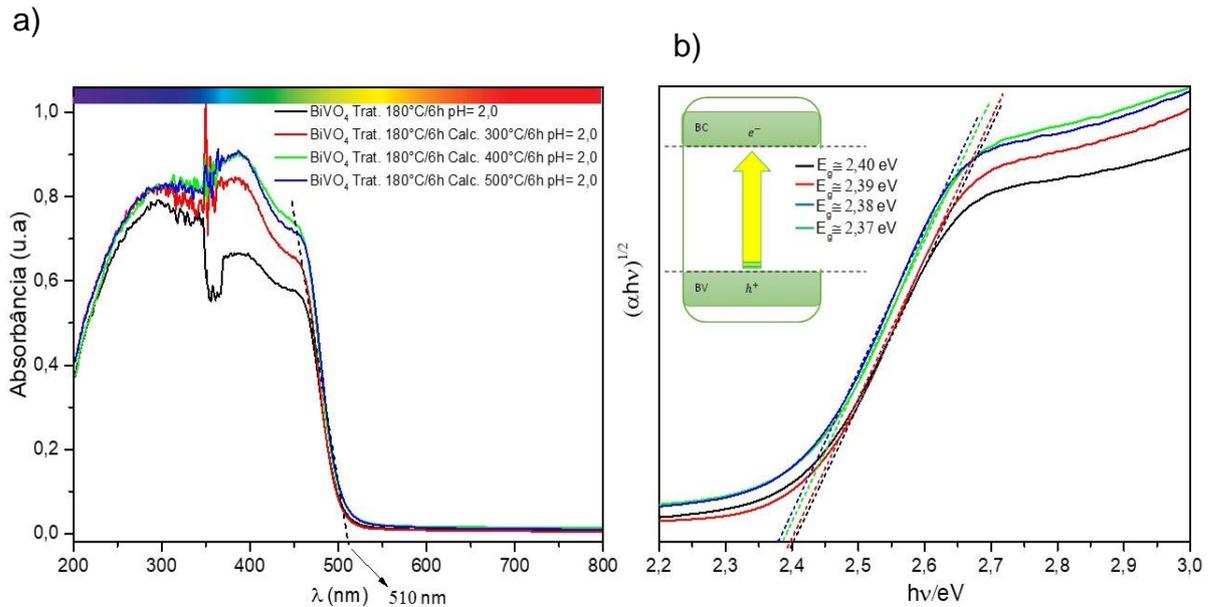


Fonte: do autor.

Diferenças significativas nas bordas de absorção podem ser percebidas entre a fase amorfa e a estruturas formadas nas diferentes variações de temperatura e pH. É possível perceber que a inclinação da curva de absorção das amostras após o tratamento hidrotérmico é mais íngreme do que a fase amorfa. Esse aumento pode ser atribuído ao aumento da cristalinidade do material com o tratamento hidrotérmico [123]. Este resultado corrobora o discutido para as caracterizações de DRX e espectroscopia RAMAN.

Na Figura 39 tem-se o gráfico de Tauc das amostras tratadas hidrotermicamente no pH= 2,0.

Figura 39 - a) Espectro de absorção Uv-Vis para o BiVO_4 tratado hidrotermicamente. b) Gráfico de Tauc para obtenção dos valores do *band gap* das amostras.



Fonte: do autor.

Todas as amostras sintetizadas no presente trabalho apresentam uma forte absorção óptica na faixa de comprimento de onda 200-500 nm, podendo assim atuar como fotocatalisadores quando irradiados pela luz visível.

Os valores de *band gap* obtidos foram estimados com base nos gráficos de Tauc, obtendo valores que podem ser expressos na Tabela 7. A tabela também traz os valores de *band gap* para as amostras nos pH 3,5 e 5,0.

Tabela 7 - Valores do *band gap* estimado para as amostras de BiVO₄ apenas calcinadas.

	Amostra	Eg/eV
	Trat. 180°C/6h	2,40
pH= 2,0	Trat. 180°C/6h Calc. 300°C/6h	2,39
	Trat. 180°C/6h Calc. 400°C/6h	2,38
	Trat. 180°C/6h Calc. 500°C/6h	2,37
	Trat. 180°C/6h	2,42
pH= 3,5	Trat. 180°C/6h Calc. 300°C/6h	2,34
	Trat. 180°C/6h Calc. 400°C/6h	2,31
	Trat. 180°C/6h Calc. 500°C/6h	2,34
	Trat. 180°C/6h	2,39
pH= 5,0	Trat. 180°C/6h Calc. 300°C/6h	2,40
	Trat. 180°C/6h Calc. 400°C/6h	2,40
	Trat. 180°C/6h Calc. 500°C/6h	2,34

Fonte: do autor.

Perceba que os valores de *band gap* se mostram bem próximos, podendo indicar que houve uma boa estruturação do BiVO₄ na forma monoclinica em todas as temperaturas e pH no qual as amostras foram submetidas.

Todos os resultados obtidos são de grande valia no que se refere a obtenção de informações relacionadas a atividade fotocatalítica do material estudado. Considerando que para nossas amostras o BiVO₄ apresenta transição direta, as amostras apresentaram poucas diferenças no *band gap* quando comparado com outros trabalhos.

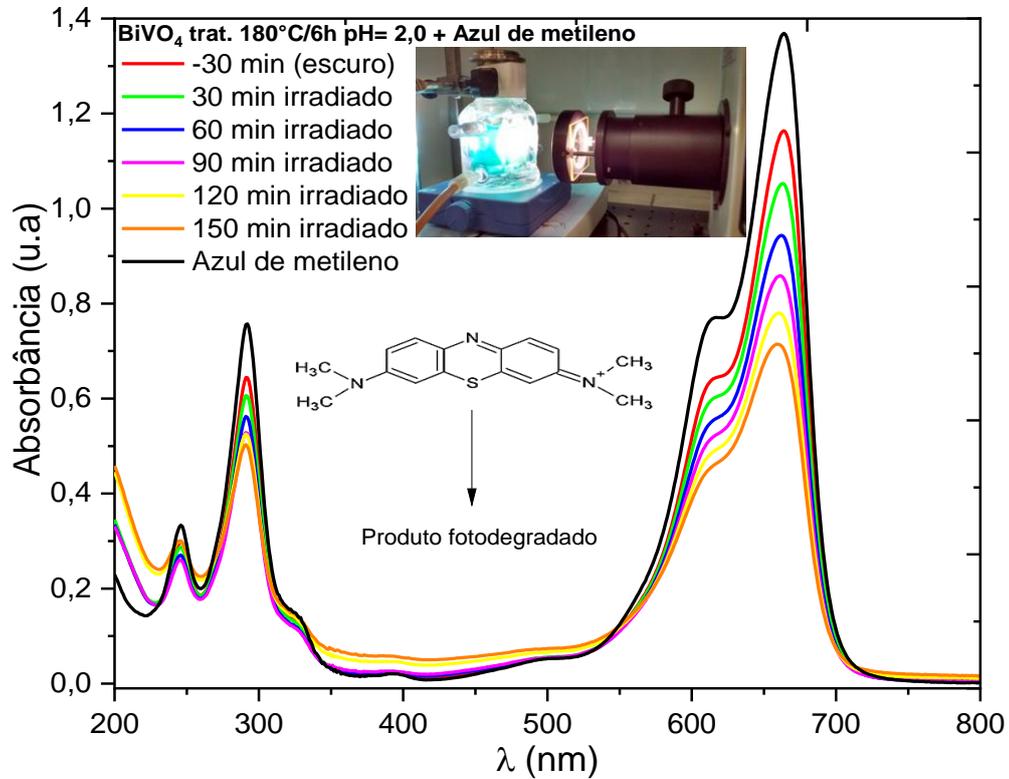
5.2.7 Fotodegradação do Azul de metileno pelos pós de BiVO₄

O BiVO₄ possui entre algumas de suas primordiais características, uma boa resposta na absorção da radiação eletromagnética na região do visível [126,127]. Devido a essa atividade fotocatalítica, cargas fotogeradas ($e^-/(h^+)$) são usadas para oxidar moléculas adsorvidas na superfície do semicondutor. Como já bem sabido nesse trabalho, o BiVO₄ é um semicondutor com band gap de ~2,4 eV, com promissora capacidade de promover a evolução de O₂ quando submetido a luz. Alguns trabalhos reportam sua ação principalmente em processos de fotodegradação que envolve diversos compostos orgânicos [25].

Assumindo que esse semicondutor possui comprovada ação em processos fotocatalíticos, realizamos para nossas amostras ensaios de fotodegradação do corante azul de metileno (AM), com o objetivo de averiguar o potencial de oxidação que o BiVO₄ sintetizado em nosso trabalho para aplicação fotocatalítica. A região de absorção máxima para esse corante orgânico foi encontrada em 664 nm. É esperado que o referido corante quando submetido ao semicondutor utilizado neste trabalho e quando irradiado na região do visível, seja possível observar uma diminuição do pico máximo de absorção pela reação de fotodegradação. Essa reação ocorre devido a oxidação do corante realizada pelos processos Redox quando BiVO₄ é excitado sob irradiação no visível. Na Figura 40, temos o BiVO₄ sintetizado através de um tratamento hidrotérmico a 180°C/6h no pH= 2,0. O gráfico é plotado relacionando o processo de fotodegradação do AM em função do tempo de irradiação.

Partindo desse pressuposto, percebemos que a concentração inicial de AM (C₀) com 15 ppm, diminuiu paulatinamente em função do tempo de irradiação. Realizamos um teste que chamamos de “branco” para o AM na ausência do BiVO₄ sob irradiação. Percebemos que o corante utilizado e irradiado sem o semicondutor, apresenta uma fotodegradação insignificante. Esse fato pode ser justificado pela estabilidade que o AM apresenta quando irradiado na região do visível. Na Tabela 8 encontram-se os valores do decaimento da concentração do AM em função do tempo de irradiação. Note que as amostras no pH 2 e pH 3,5 apresentaram os maiores valores de fotodegradação e que o AM quando irradiado na ausência do BiVO₄ não apresenta qualquer evolução significativa em função do tempo.

Figura 40 - Espectro da fotodegradação do AM, na presença do pó de BiVO_4 tratado a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ em $\text{pH}= 2,0$. A foto inserida mostra todo o processo de fotodegradação do corante.



Fonte: do autor.

Tabela 8 - Decaimento da concentração do AM para as amostras irradiadas na ausência e respectivamente na presença dos pós de BiVO_4 tratados a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ nos $\text{pH}= 2,0; 3,5$ e $5,0$.

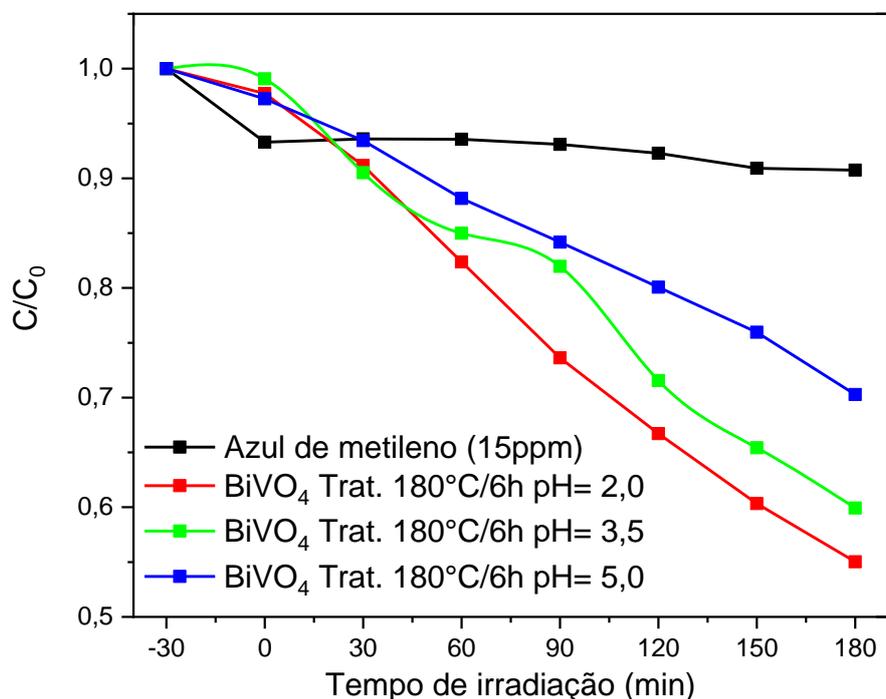
Tempo Irrad.	*Abs.	Abs. (pH 2,0)	Abs. (pH 3,5)	Abs. (pH 5,0)
-30 min (escuro)	1,3666	1,2765	1,2764	1,2514
0 min	1,1499	1,2476	1,2349	1,2170
30 min	1,0925	1,1638	1,1282	1,1692
60 min	1,0435	1,0515	1,0592	1,1032
90 min	0,9979	0,9398	1,0217	1,0533
120 min	0,9357	0,8516	0,8919	1,0019
150 min	0,8983	0,7702	0,8155	0,9505
180 min	0,8938	0,7024	0,7470	0,8795

* Azul de metileno sem a presença do BiVO_4 .

Fonte: do autor.

De acordo com os resultados obtidos na Figura 41, podemos perceber o perfil da cinética de fotodegradação do AM nos diferentes pós de BiVO_4 . Perceba uma maior diminuição da concentração do AM na amostra (tratada a 180°C , $\text{pH}=2,0$) irradiada.

Figura 41 - Curvas de fotodegradação do AM, usando um filtro visível (400-800 nm) para as amostras irradiadas na ausência e respectivamente na presença dos pós de BiVO_4 tratados a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ nos $\text{pH}=2,0; 3,5$ e $5,0$.



Fonte: do autor.

Tendo como base o AM, todas as reações observadas são consideradas de pseudo- primeira ordem (Equação 8) [128].

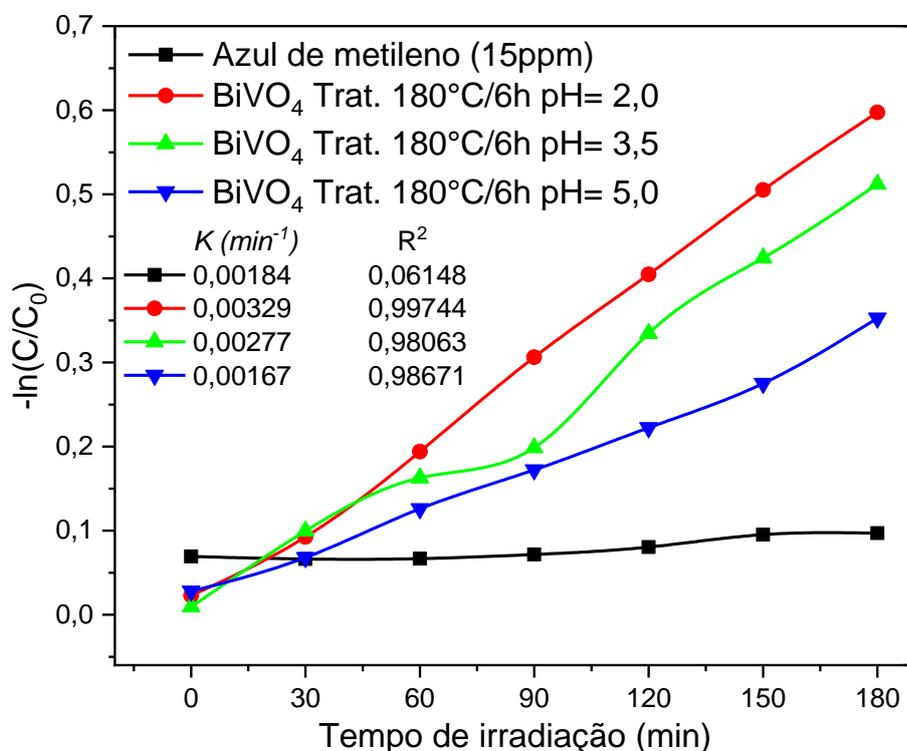
$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (\text{eq. 8})$$

Onde C_0 é a concentração inicial do corante, K é uma constante da taxa de reação aparente. Podemos observar uma reação linear das amostras em função do tempo

(Figura 42). Pela análise da figura abaixo observar-se os valores da constante de velocidade para todas as amostras irradiadas na região do visível.

Os resultados mostram aumento na fotoatividade para a amostra de BiVO_4 em $\text{pH}= 2,0$ (valores de K inseridos na Figura 42). Esse comportamento pode ser explicado pelos valores de band gap dos materiais sintetizados em nosso trabalho (2,4 eV) atenderem uma boa absorção de fótons na região do visível, promovendo assim, uma excitação eletrônica do BiVO_4 e a formação do par elétron/buraco (e^-/h^+), evidenciando a reação de fotodegradação do AM. Assim, o tamanho das partículas sintetizadas possui algum tipo de ligação nas colisões efetivas. Considerando que quanto maior o tamanho de partícula, menor a quantidade de choques efetivos e conseqüentemente menores fotoatividades [18].

Figura 42 - Gráfico da reação de pseudo-primeira ordem para fotodegradação do AM, para as amostras irradiadas na ausência e respectivamente na presença dos pós de BiVO_4 tratados a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ nos $\text{pH}= 2,0; 3,5$ e $5,0$.

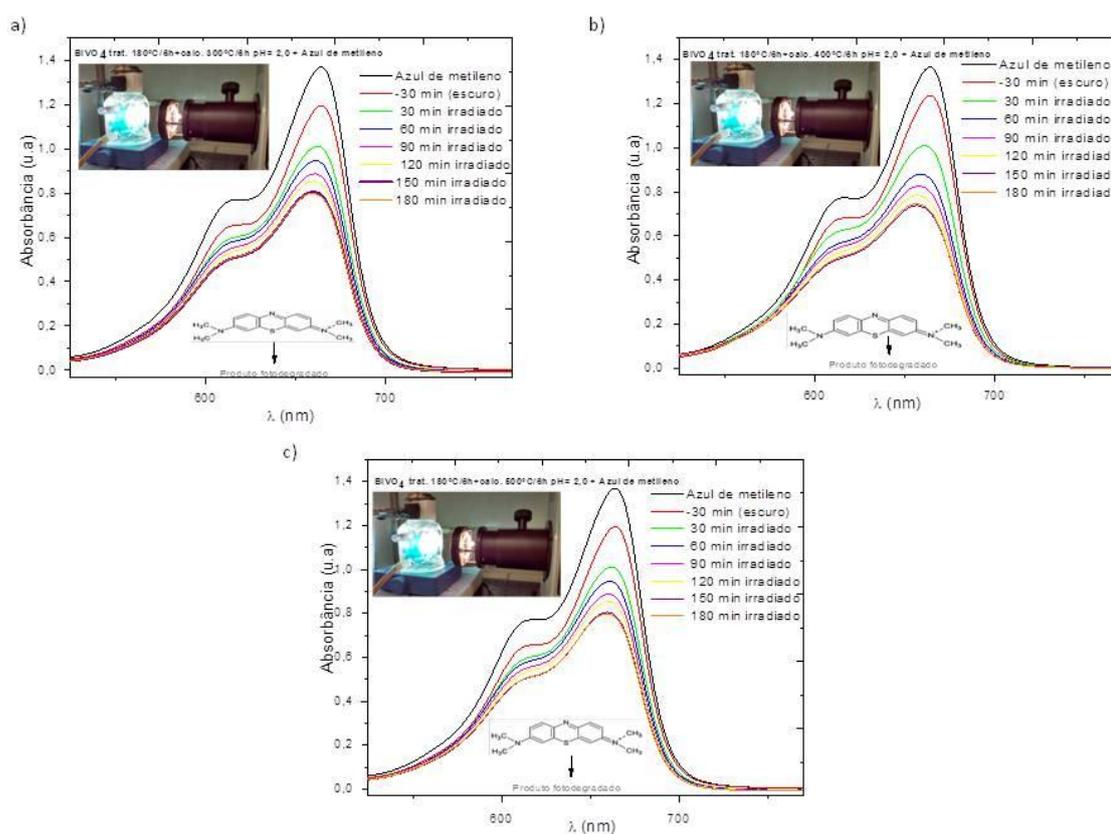


Fonte: do autor.

Após a irradiação da amostra de BiVO_4 tratados a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$, foram fotodegradadas as amostras de BiVO_4 tratadas a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ e calcinados a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$, $400^\circ\text{C}/6\text{h}$, $500^\circ\text{C}/6\text{h}$. A Figura 43 mostra os valores do decaimento da concentração do AM em função do tempo de irradiação para todas essas amostras.

Nota-se uma diminuição no pico principal de absorção do corante AM em 660 nm , para três amostras. O decaimento da concentração do AM em função do tempo de irradiação ocorre de forma similar para as três amostras.

Figura 43 - Espectro da fotodegradação do AM, na presença do pó de BiVO_4 das amostras tratadas a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ e calcinados a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$, $400^\circ\text{C}/6\text{h}$, $500^\circ\text{C}/6\text{h}$ para o $\text{pH}=2$. A foto inserida mostra todo o processo de fotodegradação do corante.



Fonte: do autor.

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 9, a amostra de BiVO_4 tratada termicamente a 180°C e calcinada a 400°C , apresenta a maior diminuição no pico principal de absorção do corante AM.

Tabela 9 - Decaimento da concentração do AM para as amostras irradiadas na ausência e respectivamente na presença dos pós de BiVO_4 tratados a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ e calcinados a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$ (I), $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ (II) e $500^\circ\text{C}/6\text{h}$ (III).

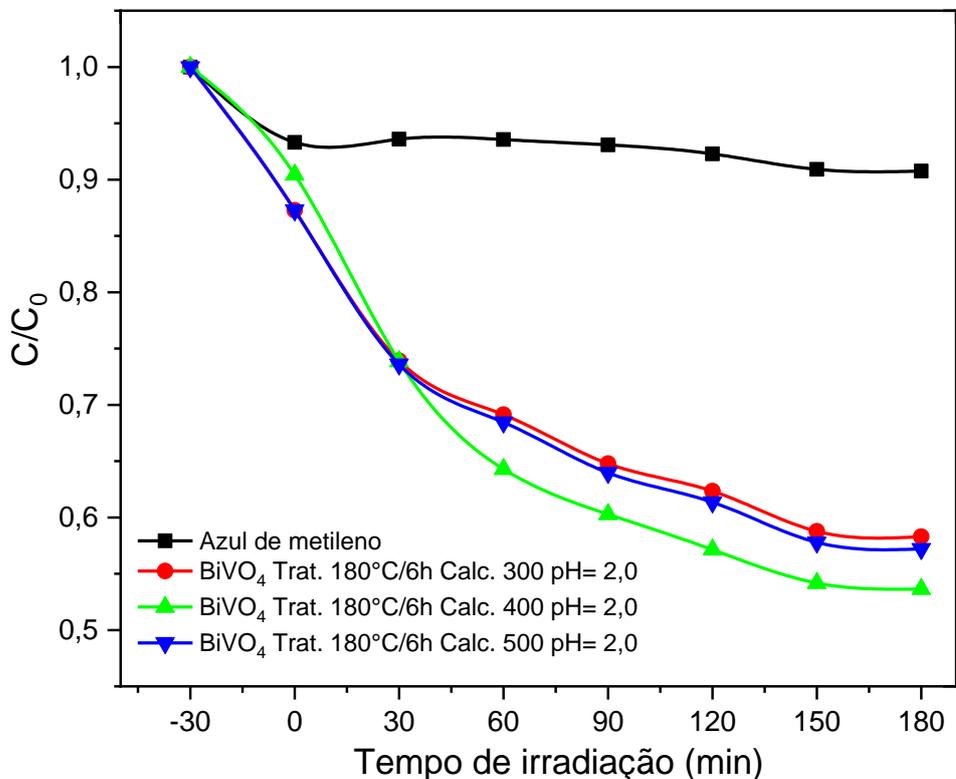
Tempo	*Abs.	Abs.	Abs.	Abs.
Irrad.		(I)	(II)	(III)
-30 min (escuro)	-	1,3689	1,3689	1,3689
0 min	1,1499	1,1946	1,2379	1,1929
30 min	1,0925	1,0073	1,0112	1,0117
60 min	1,0435	0,9455	0,8801	0,9462
90 min	0,9979	0,8865	0,8264	0,8868
120 min	0,9357	0,8532	0,7848	0,8528
150 min	0,8983	0,8044	0,7456	0,8028
180 min	0,8938	0,7986	0,7380	0,7974

* Azul de metileno sem a presença do BiVO_4 .

Fonte: do autor.

De acordo com os resultados obtidos na Figura 44, podemos perceber o perfil da cinética de fotodegradação do AM nos diferentes pós de BiVO_4 tratados a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ e calcinados a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$ (I), $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ (II) e $500^\circ\text{C}/6\text{h}$ (III). Perceba que ocorre uma maior diminuição da concentração do AM na amostra (tratada a 180°C , $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ (II) e $\text{pH}= 2,0$) irradiada.

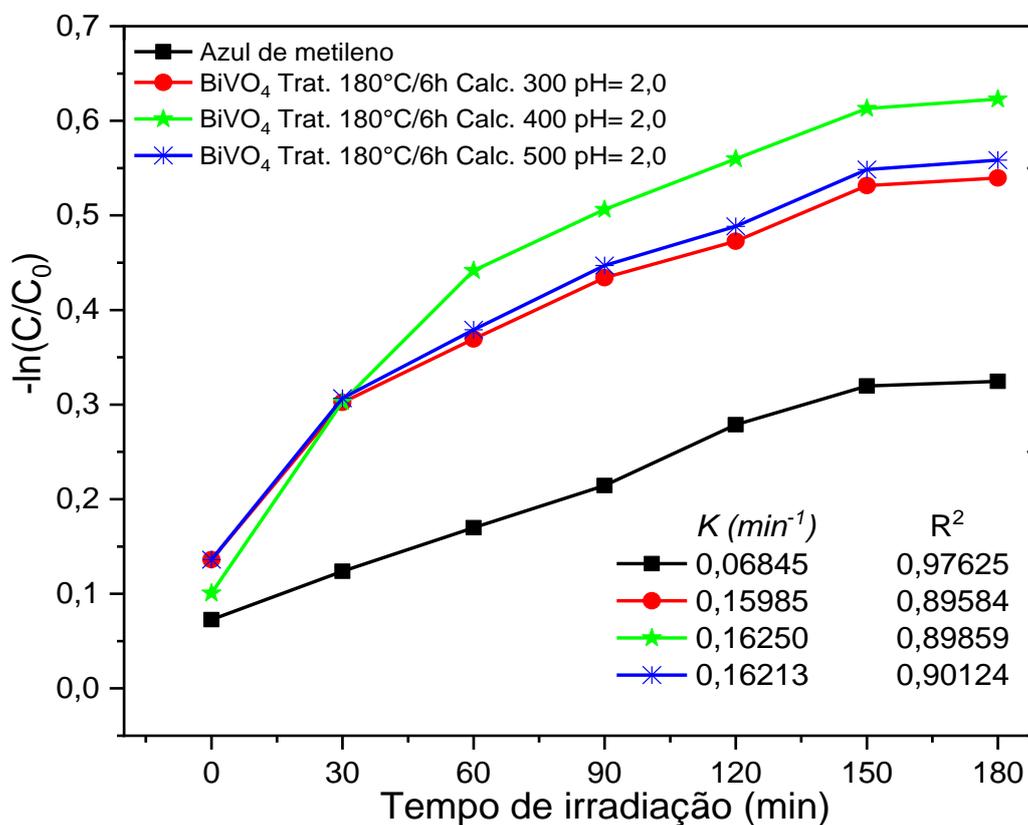
Figura 44 - Curvas de fotodegradação do AM, usando um filtro visível (400-800 nm) para as amostras irradiadas na ausência e respectivamente na presença dos pós de BiVO_4 tratados a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ e calcinados a $300^\circ\text{C}/6\text{h}$ (I), $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ (II) e $500^\circ\text{C}/6\text{h}$ (III).



Fonte: do autor.

De acordo com os resultados até então obtidos, percebe-se um aumento na fotoatividade para a amostra de BiVO_4 tratada a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ e calcinados a $400^\circ\text{C}/6\text{h}$ (I) (valores de K inseridos na Figura 45). Esse comportamento pode ser explicado pelos valores de *band gap* dos materiais sintetizados em nosso trabalho (2,4 eV) atenderem uma boa absorção de fótons na região do visível, promovendo assim, uma excitação eletrônica do BiVO_4 e a formação do par elétron/buraco (e^-/h^+), evidenciando a reação de fotodegradação do AM.

Figura 45 - Gráfico da reação de pseudo-primeira ordem para fotodegradação do AM, para as amostras irradiadas na ausência e respectivamente na presença dos pós de BiVO_4 tratados a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ nos $\text{pH}= 2,0; 3,5$ e $5,0$.



Fonte: do autor.

Portanto, o BiVO_4 na sua forma monoclinica sintetizado através de um tratamento hidrotérmico a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ no $\text{pH}= 2,0$ se mostrou eficiente na fotodegradação do corante modelo AM, podendo assim ser promissor como oxidante em sistemas fotocatalíticos.

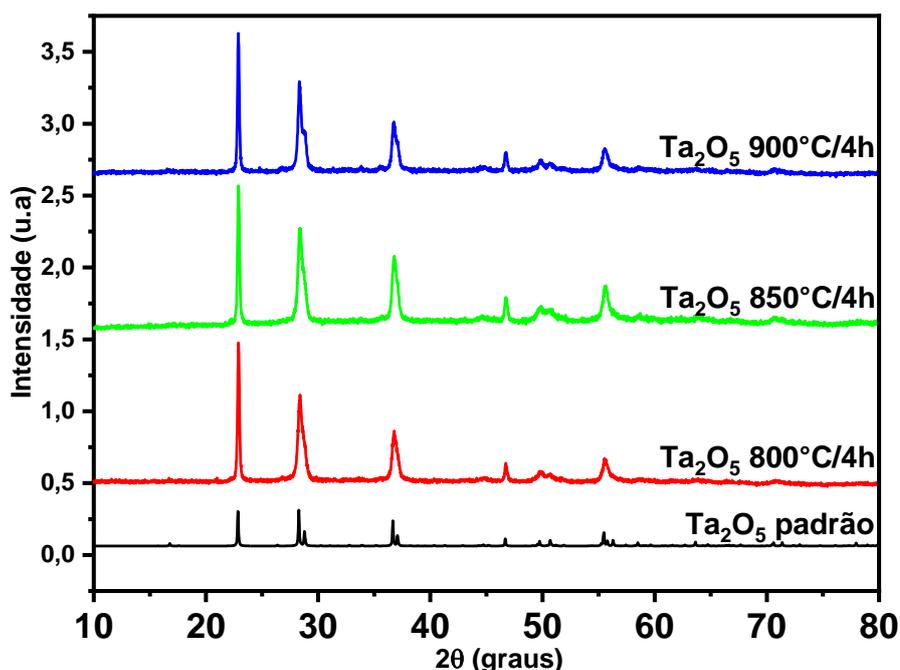
5.3 Análise estrutural dos nanotubos de Ta₂O₅

O nanotubos de Ta₂O₅ sintetizados foram tratados termicamente para aumentar o grau de ordem estrutural. O aumento da cristalinidade é importante, pois tende a diminuir a taxa de recombinação e torna o material mais eficiente em processos fotocatalíticos [23].

Na literatura, a fase ortorrômbica do Ta₂O₅ foi observada em temperaturas a partir de 750 °C, tendo um aumento na cristalinidade até a temperatura de 900 °C. Acima dessa temperatura se tem como consequência o colapso estrutural dos nanotubos [129, 130, 131].

Os padrões de DRX das amostras foram obtidos através da Ficha PDF# 25-922. A Figura 46 mostra os picos de difração dos NTs de Ta₂O₅ quem foram tratados termicamente a 800°C, 850°C e 900°C por 4 horas. Para via de comparação, observa-se aumenta na cristalinidade do material através do aumento da temperatura no tratamento térmico.

Figura 46 - Padrões de DRX para os NTs de Ta₂O₅ tratados termicamente a 800°C, 850°C e 900°C.



Fonte: do autor.

Para as amostras sintetizadas, os picos de difração 2θ para as reflexões de Bragg com seus respectivos planos cristalinos são iguais a 22,8, 28,4, 36,7, 46,7, 49,8 e 55,5°, correspondendo aos planos (100), (0111), (1111), (200), (0220) e (2111) da fase ortogonal, confirmando a formação completa da estrutura cristalina de Ta_2O_5 [132]. A melhor definição dos picos de difração apresentou-se entre 28,0 e 29,0°, devido ao aumento da temperatura (800C a 900°C). Este fato sugere um melhor arranjo estrutural dos nanotubos produzidos.

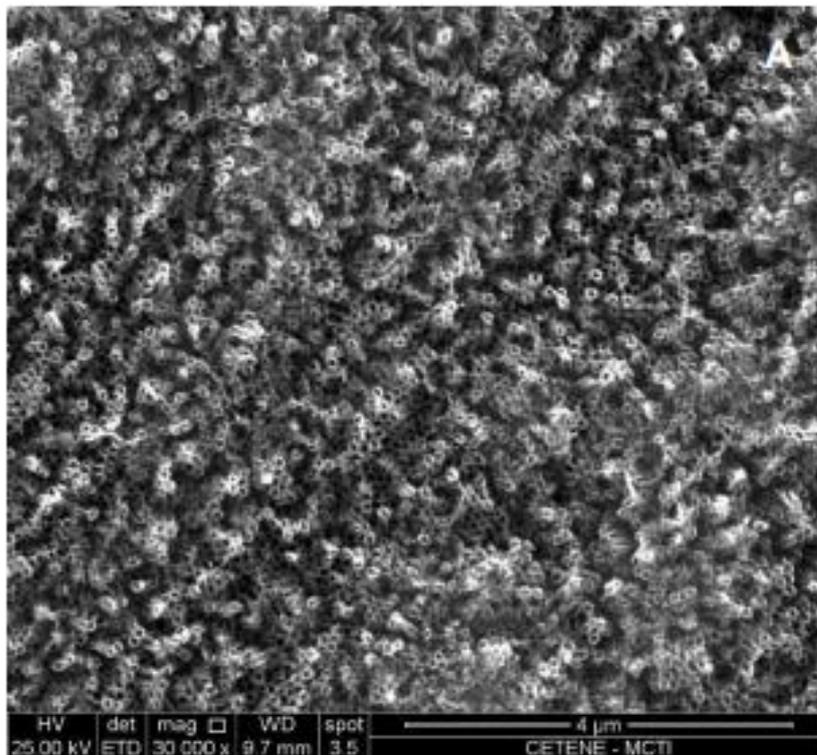
5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos NTs de Ta_2O_5

Realizamos análise morfológica da estrutura do NTs de Ta_2O_5 , através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). De acordo com a Figura 47, se tem os nanotubos de Ta_2O_5 amorfos. Os nanotubos mostrados a seguir foram obtidos através de chapas de tântalo e de acordo com o método que utilizamos os mesmos foram desprendidos da chapa.

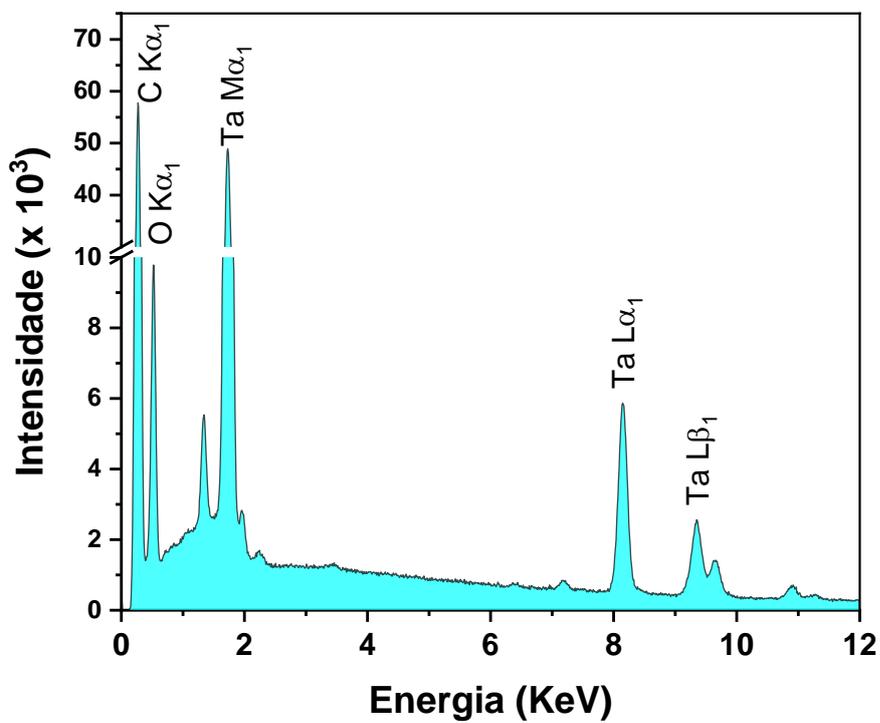
Espera-se que através do tratamento térmico em diferentes temperaturas, obtenha-se a estrutura cristalina para esse material. Perceba que os nanotubos não apresentam uma ordem de longo alcance em sua estrutura, visto que, esse tipo de comportamento é característico de uma estrutura amorfa. É reportado que materiais com baixa cristalinidade, apresentam diversos tipos de defeito em sua estrutura, de modo que, aumentar o grau de cristalinidade da estrutura é importante pois diminui a taxa de recombinação e faz com que o material seja mais eficiente em processos fotocatalíticos [31].

Figura 47 - Espectro de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanotubos de Ta_2O_5 amorfo (a), sintetizados por anodização de chapas de tântalo e espectro de EDS para os nanotubos de Ta_2O_5 amorfos (b).

a)



b)

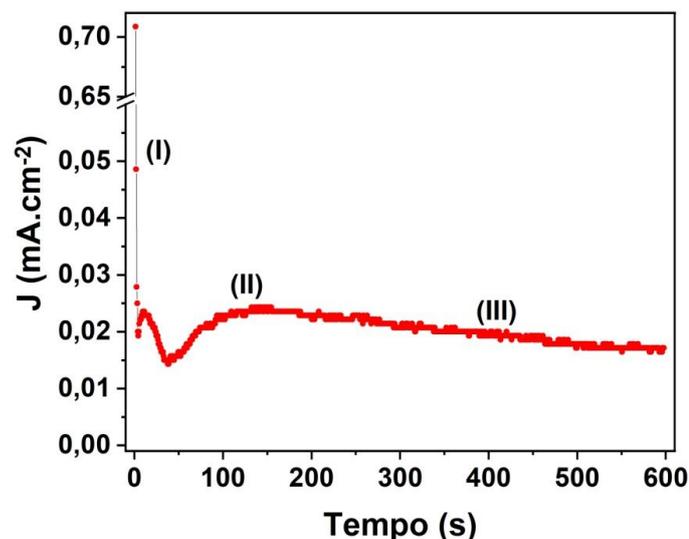


Fonte: do autor.

Diversas variáveis como temperatura, concentração da solução usada no processo de anodização e tempo de anodização podem influenciar diretamente para obtenção de NTs presos ou soltos da placa [70,133]. Através da curva de densidade de corrente (J) vs tempo (t) é possível entender de que forma os nanotubos são formados, independentemente se serão posteriormente soltos da placa ou aderidos no substrato. Na Figura 48, é observado os diferentes estágios para formação dos nanotubos.

Normalmente é visto três estágios bem característicos para formação dos NTs sob o processo de anodização. No primeiro momento (1), ocorre queda na densidade de corrente elétrica, devido a formação de uma camada de óxido que age como barreira para corrente que está sendo aplicada no sistema. Na região (2), inicia-se o ataque dos íons F⁻ na interface da camada de óxido formada na região (1), fazendo com que ocorra a dissolução do óxido e promovendo a formação de um pite na camada de óxido. Na região (3), ocorre o crescimento vertical dos NTs, marcado no gráfico pelo processo de oxidação e dissolução percebido na região em que a J permanece constante. A Figura 48, mostra a representação de cada uma das etapas envolvidas no processo de formação dos nanotubos de Ta₂O₅.

Figura 48 - Gráfico de densidade de corrente em função do tempo para chapas de Ta metálico submetidas ao processo de anodização.



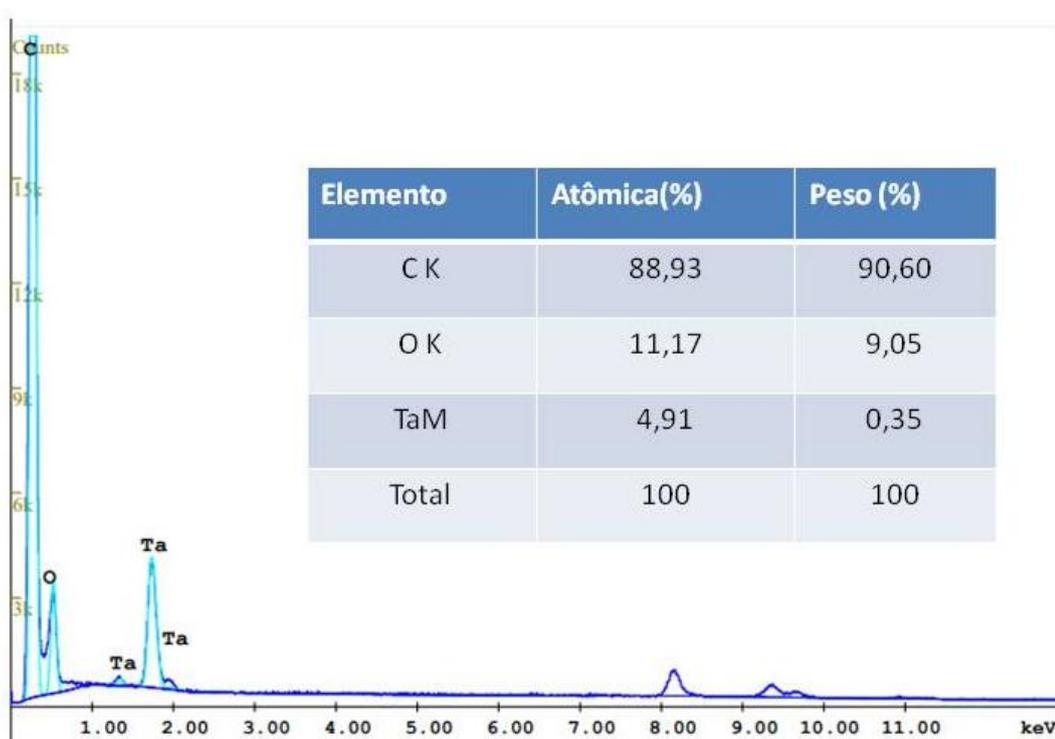
Fonte: do autor.

5.5 Medidas de espectroscopia por energia espalhada de raios X (EDS) para os NTs de Ta₂O₅ amorfo

De acordo com a Figura 49, é possível observar um espectro de EDS para os nanotubos de Ta₂O₅ amorfo. O EDS mostra picos relacionados a espécies como carbono que fazem parte da composição do fixador da amostra na qual os nanotubos foram postos, e os picos de emissão característicos referentes ao elemento tântalo. Na tabela inserida na Figura 49 é possível ver as porcentagens das espécies presentes no espectro de EDS.

De acordo com o mapeamento elemental por EDS (Figura 49), é mostrada uma distribuição espacial composta por tântalo e oxigênio para o material sintetizado. Os sinais bem intensos para os elementos citados se encaixam para estrutura do Ta₂O₅. Pode-se perceber um teor (%) em peso dos elementos para o Ta₂O₅ de Ta 4,91% e O 11,17% (Tabela inserida).

Figura 49 - Espectro de EDS para os nanotubos de Ta₂O₅ amorfos, sintetizados por anodização de chapas de tântalo.



Fonte: do autor.

Após o processo de anodização, submetemos os nanotubos a diferentes tratamentos térmicos. Quando tratado a 800°C/4h, os nanotubos cristalizaram para estrutura ortorrômbica do Ta₂O₅. De acordo com *Gonçalves (2012)* [129], esse comportamento é observado em temperaturas a partir de 750°C, tendo a cristalinidade do material aumentada até a temperatura de 900°C. A partir da temperatura de 900°C, os nanotubos de Ta₂O₅ começam a apresentar furos e rachaduras, perdendo sua morfologia tubular e passando a se aglomerar como grãos.

De acordo com a Figura 50a, o espectro de MEV mostra que a 800C/4h, o processo de cristalização dos nanotubos ocorre com pequenas imperfeições. Esse comportamento pode estar ligado a temperatura na qual o material foi cristalizado, sendo que o aumento dessa temperatura fará com que mais grãos cristalizem e permitam que a quantidade de defeitos seja minimizada. Corroborando com o observado por MEV para os nanotubos de Ta₂O₅ tratados termicamente a 800°C/4h, foram realizadas medidas por EDS. De acordo com a Figura 50d, se tem o espectro de EDS da amostra composta por Ta₂O₅ calcinada a 800°C/4h. A tabela inserida na Figura 50d mostra as concentrações dos compostos presentes na estrutura analisada. Como pode ser visto traços referentes ao elemento Ta são evidenciados, caracterizando a estrutura cristalina do Ta₂O₅. O teor (%) em peso dos elementos para o Ta₂O₅ foi de Ta 28,43% e O 8,95% (Tabela inserida).

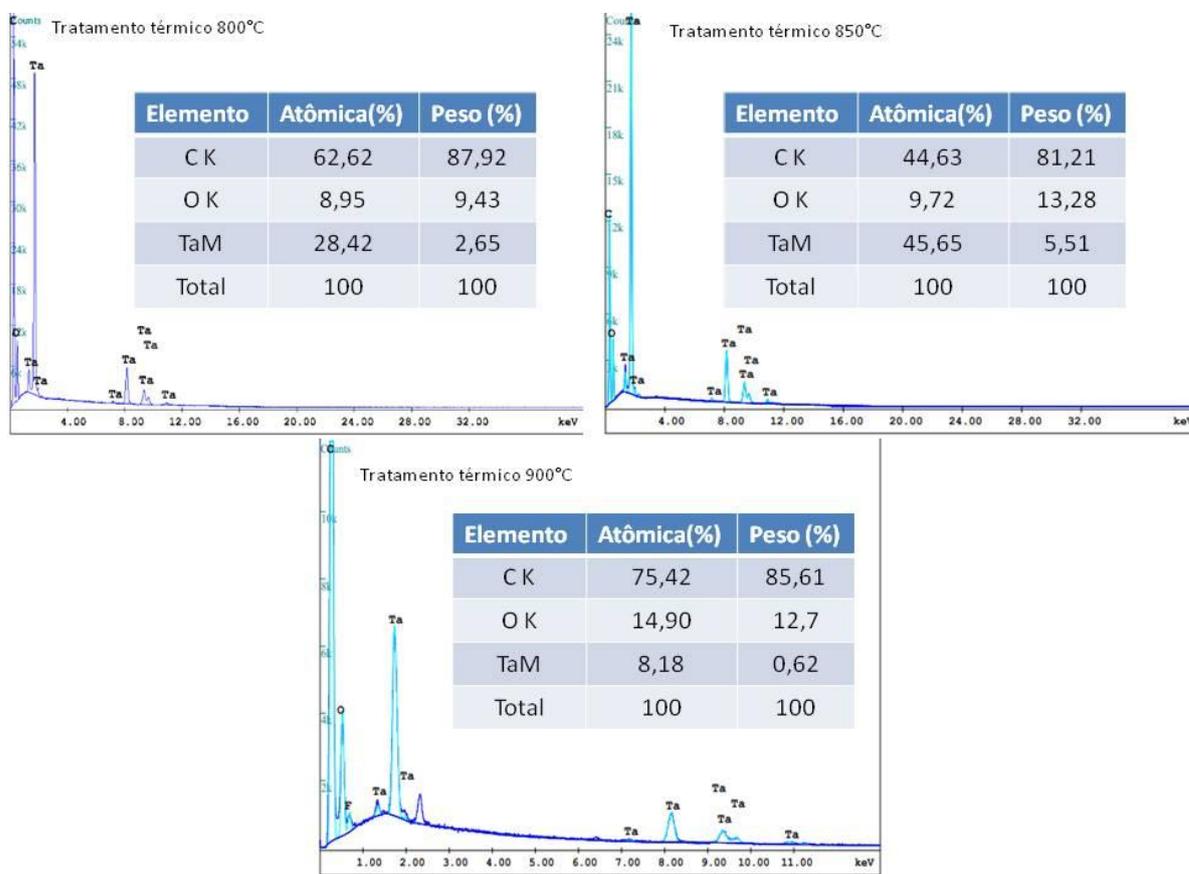
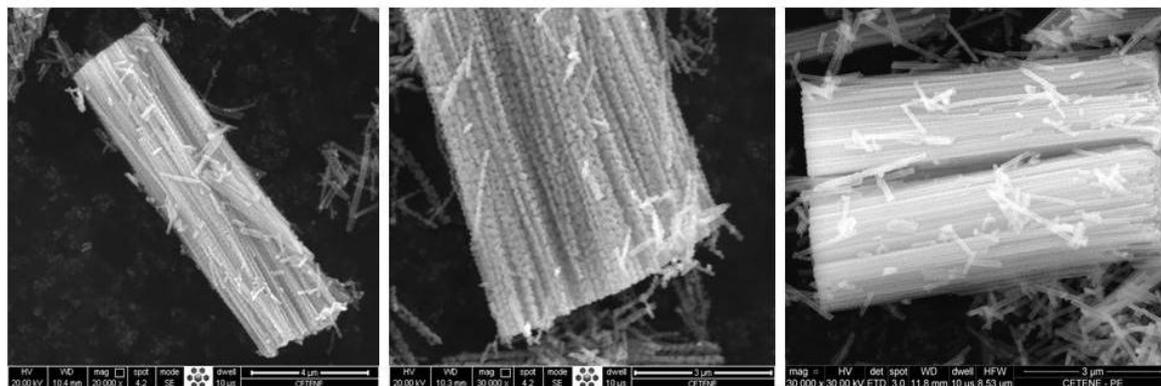
Ao tratar termicamente os nanotubos de Ta₂O₅, ocorre um aumento na área superficial desse material. O aumento na cristalinidade está diretamente ligado ao aumento da área superficial. Dessa forma, podemos observar a Figura 50b, na qual os nanotubos foram cristalizados a 850°C/4h. De acordo com o observado por MEV para os nanotubos de Ta₂O₅ tratados termicamente a 850°C/4h, a morfologia nanotubular é mantida para esse faixa de temperatura, mesmo já sendo possível observar aumento no tamanho dos grãos que compõem o nanotubos. Foram realizadas medidas por EDS para nanotubos de Ta₂O₅ tratados termicamente a 850°C/4h. De acordo com a Figura 50e, se tem o espectro de EDS da amostra composta por Ta₂O₅ calcinada a 800°C/4h. A tabela inserida na Figura 50e mostra as concentrações dos compostos presentes na estrutura analisada. Como pode ser visto traços referentes ao elemento Ta são evidenciados, caracterizando a estrutura

cristalina do Ta_2O_5 . O teor (%) em peso dos elementos para o Ta_2O_5 foi de Ta 46,65% e O 9,72% (Tabela inserida).

Todos os nanotubos estudados até então foram sintetizados na temperatura de 54°C, através da reação anódica da chapa de tântalo. Nessa condição, após a anodização, os nanotubos se desprenderam da superfície da chapa.

A Figura 50c mostra imagens de MEV dos nanotubos cristalizados a 900°C/4h. Como pode ser visto, a estrutura nanotubular foi mantida nas condições em que a chapa de tântalo foi anodizada. Vale destacar que o óxido de tântalo apresenta entre algumas de suas características, boa estabilidade em altas temperaturas, e isso faz com que sua morfologia tubular seja mantida [134]. De acordo com o observado por MEV (Figura 50c) para os nanotubos de Ta_2O_5 tratados termicamente a 900°C/4h, a morfologia nanotubular é mantida para esse faixa de temperatura. Também foram realizadas medidas por EDS para nanotubos de Ta_2O_5 tratados termicamente a 900°C/4h. De acordo com a Figura 50f, se tem o espectro de EDS da amostra composta por Ta_2O_5 calcinada a 900°C/4h. A tabela inserida na Figura 50f mostra as concentrações dos compostos presentes na estrutura analisada. Como pode ser visto traços referentes ao elemento Ta são evidenciados, caracterizando a estrutura cristalina do Ta_2O_5 . O teor (%) em peso dos elementos para o Ta_2O_5 foi de Ta 8,18% e O 14,90% (Tabela inserida).

Figura 50 - Espectro de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de Ta₂O₅ calcinados a 800°C, 850°C e 900°C/4h respectivamente. Abaixo o espectro de EDS para os nanotubos de Ta₂O₅.



Fonte: do autor.

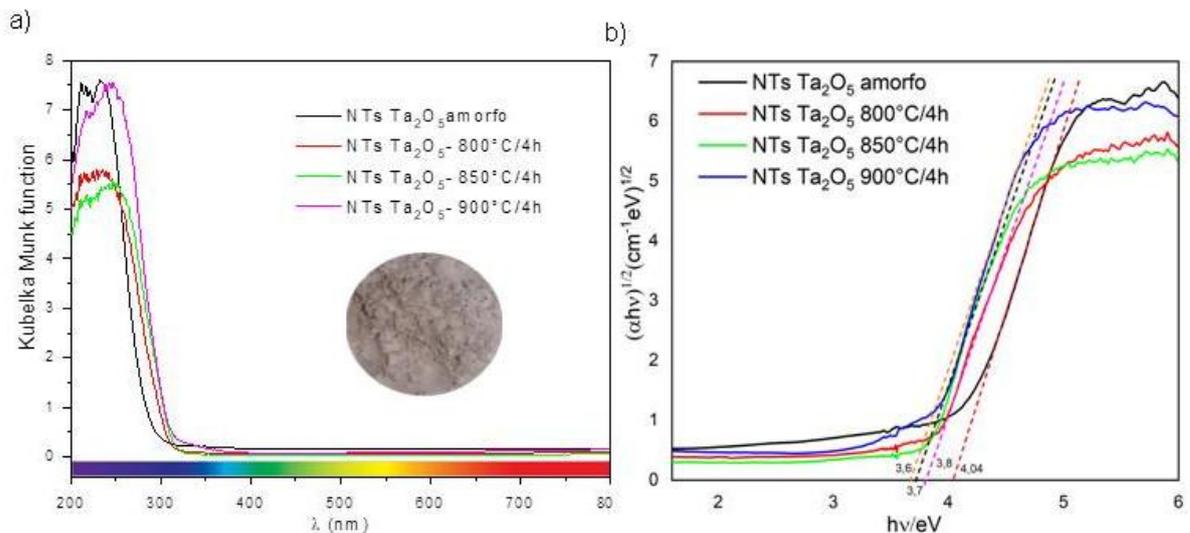
5.6 Caracterização óptica por espectroscopia UV-Vis dos NTs

Visando a obtenção de um semicondutor que venha a ser útil em sistemas fotocatalíticos, obteve-se NTs de Ta_2O_5 . Este semicondutor apresenta um posicionamento de bandas que propicia a junção com outros semicondutores, potencializando sua aplicação.

A separação entre as bandas de valência (BV) e a banda de condução (BC) em um semicondutor proporciona a formação de *band gap* (E_g). O valor de E_g , assim como, o posicionamento de bandas pode promover diferentes comportamentos no semicondutor quando excitados por fótons com energia igual ou superior a seu *band gap*.

Avaliou-se para os NTs de Ta_2O_5 sintetizados nas temperaturas 800°C, 850°C e 900°C seu valor de E_g através de medidas de reflectância difusa na região do Uv-Vis. Na Figura 51, tem-se a reflectância difusa para os NTs de Ta_2O_5 sintetizados nas diferentes condições de temperatura.

Figura 51 - a) Reflectância difusa dos NTs de Ta_2O_5 amorfo e dos NTs Ta_2O_5 nas temperaturas 800°C, 850°C e 900°C b) gráfico de Tauc para obtenção do E_g dos NTs de Ta_2O_5 .



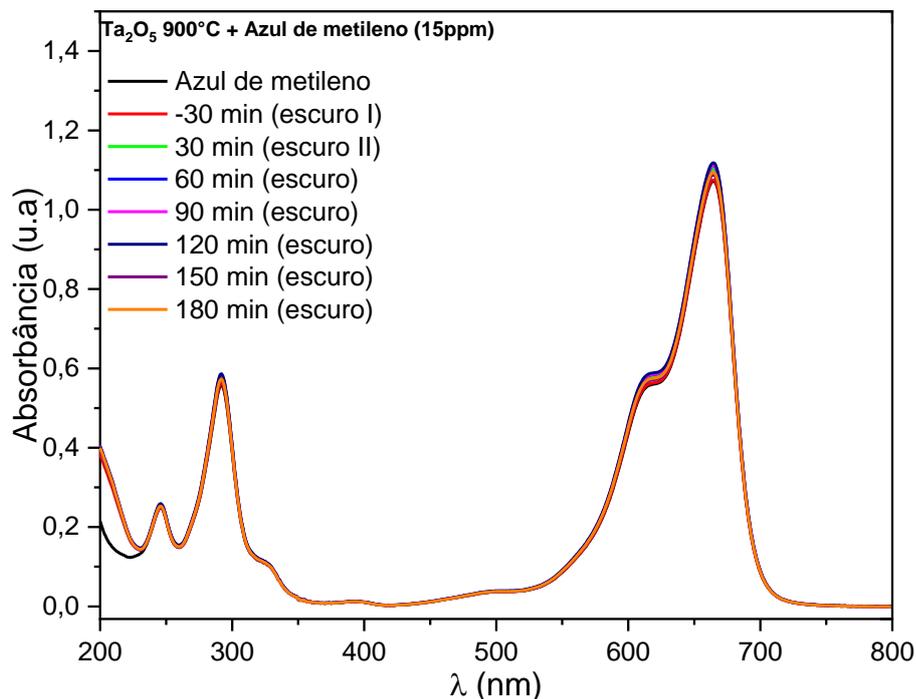
Fonte: do autor.

De acordo com o observado no espectro Uv-Vis para os NTs de Ta₂O₅ tem-se uma região de absorção máxima em torno de 300 nm para todas as amostras (a). Essa região de absorção compreende a um valor de *band gap* de 3,8 eV para os NTs de Ta₂O₅ que foram submetidos a tratamento térmico nas diferentes temperaturas já descritas anteriormente, como pode ser observado no gráfico de Tauc (b). Os valores de E_g foram obtidos por meio de uma extrapolação da regressão linear com a intersecção da curva com o eixo x (linha pontilhada inserida). Dessa forma a ativação fotoeletroquímica do material ocorre apenas na região do ultravioleta.

5.7 Fotodegradação do Azul de metileno pelos nanotubos de Ta₂O₅

Antes de realizar o processo de fotólise, os nanotubos de Ta₂O₅ foram deixados na presença do AM por 3h30 minutos e alíquotas foram retiradas sem irradiação nos tempos determinados. Essa metodologia foi utilizada como forma de certificação da análise. A Figura 52 mostra os NTs de Ta₂O₅ na presença do AM sem irradiação.

Pode-se perceber que o referido espectro não apresenta diminuição em seus picos máximos de absorção do AM, nas regiões de 317 nm e 660 nm. Isso nos leva a entender que o AM na presença do Ta₂O₅ não apresenta degradação significativa quando não irradiado.

Figura 52 - Espectro de absorção do azul de metileno na presença dos NTs de Ta₂O₅ sem irradiação.

Fonte: do autor.

Após esse procedimento, os nanotubos de Ta₂O₅ foram colocados novamente na presença da solução de azul de metileno, agora sob irradiação. Para que os nanotubos não se aglomerem e dificultem as reações fotocatalíticas, uma vez que a área de contato se torna menor, os mesmos foram dispersos junto com a solução de AM no ultrassom por 10 min. Ocorrendo essa dispersão, é minimizada a competição no processo fotoquímico, levando a uma maior quantidade de cargas fotogeradas na superfície do semicondutor que promovem as reações de fotodegradação. A Tabela 10 mostra os valores do Decaimento da concentração do AM na presença dos NTs de Ta₂O₅ sem irradiação.

Tabela 10 - Decaimento da concentração do AM na presença dos NTs de Ta₂O₅ 900°C sem irradiação.

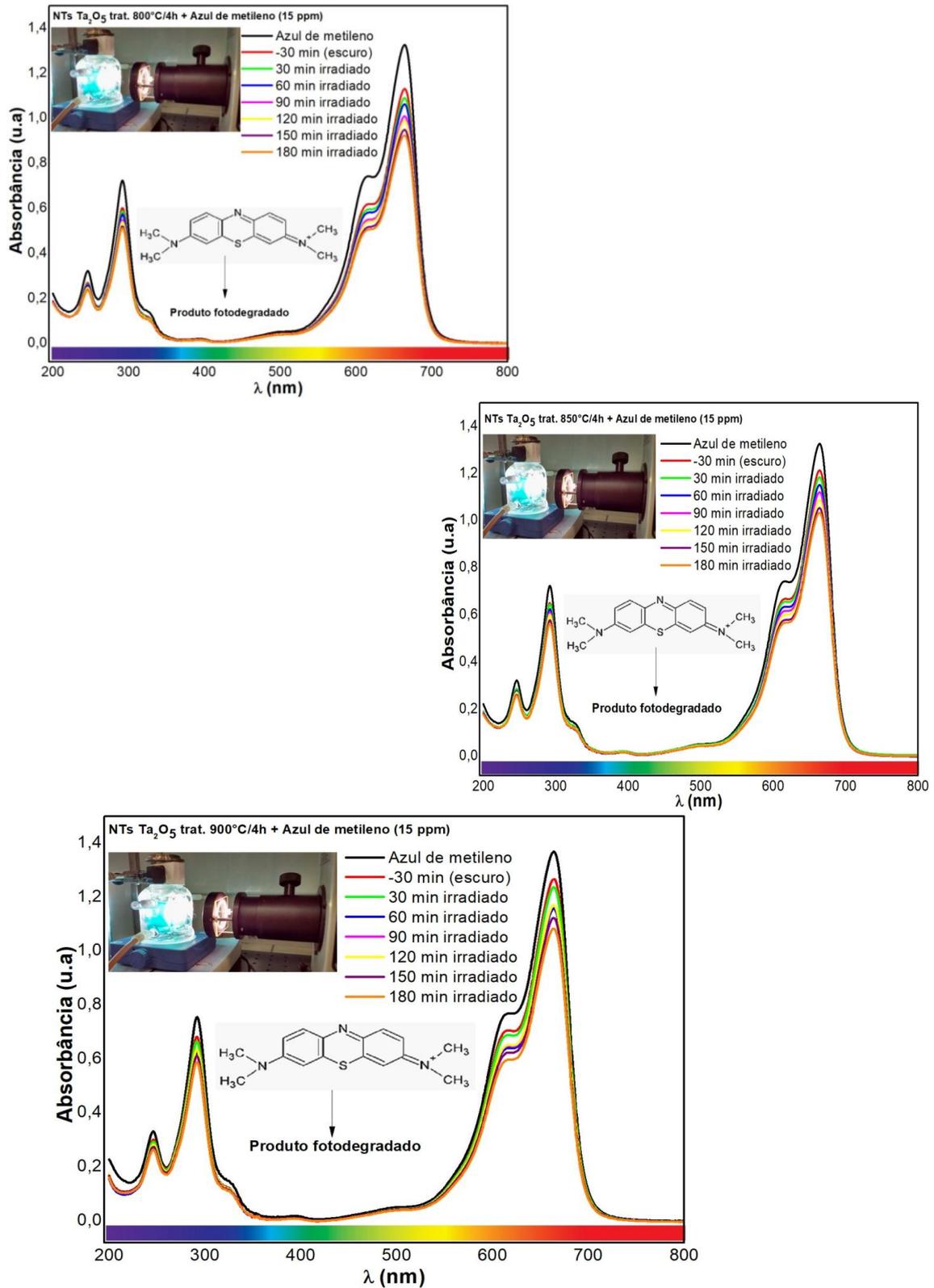
Tempo	*Abs.	NTs de Ta₂O₅ 900°C
-30 min (escuro I)	-	1,1182
0 min	1,1499	1,1129
30 min (escuro II)	1,0925	1,1117
60 min (escuro III)	1,0435	1,1018
90 min (escuro IV)	0,9979	1,0886
120 min (escuro V)	0,9357	1,0788
150 min (escuro VI)	0,8983	1,0754
180 min (escuro VII)	0,8938	1,0717

* Azul de metileno sem a presença dos NTs de Ta₂O₅.

Fonte: do autor.

Dessa forma, investigamos a reação de fotocatalise do corante AM com os NTs de Ta₂O₅ sintetizados nas temperaturas de 800°C, 850°C e 900°C. De acordo com a Figura 53, pode-se perceber que ao final da reação de fotodegradação envolvendo os NTs de Ta₂O₅ e o AM, a absorção dos intermediários formados devido a degradação do corante é intensa e percebida com a diminuição de seu pico mais intenso em 660 nm.

Figura 53 - Espectro de absorção do azul de metileno na presença dos NTs de Ta₂O₅ sintetizados nas temperaturas de 800°C, 850°C e 900°C.



Fonte: do autor.

De acordo com os valores observados na tabela 11, é observado um decaimento na concentração do AM na presença dos NTs de Ta₂O₅ quando irradiados.

Tabela 11 - Decaimento da concentração do AM na presença dos NTs de Ta₂O₅ sob irradiação.

Tempo	*Abs.	Abs.	Abs.	Abs.
Irrad.		(Ta₂O₅ 800°C)	(Ta₂O₅ 850°C)	(Ta₂O₅ 900°C)
-30 min (escuro)	-	1,3623	1,3266	1,3222
0 min	1,1499	1,2675	1,2144	1,1310
30 min	1,0925	1,2375	1,1504	1,0858
60 min	1,0435	1,1710	1,1208	1,0640
90 min	0,9979	1,1634	1,0725	1,0102
120 min	0,9357	1,1238	1,0544	0,9875
150 min	0,8983	1,0832	1,0473	0,9488
180 min	0,8938	1,0789	1,0344	0,9244

* Azul de metileno sem a presença dos NTs de Ta₂O₅.

Fonte: do autor.

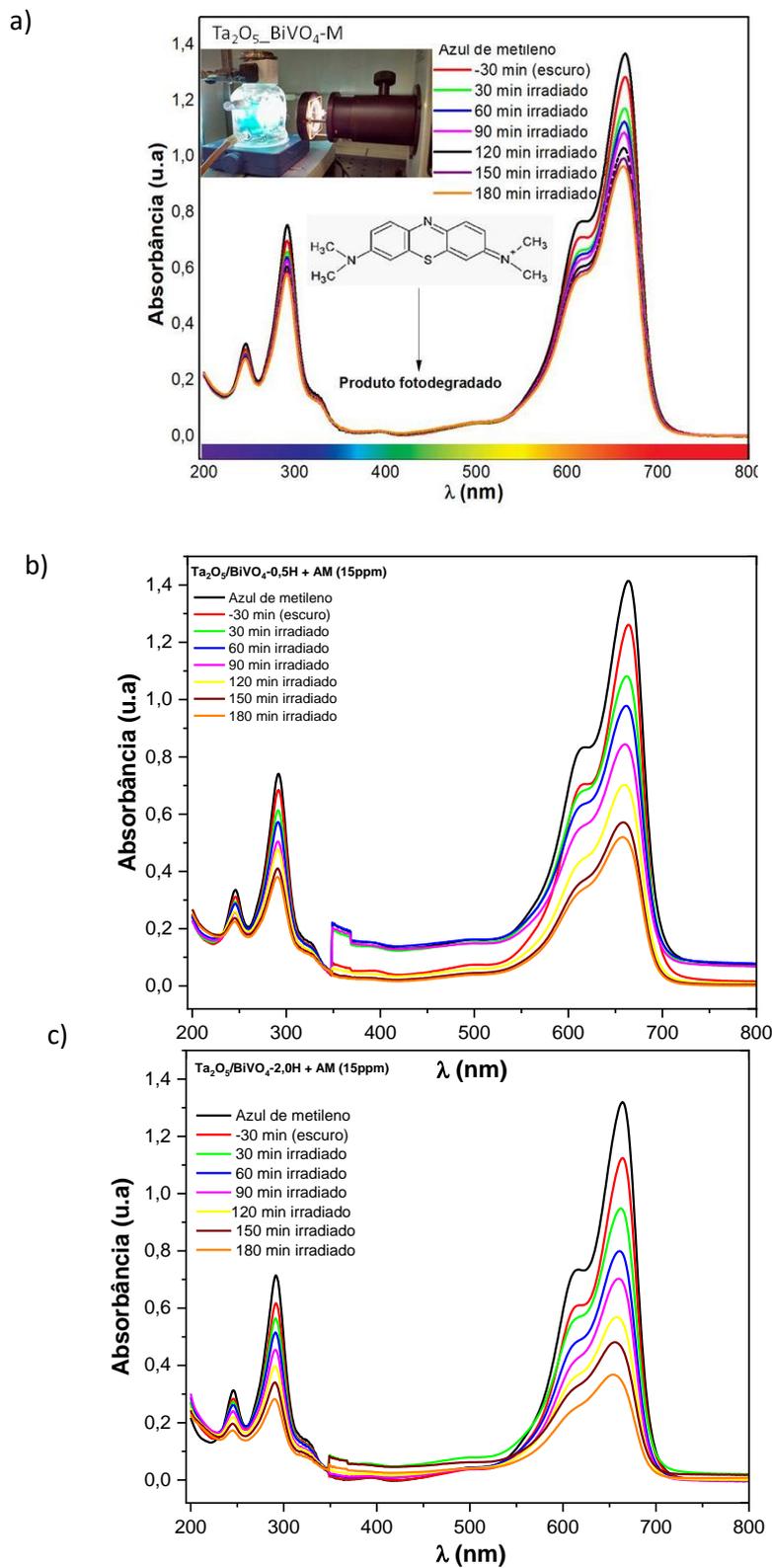
Com os resultados obtidos, podemos entender que houve diminuição do pico principal de absorção do corante em todas as amostras de Ta₂O₅ sintetizadas. Devido a pequena diferença nos resultados de fotodegradação de uma amostra em relação a outra, outros aspectos devem ser levados em consideração para indicarmos a melhor amostra.

Baseado na capacidade dos nanotubos de Ta₂O₅ absorverem na região do UV e do BiVO₄ absorver em parte do visível, resolvemos fotodegradar o corante AM na presença da junção entre o BiVO₄ sintetizado hidrotermalmente a 180°C/6h e para os NTs de Ta₂O₅ tratados nas temperaturas de 800°C, 850°C e 900°C.

Na Figura 54 se tem os espectros de absorção do azul de metileno na presença dos NTs de Ta₂O₅ sintetizado a 900°C (mistura física dos semicondutores

em presença do álcool etílico P.A, sob agitação por 24h) com o BiVO_4 sintetizado a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$, e dos compósitos formados nas concentrações molares de Bi 1mol/L; 0,5 mol/L e Ta 1mol/L; 0,5 mol/L. Durante a realização das sucessivas reações de fotólise, percebemos através da diminuição dos picos máximos de absorção do corante AM que ambos os semicondutores competem/participam do processo fotocatalítico.

Figura 54 - Espectro de absorção do azul de metileno na presença dos compósitos a) $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-M}$ e b) $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-0,5H}$ e $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-2H}$.



Fonte: do autor.

De acordo com o observado na Figura 54, podemos perceber a cinética de fotodegradação do AM na presença do BiVO_4 tratado hidrotermicamente a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$, dos nanotubos de Ta_2O_5 900°C , do compósito $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-M}$ e do $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$ nas duas proporções Ta/Bi. Nota-se pela análise do gráfico que a amostra $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-2,0H}$, apresenta a maior diminuição no pico principal do AM. É possível aferir que devido a maior quantidade de sítios ativos provenientes do Bi, seja possível promover melhor a formação de cargas na superfície do compósito, facilitando o processo de fotodegradação.

De acordo com os valores observados na tabela 12, é observado um decaimento na concentração do AM na presença dos compósitos quando irradiados.

Tabela 12 - Decaimento da concentração do AM na presença dos compósitos sob irradiação.

Tempo	*Abs.	Abs.	Abs.	Abs.
Irrad.		($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-BiVO}_4\text{-M}$)	($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-BiVO}_4\text{-2H}$)	($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-BiVO}_4\text{-0,5H}$)
-30 min (escuro)	-	1,3623	1,3266	1,3222
0 min	1,1499	1,2842	1,1262	1,2594
30 min	1,0925	1,1724	0,9456	1,0748
60 min	1,0435	1,1256	0,7971	0,9778
90 min	0,9979	1,0850	0,6983	0,8392
120 min	0,9357	1,0324	0,5615	0,7023
150 min	0,8983	0,9938	0,4779	0,5691
180 min	0,8938	0,9666	0,3679	0,5195

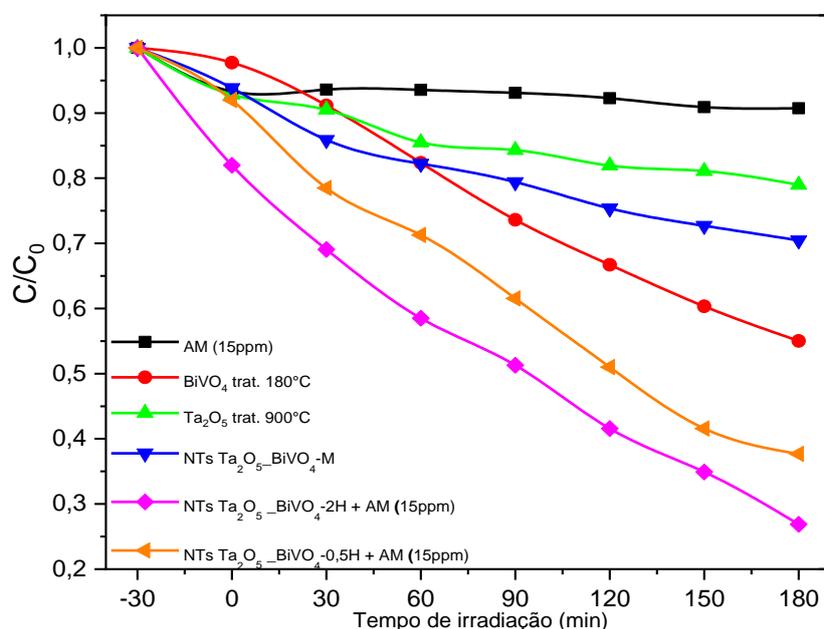
* Azul de metileno sem a presença dos NTs de Ta_2O_5 .

Fonte: do autor.

Com os resultados obtidos, podemos perceber uma maior diminuição do pico principal de absorção do corante no compósito $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-BiVO}_4\text{-2H}$. Assim, podemos considerar que esta amostra melhor promoveu a geração de cargas superficiais, nas quais promoveram a reação de fotodegradação do corante AM.

Dessa maneira, e sendo as reações observadas consideradas de pseudo-primeira ordem, podemos observar que o perfil da cinética de fotodegradação do corante, apresenta uma diminuição na concentração do corante (C/C_0) para as amostras do compósito $Ta_2O_5/BiVO_4$ nas duas proporções Ta/Bi.

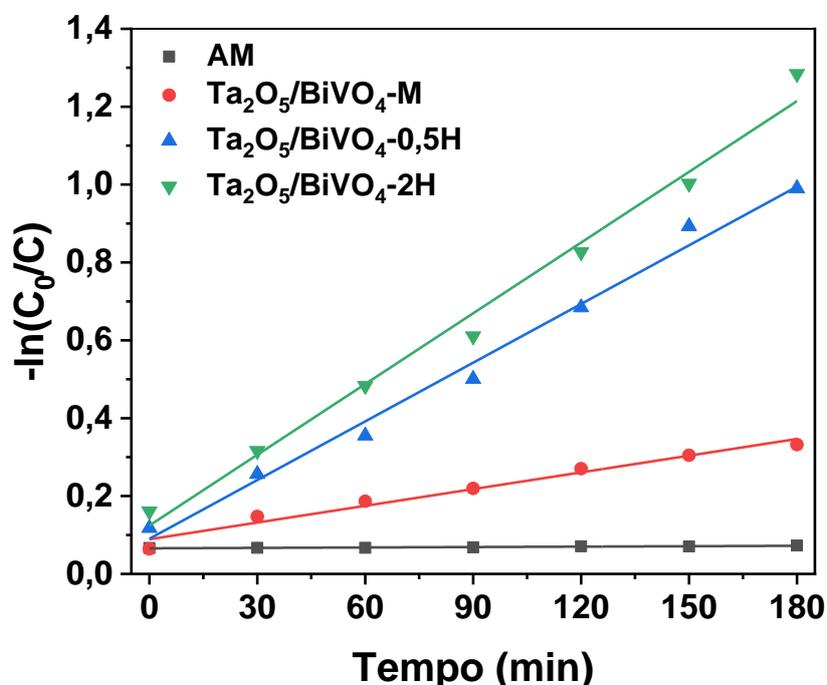
Figura 55 - Curvas de fotodegradação do AM, usando um filtro 1.5 Am para o azul de metileno, para o $BiVO_4$ tratado hidrottermalmente a $180^\circ C/pH=2$, nanotubos de Ta_2O_5 $900^\circ C$ e para o compósito $Ta_2O_5/BiVO_4-2H$ e $Ta_2O_5/BiVO_4-0,5H$.



Fonte: do autor.

Na Figura 56 podemos observar os valores da constante de velocidade para todas as amostras irradiadas. Podemos observar uma reação linear para as amostras em função do tempo. Pela análise da Figura 56 se pode observar um aumento da fotoatividade para o compósito $Ta_2O_5/BiVO_4-2H$ de acordo com os valores de K inseridos. Esse comportamento pode ser explicado pela absorção de fótons pelos semicondutores, e conseqüente formação do par elétron buraco.

Figura 56 - Gráfico da reação de pseudo-primeira ordem de fotodegradação para o BiVO_4 tratado hidrotermalmente a $180^\circ\text{C}/\text{pH}=2$, nanotubos de Ta_2O_5 900°C e para os compósitos $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-BiVO}_4\text{-M}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-0,5H}$ e $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-2H}$.



Fonte: do autor.

5.8 Análise estrutural de Ta_2O_5 , BiVO_4 e $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-BiVO}_4$

A Figura 57a mostra os padrões de difração de raios X (DRX) para os nanotubos de Ta_2O_5 sintetizados em diferentes temperaturas. Os difratogramas mostram picos em $22,8$, $28,4$, $36,7$, $46,7$, $49,8$ e $55,5^\circ$, correspondendo aos planos (100), (0111), (1111), (200), (0220) e (2111) da fase ortogonal (COD: 2106064); confirmando uma formação completa de Ta_2O_5 cristalino [132]. A melhor definição dos picos de difração apresentou-se entre $28,0$ e $29,0^\circ$ (Figura 57a), devido ao aumento da temperatura (800°C a 900°C). Este fato sugere um melhor arranjo estrutural dos nanotubos produzidos.

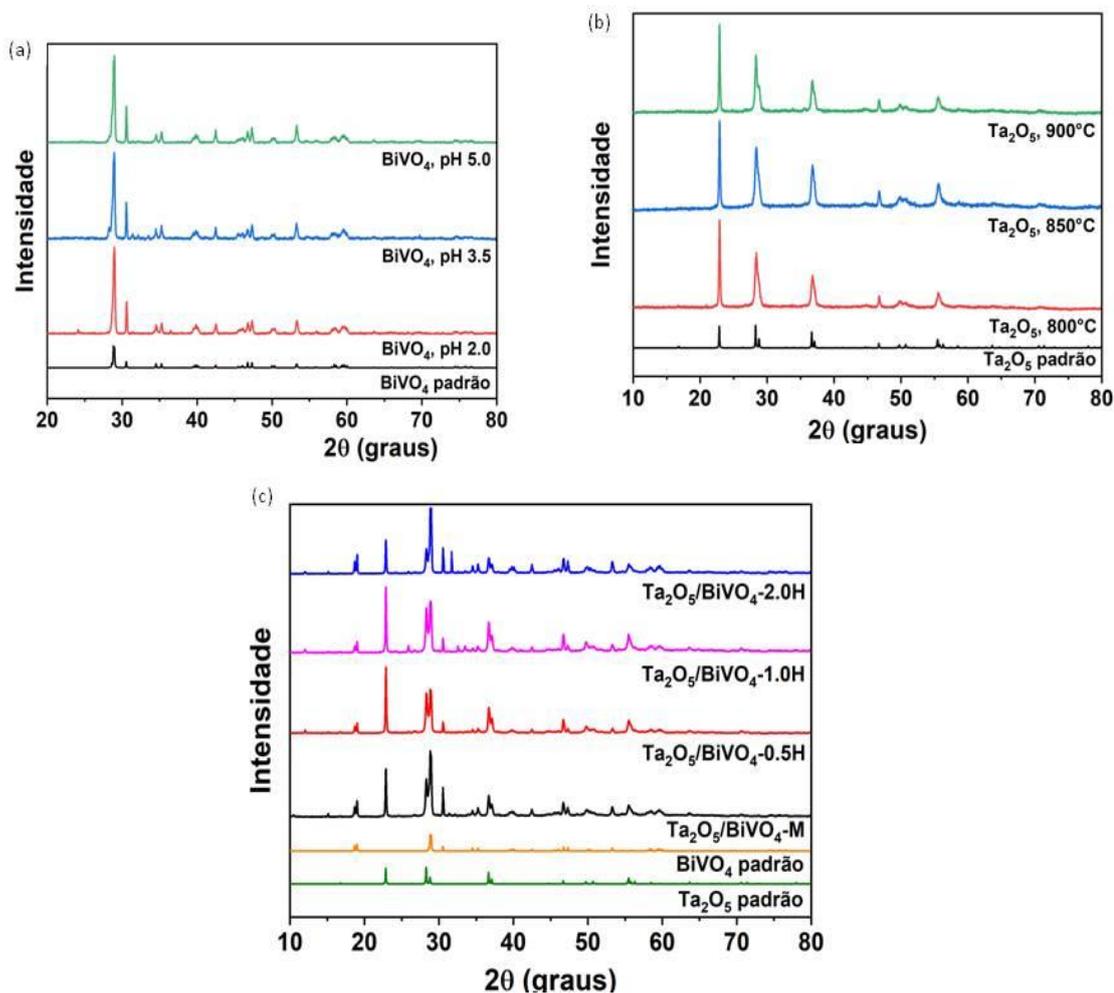
A síntese de BiVO_4 foi controlada por ajuste de pH antes do tratamento hidrotérmico a 180°C por 6 h sem o suporte de estabilizantes. A síntese ocorre através da interação de cátions Bi^{3+} com precursores de vanádio em solução aquosa. Os íons VO_4^{3-} são estáveis apenas em um meio altamente básico. Após a

acidificação do meio, eles sofrem polimerização, formando tetraedros de VO_4 ligados por vértices, desenvolvendo as espécies $[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$, $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$, $[\text{V}_3\text{O}_9]^{3-}$, $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, $[\text{VO}]^{2+}$ e metavanadatos produzem BiVO_4 em diferentes condições de pH, no entanto, o tratamento hidrotérmico é necessário para a produção de nanossistemas com pureza de fase [135].

A Figura 57a exibe os padrões de XRD para as amostras de BiVO_4 . Os difratogramas do BiVO_4 mostram picos em 29,0, 30,5, 34,5, 35,3, 39,8, 42,5, 46,8, 47,3, 50,2, 53,3, 58,4 e 59,5°, correspondendo aos planos (121), (040), (200), (002), (141), (051), (240), (042), (202), (161), (321) e (123) da fase monoclinica de clinobisvanita (estrutura tipo scheelita) (COD: 9013437) para as amostras preparadas em valores de pH de 2,0, 3,5 e 5,0 [24, 136].

Os picos estreitos sugerem a natureza altamente cristalina do BiVO_4 obtido. A estrutura tetragonal é caracterizada pela presença de um único pico em 35°, 34° enquanto nos padrões da Figura 57b, dois picos são observados em 34,5° e 35,3°, evidenciando a fase monoclinica pura de todas as amostras de BiVO_4 preparadas.

Figura 57 - Padrões de DRX para os compostos (a) BiVO_4 , (b) Ta_2O_5 e (c) $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$.



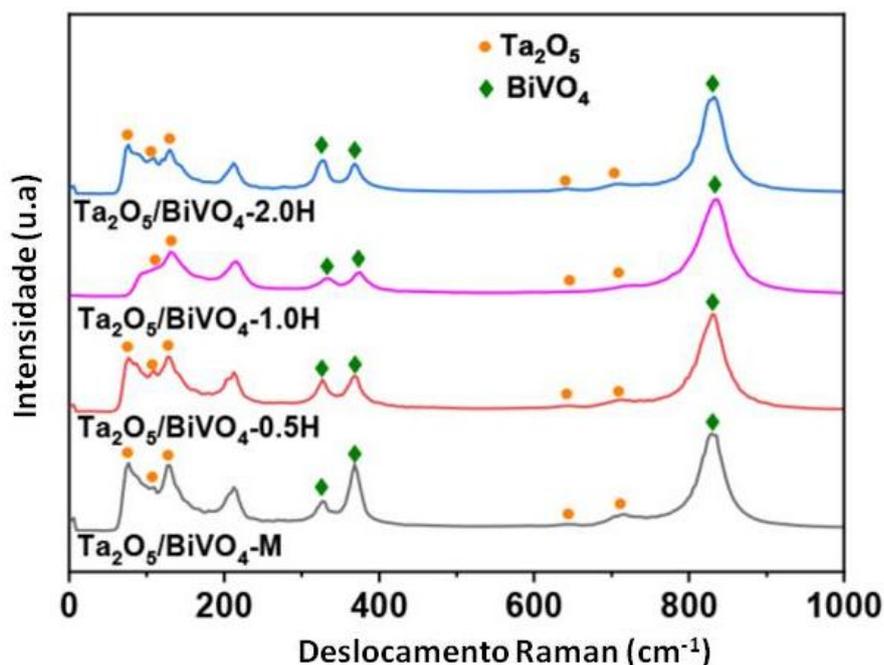
Fonte: do autor.

A Figura 57b mostra os padrões de difração de raios X (DRX) para os nanotubos de Ta_2O_5 sintetizados em diferentes temperaturas. Os difratogramas mostram picos em 22,8, 28,4, 36,7, 46,7, 49,8 e 55,5° correspondendo aos planos (100), (0111), (1111), (200), (0220) e (2111) da fase ortogonal (COD: 2106064); confirmando uma formação completa de Ta_2O_5 cristalino [132]. A melhor definição dos picos de difração apresentou-se entre 28,0 e 29,0° (Figura 57b), devido ao aumento da temperatura (800 a 900°C). Este fato sugere um melhor arranjo estrutural dos nanotubos produzidos. Já nas análises de DRX (Figura 57c) é possível observar os picos característicos descritos de acordo com a estrutura cristalina do Ta_2O_5 (COD: 2106064) e BiVO_4 (COD: 9013437).

5.9 Espectroscopia Raman para o compósito $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-BiVO}_4$

A espectroscopia Raman foi aplicada na caracterização de heterojunção $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-BiVO}_4$ (Figura 58) na faixa de $0\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. A banda observada em 78 cm^{-1} está relacionada à interação entre o poliedro Ta e $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}2n$ e/ou $\text{Ta}_6\text{O}_{12}^{6+}$. Transições entre $100 < n < 450\text{ cm}^{-1}$ referem-se a vibrações de flexão O-Ta-O de octaedros TaO_6 , onde as bandas são apresentadas para Ta_2O_5 em 106 e 130 cm^{-1} . Bandas também são observadas em 645 e 710 cm^{-1} , em relação ao alongamento das ligações Ta-O presentes nos nanotubos de Ta_2O_5 [113, 137]. Outras bandas também são identificadas em 327 , 369 e 828 cm^{-1} (Figura 58), conforme apresentado para BiVO_4 . Os espectros de refletância UV-Vis das amostras $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{/BiVO}_4\text{-M}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{/BiVO}_4\text{-}0,5\text{H}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{/BiVO}_4\text{-}1\text{H}$ e $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{/BiVO}_4\text{-}2\text{H}$ têm perfis semelhantes, com bandas de absorção centradas em 265 e 460 nm , referentes a Ta_2O_5 e BiVO_4 , respectivamente. As diferentes intensidades observadas no difratograma (Figura 58) e nos espectros de refletância referem-se às razões molares entre Ta_2O_5 e BiVO_4 para cada heterojunção estudada.

Figure 58 - Espectro Raman do $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{/BiVO}_4\text{-M}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{/BiVO}_4\text{-}0.5\text{H}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{/BiVO}_4\text{-}1\text{H}$ e $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{/BiVO}_4\text{-}2\text{H}$.



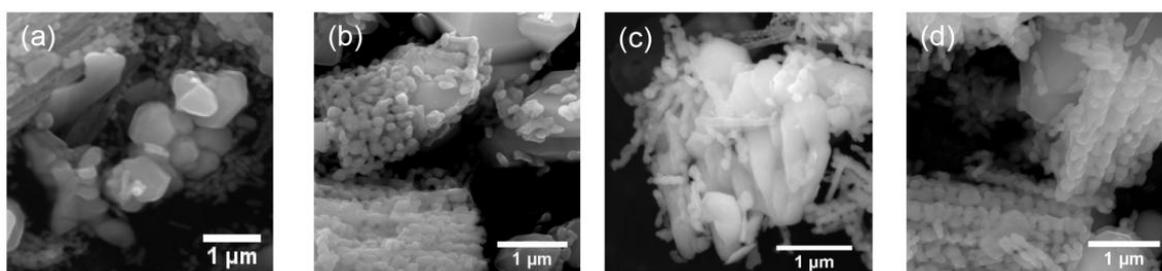
Fonte: do autor.

6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO Ta₂O₅_BiVO₄

A morfologia das amostras foi analisada em MEV (Figura 59). Conforme observado anteriormente na literatura, as morfologias dos nanotubos de Ta₂O₅ foram mantidas mesmo após o tratamento térmico a 800°C (Figura 59a), 850°C (Figura 59b) e 900°C (Figura 59c) [131,138]. No geral, para a amostra de Ta₂O₅ tratada termicamente a 900 °C, os nanotubos têm um comprimento aproximado de 7,6 µm e diâmetro de 100 nm.

As heterojunções estudadas foram inicialmente investigadas por MEV (Figura 59a-59d). A mistura mecânica produz uma aproximação física entre os semicondutores (Figura 59a), mas sem uma aparente adesão em suas superfícies. Para amostras tratadas via condições hidrotermais, é possível ver os cristais de BiVO₄ decorados com grãos de Ta₂O₅ para a amostra de Ta₂O₅/BiVO₄-0.5H (Figura 59B), Ta₂O₅/BiVO₄-1H (Figura 59c) e Ta₂O₅/BiVO₄-2H (Figura 59d). Uma melhor interface entre semicondutores pode diminuir a recombinação excitônica, sendo benéfica para a aplicação de heterojunção em fotocatalise.

Figura 59 - Microscopia de varredura do (a) Ta₂O₅/BiVO₄-M, (b) Ta₂O₅/BiVO₄-0.5H, (c) Ta₂O₅/BiVO₄-1H, and (d) Ta₂O₅/BiVO₄-2H.



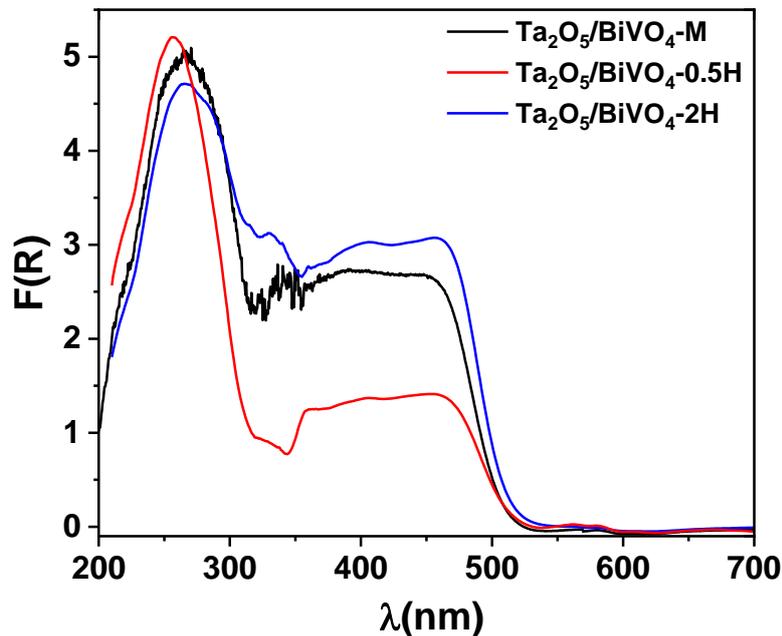
Fonte: do autor.

6.1 Caracterização óptica por espectroscopia UV-Vis dos compósitos de $Ta_2O_5/BiVO_4$

Avaliou-se para amostras de Ta_2O_5 , $BiVO_4$ e $Ta_2O_5/BiVO_4$ seu valor de E_g através de medidas de reflectância difusa na região do UV-Vis. De acordo com a Figura 60, se pode observar o espectro de absorção dos materiais sintetizados.

As diferentes intensidades observadas no difratograma (Figura 60) e nos espectros de refletância (Figura 60) referem-se às razões molares entre Ta_2O_5 e $BiVO_4$ para cada heterojunção estudada.

Figura 60 - Espectro de reflectância difusa dos compostos $Ta_2O_5/BiVO_4$ -M, $Ta_2O_5/BiVO_4$ -0,5H, $Ta_2O_5/BiVO_4$ -1H e $Ta_2O_5/BiVO_4$ -2H.



Fonte: do autor.

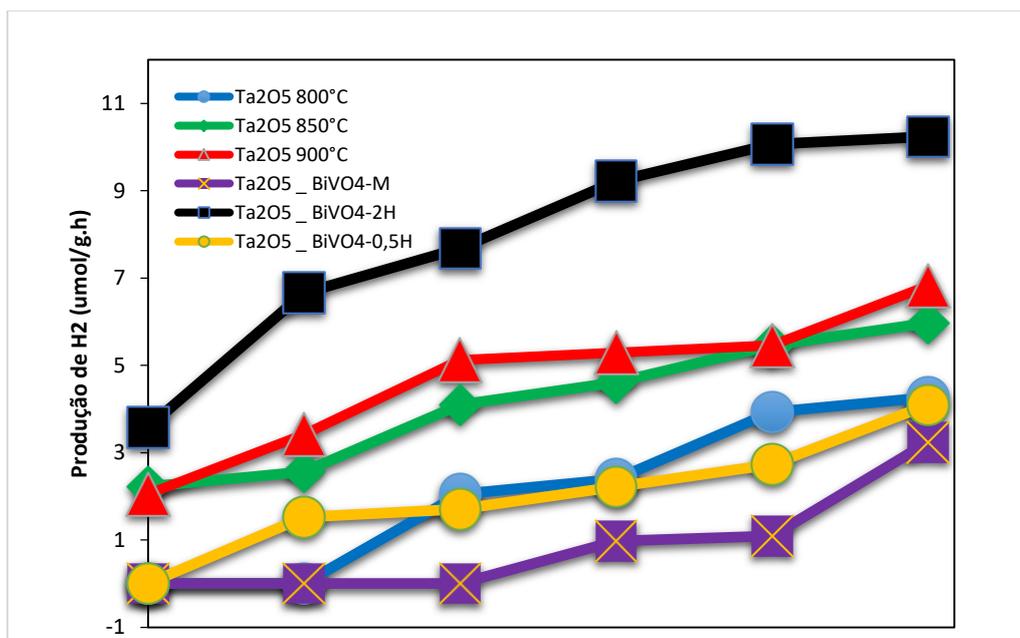
No entanto, $Ta_2O_5/BiVO_4$ -2H tem maior absorção na região do visível (maior teor de $BiVO_4$), o que maximiza a absorção de luz e o número de elétrons/buracos envolvidos no processo fotoquímico. Para os compósitos de $Ta_2O_5/BiVO_4$ é visto duas regiões de absorção, sendo a primeira em 340 nm e a última em 504 nm.

6.2 Fotogeração de H₂

Após todo o processo de caracterização dos fotocatalisadores sintetizados (NTs de Ta₂O₅, nanopartículas de BiVO₄ e do compósito Ta₂O₅-BiVO₄), avaliou-se a atividade fotocatalítica para evolução de H₂ através da quebra da molécula da água. A solução reacional foi composta por 15 ml de água Milli Q, pelo par redox Fe³⁺/Fe²⁺ [37] além de 4,25 mg dos semicondutores sintetizados. A Figura 60 mostra o gráfico de evolução de H₂ em função do tempo de irradiação, na presença de um filtro 1.5 Am, de maneira que a radiação aplicada corresponde a emitida por um sol.

Primeiramente, usamos Ta₂O₅ para produção de H₂ (Figura 61). A taxa de produção é sensível à temperatura de tratamento térmico dos nanotubos de Ta₂O₅, com uma produção de 4,26, 5,97 e 6,82 μmol g⁻¹ para nanotubos tratados termicamente a temperaturas de 800, 850 e 900 °C, respectivamente. Os resultados de produção de hidrogênio apresentados são mais uma evidência da melhoria da cristalinidade com temperaturas mais altas de tratamento térmico para Ta₂O₅.

Figura 61 - Gráfico de evolução de H₂ para os compostos formados pelos NTs de Ta₂O₅ (800°C, 850° e 900°C), Ta₂O₅/BiVO₄-M, Ta₂O₅/BiVO₄-0,5H, e Ta₂O₅/BiVO₄-2H na presença do par redox Fe³⁺/Fe²⁺.



Fonte: do autor.

Foi observada atividade fotocatalítica de evolução de H₂ para todos os materiais sintetizados nesse trabalho. De acordo com a Figura 61 é possível perceber uma maior evolução de H₂ para o compósito formado pela maior concentração molar de Bi e menor concentração molar de Ta (Ta₂O₅_BiVO₄-2H), a evolução de H₂ foi de 10,3 μmol/g. Toda a reação ocorreu com auxílio do par redox Fe³⁺/Fe²⁺, sendo esse importante na captura do elétron da banda de condução do BiVO₄, que após ser removido da banda de valência e promovido para banda de condução do BiVO₄, sofreria a recombinação com o buraco gerado em sua banda de valência. Assim, o par redox capta o elétron gerado pelo BiVO₄ e o conduz para os NTs de Ta₂O₅.

Tabela 13 - Quantidade de hidrogênio produzida após 3h de irradiação UV-Vis para os materiais sintetizados.

Amostras	H₂ (μmol/g.h)
NTs Ta ₂ O ₅ 800°C	4,4
NTs Ta ₂ O ₅ 850°C	6,0
NTs Ta ₂ O ₅ 900°C	6,7
Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -M	2,8
Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -0,5H	4,2
Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -2,0H	10,3

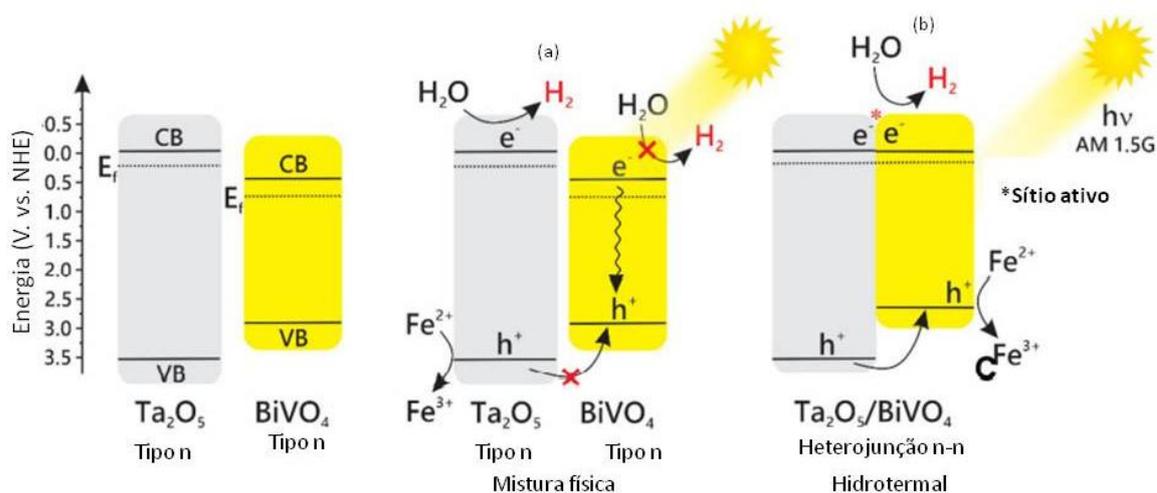
Fonte: do autor.

De acordo com a Tabela 13, é possível observar que todas as amostras sintetizadas apresentaram evolução de H₂ nas condições aqui já descritas. Nota-se que o compósito formado pelos NTs de NTs Ta₂O₅_BiVO₄-2H apresentou uma maior evolução de H₂.

Um aspecto que chama a atenção nesse compósito, é que a concentração molar de Bi alterou significativamente a evolução de H₂. No compósito em que a

concentração de Ta foi maior em relação a concentração de Bi, percebe-se uma menor evolução de H_2 . Esse comportamento pode ser explicado pela presença do Bi no compósito, injetando uma maior quantidade de elétrons para o tântalo. Dessa forma mais elétrons se apresentam disponíveis para o Ta promover a redução em sua banda de condução, e como consequência observa-se uma maior evolução de H_2 . A Figura 62 traz uma representação esquemática do mecanismo fotocatalítico dos compósitos aqui estudados.

Figura 62 - (a) Níveis de energia relativa das bandas dos semicondutores Ta_2O_5 e $BiVO_4$ antes da formação da heterojunção. O possível mecanismo fotocatalítico para evolução de H_2 com $Ta_2O_5/BiVO_4$ sob irradiação solar simulada na amostra produzida através da (b) mistura física e por (c) tratamento hidrotérmico.



Fonte: do autor.

Sob irradiação, os componentes $BiVO_4$ e Ta_2O_5 são excitados. Quando ocorre a mistura física ($Ta_2O_5/BiVO_4$ -M), a ausência da interface entre os semicondutores faz com que eles atuem individualmente no processo de fotocatalise (Figura 62B). Os elétrons fotogerados por Ta_2O_5 são aplicados na produção de H_2 , enquanto a recombinação de portadores de carga fotogerados em $BiVO_4$ ocorre devido ao nível de energia desfavorável para a produção de H_2 . Na heterojunção nn formada por tratamento hidrotérmico ($Ta_2O_5/BiVO_4$ -2H, Figura 62b), a excitação do sistema produz portadores de carga em ambos os semicondutores. Sugere-se que, como observado por Xu et al. [139] o campo elétrico formado após a excitação do

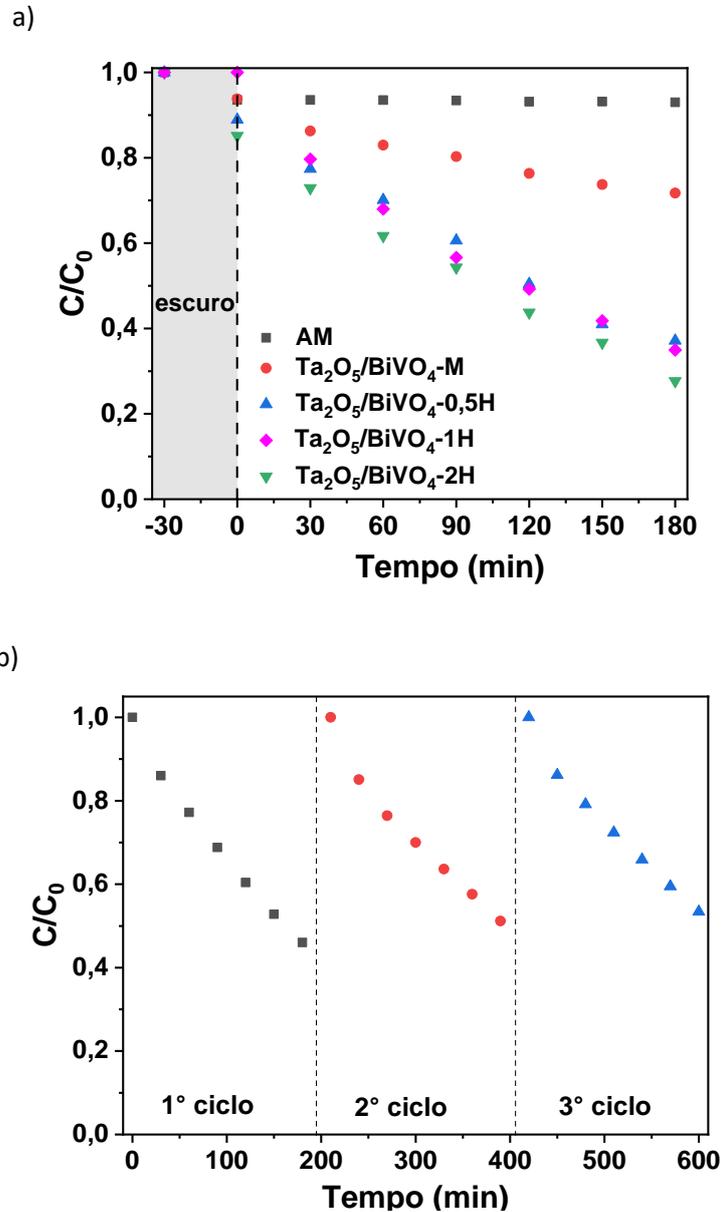
semicondutor permite um fluxo de elétrons para a região de interface, permitindo melhorar o desempenho da heterojunção na produção de hidrogênio devido à melhor absorção óptica do BiVO_4 na região do visível.

Como o compósito está em contato com um agente de sacrifício, enquanto as espécies Fe^{2+} consomem os fotoburacos formados no BV do BiVO_4 , os portadores minoritários (buracos) são transferidos do BV do Ta_2O_5 para o BV do BiVO_4 através da heteroestrutura otimizada, inibindo o elétron recombinando de buracos na estrutura de Ta_2O_5 . Isso justifica a baixa eficiência da mistura mecânica ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-M}$) para fotocatalise e a melhora apresentada pelo material após o tratamento hidrotérmico. Assim, o $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4$ tratado hidrotérmicamente apresenta um grande aumento na interface entre os semicondutores além de possibilitar que a heterojunção n-n produzida seja promissora no tratamento de efluentes ambientais e na produção de energia limpa, contribuindo para a química verde e engenharia de materiais.

6.3 Fotodegradação do azul de metileno pelo compósito $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-BiVO}_4$

O desempenho fotocatalítico da mistura mecânica ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-M}$) foi avaliado na fotodegradação AM (Figura 63). Em comparação com o BiVO_4 puro, esta mistura resultou em um pior desempenho de fotodegradação, refletindo a necessidade de uma metodologia alternativa para formar heterojunções eficientes. Assim, empregamos o método hidrotérmico para formar a heterojunção em diferentes condições ($\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-M}$, 0,5H, 1H e 2H) e os testamos na fotodegradação AM (Figura 63a).

Figura 63 - (a) Curvas fotocatalíticas de $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-M}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-0,5H}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-1H}$ e $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-2,0H}$. (b) Ciclos de reutilização de $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-2H}$ para fotodegradação do azul de metileno.

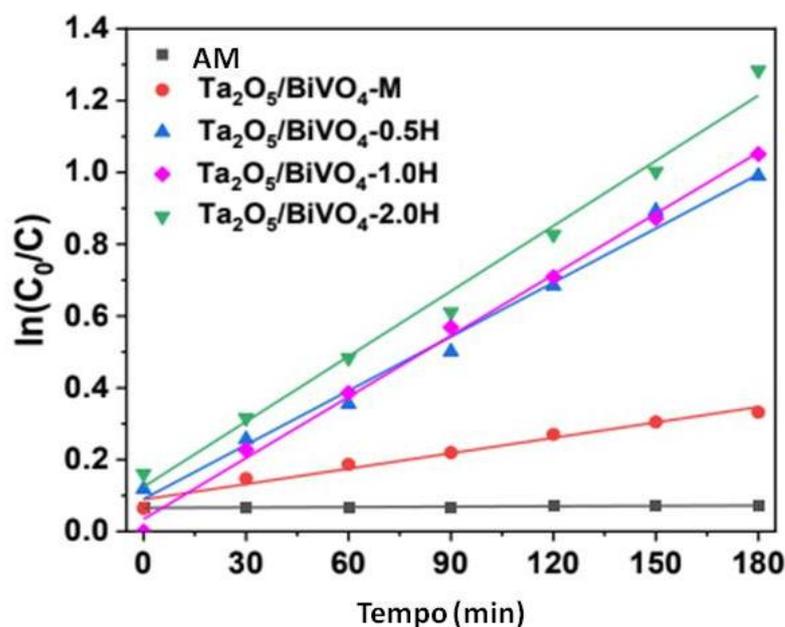


Fonte: do autor.

Comparando as heterojunções, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-M}$ decompôs 28,3% da AM em 180 min, enquanto $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-0,5H}$ degrada 62,9%, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-1H}$ 65,1% e $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{BiVO}_4\text{-2H}$ 72,3%. Esses resultados demonstram que a mistura de ambos os semicondutores por meio de uma abordagem hidrotérmica é uma rota eficaz para a formação de heterojunções. A reutilização do catalisador foi avaliada através de três

ciclos de fotodegradação do azul de metileno durante um período de 3 h cada. Conforme visto na Figura 63b, ao final do 2° e 3° ciclo, 90,1 e 86,4% do desempenho fotocatalítico são mantidos. Por meio do modelo cinético de reação de pseudo-primeira ordem das heterojunções $Ta_2O_5/BiVO_4$ (Figura 64), o desempenho fotocatalítico da degradação de AM foi analisado. Os dados são apresentados na Tabela 14.

Figura 64 - Cinética da fotodegradação do azul de metileno em $Ta_2O_5/BiVO_4$ -M, $Ta_2O_5/BiVO_4$ -0,5H, $Ta_2O_5/BiVO_4$ -1H e $Ta_2O_5/BiVO_4$ -2H.



Fonte: do autor.

A heterojunção $Ta_2O_5/BiVO_4$ -2H, com k igual a $6,06 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Tabela 14, amostra 5) apresenta desempenho superior em relação ao $Ta_2O_5/BiVO_4$ -0,5H (Tabela 14, amostra 3) e $Ta_2O_5/BiVO_4$ -M (Tabela 14, amostra 2). A efetiva formação do heterojunção permite melhorias significativas nas propriedades fotocatalíticas do material. A mistura mecânica entre Ta_2O_5 e $BiVO_4$ ($Ta_2O_5/BiVO_4$ -M) não apresenta melhora significativa, devido à ação individual de cada semicondutor. O tratamento hidrotérmico permite um melhor contato interfacial entre semicondutores, conforme observado através de imagens SEM (Figuras 59b-59d), justificando o maior valor de k [135,136].

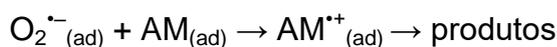
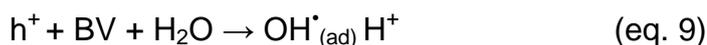
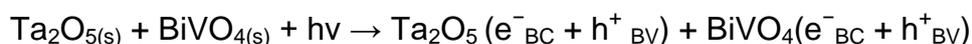
Tabela 14 - A constante de taxa de pseudo-primeira ordem (k) de fotodegradação de AM em Ta₂O₅/BiVO₄-M, Ta₂O₅/BiVO₄-0,5H, Ta₂O₅/BiVO₄-1H e Ta₂O₅/BiVO₄-2H.

Amostra	K/min ⁻¹	R ²
1 Sem fotocatalisador	3,55x10 ⁻⁵	0,89616
2 Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -M	1,43x10 ⁻³	0,97544
3 Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -0,5H	5,02x10 ⁻³	0,98981
4 Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -1H	5,3x10 ⁻³	0,99681
5 Ta ₂ O ₅ /BiVO ₄ -2H	6,06x10 ⁻³	0,98793

R²: Coeficiente de determinação

Fonte: do autor.

Ao absorver a radiação eletromagnética, o Ta₂O₅/BiVO₄ é excitado produzindo portadores de carga, como elétrons na banda de condução (e⁻ BC) e buracos na banda de valência ((h⁺) BV) (equação 9). O mecanismo de fotodegradação do AM proposto é dividido em duas etapas, ocorrendo simultaneamente. Primeiramente, os elétrons fotogerados reagem com o O₂ adsorvido na heterojunção, produzindo o íon superóxido (O₂^{-•}) (equação 9). Na segunda etapa, os buracos são capturados pela água na solução, produzindo os radicais hidroxila (OH[•]) (equação 9). As espécies O₂^{-•} e OH[•] são altamente reativas, atuando diretamente na fotodegradação do AM (equação 9) [137].



No desdobraimento fotocatalítico da água, apesar de melhor absorção na região do visível, o BiVO_4 possui transporte de elétrons deficiente e posição da banda de condução inadequada para produzir H_2 ; no entanto, é promissor para a produção de O_2 ; portanto, não foi testado individualmente para H_2 produção [138]. Além disso, $900\text{ }^\circ\text{C}$ também foi o tratamento térmico ideal para a degradação do AM.

7 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Em virtude de todo o processo de preparação e caracterização dos materiais aqui citados, foi possível obter algumas importantes conclusões referentes a esta tese de doutorado.

A síntese do BiVO_4 através do método hidrotermal se mostra mais eficaz para a formação de uma estrutura com propriedades ópticas na região do visível.

No que se refere a capacidade do BiVO_4 funcionar no proponente trabalho como foto-oxidante, foi constatado que o mesmo funciona eficazmente no processo de fotodegradação do azul de metileno e para evolução de H_2 quando no compósito de $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-BiVO}_4$ de concentração 1 mol/L de Bi.

De acordo com o observado por MET, a presença de uma estrutura polimorfa é observada para o BiVO_4 , na qual apresenta uma pequena região com nanopartículas alongadas (Scheelita) e outra predominantemente com cristais hexagonais (clinobisvanita).

Através do processo de anodização das chapas de tântalo, foram obtidos os nanotubos de Ta_2O_5 , dos quais fizeram parte do compósito com o BiVO_4 .

Os valores encontrados para o *band gap* dos NTs de Ta_2O_5 (3,8 eV), está de acordo com os trabalhos presentes na literatura, mostrando ser um semicondutor adequado para ser utilizado como foto-redutor. Além dos resultados das propriedades ópticas, para Ta_2O_5 , vimos que o compósito formado pela combinação entre Ta_2O_5 e BiVO_4 mostra-se eficaz para reações fotocatalíticas de produção de H_2 .

A amostra do compósito $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-BiVO}_4\text{-2H}$ mostrou-se eficiente para produção de H_2 correspondendo a 10,3 $\mu\text{mol/g.h}$. A eficiência observada no processo fotocatalítico pode ser dada ao equilíbrio entre as reações de fotogeração do para elétron/buraco. Desta maneira, os materiais até então estudados mostram-se promissores para aplicação na fotocatalise.

REFERÊNCIAS

- [1] Oparin, A. I. *Genesis and Evolutionary Development of Life*. Academic Press, New York and London, 1968.
- [2] Matsuno, K.; Dose, K.; Harada, K.; Rohlfing, D. L. *Molecular Evolution and Protobiology*. Plenum Press, New York, 1984.
- [3] Robson, A. D.; Pitman, M. G. *Interactions between Nutrients in Higher Plants*. Inorganic Plant Nutrition, 1983.
- [4] Yanan, X.; Iskander, M. I.; Patrícia, J. H. The influence of photoperiod and light intensity on the growth and photosynthesis of *Dunaliella salina* (chlorophyta) CCAP 19/30. *Plant Physiol. Biochem.* **2016**, 106, 305-315.
- [5] Watts, P. *Energy Needs, Choices and Possibilities*. Scenarios to 2050. Global Business Environment Shell International, 2001.
- [6] Goldenstein, M.; Azevedo, R. L. S. Combustíveis alternativos e inovações no setor automotivo: será o fim da "era do petróleo"? *BNDES Setorial, Rio de Janeiro.* **2006**, 23, 235-266.
- [7] Neto, E. H. G. *"Hidrogênio, Evoluir sem Poluir: A Era do Hidrogênio, das Energias Renováveis e das Células a Combustível"*. Ed. Brasil H₂ Fuel Cell Energy. Curitiba-Brasil, 2005.
- [8] Kaiwen, L.; Bin, Y.; Economic analysis of hydrogen production from steam reforming process: A literature review. *Energy sources, part b: economics, planning, and policy.* **2018**, 13: 2, 109-115.
- [9] Corbo, P.; Migliardini, F.; Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. *International Journal of hydrogen energy.* **2007**, 32, 1, 55-66.
- [10] Castro, J.; Rivera, T. R.; Bouallou, C.; Hydrogen production from natural gas: autothermal reforming and CO₂ capture. *Chemical Engineering Transactions.* **2010**, 21, 163-168.

- [11] Santo, R. K.; Sales, L. B. V.; Franco, Noélia.; Silva, I. S. E.; Machado, G. Influência de nanopartículas bimetálicas de prata e ouro sobre pentóxido de tântalo na fotogeração de hidrogênio. *Revista de engenharia e tecnologia*. **2020**, 12, 236-246.
- [12] <https://www.iberdrola.com>. Acessado em 08/04/21.
- [13] Foladori, G.; Invernizzi, N. Nanotecnologías en la Alimentación y Agricultura. Montevideo: Universidad de la República. **2008**, 1-116.
- [14] Rashba, E.; Gamota, D. Anticipatory standards and the commercialization of nanotechnology. *J. Nanopart. Res.* **2003**, 5, 401-407.
- [15] Jia, Q.; Iwase, A.; Kudo, A. BiVO₄-Ru/SrTiO₃:Rh composite Z-scheme photocatalyst for solar water splitting. *Chem. Sci.* **2014**, 5, 1513-1519.
- [16] Akihide, I.; Yun, H. N.; Yoshimi, I.; Akihiko, K.; Rose, A. Reduced graphene oxide as a solid-state electron mediator in z scheme photocatalytic water splitting under visible light. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11054-11057.
- [17] Suzuki, T. M.; Saeki, S.; Sekizawa, K.; Kitazumi, K.; Takahashi, N.; Morikawa, T. Photoelectrochemical hydrogen production by water splitting over dual-functionally modified oxide: p-Type N-doped Ta₂O₅ photocathode active under visible light irradiation. *Appl. Catal. B: Environ.* **2017**, 202, 597-604.
- [18] Castro, I. A. "Síntese de WO₃ e de heteroestruturas WO₃/TiO₂ pelo método de oxidação por peróxido e avaliação do potencial como fotocatalisadores. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos-SP, 2015.
- [19] Moya, J. R. G.; Basabe, Y. G.; Rocco, M. L. M.; Pereira, M. B.; Princival, J. L.; Almeida, L. C.; Araújo, C. M.; David, D. G. F.; Silva, A. F.; Machado, G. Effects of the large distribution of CdS quantum dot sizes on the charge transfer interactions into TiO₂ nanotubes for photocatalytic hydrogen generation. *Nanotechnol.* **2016**, 27, 285401.
- [20] Wang, X.; Liu, G.; Chen, Z. G.; Li, F.; Wang, L.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M. Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by prolonging the lifetime of carriers in ZnO/CdS heterostructures. *Chem. Commun.* **2009**, 30, 3452-3454.

- [21] Zou, H.; Dong, C.; Li, S.; Im, C.; Jin, M.; Yao, S.; Cui, T.; Tian, W.; Liu, Y.; Zhang, H. Effect of Surface Trap States on Photocatalytic Activity of Semiconductor Quantum Dots. *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 9312–9319.
- [22] Maeda, K. Z-scheme Water Splitting using Two Different Semiconductor Photocatalysts. *ACS. Catal.* **2013**, 3, 1486-1503.
- [23] Kato, H.; Kudo, A.; New tantalate photocatalysts for water decomposition into H₂ and O₂. *Chem Phys Lett.* **1998**, 295, 487-492.
- [24] Tokunaga, S.; Kato, H.; Kudo, A. Selective Preparation of Monoclinic and Tetragonal BiVO₄ with Scheelite Structure and Their Photocatalytic Properties. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4624-4628.
- [25] Sivakumar, V.; Suresh, R.; Giribabu, K.; Nayayanan, V. BiVO₄ nanoparticles: Preparation, characterization and photocatalytic activity. *Cogent Chem.* **2015**, 1-10.
- [26] Abe, R. Z-Scheme Water Splitting into H₂ and O₂ Under Visible Light. *Nanostruct. Photocatalysts, NanostructSci. and Technology.* 443-461, **2016**.
- [27] Grewe, T.; Meggouh, M.; Tiysiz, H. Nanocatalysts for Solar Water Splitting and a Perspective on Hydrogen Economy. *Chem. Asian J.* **2016**, 11, 22 – 42.
- [28] Ghicov, A.; Macak, J. M.; Tsuchiya, H.; Kunze, J.; Haeublein, V.; Frey, L.; Schmuki. Ion Implantation and Annealing for an Efficient N-Doping of TiO₂Nanotubes. *Nano Lett.* **2006**, 6, 1080-1082.
- [29] Malvino A. P. *Eletrônica*, McGraw-Hill, São Paulo, 4^o Ed. Person education, 1986.
- [30] Alves, E. O. Propriedades Físicas do Bi₂Te₃. Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal do rio Grande do Norte-UFRN, 2007.
- [31] Callen, H. B. *Thermodynamics and introduction to thermostatistics*, 2nd edition, John wiley& Sons, New York, 1985.
- [32] Tellurex corporation na introduction to thermoelectric. <https://www.tellurex.com/cthermo.html/> (acessado em 25 de Abril de 2018).
- [33] Melcor. Melcorthermal solutions. <https://www.melcor.com/> (acessado em 25 de Abril de 2018).

- [34] Marques, A. E. B.; Cruz, E. C. A.; Júnior, S. C. *Dispositivos semicondutores: diodos e transistores* – 4 ed. São Paulo: Érica, 1998.
- [35] Swart, J. W. *Semicondutores. Fundamentos, Técnicas e Aplicações*. EditoraUnicamp, 2008.
- [36] Zhang, P.; Zhang, J.; Gong, J. Tantalum-based semiconductors for solar water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 4395-4422.
- [37] Hu, Y.; Fan, J.; Pu, C.; Li, H.; Liu, E.; Hu, X.; J. Facile synthesis of double cone-shaped $\text{Ag}_4\text{V}_2\text{O}_7/\text{BiVO}_4$ nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity for environmental purification. *Photochem. Photobiol. A* **2017**, 337, 172-183.
- [38] Xue, D.; Wang, J.; Wang, Y.; Sun, G.; Cao, J.; Bala, H.; Zhang, Z. Enhanced methane sensing properties of WO_3 nanosheets with dominant exposed (200) facet via loading of SnO_2 nanoparticles. *Nanomaterials*. **2019**, 9, 351.
- [39] He, X.; Gan, J.; Li, H.; J. Novel n-n heterojunction nanocomposite constructed by g- C_3N_4 nanosheets and $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nanoparticles: Facile fabrication and improved photocatalytic activity for N_2 fixation under visible light. *Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2021**, 127, 119-128.
- [40] Liu, K.; Zhang, H.; Muhammad, Y.; Fu, T.; Tang, R.; Tong, Z.; Wang, Y. Fabrication of n-n isotype $\text{BiOBr-Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunctions by inserting Bi_2WO_6 nanosheets onto BiOBr microsphere for the superior photocatalytic degradation of ciprofloxacin and tetracycline. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, 274, 118992.
- [41] Ma, L.; Xu, J.; Li, L.; Mao, M.; Zhao, S. Hydrothermal synthesis of WO_3/CoS_2 n-n heterojunction for Z-scheme photocatalytic H_2 evolution. *New J. Chem.* **2020**, 44, 18326.
- [42] Carmona, R. J.; Velasco, L. F.; Hidalgo, M. C.; Navío, J. A.; Ania, C. O. Carbon materials as additives to WO_3 for an enhanced conversion of simulated solar light. *Appl. Catal., A*. **2015**, 505, 467.
- [43] Fernandes, J. A.; Migowski, P.; Fabrim, Z.; Feil, A. F.; Rosa, G.; Khan, S.; Machado, G. J.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Santos, M. J. L.; Dupont, J. TiO_2 nanotubes sensitized with CdSe via RF magnetron sputtering for

photoelectrochemical applications under visible light irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 9148.

[44] Nozik, A. J. Photochemical diodes. *Appl. Phys. Lett.* **1977**, 30, 567-569.

[45] Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Wilke, R. H. T.; Sharma S.; Shankar, K.; Latempa, T, J.; Choi, K. S.; Grimes, C. A. p-Type Cu-Ti-O Nanotube Arrays and Their Use in Self-Biased Heterojunction Photoelectrochemical Diodes for Hydrogen Generation. *Nano Lett.* **2008**, 8, 1906-1911.

[46] Bai, Y.; Mora-Seró, I. Angelis, F.; Bisquert, J.; Wang, P. Titanium Dioxide Nanomaterials for Photovoltaic Applications. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10095–10130.

[47] Emerson, D. T. The work of Jagadish Chandra Bose, 100 years of mm-wave Research. *Int. Microwave Symp. Digest.* **1997**, 2, 553-556.

[48] Kruse, P. W.; McGlauchlin, L. D.; McQuistan, R. D. "*Elements of infrared technology – generation, transmission and detection*". John Wiley and Sons Inc. 2nd Ed, **1963**.

[49] Chaiwichian, S.; Inceesungvorn, B.; Pingmuang, K.; Wetchakun, K.; Phanichphant, S.; Wetchakun, N. Synthesis and Characterization of the Novel BiVO₄/CeO₂ Nanocomposites. *Eng. J.* **2012**, 16, 13-16.

[50] Wang, Q.; Hisatomi, T.; Jia, Q.; Tokudome, H.; Zhong, M.; Wang, C.; Pan, Z.; Takata, T.; Nakabayashi, M.; Shibata, N.; Li, Y.; Sharp, I.; Kudo, A.; Yamada, T.; Domen, K. Scalable water splitting on particulate photocatalyst sheets with a solar-to-hydrogen energy conversion efficiency 1%. *Nat. Mater.* **2016**, 15, 611-615.

[51] Bajaj, R.; Sharma, M.; Bahadur, D. Visible light-driven novel nanocomposite (BiVO₄/CuCr₂O₄) for efficient degradation of organic dye. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 6736–6744.

[52] Huang, S. Y.; Schlichthorl, G.; Nozik, A. J.; Frank, A. J. Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 2576–2582.

[53] Du, H.; Liu, Y.; Shen, C.; Xu, A. Nanoheterostructured photocatalysts for improving photocatalytic hydrogen production. *Chin. J. Cat.* **2017**, 38, 1295–1306.

- [54] Liao, C. H.; Huang, C. W.; Wu, J. C. S. Hydrogen Production from Semiconductor-based Photocatalysis via Water Splitting. *Catalysts*. **2012**, 2, 490-516.
- [55] Kluge, R. A. *Fisiologia Vegetal- Fotossíntese*. Universidade de São Paulo, Departamento de Ciências Biológicas, 2008.
- [56] Sasaki, Y.; Kato, H.; Kudo, A. $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+/2+}$ and $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+/2+}$ Electron Mediators for Overall Water Splitting under Sunlight Irradiation Using Z-Scheme Photocatalyst System. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5441–5449.
- [57] Kudo, A. Z-scheme photocatalyst systems for water splitting under visible light irradiation. *MRS Bull.* **2011**, 36, 32-38.
- [58] Abe, R.; Sayama, K.; Sugihara, H. Development of New Photocatalytic Water Splitting into H_2 and O_2 using Two Different Semiconductor Photocatalysts and a Shuttle Redox Mediator IO_3^-/I^- . *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 16052-16061.
- [59] Isimjan, T. T.; Maity, P.; Llorca, J.; Ahmed, T.; Parida, M. R.; Mohammed, O. F.; Idriss, H. Comprehensive Study of All-Solid-State Z-Scheme Photocatalytic Systems of ZnO/Pt/CdZnS. *ACS Omega*. **2017**, 2, 4828–4837.
- [60] Wei, S. H. Overcoming the doping bottleneck in semiconductors. *Comput. Mater. Sci.* **2004**, 30, 337–348.
- [61] Zhang, W.; Chen, Y.; Wang, X.; Yan, X.; Xu, J.; Zeng, Z. Formation of N-N type heterojunction based tin organic-inorganic hybrid perovskite composites and its function in photocatalytic field. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 6980-6989.
- [62] Verne, J. *A ilha misteriosa*. Rio de Janeiro: Ed. Matos Peixoto, 1965.
- [63] Han, H. S.; Shin, S.; Kim, D. H.; Park, I. J.; Kim, J. S.; Huang, P.; Lee, J.; Cho, I.; Zheng, X. Boosting the solar water oxidation performance of a BiVO_4 photoanode by crystallographic orientation control. *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11, 1299-1306.
- [64] Kudo, A.; Omori, K.; Kato, H. A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO_4 Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11459-11467.

- [65] Frost, R. L. Henry, D. A.; Weier, M. L.; Martens, W. Raman spectroscopy of three polymorphs of BiVO_4 : clinobisvanite, dreyerite and pucherite, with comparisons to $(\text{VO}_4)^{3-}$ bearing minerals: namibite, pottsite and schumacherite. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, 37, 722-732.
- [66] Qu, Z.; Liu, P.; Yang, X.; Wang, F.; Zhang, W.; Fei, C. Microstructure and Characteristic of BiVO_4 Prepared under Different pH Values: Photocatalytic Efficiency and Antibacterial Activity. *Mater.* **2016**, 9, 129.
- [67] Joa, W. J.; Kangb, H. K.; Kongc, K.; Leed, Y, S.; Parkb, H.; Leed, Y.; Buonassisid, T.; Gleasona, K. K.; Lee, J. S. Phase transition-induced band edge engineering of BiVO_4 to split pure water under visible light. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46, 4599-606.
- [68] Timmaji, H. K. Bismuth-based oxide semiconductors: Mild synthesis and practical applications. Doctoral thesis of Philosophy, the University of Texas at Arlington, **2011**, 7520-7535.
- [69] Huang, Z. F.; Pan, L.; Zou, Ji-Jun.; Zhanga, X.; Wang, Li. Nanostructured bismuth vanadate-based materials for solar-energy-driven water oxidation: a review on recent progress. *Nanosc.* **2014**, 6, 14044.
- [70] Gonçalves, R. V. Síntese e aplicação de nanotubos de óxido de tântalo fabricados por anodização: um promissor fotocatalisador para fotogeração de hidrogênio. Tese de Doutorado em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, 2012.
- [71] Hisatomi, T.; Kubota, J.; Domen, K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7520-7535.
- [72] Adhikari, S. P.; Hood, Z. D.; More, K. L.; Ivanov, I.; Zhang, L.; Grossab, M.; Lachgar, A. Visible light assisted photocatalytic hydrogen generation by $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{TaON}/\text{Bi}_2\text{O}_3$, and $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{Bi}_2\text{O}_3$ composites. *RSC Adv.* **2015**, 5, 54998.
- [73] Lebyedyeva, T.; Kryvyi, S.; Lytvyn, P.; Skoryk, M.; Shpylovyi, P. Formation of Nanoporous Anodic Alumina by Anodization of Aluminum Films on Glass Substrates. *Nano Research. Lett.* DOI 10.1186/s11671-016-1412-y, **2016**.

- [74] Park, Y. J.; Kim, J. W.; Ali, G.; Kim, H. J.; Addad, Y.; Cho, S. O. Fabrication of Uniform Nanoporous Oxide Layers on Long Cylindrical Zircaloy Tubes by Anodization Using Multi-Counter Electrodes. *Nano Research Lett.* doi:10.1186/s11671-016-1774-1, **2017**.
- [75] Wang, Q.; Huang, J. Y.; Li, H. Q.; Zhao, A. A.; Wang, Y.; Zhang, K.; Sun, H.; Lai, Y. Recent advances on smart TiO₂ nanotube platforms for sustainable drug delivery applications. *Inter. J. Nanomedicine*. **2017**, 12, 151–165.
- [76] Araújo, M. A. “Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotoeletrocatalíticas dos fotoanodos BiVO₄ e BiVO₄/FeOOH”. Dissertação de Mestrado em química, Universidade Federal de São Carlos, SP, 2015.
- [77] Jenkins, R. Snyder, R. L. Introduction to X-ray powder diffractometry. *Wiley-Interscience*. New York, 1996.
- [78] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- [79] Sayama, K.; Yoshida, R.; Kusama, H.; Okabe, K.; Abe, Y.; Arakawa, H. Photocatalytic decomposition of water into H₂ and O₂ by a two-step photoexcitation reaction using a WO₃ suspension catalyst and an Fe³⁺/Fe²⁺ redox system. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 277, 387.
- [80] Meggitt, G.; Tamming the rays: a history of radiation and protection. *Ratings & Reviews (ebook)*, 2013.
- [81] Bowers, B. X-rays: their discovery and applications. *London, H.M.S.O*, 1970.
- [82] Pereira, A. M. R. Estudo do Impacto da Descoberta dos Raios-X e das suas Aplicações Médicas em Portugal. Dissertação de Mestrado em Química, Saúde e Nutrição, Universidade de Lisboa, 2012.
- [83] Hilliard, S.; Friedrich, D.; Kressman, S.; Strub, H.; Artero, V.; Laberty-Robert, C. Solar-Water-Splitting BiVO₄ Thin-Film Photoanodes Prepared By Using a Sol–Gel Dip-Coating Technique. *ChemPhotoChem*. **2017**, 1, 1–9.
- [84] Zhou, L.; Wang, W.; Zhang, L.; Xu, H.; Zhu, W. Single-Crystalline BiVO₄ Microtubes with Square Cross-Sections: Microstructure, Growth Mechanism, and Photocatalytic Property. *J. Phys. Chem. C*. **2007**, 111, 13659-13664.

- [85] Park, Y.; McDonald, K. J.; Choi, K. S. "Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation". *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2321-2337.
- [86] Bierlein, J. D.; Sleight, A. W. Ferroelasticity in BiVO_4 . *Solid. State. Commun.* **1975**, 16, 69-70.
- [87] Wan, Y.; Wang, S.; Luo, W.; Zhao, L. Impact of Preparative pH on the Morphology and Photocatalytic Activity of BiVO_4 . *Int. J. Photoenergy.* **2012**, 1, 1-7.
- [88] Atkins, P. Princípios de química: Questionando a vida moderna e meio ambiente. *Oxford: Oxford University, Porto Alegre, Bookman*, 2001.
- [89] Hazen, R. M.; Mariathasan, J. M. Bismuth vanadate: a high-pressure, high-temperature crystallographic study of the ferroelastic-paraelastic transition. *Sci.* **1982**, 216, 991-993.
- [90] Nei, M.; Murayama, T.; Chakraborty, R.; The bottleneck effect and genetic variability in populations. *Evolution.* **1975**, 29, 1-10.
- [91] Jie, Y.; Eysel, W. New phases and solid solutions in the systems $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5/\text{As}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5$. *Powder Diffr.* **1995**, 10, 76-80.
- [92] Ballarini, N.; Battisti, A.; Cavani, F. "The combination of propane partial oxidation and of WGS reaction in a single catalytic bed, and the self-adapting catalytic properties of vanadium oxide catalyst". *Appl. Catal. A.* **2006**, 307, 148-155.
- [93] Junior, C. A. Oxidação parcial do propano com catalisadores óxidos de Vanádio e Cério. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- [94] Cullity, B. D.; Stock, S. R. Elements of X-Ray Diffraction. 2nd, *Addison Wesley Publishing Company*, 1978.
- [95] Langford, J. I.; Wilson, A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, 11, 102- 113.

- [96] Shi, W.; Yan, Y.; Yan, X. Microwave-assisted synthesis of nano-scale BiVO₄ photocatalysts and their excellent visible-light-driven photocatalytic activity for the degradation of ciprofloxacin. *Chem. Eng. J.* **2013**, 215-216, 740-746.
- [97] Nguyen, D. T.; Hong, S. Synthesis of BiVO₄ nanoparticles using microwave process and their photocatalytic activity under visible light irradiation. *J. nanosci. nanotechnol.* **2017**, 17, 2690-2694.
- [98] Zhang, L.; Tan, G.; Wei, S.; Ren, H.; Xia, A.; Luo, Y. Microwave hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of TiO₂/BiVO₄ composite photocatalysts. *Ceram. Int.* **2013**, 39, 8597-8604.
- [99] Galembeck, A.; Alves, A. L. BiVO₄ thin film preparation by metalorganic decomposition. *Thin Solid Films.* **2000**, 365, 90–93.
- [100] Wang, D.; Jiang, H.; Zong, X.; Xu, Q.; Ma, Y.; Li, G.; Li, C. Crystal Facet Dependence of Water Oxidation on BiVO₄ Sheets under Visible Light Irradiation. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 1275-1282.
- [101] Timmaji, H. K. Bismuth–Based oxide semiconductors: mild synthesis and practical applications. Doctoral Thesis of Philosophy, Faculty of the Graduate School of the University of Texas, UT Austin, 2011.
- [102] Rajalingam, V. Synthesis and Characterization of BiVO₄ nanostructured materials: application to photocatalysis. Doctoral Thesis of Physique, Institut Des Molecules Et Materiaux Du Mans, IMMM, Le Mans-Laval, 2015.
- [103] Gotic, M.; Music, S.; Ivanda, M.; Soufek, M.; Popovic, S. Synthesis and characterization of bismuth (III) vanadate. *J. Mol. Struct.* **2005**, 744–747, 535-540.
- [104] Hirota, K.; Komatsu, G.; Yamashita, M.; Takemura, H.; Yamaguchi, O. Formation, Characterization and Sintering of alkoxy-derived bismuth vanadate. *Mater. Res. Bull.* **1992**, 27, 823-830.
- [105] Subrata, S.; Chattopadhyay, K.K. Visible light photocatalysis and electron emission from porous hollow spherical BiVO₄ nanostructures synthesized by a novel route. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* **2004**, 58, 52-58.

- [106] Trzcinski, K.; Szkoda, M.; Sawczak, M.; Karczewski, J.; Lisowska-Oleksiak, A. Visible light activity of pulsed layer deposited $\text{BiVO}_4/\text{MnO}_2$ films decorated with gold nanoparticles: The evidence for hydroxyl radicals formation. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 385, 199–208.
- [107] Mohamed, E. A.; Zahran, Z. N.; Naruta, Y. Simple preparation of highly active water splitting FTO/ BiVO_4 photoanode modified with tri-layers water oxidation catalysts. *Journal of Materials Chemistry A.* **2013**, 1-7.
- [108] Ghamri, J.; Baussart, H.; Le Bras, M.; Leroy, J. M. spectroscopic study of $\text{Bi}_x\text{Eu}_{1-x}\text{VO}_4$ and $\text{Bi}_y\text{Gd}_{1-y}\text{VO}_4$ mixed oxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* **1989**, 50, 1237.
- [109] Medeiros, M. E. Estudo de materiais à base de Bismuto (III): Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ modificado pela incorporação de metais alcalinos terrosos. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas-SP, 1995.
- [110] Yu, J.; Kudo, A.; Effects of Structural Variation on the Photocatalytic Performance of Hydrothermally Synthesized BiVO_4 . *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 2163–2169.
- [111] Zhao, Z.; Li, Z.; Zou, Z. Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite BiVO_4 . *Phys. Chem. Chem.* **2011**, 13, 4746–4753.
- [112] Yan, M.; Yan, Y.; Wu, Y.; Shi, W.; Hua, Y. Microwave-assisted synthesis of monoclinic– tetragonal BiVO_4 heterojunctions with enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation of tetracycline. *RSC Adv.* **2015**, 5, 90255–90264.
- [113] Sleight, A. W.; Chen, H.-Y.; Ferretti, A.; Cox, D. E. Crystal growth and structure of BiVO_4 Locality: synthetic Sample: T = 295 K. *Mater. Res. Bull.* **1979**, 14, 1571-1581.
- [114] <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/viewJmol.php?id=17656>.
- [115] Jiang, H.; Daí, H.; Meng, X.; Zhang, L.; Deng, J.; Liu, Y.; Au, C. T. Hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic properties of bismuth vanadate with multiple morphologies and/or porous structures for Methyl Orange degradation. *J. Environ. Sci.* **2012**, 24, 449–457.

- [116] Suarez, C. M.; Hernández, S.; Russo, N. BiVO₄ as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: A short review. *Appl. Catal. A, General*. **2014**, 504, 158-170.
- [117] Jiang, H.; Endo, H.; Natori, H.; Nagai, M.; Kobayashi, K. Fabrication and efficient photocatalytic degradation of methylene blue over CuO/BiVO₄ composite under visible-light irradiation. *Mater. Res. Bull.* **2009**, 44, 700–706.
- [118] Lopes, O. F.; Carvalho, K. T. G.; Nogueira, A. E.; Jr. W. A. Controlled Synthesis of BiVO₄ Photocatalysts: Evidence of the Role of Heterojunctions in their Catalytic Performance Driven by Visible-Light. *Appl. Catal. B: Environ.* **2016**, 188, 87-97.
- [119] Lin, H.; Ye, H.; Chen, S.; Chen, Y. One-pot hydrothermal synthesis of BiPO₄/BiVO₄ with enhanced visible-light photocatalytic activities for methylene blue degradation. *RSC advances*. **2014**, 4, 10968-10974.
- [120] Thalluri, S. R. M.; Martinez-Suarez, C.; Virga, A.; Russo, N.; Saracco, G. Insights from Crystal Size and *Band Gap* on the Catalytic Activity of Monoclinic BiVO₄. *Inter. J. Chem. Eng. Appl.* **2013**, 4, 305-309.
- [121] Faria, D. L. A.; Afonso, M. C.; Edwards, H. G. M. Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais. *Rev. Museu de Arqueol. e Etnologia*. **2002**, 12, 249-267.
- [122] Yu, J.; Zhang, J.; Zhang, Y.; Kudo, A. Synthesis and photocatalytic performances of BiVO₄ by ammonia co-precipitation process. *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 223–228.
- [123] Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*. 2nd.; Academic Press: London, 2002.
- [124] Franklin, D. H.; Wachs, I. E. Determination of vanadium oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, (13), 5031-5041.
- [125] Wei, M.; Zhang, L.; Xiong, Y.; Li, J.; Peng, P. Nanopore structure characterization for organic-rich shale using the non-local-density functional theory

by a combination of N₂ and CO₂ adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 227, 88-94.

[126] Santos, W. S. Desenvolvimento de dispositivos fotoeletroquímicos à base de BiVO₄/Bi₄V₂O₁₁ para conversão de energia solar em energia elétrica ou energia química a partir de resíduos líquidos industriais. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia-MG, 2017.

[127] Pingmuang, K.; Chen, J.; Kangwansupamonkon, W.; Wallace, G. G. Phanichphant, S.; Nattestad, A. Composite Photocatalysts Containing BiVO₄ for Degradation of Cationic Dyes. *Sci. reports.* **2017**, 1-11.

[128] Lamdab, U.; Wetchakun, K.; Phanichphant.; Kangwansupamonkon.; Wechhakun, N. InVO₄-BiVO₄ composite films with enhanced visible light performance for photodegradation of methylene blue. *Catal. Today.* **2016**, 1-12.

[129] Gonçalves, R. V.; Migowski, P.; Wender, H.; Eberhardt, D.; Weibel, D. E.; Sonaglio, F. C.; Zapata, M. J. M.; Dupont, J.; Feil, A. F.; Teixeira, S. R. Ta₂O₅ nanotubes obtained by anodization: Effect of thermal treatment on the photocatalytic for hydrogen production. *J. Phys. Chem. C.* **2012**, 116, 14022.

[130] Khan, S.; Zapata, M. J. M.; Baptista, D. L.; Gonçalves, R. V.; Fernandes, J. A.; Dupont, J.; Santos, M. J. L.; Teixeira, S. R.; Effect of Oxygen Content on the Photoelectrochemical Activity of Crystallographically Preferred Oriented Porous Ta₃N₅ Nanotubes. *J. Phys. Chem. C.* **2015**, 119, 19906.

[131] Khan, S.; Teixeira, S. R.; Santos, M. J. L.; Controlled thermal nitridation resulting in improved structural and photoelectrochemical properties from Ta₃N₅ nanotubular photoanodes. *RSC Adv.* **2015**, 5, 103284.

[132] Stephenson, N. C.; Roth, R. S.; Structural systematics in the binary system Ta₂O₅-WO₃. V. The structure of the low-temperature form of tantalum oxide L-Ta₂O₅. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1971**, 27, 1037.

[133] Sales, L. B. V. Sensibilização de estruturas nanotubulares de pentóxido de tântalo com nanopartículas bimetálicas formadas de prata e ouro para produção de hidrogênio. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco-PE, 2018.

- [134] Chaneliere, C.; Autran, J. L.; Devine, R. A. B.; Balland, B. *Mater. Sci. Eng:R: Reports*, **1998**, 22, 1998, 269-322.
- [135] Melo, M. A.; Wu, Z.; Nail, B. A.; de Denko, A. T.; Nogueira, A. F.; Osterloh, F. E.; Surface Photovoltage Measurements on a Particle Tandem Photocatalyst for Overall Water Splitting. *Nano Lett.* **2018**, 18, 805.
- [136] Han, R.; Melo, M. A.; Zhao, Z.; Wu, Z.; Osterloh, F. E.; Light Intensity/Dependence of Photochemical Charge Separation in the BiVO₄/Ru-SrTiO₃:Rh Direct Contact Tandem Photocatalyst for Overall Water Splitting. *J. Phys. Chem. C.* **2020**, 124, 9724.
- [137] Li, F.; Kang, Y.; Chen, M.; Liu, G.; Lv, W.; Yao, K.; Chen, P.; Huang, H.; Photocatalytic degradation and removal mechanism of ibuprofen via monoclinic BiVO₄ under simulated solar light. *Chemosphere.* **2016**, 150, 139.
- [138] Saxena, S.; Verma, A.; Asha, K.; Biswas, N. K.; Banerjee, A.; Satsangi, V. R.; Shrivastav, R.; Dass, S.; Int. Nanostructured Ni:BiVO₄ photoanode in photoelectrochemical water splitting for hydrogen generation. *J. Hydrogen Energy.* **2020**, 45, 26746.
- [139] Xu, M.; Ye, T.; Dai, F.; Yang, J.; Shen, J.; He, Q.; Chen, W.; Liang, N.; Zai, J.; Qian, X.; Rationally Designed n-n Heterojunction with Highly Efficient Solar Hydrogen Evolution. *ChemSusChem.* **2015**, 8, 1218.

ANEXO A - MATERIAL REPRODUZIDO DE REFERÊNCIA

[1] Henrique B. Gonçalves, Denilson V. Freitas, Emanuely J. Souza, Mauricio A. Melo, Johan R. Gonzalez-Moya, Eduardo Padrón-Hernández, Sherdil Khan e Giovanna Machado. Photocatalytic Performance of Ta₂O₅/BiVO₄ Heterojunction for Hydrogen Production and Methylene Blue Photodegradation. *J. Braz. Chem. Soc.* **2022**, 00, 00, 1-12.

Article

<https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20220002>

J. Braz. Chem. Soc., Vol. 00, No. 00, 1-12, 2022
©2022 Sociedade Brasileira de Química



Photocatalytic Performance of Ta₂O₅/BiVO₄ Heterojunction for Hydrogen Production and Methylene Blue Photodegradation

Henrique B. Gonçalves,^{a,b} Denilson V. Freitas,^a Emanuely J. Souza,^a
Mauricio A. Melo,^c Johan R. Gonzalez-Moya,^d Eduardo Padrón-Hernández,^b
Sherdil Khan^e and Giovanna Machado^{a,b}

^aLaboratório de Pesquisa em Nanotecnologia,
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), 50740-540 Recife-PE, Brazil

^bPrograma de Pós-Graduação em Ciência de Materiais,
Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife-PE, Brazil

^cInstituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista,
Campus do Valonguinho, 24020-141 Niterói-RJ, Brazil

^dDepartment of Chemistry and Biochemistry, Florida International University,
11200 SW 8th Street, Miami, Florida 33199, United States

^eLaboratório de Filmes Finos e Fabricação de Nanoestruturas (L3FNano), Instituto de Física,
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 90650-001 Porto Alegre-RS, Brazil

Forming semiconductor heterojunction is promising for improved photocatalytic performance due to synergistic combination of the best properties of each material. The present study reports a simple hydrothermal strategy to form n-n heterojunction of Ta₂O₅ nanotubes and BiVO₄ microstructures. The Ta₂O₅/BiVO₄ heterojunctions were characterized by Raman spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and their photocatalytic activity was evaluated by hydrogen production and photodegradation of methylene blue (MB) dye in aqueous medium under AM 1.5 G (100 mW cm⁻²) condition. The heterojunctions have optical absorption in the visible region (200-500 nm) with crystal structures defined as monoclinic for BiVO₄ and orthogonal for Ta₂O₅. For MB photodegradation, the Ta₂O₅/BiVO₄ obtained via hydrothermal route showed a photodegradation of 72.3%, compared to 28.3% presented by the sample produced through the mechanical mixture, with the maintenance of 86.4% of its photocatalytic performance after 3 cycles of photodegradation. For H₂ production, hydrothermally prepared Ta₂O₅/BiVO₄ generated 10.2 μmol g⁻¹ of H₂ in 3 h; while Ta₂O₅ nanotubes and mechanical Ta₂O₅/BiVO₄ mixture shows 6.82 and 2.80 μmol g⁻¹, respectively. The results suggest that Ta₂O₅/BiVO₄ is a promising material for applications in photocatalysis, promoting sustainable energy production through hydrogen and for the treatment of effluents containing cationic dyes.

Keywords: photocatalysis, hydrogen, n-n heterojunction, tantalum dioxide, photodegradation

[2] Gonçalves, H. B.; Machado, G; Moya, J. R. G.; Costa, J. C. S. Impact of electron transfer on photocatalyst $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ sensitized with Au nanoparticles system for "Z scheme" hydrogen generation. 46th World Chemistry Congress, 40^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química-SBQ e IUPAC 49th General Assembly. De 09-14 de julho de 2017, São Paulo-SP.

Impact of electron transfer on photocatalyst $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ sensitized with Au nanoparticles system for "Z scheme" hydrogen generation

Henrique Barbosa Gonçalves^{1,2*}, Johan Rene Gonzalez Moya², Jean Claudio Santos Costa²,
Giovanna Machado^{1,2}.

¹Postgraduate program in materials science-PPGMTR, ¹Federal University of Pernambuco, Recife-PE, Brazil.

²Center of strategic Technologies of the Northeast-CETENE, Recife-PE, Brazil.

*henriquebarbosagoncalves@gmail.com

Worldwide there are several challenges associated with the growing demands of environmentally friendly energy sources that can provide greater sustainability and reduce the impact of climate change. The form adopted for energy production is one of the most relevant subjects to be discussed and has led to several alternative studies for the generation of energy. The hydrogen (H_2) has a great potential to store energy and generate clean and renewable energy. In this context, the developments of new materials open different perspectives for production of H_2 from renewable sources like solar energy. In the 70's, Honda and Fujishima proposed the H_2 generation by water splitting process using a TiO_2 as photocatalyst. Since then several works have been development to increase the action of different photocatalyst. For water splitting and subsequent oxidation and reduction reactions, it is very important to choose materials with good physical and chemical properties for efficient O_2 and H_2 evolution, such as BiVO_4 or TiO_2 respectively. This system, when sensitized with nanoparticles (Au), can enhance the activity for H_2 generation. Among several proposed methods we can highlight the "Z scheme", which describes how two coupled photo-reactions by a par redox can make possible the water splitting more efficiently [1,2]. The use of noble metal nanoparticles associated with the photocatalysts allows enhance the production of hydrogen in the "Z scheme". The main goal in this study is obtain a hybrid photocatalyst of $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ sensitized with noble metal nanoparticles to optimize the hydrogen generation in a "Z scheme" system.

According to similar results obtained in our research group, TiO_2 has shown to be very promising in H_2 evolution. Preliminary studies show an H_2 production of 600 $\mu\text{mol/g}$ for the TiO_2 semiconductor sensitized with Au nanoparticles and 1600 $\mu\text{mol/g}$ with CuO nanoparticles. The good efficiency observed by the sensitized semiconductor have been attributed to a greater injection of electrons in the visible region as well as a smaller recombination rates in the semiconductor due to a better charge separation between the different particles in the system.

In this work was obtained TiO_2 nanotubes, subsequently decorate with BiVO_4 nanoparticles. Finally, the hybrid system was sensitized with noble metals nanoparticles by synthesis in-situ. The nanotubes were synthesized by anodization of Ti metallic plates with a purity of 98.6% using an electrolyte solution of Ethylene Glycol (TSG) with 10 wt% H_2O and 0.25 wt% NH_4F , and a potential of 30 V during 30 minutes. The nanotubes obtained were subject to an annealing for 3 hours at 400 °C for crystallization of the samples. The H_2 generation has been evaluating through irradiation of samples with solar simulation and a quantification of H_2 evolution every 30 min with a gas chromatograph. The characterization techniques like MEV, EDS, DRX proving the homogenous distribution of Au and BiVO_4 nanoparticles in the hybrid system. The H_2 generation in the samples sensitized with Au was improved if compared with only the $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ system. The increase of H_2 generation is due a better electron transfer and charge separation in the sensitized samples.

Acknowledgments

To FACEPE for financial support and especially to CETENE staff for technical support.

Reference

- [1] Balzani, V.; Campagna, S.; Denti, G.; Juris, A.; Serroni, S.; Venturi, M. *Accounts of chemical Research*, 31, 26-34, 1998.
[2] Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M.; Photochemical conversion of solar energy. *ChemSusChem*, 1, 26-58, 2008.