



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

ANA PAULA PEREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS  $\text{BiVO}_4$   
e  $\text{NiO/BiVO}_4$  COM APLICAÇÃO NA FOTOCATÁLISE  
HETEROGÊNEA DO AZUL DE METILENO SOB  
IRRADIAÇÃO DE LUZ SOLAR.**

---

Londrina  
2011

ANA PAULA PEREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS  $\text{BiVO}_4$   
e  $\text{NiO/BiVO}_4$  COM APLICAÇÃO NA FOTOCATÁLISE  
HETEROGÊNEA DO AZUL DE METILENO SOB  
IRRADIAÇÃO DE LUZ SOLAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, Universidade Estadual de Londrina, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química dos Recursos Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia

Londrina  
2011

ANA PAULA PEREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS BiVO<sub>4</sub> e  
NiO/BiVO<sub>4</sub> COM APLICAÇÃO NA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA  
DO AZUL DE METILENO SOB IRRADIAÇÃO DE LUZ SOLAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, Universidade Estadual de Londrina, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química dos Recursos Naturais.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Keiko Takashima  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti  
Universidade Federal do Paraná – UFPR

Londrina, 14 de fevereiro de 2011

À Deus, aos meus amados pai (*in  
memoriam*) e mãe, queridos irmãos, aos  
meus amigos mais próximos, e a todos  
que de alguma maneira colaboraram com  
este trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus que me deu vida e me permitiu chegar até aqui.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia, por toda dedicação e principalmente por ter acreditado em mim e neste trabalho.

À minha família pelo incentivo e confiança depositada.

Aos meus companheiros de trabalho pelo carinho e compreensão.

Aos companheiros do laboratório LEMA pelo incentivo.

À minha coordenadora Mirian pela compreensão e confiança depositadas.

Aos colegas de turma.

À minha querida amiga Mayra, por todo apoio, companheirismo e paciência.

À minha amiga irmã Patrícia e sua mãe (Tia Ju) pelo grande cuidado e carinho de todos os momentos.

À Companhia de Saneamento do Paraná.

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálise da Universidade Estadual de Londrina pelo suporte nas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina pelas análises de difração de raios-X.

À Universidade Estadual de Londrina.

Aos estagiários José Luiz Bott e Amanda Frois.

PEREIRA, Ana Paula. **Síntese e caracterização dos compósitos BiVO<sub>4</sub> e NiO/BiVO<sub>4</sub> com aplicação na fotocatalise heterogênea do azul de metileno sob irradiação de luz solar.** 2011. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

## RESUMO

Uma série de fotocatalisadores NiO/BiVO<sub>4</sub> sensíveis à luz visível foram sintetizados pelo método de síntese de combustão em solução (SCS) e impregnação úmida. Os fotocatalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicaram que todos os fotocatalisadores NiO/BiVO<sub>4</sub> apresentaram estrutura de cristal monoclinico. Os compósitos de BiVO<sub>4</sub> carregados com óxido de níquel não apresentaram alterações na estrutura cristalina. O níquel permaneceu como óxido e depositou-se na superfície de partículas BiVO<sub>4</sub> nanoestruturados. A atividade fotocatalítica de NiO/BiVO<sub>4</sub> foi estudada pela descoloração do azul de metileno (AM). O comportamento cinético foi investigado sob condições de pseudo primeira ordem. BiVO<sub>4</sub> contendo 3% (m/m) de óxido de níquel apresentou maior atividade fotocatalítica com 74,9% de remoção de AM contra 68,6% em BiVO<sub>4</sub> puro em 180 minutos. Os resultados demonstraram claramente que NiO/BiVO<sub>4</sub> é estável e resistente à fotocorrosão durante a oxidação fotocatalítica do azul de metileno.

**Palavras-chave:** BiVO<sub>4</sub>, NiO, fotocatalise heterogênea, luz solar.

PEREIRA, Ana Paula. **Síntese e caracterização dos compósitos BiVO<sub>4</sub> e NiO/BiVO<sub>4</sub> com aplicação na fotocatalise heterogênea do azul de metileno sob irradiação de luz solar.** 2011. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

### ABSTRACT

A series of visible-light sensitive NiO/BiVO<sub>4</sub> photocatalysts were synthesized by solution combustion synthesis method and wetness impregnation. The photocatalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Results indicated that all NiO/BiVO<sub>4</sub> photocatalysts had a crystal structure of monoclinic scheelite. The loading of BiVO<sub>4</sub> with nickel oxide did not modify the crystal structure of the composite. Nickel was present as oxides and deposited on the nanostructured BiVO<sub>4</sub> particles surface. The photocatalytic activity of NiO/BiVO<sub>4</sub> was studied by the decolorization of methylene blue (MB). The kinetic behavior was investigated under pseudo-first order conditions. BiVO<sub>4</sub> containing 3% (molar wt) of nickel oxide exhibited the greatest photocatalytic activity with a 74,9% of MB removal versus 68,6% by pure BiVO<sub>4</sub> in 180 minutes. Results demonstrated clearly that NiO/BiVO<sub>4</sub> is stable and resistant to photocorrosion during the photocatalytic oxidation of methylene blue.

**Keywords:** BiVO<sub>4</sub>, NiO, heterogeneous photocatalysis, sunlight.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Partícula do fotocatalisador e os processos oxidativos e .....	17
<b>Figura 2</b> - Estrutura de banda do $\text{BiVO}_4$ tetragonal e monoclinico.....	18
<b>Figura 3</b> - Fórmula estrutural (a) e espectro eletrônico (b) do azul de metileno .....	20
<b>Figura 4</b> - Difractogramas de raios-X dos compósitos $\text{BiVO}_4$ com estrutura cristalina monoclinica obtidos pelos métodos: (A) Síntese de Combustão em Solução e (B) de Síntese em Estado Sólido.....	26
<b>Figura 5</b> - Difractogramas de raios-X dos compósitos padrões de $\text{BiVO}_4$ com estrutura cristalina monoclinica obtidos pelos métodos: (A) Síntese de Combustão em Solução e (B) Síntese em Estado Sólido.....	27
<b>Figura 6</b> - Difractograma de raios-X do $\text{Ni(OH)}_2$ com estrutura cristalina hexagonal obtido pelo processo em fase líquida. Ficha 14-0117 .....	28
<b>Figura 7</b> - Difractograma de raios-X de $\text{NiO}$ com estrutura cristalina cúbica de face centrada obtido pelo processo em fase líquida. Ficha 89-7130 .....	29
<b>Figura 8</b> - Difractogramas de raios-X dos compósitos: $\text{Ni(OH)}_2$ (-); $\text{NiO}$ (-); $\text{NiO/BiVO}_4$ 1% m/m (-); $\text{NiO/BiVO}_4$ 2% m/m (-) e $\text{NiO/BiVO}_4$ 5% m/m (-).....	30
<b>Figura 9</b> - Microscopia eletrônica de varredura do $\text{BiVO}_4$ obtido pelo método de SCS .....	31
<b>Figura 10</b> - Microscopia eletrônica de varredura do $\text{BiVO}_4$ obtido pelo método de SES .....	32
<b>Figura 11</b> - Microscopia eletrônica de varredura do $\text{Ni(OH)}_2$ obtido pelo processo de fase líquida.....	33
<b>Figura 12</b> - Microscopia eletrônica de varredura do $\text{NiO}$ obtido pelo processo de fase líquida' .....	34
<b>Figura 13</b> - Microscopia eletrônica de varredura do $\text{NiO/BiVO}_4$ obtido pelo método de impregnação úmida em diferentes proporções (A) 0,5%; (B) 1,0%; (C) 2,0% e (D) 5,0% m/m .....	35

**Figura 14** - Descoloração fotocatalítica do azul de metileno em solução aquosa pH natural 3, sob irradiação solar entre 11:00 e 14:00 h nos compósitos sintetizados: (-■-) ausência; (-●-) 0,5% NiO/BiVO<sub>4</sub>; (-▲-) 0,7% NiO/BiVO<sub>4</sub>; (-▼-) 1,0% NiO/BiVO<sub>4</sub>; (-◆-) 2,0% NiO/BiVO<sub>4</sub>; (-◀-) 3,0% NiO/BiVO<sub>4</sub>; (-▶-) 5,0% NiO/BiVO<sub>4</sub>; (-●-) BiVO<sub>4</sub>-SCS e (-✱-) BiVO<sub>4</sub>-SES.....37

**Figura 15** - Variações espectrais na descoloração da solução de Azul de Metileno (0,04 mmol L<sup>-1</sup>) sob irradiação solar (intensidade média 559 cal/cm<sup>2</sup>/dia) contendo: (A) ausência de fotocatalisador; (B) BiVO<sub>4</sub> – SES; (C) BiVO<sub>4</sub> – SCS, (D) 3,0% m/m NiO/BiVO<sub>4</sub> e (E) 3,0% m/m NiO/BiVO<sub>4</sub> na ausência de luz.....38

## LISTA DE ESQUEMAS

- Esquema 1** -Diagrama esquemático para preparação do compósito fotocatalítico BiVO<sub>4</sub> por meio do método SCS, processo simples em fase líquida para síntese de NiO e impregnação úmida para NiO/BiVO<sub>4</sub>.....23
- Esquema 2** -Diagrama esquemático para preparação do compósito fotocatalítico BiVO<sub>4</sub> por meio do método SES.....24

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
$A_0$	Absorbância do azul de metileno no tempo zero
$A_t$	Absorbância do azul de metileno em função do tempo
DRX	Difração de raios-X
$E_0$	Potencial Padrão de Redução
ENH	Eletrodo Normal de Hidrogênio
$K_{obs}$	Constante de velocidade observada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processo Oxidativo Avançado
SCS	Síntese de Combustão em Solução
SES	Síntese em Estado Sólido

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	12
1.1 OBJETIVO GERAL .....	14
1.1.1 Objetivos Específicos .....	14
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	14
1.2.1 Fotocatálise .....	14
1.2.2 Utilização da Radiação Solar como Fonte de Energia .....	16
1.2.3 Princípio da Fotocatálise Heterogênea por Meio da Luz Solar .....	17
1.2.4 Compósitos Fotocatalíticos BiVO <sub>4</sub> e NiO .....	18
1.2.5 Azul de Metileno como Substrato .....	20
<b>2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	21
2.1 MÉTODOS PARA SÍNTESE DE BiVO <sub>4</sub> .....	21
2.2 PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO FOTOCATALÍTICO BiVO <sub>4</sub> PELO MÉTODO DE SÍNTESE DE COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO .....	21
2.3 PREPARAÇÃO DO CO-CATALISADOR NiO .....	22
2.4 PREPARAÇÃO DO FOTOCATALITO BiVO <sub>4</sub> DOPADO COM NiO .....	22
2.5 PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO FOTOCATALÍTICOS BiVO <sub>4</sub> PELO MÉTODO DE SÍNTESE EM ESTADO SÓLIDO .....	23
2.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA .....	24
2.7 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS COMPÓSITOS BiVO <sub>4</sub> E NiO/BiVO <sub>4</sub> NA DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO .....	25
2.8 TRATAMENTO DE RESÍDUOS .....	25
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	26
3.1 MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS .....	26
3.2 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS COMPÓSITOS BiVO <sub>4</sub> E NiO/BiVO <sub>4</sub> NA DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO .....	35
3.3 CONSTANTE DE VELOCIDADE DE DESCOLORAÇÃO E TEMPO DE MEIA-VIDA DO AZUL DE METILENO SOB IRRADIAÇÃO SOLAR NOS COMPÓSITOS SINTETIZADOS ....	39
<b>4 CONCLUSÕES</b> .....	41
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	42

## 1 INTRODUÇÃO

A fotólise da água em  $H_2$  e  $O_2$  utilizando a energia solar é um processo de interesse econômico e ambiental. Desde a descoberta do primeiro sistema de separação da água com base em dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) e platina (Pt) em 1972 por Honda e Fujishima, mais de 130 materiais inorgânicos têm sido descobertos como catalisadores para essa reação [1].

Semicondutores nanocristalinos fotoativos vêm sendo empregados em sistemas como desinfecção de águas, sínteses orgânicas, células solares, sensores de gás, material para eletrodo positivo de baterias recarregáveis de lítio, entre outros [2-4]. Embora semicondutores como  $TiO_2$  e  $ZnO$  tenham sido largamente investigados, estes não são geralmente fotocatalíticos quando excitados sob luz visível, um requisito essencial para utilização de energia solar. Entretanto, outros materiais capazes de fotoinduzir a separação de cargas sob excitação na região visível do espectro eletromagnético têm despertado grande interesse [5]. Um exemplo é o vanadato de bismuto ( $BiVO_4$ ), material que tem atraído muita atenção nos últimos anos devido à ferroelasticidade, condutividade iônica, propriedades eletroquímicas, corantes inorgânicos e atividade fotocatalítica na degradação de compostos orgânicos irradiados em comprimento de onda ( $\lambda$ )  $\leq 520$  nm ( $\sim 2.4$  eV) [5]. Por outro lado, como a atividade fotocatalítica do  $BiVO_4$  puro é baixa devido ao baixo poder de adsorção e difícil separação do par elétron-buraco são necessárias técnicas para melhorar as propriedades fotocatalíticas, como a co-catálise, usada para acelerar a separação do par elétron-buraco, eficiente na região da luz visível [5]. Alguns trabalhos têm demonstrado a atividade fotocatalítica do composto  $BiVO_4$  na degradação de compostos orgânicos, corantes orgânicos e quebra da molécula de água para formação de hidrogênio e oxigênio [2-11].

Foram comprovadas que as propriedades fotocatalíticas dependem fortemente da estrutura do cristal, que pode variar entre o monoclinico e o tetragonal [6].  $BiVO_4$  com estrutura monoclinica mostra altas atividades fotocatalíticas devido à faixa de banda de energia relativamente estreita (2,4 eV) comparado com  $BiVO_4$  de fase tetragonal (3,1 eV) [12-14].

Uma das técnicas para melhorar as propriedades fotocatalíticas é a utilização de co-catalisadores que aceleraram a separação dos pares elétrons-

buraco, bem como ampliam eficientemente a região da utilização de luz visível [14-18].

Muitos trabalhos afirmam que semicondutores normalmente usados como co-catalisadores são muito eficientes para otimização das propriedades de fotocatalises. Semicondutores com faixa de banda de energia disponível, maior que 1,23 eV, foram utilizados para alcançar a região de resposta da luz visível e promover a separação de pares elétrons-buraco [14]. Long et al. [5], sintetizaram o compósito fotocatalítico  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$  por técnica de impregnação. Eles atribuíram o aumento da atividade fotocatalítica ao  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tipo p (buracos desempenhando o papel dos portadores majoritários), disperso sobre a superfície de  $\text{BiVO}_4$  tipo n (elétrons desempenhando o papel dos portadores majoritários) para constituir o compósito heterogêneo, que separou eficientemente os pares elétrons-buraco. Li et al. [8] investigaram a degradação fotocatalítica de rodamina B na mistura de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{BiVO}_4$  em fase tetragonal sob irradiação de luz visível e verificaram melhoria da fotoatividade para separação dos pares de elétrons-buraco. Chatchai et al. [15] investigaram as propriedades eletroquímicas do eletrodo FTO/ $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$  (FTO – “*Fluor doped Tin Oxide*”) formados pelos cristalitos monoclinicos de  $\text{WO}_3$  e  $\text{BiVO}_4$ . Foi verificado que  $\text{BiVO}_4$  acoplado ao  $\text{WO}_3$  melhorou a eficiência da fotocorrente em 10 vezes comparado ao eletrodo  $\text{BiVO}_4$  isolado (descoberto), ambos sob irradiação de luz visível e UV.

A escolha do níquel como semicondutor, deve se ao fato de a combinação vanadato de bismuto dopado com óxido de níquel ( $\text{NiO}/\text{BiVO}_4$ ) ter sido muito pouco explorada. No presente trabalho serão enfatizadas a Síntese de Combustão de Solução (SCS) e a Síntese em Estado Sólido (SES). O método SCS emergiu como uma importante técnica para síntese de cerâmica, ligas, intermetálicos, nanomateriais, catalises, compósitos e processos avançados. O método SCS de preparação de materiais óxidos é razoavelmente recente e tem sido utilizado para produzir pó de cristais finos e homogêneos. O método SCS tem a vantagem de ser exotérmica, rápida e auto-sustentável entre os sais metálicos e o “combustível” orgânico adequado para reação de combustão [17,19]. O método de SES é uma reação convencional em que se misturam quantidades equimolares dos compostos de interesse que em seguida são secos e calcinados [11].

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar os compósitos  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO/BiVO}_4$  obtidos por Síntese de Combustão em Solução e Síntese em Estado Sólido para aplicar na fotocatalise heterogênea do azul de metileno sob irradiação de luz solar.

### 1.1.1 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar o compósito  $\text{BiVO}_4$  pelos métodos de Síntese de Combustão em Solução e em Estado Sólido;
- ✓ Comparar a melhor resposta fotocatalítica entre os dois compósitos por meio da descoloração do azul de metileno sob irradiação solar;
- ✓ Depositar o óxido de níquel em diferentes proporções no compósito  $\text{BiVO}_4$  de melhor resposta pelo método de impregnação úmida;
- ✓ Verificar a atividade fotocatalítica dos compósitos dopados com óxido de níquel em diferentes proporções por meio da descoloração do azul de metileno;
- ✓ Verificar a descoloração do azul de metileno pela adsorção no compósito  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO/ BiVO}_4$  na ausência de luz e
- ✓ Identificar as propriedades físicas dos compósitos  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO/BiVO}_4$  através da difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

## 1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.2.1 Fotocatálise

Em 1972, os pesquisadores A. Fujishima e K. Honda publicaram pela primeira vez o fenômeno da fotocatalise [20]: ao expor o eletrodo de dióxido de titânio em suspensão aquosa, observaram a formação de bolhas de ar que emergiam até a superfície durante a incidência de luz. Este estudo mostrou que as

bolhas são formadas por oxigênio puro e que bolhas de hidrogênio são formadas no eletrodo do lado oposto, de platina. Assim, a água foi decomposta em gás hidrogênio e gás oxigênio. Segundo a sociedade japonesa de nanotecnologia, a fotocatalise havia sido descoberta e a reação foi chamada de *efeito Honda-Fujishima*.

A aplicação da fotocatalise para a descontaminação de um composto orgânico foi relatada pela primeira vez em 1983, onde se demonstrou a completa mineralização do tricloroetileno em água, formando HCl e CO<sub>2</sub>, por meio da iluminação de TiO<sub>2</sub> em suspensão [21].

A partir dessa publicação o estudo da fotocatalise heterogênea para degradação de poluentes vem chamando grande atenção no meio acadêmico para a destruição de passivos ambientais.

A fotocatalise é classificada como processo oxidativo avançado (POA), pelo fato da reação gerar o radical hidroxila (OH<sup>·</sup>), fortemente oxidante (E<sub>0</sub> = 2,8 V vs. ENH) [7].

O radical HO<sup>·</sup> permite a rápida e indiscriminada degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, muitas vezes proporcionando a completa mineralização [22].

As pesquisas de tratamentos químicos vêm evidenciando que os processos de oxidação avançados (POAs) representam alternativas para redução da cor e de subprodutos de poluentes e corantes.

Nestes processos, o radical hidroxila é capaz de oxidar o composto orgânico RH através da abstração de hidrogênio (1):



e também por transferência de elétron para o composto orgânico como RX (2):



O radical orgânico R<sup>·</sup> gerado na equação 1, na presença de oxigênio molecular pode produzir o radical peroxila RO<sub>2</sub><sup>·</sup>, segundo a equação 3:



Os intermediários,  $R\cdot$ ,  $RX^+$  e  $RO_2\cdot$ , iniciam reações radicalares de degradação oxidativa conduzindo a formação de  $CO_2$ ,  $H_2O$  e sais inorgânicos [23].

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos, em que o fotocatalisador e o substrato encontram-se na mesma fase; e heterogêneos, em que o quando ambos encontram-se em fases distintas. Nestes processos o radical hidroxila é gerado com ou sem incidência de radiação ultravioleta. Entre esses sistemas, estão incluídos os processos que envolvem a utilização de ozônio, peróxido de hidrogênio, decomposição fotocatalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e semicondutores como dióxido de titânio [24].

### 1.2.2 Utilização da Radiação Solar como Fonte de Energia

A energia radiativa recebida pela Terra na forma de ondas eletromagnéticas proveniente do Sol é denominada de radiação solar [25].

A potência da radiação solar incidente na superfície da Terra é cerca de  $1000 \text{ W/m}^2$ , e ultrapassa a quantidade de energia requerida para suprir as necessidades humanas [26].

A radiação solar constitui uma opção não poluente e renovável de produção de energia abundante e permanente. A correlação entre energia e meio ambiente tem sido objetivo de diversas pesquisas recentes, pois o Sol possui potencial energético intensamente elevado e incomparável a qualquer outro sistema de energia., cujos benefícios são altos e impacto ambiental mínimo.

A radiação solar é a fonte primária de todos os fenômenos atmosféricos e de processos físicos, químicos e biológicos observados em ecossistemas agrícolas, podendo ser aproveitada sob várias formas, tais como a captura pela biomassa, o aquecimento de ar e água para fins domésticos e industriais e fontes para ciclos termodinâmicos variados [27].

A economia global é fortemente dependente dos combustíveis fósseis, que causam danos incalculáveis ao ecossistema e à saúde humana. A dependência de combustíveis fósseis também pode ter conseqüências negativas no meio social e político por gerar uma economia subordinada aos países produtores de petróleo.

O gás hidrogênio pode ser uma alternativa para resolver esse problema. A quebra da molécula de água forma além do oxigênio o gás hidrogênio, um dos combustíveis mais importantes do futuro e dentro deste contexto, o sol será uma das mais importantes fontes de energia para esta reação.

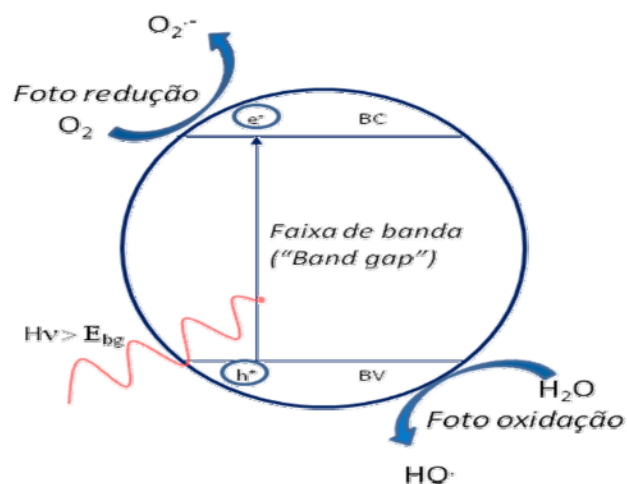
O Brasil, por ser um país localizado na sua maior parte na região inter-tropical, possui grande potencial de energia solar durante todo ano [28]. Estas vantagens colocam o Brasil em posição privilegiada no que se refere à utilização de fonte limpa e inesgotável de energia para fins de pesquisa.

### 1.2.3 Princípio da Fotocatálise Heterogênea por Meio da Luz Solar

O primeiro passo da fotocatalise heterogênea é a absorção de fótons para formar o par elétron-buraco, lacuna deixada pelo elétron na banda de valência ao se deslocar mediante absorção de determinada quantidade de energia para a banda de condução [7].

Muitos semicondutores têm propriedades de fotocatalisadores heterogêneos que possuem banda de condução separada da banda de valência por uma faixa com largura adequada. Quando a energia da luz incidente é maior do que a largura da faixa, elétrons e buracos são gerados na banda de condução e de valência, respectivamente. Os elétrons e buracos fotogerados causam reações redox semelhante à eletrólise [7], conforme ilustrado na Figura 1.

**Figura 1-** Partícula do fotocatalisador e os processos oxidativos e redutores.



Pontos importantes no material semicondutor fotocatalítico são a largura da faixa e os níveis das bandas de condução e de valência. O nível mais baixo da banda de condução tem que ser mais negativo que o potencial redox do  $H/H_2$  (0 V vs. ENH), enquanto que o nível mais alto da banda de valência tem que ser mais positivo que o potencial redox do  $O_2/H_2O$  (1,23 V vs. ENH). Portanto, a faixa teórica mínima de abertura para a quebra da molécula de água é de 1,23 eV que corresponde a luz e comprimento de onda de cerca de 1100 nm [7].

A segunda etapa consiste na migração das cargas fotogeradas.

Estruturas do cristal, cristalinidade e tamanho das partículas afetam fortemente essas características. Quanto maior a qualidade cristalina é menor a quantidade de defeitos. Os defeitos funcionam como armadilhas e centros de recombinação entre os elétrons e os buracos fotogerados, resultando em diminuição na atividade fotocatalítica. Se o tamanho da partícula for pequeno, a distância dos elétrons fotogerados e dos buracos que migram para os locais da reação na superfície é curta e isso resulta em diminuição na probabilidade de recombinação [7].

A etapa final envolve as reações químicas de superfície.

Os pontos importantes para essa fase são as quantidades de sítios ativos e o tamanho da superfície. Mesmo que os elétrons e buracos fotogerados possuam potencial termodinamicamente suficiente para separação da água, haverá recombinação entre eles se os sítios ativos para reações redox não ocorrer na superfície. Co-catalisadores tais como Pt,  $RuO_2$  e NiO são normalmente carregados para introduzir sítios ativos para a formação do  $H_2$ , porque o nível da banda de condução de muitos óxidos fotocatalisadores não são altos o suficiente para reduzir a água para produzir  $H_2$  sem auxílio de catalisador [7].

#### 1.2.4 Compósitos Fotocatalíticos $BiVO_4$ e NiO

O compósito fotocatalítico amarelo brilhante  $BiVO_4$  é comercialmente disponível como pigmento de grande desempenho que pode eliminar o uso de alguns corantes orgânicos de alto custo e pouco estáveis. Não é tóxico e pode substituir pigmentos tóxicos como cádmio e chumbo em tintas [11]. Todavia, neste trabalho são destacadas suas características fotocatalítica e fotoeletroquímica, que

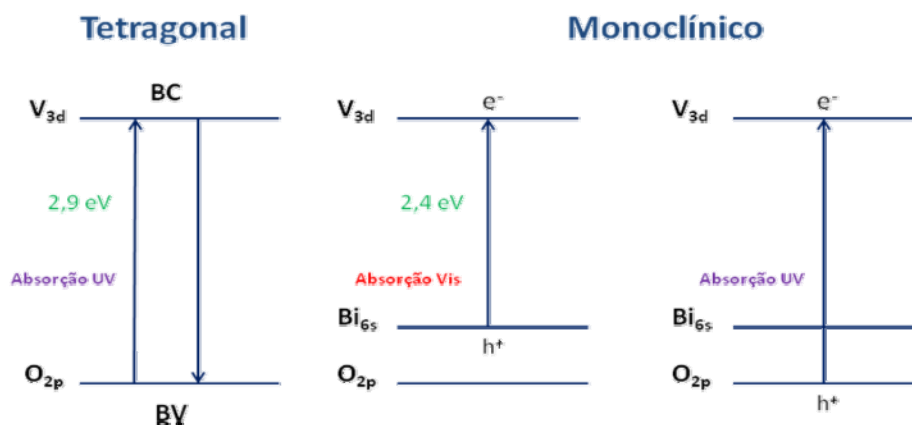
torna o material útil para aplicações relacionadas à quebra da molécula de água [29] e recuperação ambiental [30].

Assim que ocorre a absorção do fóton sobre o composto  $\text{BiVO}_4$  bem como a reação com a água, as lacunas fotogeradas na banda de valência deste composto podem produzir  $\text{HO}^\cdot$ ,  $\text{O}_2^\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_2$  que podem promover eficientemente a degradação da solução de azul de metileno [31].

Somente o  $\text{BiVO}_4$  com estrutura monoclinica possui atividade fotocatalítica na região do visível, como mostrado na Figura 2. Quando o cristal  $\text{BiVO}_4$  de estrutura tetragonal absorve o fóton, o elétron é promovido da banda de valência do orbital 2p do oxigênio ao orbital 3d da banda de condução do vanádio com energia equivalente a 2,9 eV para que essa transição ocorra, mas a luz visível não consegue fornecer tal energia. Por outro lado o  $\text{BiVO}_4$  de estrutura monoclinica, ao receber energia proveniente da luz visível, promove o elétron 6s do bismuto para o 3d do vanádio, uma vez que são necessários somente 2,4 eV de energia. Outra vantagem do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico é o fato de responder da mesma forma que  $\text{BiVO}_4$  tetragonal quando exposto a luz ultravioleta [3]. A fase de transição entre o cristal com estrutura monoclinica e tetragonal é reversível em torno de 255 °C [13, 32, 33].

O vanadato de bismuto pode ser sintetizado por diferentes métodos. Geralmente a forma monoclinica é obtida em altas temperaturas, enquanto que o tetragonal é preparado em meio aquoso por processos de baixa temperatura [14].

**Figura 2-** Estrutura de banda do  $\text{BiVO}_4$  tetragonal e monoclinico.



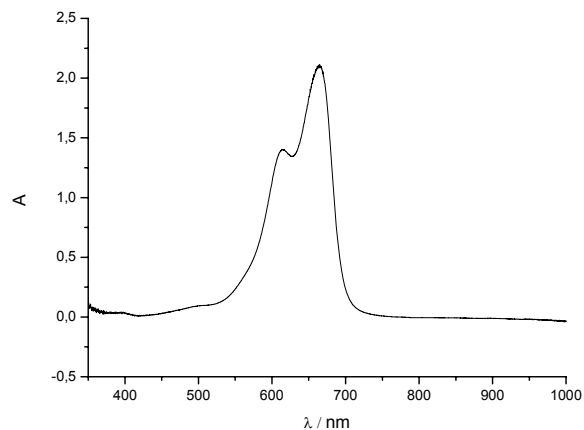
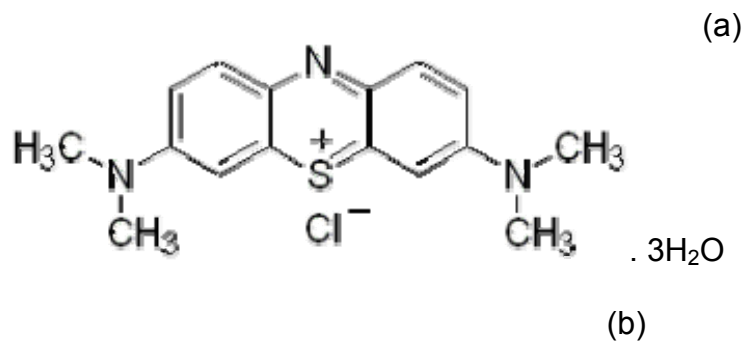
O óxido de níquel possui papel relevante para melhorar a atividade catalítica. A estrutura de banda do óxido é geralmente definida pelo nível d e o nível

2p do oxigênio. Entretanto, a estrutura de banda do NiO é atribuída aos orbitais  $3d^8$  e  $3d^9$  do níquel. Isso significa que o orbital 3d do níquel quando dopado em fotocatalisadores pode formar um novo nível na estrutura de banda e, conseqüentemente, esses fotocatalisadores podem utilizar uma região espectral mais ampla da irradiação de luz comparado aos não dopados [34].

### 1.2.5 Azul de Metileno como Substrato

O corante azul de metileno, Colour Index (C.I.) 52015, é um composto aromático heterocíclico, sólido verde escuro, solúvel em água, produzindo solução azul, inodoro, com fórmula molecular:  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$  e massa molar  $373,86 \text{ g mol}^{-1}$ . É usado como corante bacteriológico e como indicador [35]. A nomenclatura segundo IUPAC é 3,7-bis(dimetilamino) fenazatiônio cloreto trihidrato, sua absorção máxima é em 664 nm. A Figura 3 mostra sua fórmula estrutural [36] e seu espectro eletrônico.

**Figura 3** - Fórmula estrutural (a) e espectro eletrônico (b) do azul de metileno.



## 2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau PA e água ultrapura.

### 2.1 MÉTODOS PARA SÍNTESE DE $\text{BiVO}_4$

Existem vários métodos para sintetizar o fotocatalito vanadato de bismuto: síntese em estado sólido [3], método sol-gel hidrólise [10], síntese por meio hidrotermal e por precipitação em solução aquosa à temperatura ambiente [14], síntese de combustão em solução [17] e síntese por microemulsão reversa [37]. Neste trabalho, escolheu-se reproduzir para os testes de otimização o método de síntese em estado sólido e o síntese de combustão em solução por serem mais econômicos. Esses dois procedimentos foram realizados em altas temperaturas, (> 255 °C) para ter maiores chances de obter cristais de  $\text{BiVO}_4$  com estrutura monoclinica, os quais foram confirmados por difração de raios-X.

### 2.2 PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO FOTOCATALÍTICO $\text{BiVO}_4$ PELO MÉTODO DE SÍNTESE DE COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

No experimento foram escolhidos ácido cítrico anidro e uréia ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ , Synth) como co-combustíveis por serem os mais utilizados para este tipo de síntese.

Primeiramente 1,2125 g de nitrato de bismuto pentahidratado ( $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ , Vetec) e 0,4803 g ácido cítrico anidro ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , Synth) foram dissolvidos em 50 mL de solução aquosa de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , Synth) 1,5 mol  $\text{L}^{-1}$  para obter concentração de 50 mmol  $\text{L}^{-1}$ . A mistura foi agitada por 30 min em agitador magnético, para torná-la transparente. Em seguida, hidróxido de amônio concentrado ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , Vetec) foi adicionado à solução para ajuste do pH em 7,5. Por último, 0,15 g de uréia foi adicionado nesta solução para obter a solução transparente "A". Separadamente, 0,2925 g de metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , Vetec) foi dissolvido em 50 mL de água ultrapura a 70 °C e após completa dissolução, adicionou-se 0,4803 g de ácido cítrico para obter a solução verde escura "B". Em seguida, misturaram-se as soluções "A" e "B", obtendo-se uma solução azul

escura uniforme, o solvente desta solução foi evaporado a 80 °C em estufa por 20 h. O produto obtido foi um gel azul escuro transparente e uniforme. O composto  $\text{BiVO}_4$  foi formado após calcinação do gel obtido a 500 °C sob pressão atmosférica por 4 h na rampa de temperatura de 2 °C/min a partir da temperatura ambiente até 300 °C e 3 °C/min de 300 °C a 500 °C [6,17,19].

No processo de preparação do gel, o ácido cítrico não é somente empregado como combustível durante a calcinação, mas como agente quelante para estabilizar o íon  $\text{Bi}^{3+}$  durante o processo de evaporação. Simultaneamente, íons amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) reagem com íons nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) para formar nitrato de amônio, que pode ter funcionalidade de oxidante na reação. A uréia também é usada como combustível e, em virtude da decomposição parcial em água e amônia, colabora com a manutenção do pH da solução durante o processo de evaporação [6,17,19].

### 2.3 PREPARAÇÃO DO CO-CATALISADOR NiO

Nanopartículas de óxido de níquel foram sintetizadas por processo simples de fase líquida. O procedimento consistiu na utilização de uma solução precursora  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$  de nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) aquecida e mantida a 80°C. Adicionou-se  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado vagarosamente sob agitação magnética na solução até estabilização em pH 7. Foi obtida uma solução coloidal verde, que foi filtrada e lavada por várias vezes com água ultrapura. Este colóide foi seco a 100°C por 10h para obtenção do precursor hidróxido de níquel II ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ). Esta base foi calcinada a 350°C por 3h para se obter o NiO [38].

### 2.4 PREPARAÇÃO DO FOTOCATALITO $\text{BiVO}_4$ DOPADO COM NiO

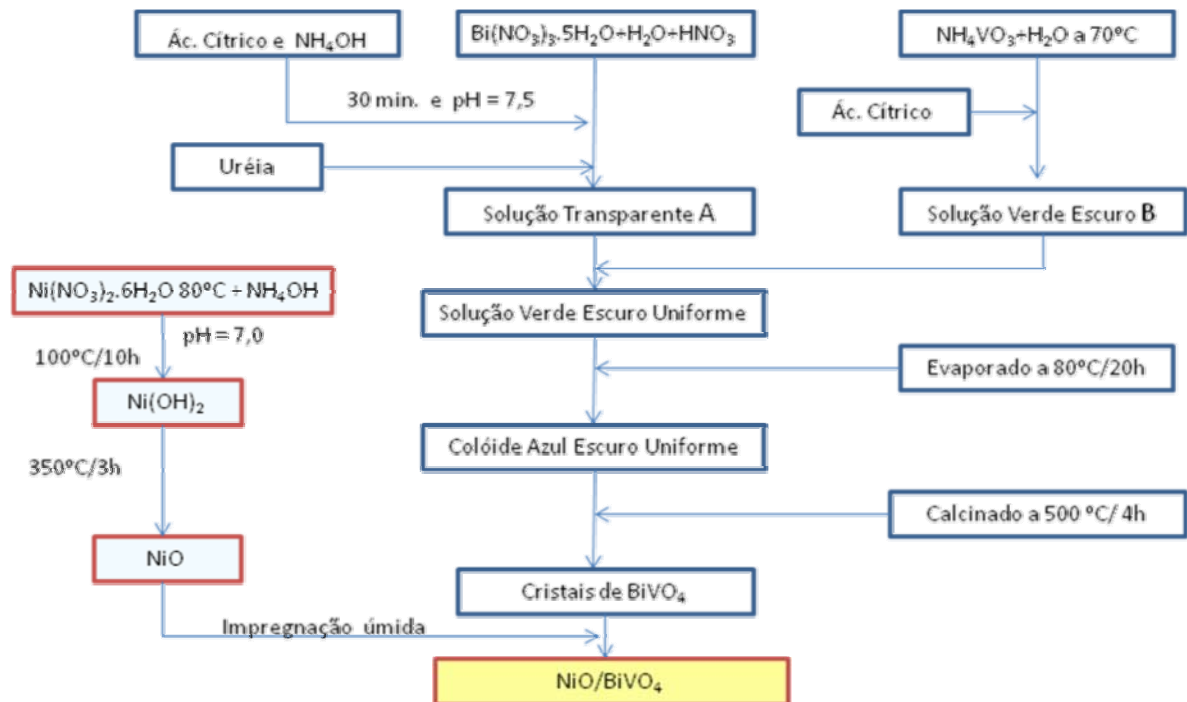
A deposição do óxido de níquel em vanadato de bismuto foi preparada através da técnica de impregnação úmida [19].

Para se obter as porcentagens m/m de 0,5; 0,7; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0% de óxido de níquel depositado em vanadato de bismuto, pesou-se quantidades de NiO/ $\text{BiVO}_4$  nas seguintes proporções respectivamente: 0,0035 g/0,4965 g; 0,0025 g/0,4975 g; 0,0050 g/0,4950 g; 0,0100 g/0,4900 g; 0,0150 g/0,4850g e 0,0250 g/0,4750 g para obtenção de 0,5 g de cada mistura. Após pesagem, as misturas foram colocadas separadamente em béqueres de 10 mL. Foi adicionado em cada

béquer, 1 mL de água ultrapura para obter uma pasta e levado em ultrassom a 50 °C para secagem por cerca de 20 min. Estes compostos foram levados a estufa a 80 °C por 2h para evaporação da água restante. Os produtos obtidos foram posteriormente calcinados em temperatura de 280 a 340 °C por mais 2h para finalmente resultar em NiO/BiVO<sub>4</sub> nas proporções mencionadas.

O fluxograma da obtenção do fotocatalito BiVO<sub>4</sub> dopado com NiO pode ser visualizado no Esquema 1.

**Esquema 1-** Diagrama esquemático para preparação do compósito fotocatalítico BiVO<sub>4</sub> por meio do método SCS para BiVO<sub>4</sub>, processo simples em fase líquida para síntese de NiO e impregnação úmida para NiO/BiVO<sub>4</sub>.

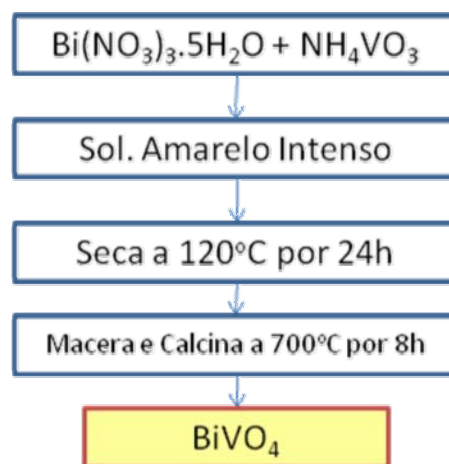


## 2.5 PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO FOTOCATALÍTICO BiVO<sub>4</sub> PELO MÉTODO DE SÍNTESE EM ESTADO SÓLIDO

O método de Síntese em Estado Sólido (SES) é uma reação convencional em que se misturam quantidades equimolares dos compostos de interesse em solução aquosa que em seguida é seca e calcinada. No experimento, utilizaram-se os sais Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O e NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> como precursores de bismuto e vanádio, respectivamente. Após a mistura, a cor branca dos reagentes mudou

imediatamente para amarelo-alaranjado intenso. A solução foi seca a 120°C por 24 h para redução da formação de espuma durante a calcinação, evaporação da água físisorvida e decomposição parcial da água quimisorvida. A mistura seca foi macerada e calcinada por 8 h a 700°C [11]. O fluxograma do experimento pode ser visualizado no Esquema 2.

**Esquema 2-** Diagrama esquemático para preparação do compósito fotocatalítico BiVO<sub>4</sub> através do método SES.



## 2.6 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

As estruturas de fase dos pós co-preparados BiVO<sub>4</sub> e NiO/BiVO<sub>4</sub>, nas várias proporções, foram investigadas por difração de raios-X. Os difratogramas foram obtidos pelo método de pó, em difratômetro modelo X'Pert PRO MPD da PANalytical, utilizando radiação CuK $\alpha$  (1,5418 Å), filtrada por níquel, com tensão de 30 kV e corrente de 20 mA. As amostras foram analisadas autosuportadas em porta-amostra de aço inox.

A morfologia dos analitos foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os compósitos foram montados em fita de carbono condutora com dupla face (3M<sup>®</sup>) previamente fixada sobre suportes de alumínio. Para deposição da camada de ouro os compósitos foram acondicionados na câmara de vácuo do metalizador (Sputter Coater, modelo SCD 050, fabricante BAL-TEC BALZERS) e, após obtenção de alto vácuo, foi aplicada corrente de 35 mA sobre uma peça de ouro durante 180 s. A espessura da camada de ouro depositada sobre os

compósitos foi de aproximadamente 35 nm, o que proporcionou boa condutividade ao material. As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico da PHILIPS modelo Quanta 200-FEI, com tensão de 30kV, distância do feixe até a amostra variando de 6,1 a 10,0 mm, numa escala de imagem de 2  $\mu\text{m}$  e ampliação de até 30.000 vezes para garantir a qualidade das imagens. O sinal foi obtido pelo elétron secundário.

## 2.7 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS COMPÓSITOS $\text{BiVO}_4$ E $\text{NiO/BiVO}_4$ NA DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO

A atividade fotocatalítica dos compósitos foi avaliada pela degradação da solução de azul de metileno. Como fonte de luz, foi utilizada a irradiação solar ( $\lambda > 420\text{nm}$ ). Inicialmente, 20 mg de cada compósito foram adicionados a 50 mL de solução de azul de metileno  $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$  separadamente em frasco tipo Scott envolto em papel alumínio e colocado em ultrassom por 30 min. A temperatura foi mantida em cerca de  $25^\circ\text{C}$ . Alíquotas de 1,5 mL de amostra foram coletadas em intervalos de 30 min por 3 h com auxílio de uma seringa de plástico de 3 mL, que foram transferidas para tubos de ensaio e centrifugadas por 3 min a 2000 rpm. A avaliação da atividade fotocatalítica dos compósitos foi conduzida medindo-se a absorbância de azul de metileno em 664 nm durante a irradiação. A absorbância do azul de metileno foi medida usando o espectrofotômetro UV-VIS da Ocean Optics modelo USB 4000.

## 2.8 TRATAMENTO DE RESÍDUOS

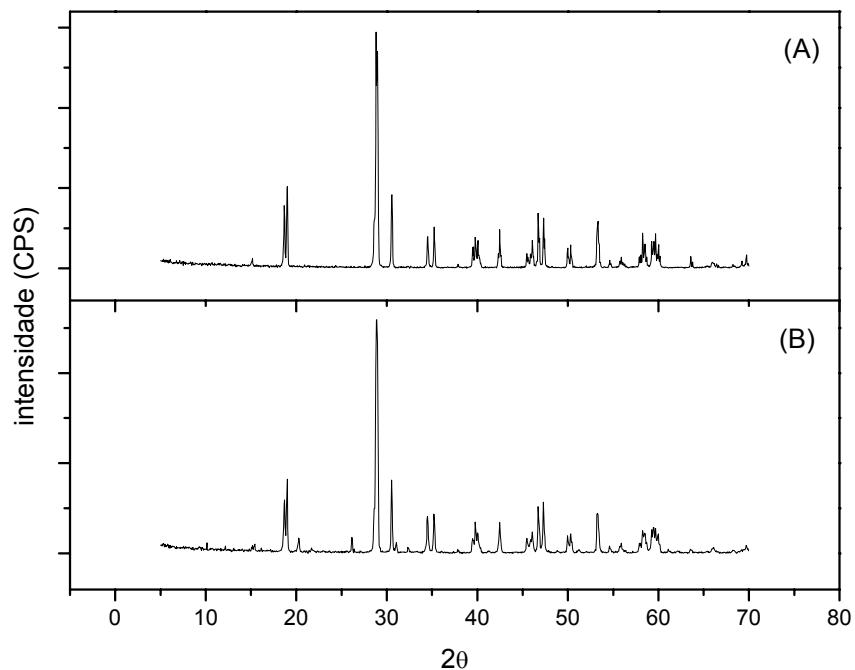
As soluções de azul de metileno com os óxidos foram expostas ao sol até se tornar azul claro transparente. Em seguida, a solução foi filtrada e o pH da fase líquida ajustado entre 6,5 e 7,5 com solução de hidróxido de sódio (NaOH, Sigma)  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido clorídrico (HCl, Biotec)  $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ . Os óxidos retidos no papel filtro foram lavados com água purificada, secos em estufa a  $100^\circ\text{C}$  e armazenados para futura avaliação de sua funcionalidade.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

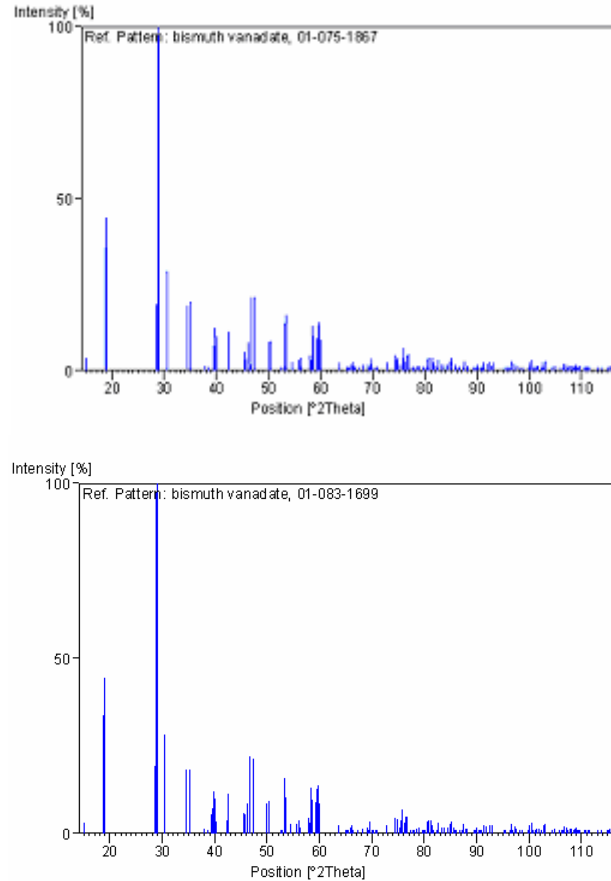
#### 3.1 MORFOLOGIA E MICROESTRUTURA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

A difração de raios-X revelou que o composto fotocatalítico  $\text{BiVO}_4$  obtido tanto pelo método Síntese de Combustão em Solução quanto por Síntese em Estado Sólido apresentou estrutura da fase cristalina monoclinica, uma vez que todos os picos de difração podem ser atribuídos a esta estrutura (JCPDS No. 14-0688), Figura 4 e 5, respectivamente.

**Figura 4** - Difratomogramas de raios-X dos compostos  $\text{BiVO}_4$  com estrutura cristalina monoclinica obtidos pelos métodos: (A) Síntese de Combustão em Solução e (B) Síntese em Estado Sólido



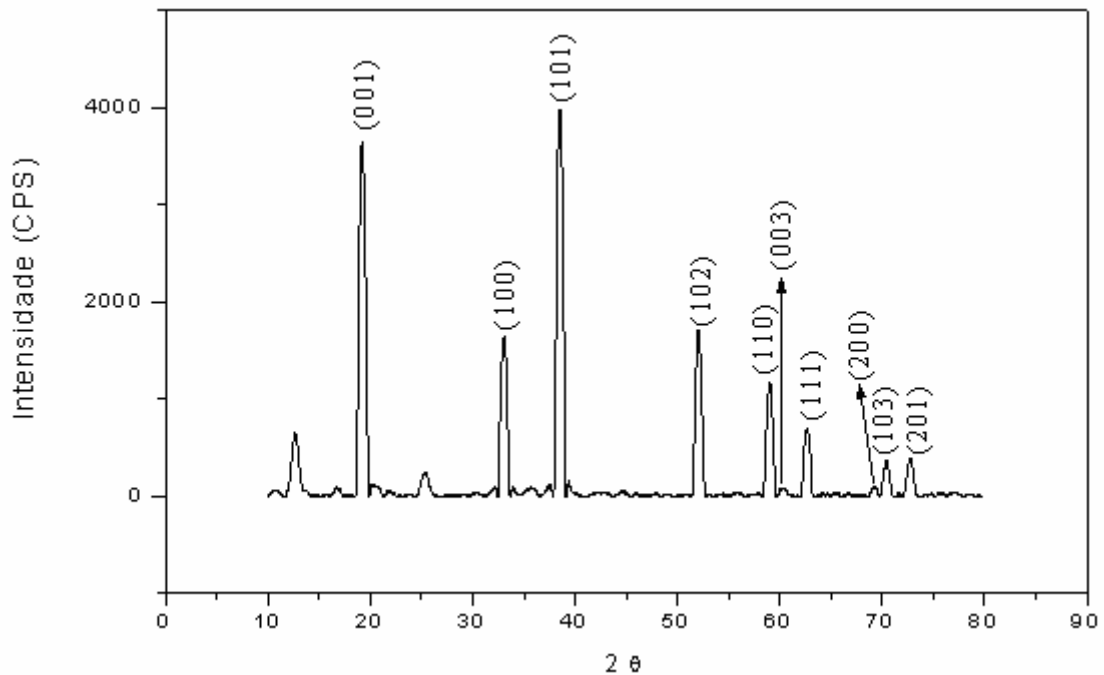
**Figura 5** - Difratomogramas de raios-X dos compósitos padrões de  $\text{BiVO}_4$  com estrutura cristalina monoclinica obtidos pelos métodos: (A) Síntese de Combustão em Solução e (B) Síntese em Estado Sólido.



Os difratogramas do compósito  $\text{BiVO}_4$  demonstram intensificação e boa definição dos picos encontrados, indicando que o material é de alta cristalinidade. O pico de maior intensidade na posição  $2\theta$  em 28,950, indica que o sal formado apresenta estrutura de  $\text{BiVO}_4$  com parâmetros de cela tanto para o produto obtido por Síntese de Combustão de Solução quanto por Síntese em Estado Sólido com dimensões dos eixos  $a$ : 5,1956 Å;  $b$ : 5,0935 Å;  $c$ : 11,7044 Å; ângulos entre os respectivos eixos  $\alpha$ : 90,0000°;  $\beta$ : 90,0000° e  $\gamma$ : 90,3830° e volume de cela de:  $309,74 \times 10^6 \text{ pm}^3$ . O sistema é monoclinico com grupo espacial L2/b [39].

O difratograma de raios-X do  $\text{Ni(OH)}_2$  apresenta estrutura de fase de face hexagonal, conforme pode ser observado na Figura 6.

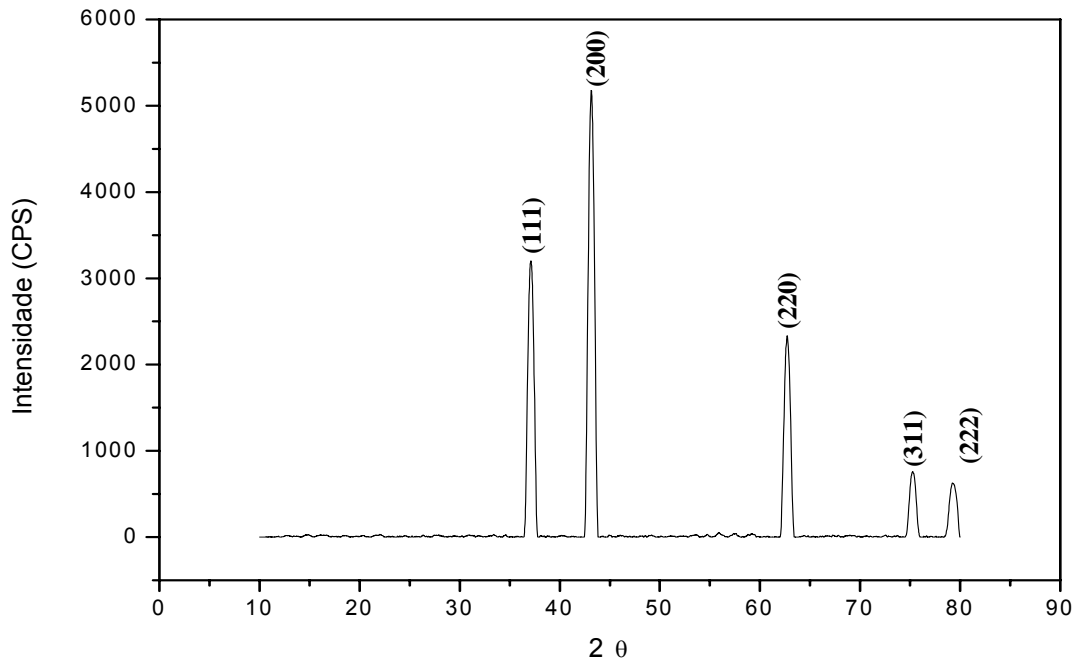
**Figura 6** - Difratoograma de raios-X do  $\text{Ni(OH)}_2$  com estrutura cristalina hexagonal obtido pelo processo em fase líquida. Ficha 14-0117.



O difratograma do  $\text{Ni(OH)}_2$  indica intensificação e boa definição nos picos, demonstrando que o material é altamente cristalino. O pico de maior intensidade na posição  $2\theta$  em  $38,5^\circ$ , revela que a base formada apresenta estrutura de  $\text{Ni(OH)}_2$  com parâmetros de cela de dimensões dos eixos  $a$ :  $3,126 \text{ \AA}$  e  $c$ :  $4,606 \text{ \AA}$ . O sistema é hexagonal com grupo espacial  $P3m1(164)$  [40].

O difratograma de raios-X do  $\text{NiO}$  apresenta estrutura de fase de face cúbica de face centrada, como pode ser observado na Figura 7.

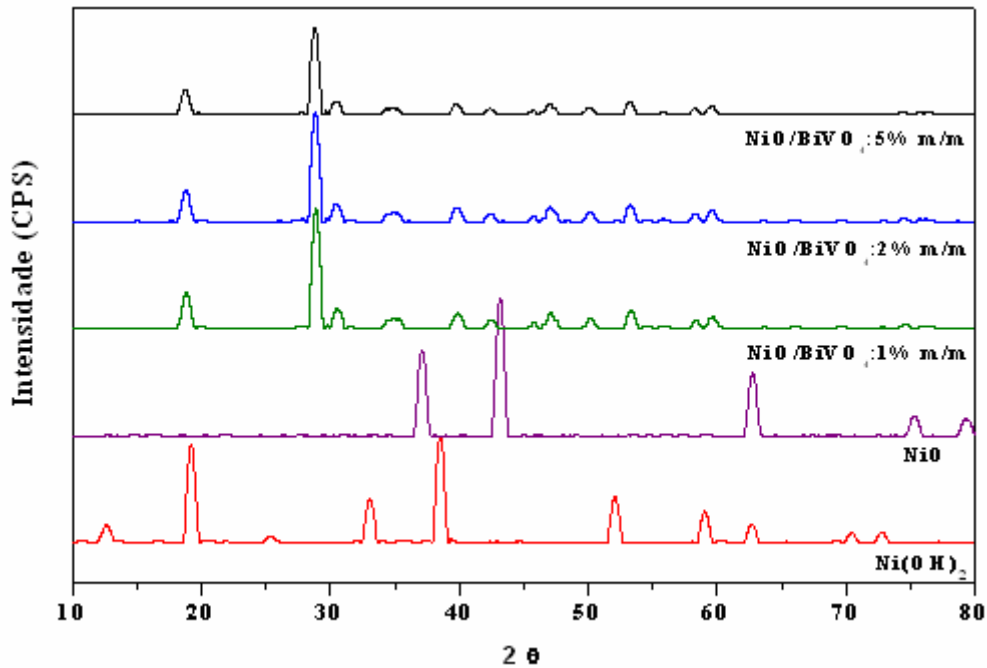
**Figura 7-** Difratoograma de raios-X de NiO com estrutura cristalina cúbica de face entrada obtido pelo processo em fase líquida. Ficha 89-7130.



O difratograma do NiO indica intensificação e boa definição nos picos, demonstrando que o material é altamente cristalino. O pico de maior intensidade na posição  $2\theta$  em  $43^\circ$ , revela que o óxido formado apresenta estrutura do NiO com parâmetro de cela de dimensão  $a$ : 4,194 Å. O sistema é cúbico de face centrada com grupo espacial  $Fm\bar{3}m(225)$  [41].

Os difratogramas dos compósitos NiO/BiVO<sub>4</sub> obtidos em diferentes proporções, não exibem a fase do óxido de níquel em razão de sua baixa proporção em BiVO<sub>4</sub>, conforme Figura 8. Este fato também foi observado quando BiVO<sub>4</sub> foi dopado com CuO, uma vez que os picos referentes ao óxido de cobre (II) não foram observados na análise de difração de raios-X [19]. Contudo, a diferença de atividade fotocatalítica de cada um pode ser verificada nos resultados da degradação do azul de metileno.

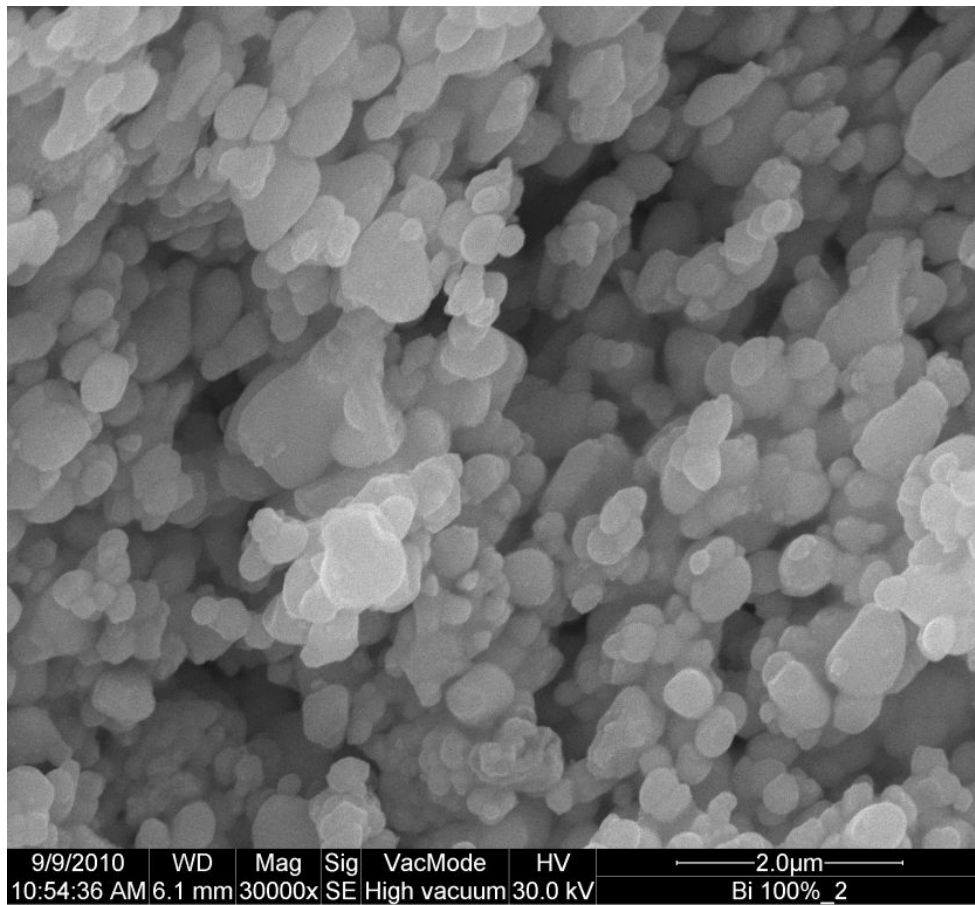
**Figura 8** - Difratomogramas de raios-X dos compósitos: Ni(OH)<sub>2</sub> (---); NiO (---); NiO/BiVO<sub>4</sub> 1% m/m (---); NiO/BiVO<sub>4</sub> 2% m/m (---) e NiO/BiVO<sub>4</sub> 5% m/m (---).



Em todas as imagens de MEV, foram analisados no mínimo 5 pontos para chegar nesse resultado que representa o material como um todo.

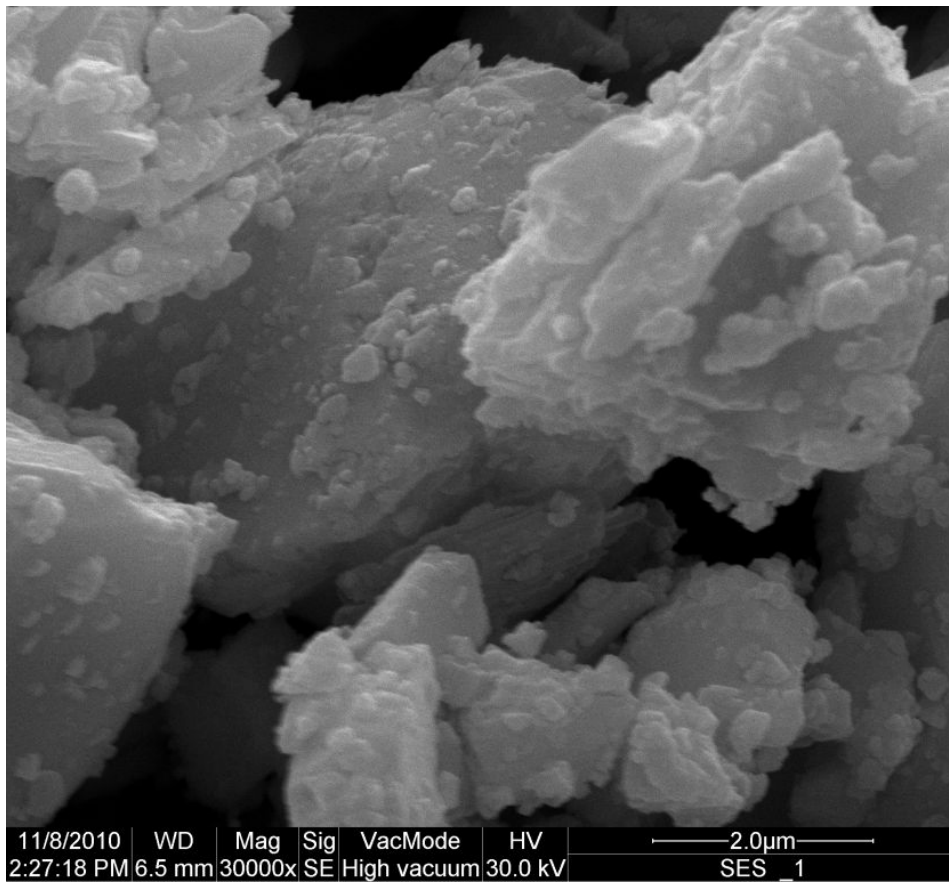
A morfologia dos cristais de BiVO<sub>4</sub> obtido por SCS, observada na Figura 9, revela forma esférica com superfície lisa e tamanho médio das partículas de cerca de 100 nm confirmando a natureza nanoparticulada do sal BiVO<sub>4</sub> conforme figura abaixo.

**Figura 9** - Microscopia eletrônica de varredura do  $\text{BiVO}_4$  obtido pelo método de SCS.



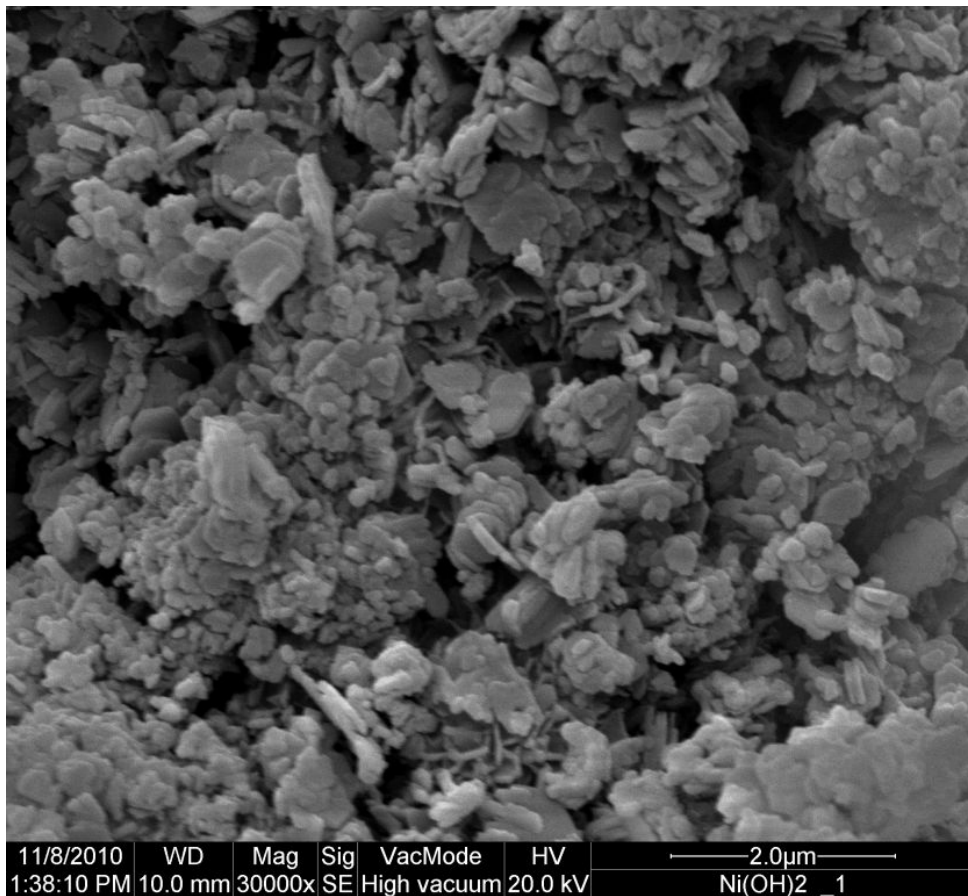
A morfologia dos cristais de  $\text{BiVO}_4$  obtido por SES, observada na Figura 10, revela forma e superfície irregulares e tamanho das partículas maior que 2  $\mu\text{m}$ , indicando que este método não produz o sal nanoparticulado.

**Figura 10** - Microscopia eletrônica de varredura do  $\text{BiVO}_4$  obtido pelo método de SES.



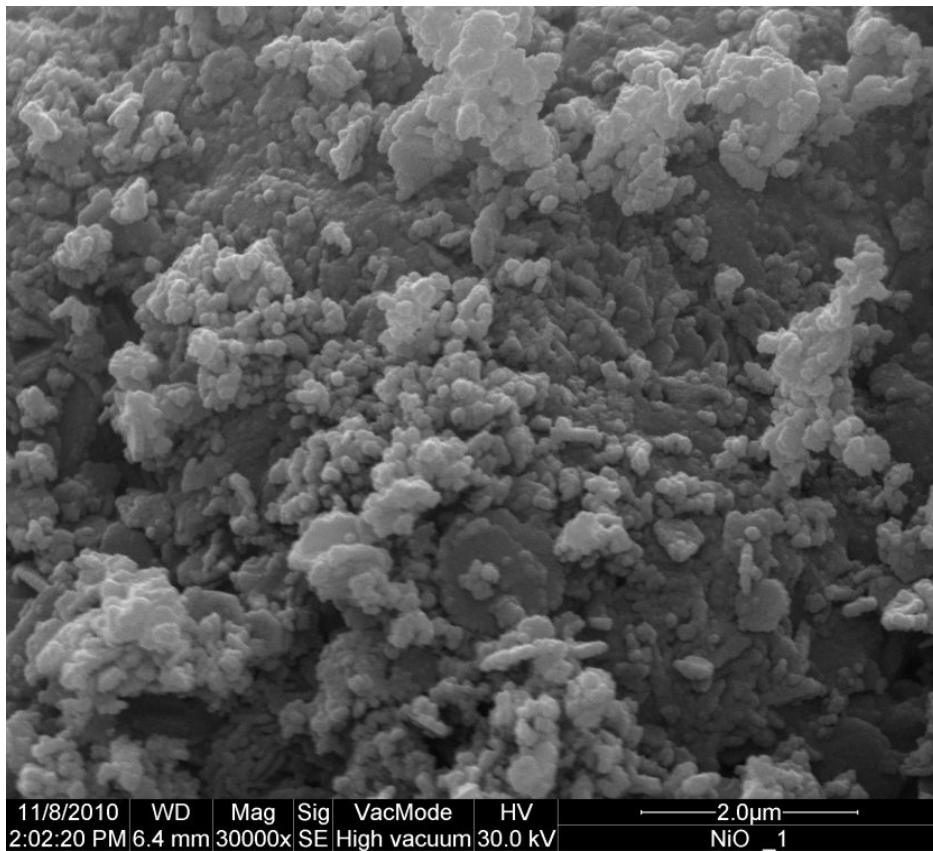
A morfologia dos cristais de  $\text{Ni(OH)}_2$  revela forma e superfície irregulares e tamanho médio de cerca de 200 nm, como pode ser observado na Figura 11.

**Figura 11** - Microscopia eletrônica de varredura do  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  obtido pelo processo de fase líquida.



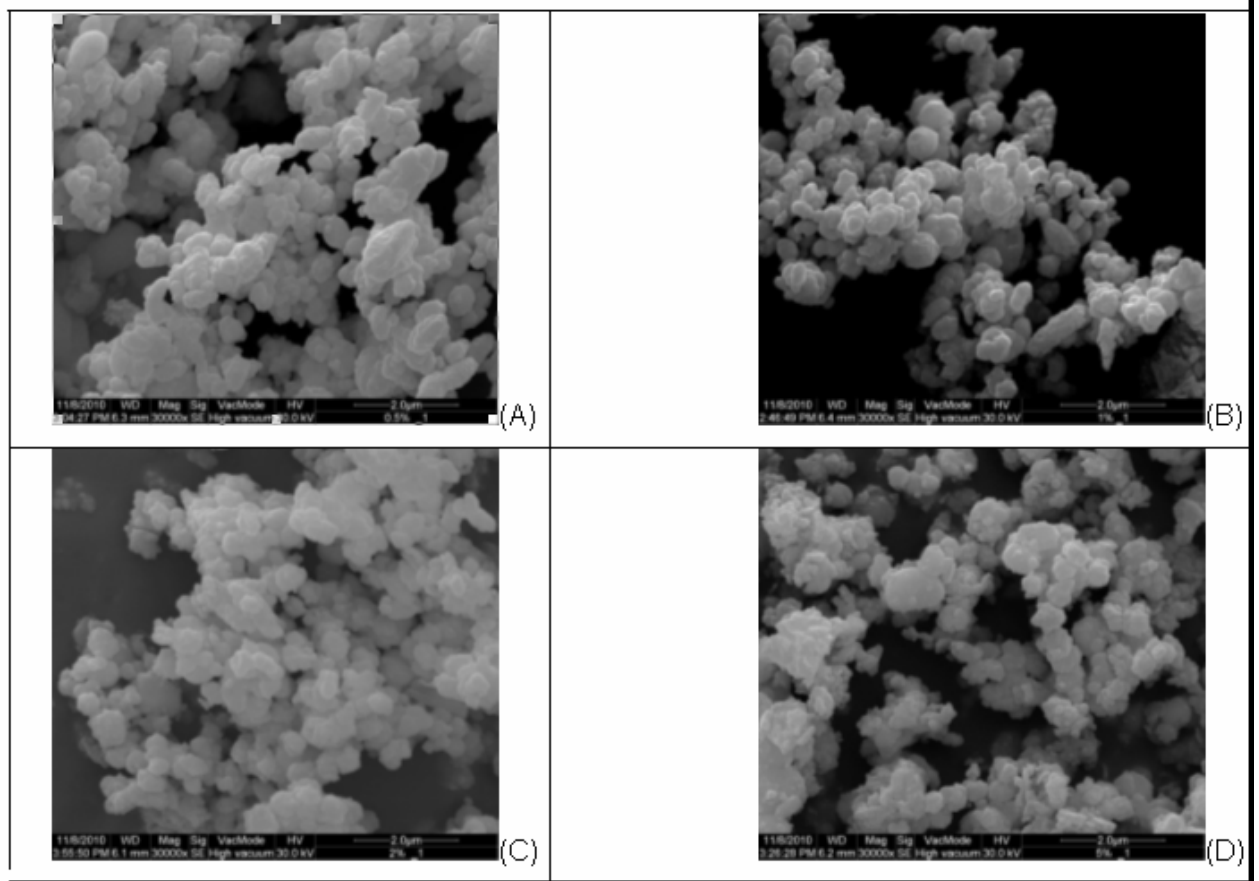
A morfologia dos cristais de  $\text{NiO}$  obtido pelo processo de fase líquida, mostrado na Figura 12, apresenta forma e superfície irregulares e tamanho médio de cerca de 100nm que confirma a estrutura de escala nanométrica do óxido.

**Figura 12** - Microscopia eletrônica de varredura do NiO obtido pelo processo de fase líquida.



A morfologia dos cristais de NiO/BiVO<sub>4</sub> obtidos pelo método de impregnação úmida nas proporções 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0%, revela forma esférica e superfície rugosa conforme Figura 13. O tamanho médio das partículas obtidas de cerca de 100 nm, confirmam a estrutura nanoparticulada do composto fotocatalítico.

**Figura 13** - Microscopia eletrônica de varredura do NiO/BiVO<sub>4</sub> obtido pelo método de impregnação úmida em diferentes proporções: (A) 0,5%; (B) 1,0%; (C) 2,0% e (D) 5,0% m/m.



### 3.2 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS COMPÓSITOS BiVO<sub>4</sub> E NiO/BiVO<sub>4</sub> NA DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE METILENO

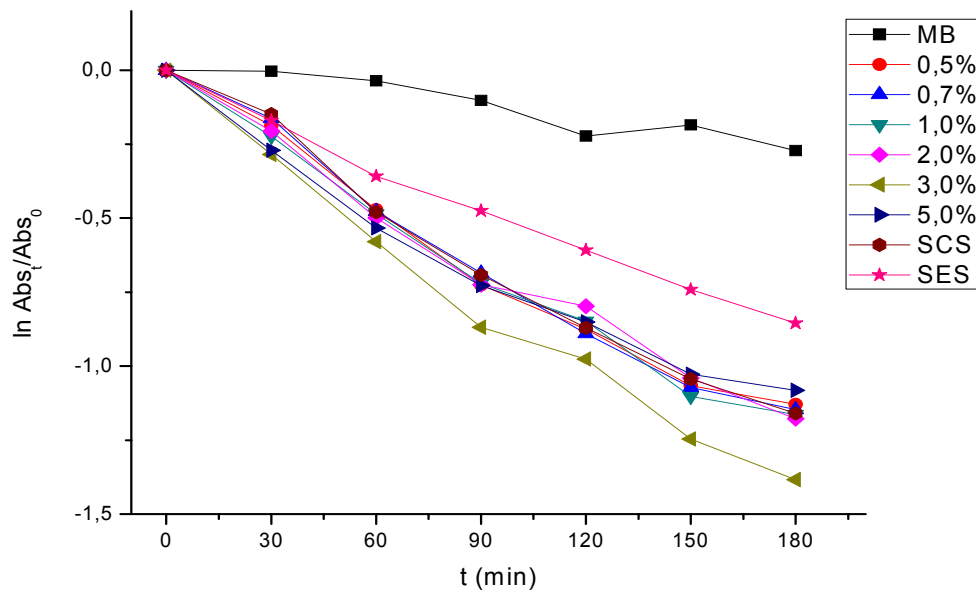
Todos os experimentos foram realizados em triplicata e os dados apresentados nos gráficos representam os valores das médias aritméticas. A variação dos valores em todos os casos não foi superior a 1,0 %.

As irradiações para determinação da atividade fotocatalítica dos compósitos sintetizados foram realizadas em frasco tipo Scott (capacidade 50 mL), fechado com tampa de polipropileno para evitar a evaporação. Os frascos foram expostos ao sol no dia 19 de novembro de 2010 com intensidade média de radiação solar de 559 cal/cm<sup>2</sup>/dia [42], entre 11:00 e 14:00 h, período em que a radiação solar apresenta maior ângulo de incidência com a Terra. O experimento foi feito no

Campus da Universidade Estadual de Londrina-PR, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química (latitude 23°19'39" S e longitude 51°11'59" W).

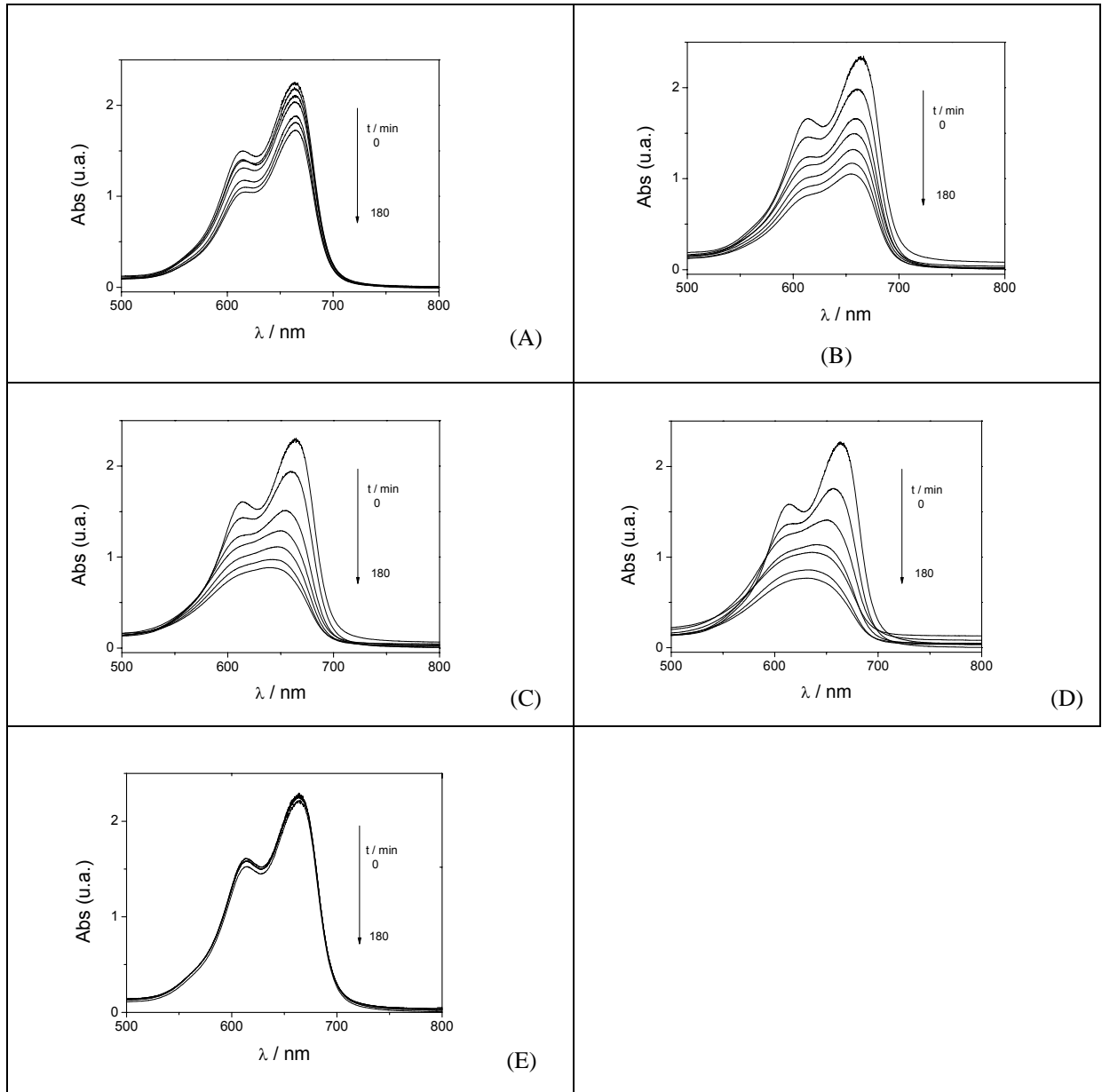
O pH das soluções variou muito até se estabilizar, sendo a média antes da fotocatalise de 3 e após a fotocatalise de 2. Os resultados da descoloração do azul de metileno mostraram que os compósitos sintetizados pelo método de síntese de combustão em solução são mais eficientes que os obtidos pela síntese em estado sólido. O  $\text{BiVO}_4$  isolado preparado por SCS descoloriu 68,6% contra 57,5% do  $\text{BiVO}_4$  - SES. Isso se deve ao fato de o primeiro método promover uma maior área de superfície de contato que o segundo, uma vez que os óxidos formados são nanoparticulados. O método de Síntese de Combustão em Solução é mais complexo e demorado, entretanto obtêm-se resultados melhores. Os dados apresentados na Figura 14 indicaram que os cristalitos de  $\text{BiVO}_4$  com o óxido de níquel agregado como co-catalisador obtido por impregnação úmida exibiram propriedades fotocatalíticas otimizadas para descoloração do azul de metileno, em comparação com o  $\text{BiVO}_4$  isolado. O mecanismo de otimização de atividade fotocatalítica foi atribuído ao NiO (tipo p) dispersado sobre a superfície de  $\text{BiVO}_4$  (tipo n) para constituir um compósito heterogêneo, que separou eficientemente os pares elétrons-buraco. A atividade fotocatalítica mostrou intensificação conforme a proporção de NiO foi aumentada, fato observado até a relação de 3% m/m em que o pico de descoloração foi de 74,9%. A concentrações de 5% de NiO em  $\text{BiVO}_4$  revelou decréscimo na descoloração do corante. Isso pode ser justificado pelo fato de proporções maiores que 3% m/m de NiO/ $\text{BiVO}_4$  cobrirem os sítios ativos do catalisador principal. Este fato também foi relatado por Jiang et al. [19] quando utilizaram proporções maiores que 2% m/m de CuO/ $\text{BiVO}_4$  para degradação do mesmo corante.

**Figura 14** - Descoloração fotocatalítica do azul de metileno em solução aquosa pH natural 3, sob irradiação solar entre 11:00 e 14:00 h nos compósitos sintetizados: (-■-) ausência; (-●-) 0,5% NiO/BiVO<sub>4</sub>; (-▲-) 0,7% NiO/BiVO<sub>4</sub>; (-▼-) 1,0% NiO/BiVO<sub>4</sub>; (-◆-) 2,0% NiO/BiVO<sub>4</sub>; (-◀-) 3,0% NiO/BiVO<sub>4</sub>; (-▶-) 5,0% NiO/BiVO<sub>4</sub>; (-●-) BiVO<sub>4</sub>-SCS e (-★-) BiVO<sub>4</sub>-SES.



A atividade fotocatalítica dos compósitos sintetizados também foi avaliada através dos espectros de absorvância da descoloração do azul de metileno mostrados na Figura 15. Onde pode ser observado AM na ausência do fotocatalisador, BiVO<sub>4</sub> obtido por SES, BiVO<sub>4</sub> obtido por SCS, 3,0% m/m NiO/BiVO<sub>4</sub> e 3,0% m/m NiO/BiVO<sub>4</sub> sem ser exposto à luz, com a finalidade de verificar a possível adsorção do azul de metileno no compósito.

**Figura 15** - Variações espectrais na descoloração da solução de Azul de Metileno ( $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ ) sob irradiação solar (intensidade média  $559 \text{ cal/cm}^2/\text{dia}$ ) contendo: (A) ausência de fotocatalisador; (B)  $\text{BiVO}_4$  – SES; (C)  $\text{BiVO}_4$  – SCS, (D) 3,0% m/m  $\text{NiO/BiVO}_4$  e (E) 3,0% m/m  $\text{NiO/BiVO}_4$  na ausência de luz.



Os espectros de AM exibem uma banda principal com um máximo de absorção em 664 nm. Não foi verificada adsorção significativa na ausência de luz.

### 3.3 CONSTANTE DE VELOCIDADE DE DESCOLORAÇÃO E TEMPO DE MEIA-VIDA DO AZUL DE METILENO SOB IRRADIAÇÃO SOLAR NOS COMPÓSITOS SINTETIZADOS

As constantes de velocidade de descoloração observadas ( $k_{obs}$ ) apresentadas neste trabalho foram determinadas pelo método das velocidades iniciais sob condições de pseudo-primeira ordem [43], isto é, mantendo-se a concentração do composto fotocatalítico muito maior que a do substrato. Estes valores foram calculados graficamente a partir da inclinação da reta entre o logaritmo natural da absorvância do corante descolorido,  $A_t$ , em função do tempo de irradiação,  $t$ , conforme a equação 4:

$$\ln A_t = - k_{obs} t + \ln A_0 \quad (4)$$

em que  $A_0$  corresponde à absorvância no tempo zero.

O tempo de meia-vida da reação, que é definido como sendo o período de tempo necessário para que a concentração do reagente diminua a metade do seu valor inicial [43] é obtido conforme a equação (5):

$$t_{1/2} = \ln 2 / k_{obs} \quad (5)$$

Nas condições referidas, os valores das constantes de velocidade e tempos de meia-vida de descoloração são apresentados na Tabela 1:

**Tabela 1** – Constantes de velocidade e tempos de meia-vida observados na descoloração do azul de metileno na ausência e presença de BiVO<sub>4</sub>/NiO.

Fotocatalisador	$k_{obs}/ 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	$t_{1/2} / \text{min}$
MB (AM sem fotocatalisador)	0,61	1.129
SES	5,98	116
SCS	8,00	87
3% (3% m/m NiO/BiVO <sub>4</sub> )	9,66	72

A constante de velocidade ( $k_{obs}$ ) é diretamente proporcional a taxa de descoloração da solução do azul de metileno demonstrada através da razão do logaritmo natural da absorvância no tempo  $t$  pela absorvância no tempo zero. Portanto, a melhor resposta, ou seja, a maior constante de velocidade de descoloração equivalente a  $9,66 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  foi obtida quando se adicionou o compósito 3% m/m NiO/BiVO<sub>4</sub>, mostrando que nesta proporção houve maior interação dos radicais HO<sup>•</sup> na superfície do catalisador com as moléculas de AM.

Verificou-se que por mais que haja uma descoloração natural do azul de metileno quando exposto ao sol sem adição de fotocatalisador, esta ainda foi muito lenta quando comparada com a descoloração fotocatalítica promovida pelo compósito. Nas condições do experimento, o AM sem fotocatalisador necessitaria em média de mais de 18 h para reduzir sua concentração à metade do valor inicial. Por outro lado, quando se adicionou o compósito de melhor resposta, 3% m/m NiO/BiVO<sub>4</sub>, observou-se que pouco mais de 1h foi suficiente para que a concentração inicial fosse reduzida a metade. Este fato é relevante, visto que irradiação solar intensa é de algumas horas por dia, entre 10 e 16 h [44].

## 4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, verificou-se que a Síntese de Combustão em Solução foi mais eficiente na produção do cristal fotocatalítico  $\text{BiVO}_4$  quando comparada à Síntese em Estado Sólido. A utilização do óxido de níquel melhorou a atividade fotocatalítica do  $\text{BiVO}_4$ .

Os difratogramas de raios-X confirmaram que quanto maior a qualidade cristalina menor a quantidade de defeitos e conseqüentemente, menor a atividade fotocatalítica.

A proporção do compósito  $\text{BiVO}_4$  obtido pela SCS dopado com NiO 3% m/m pelo método de impregnação úmida, exibe uma atividade fotocatalítica otimizada para descoloração do azul de metileno com constante de velocidade observada de  $9,66 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ; uma vez que sem a utilização do fotocatalisador o valor da constante é de apenas  $6,1 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  quando irradiados por luz solar durante 3h. Todas as reações apresentaram comportamento cinético de pseudo-primeira ordem.

Desta forma, mesmo havendo a descoloração natural da solução de azul de metileno, esta ainda é muito lenta comparada com a que ocorreu quando adicionou-se o compósito fotocatalítico 3% m/m NiO/ $\text{BiVO}_4$ .

## REFERÊNCIAS

- [1] F. E. Osterloh. Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water. *Chem. Mater.* **20** (2008), p. 35-54.
- [2] L. H. Dall' Antonia, N. R. de Tacconi, W. Chanmanee, H. Timmaji, N. Myung and K. Rajeshwar. Electrosynthesis of Bismuth Vanadate Photoelectrodes. *Electroc. and Solid-State Letters.* **13** (2010), p. D29-D32.
- [3] A. Kudo, K. Omori, H. Kato. A Novel Aqueous Process for Preparation of crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO<sub>4</sub> Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999), p. 11459-11467.
- [4] M. Shang, W. Wang, S. Sun, J. Ren, L. Zhou and L. Zhang. Efficient Visible Light-Induced Photocatalytic Degradation of Contaminant by Spindle-like PANI/BiVO<sub>4</sub>. *J. Phys. Chem. C.* **113** (2009), p. 20228-20333.
- [5] M. Long, W. Cai and H. Kisch. Visible Light Induced Photoelectrochemical Properties of n-BiVO<sub>4</sub> and n-BiVO<sub>4</sub>/p-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *J. Phys. Chem. C.* **112** (2008), p. 548-554.
- [6] H. Jiang, M. Nagai, K. Kobayashi. Enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/BiVO<sub>4</sub> composite. *J. of Alloys and Compounds.* **479** (2009), p. 821-827.
- [7] A. Kudo and Y. Miseki. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009), p. 253-278.
- [8] G. Li, D. Zhang and J. C. Yu. Ordered Mesoporous BiVO<sub>4</sub> through Nanocasting: A Superior Visible Light-Driven Photocatalyst. *Chem. Mater.* **20** (2008), p. 3983-3992.
- [9] A. Currao. Photoelectrochemical Water Splitting. *Chimia.* **61** (2007), p. 815-819.
- [10] H. Liu, R. Nakamura and Y. Nakato. Promoted Photo-oxidation Reactivity of Particulate BiVO<sub>4</sub> Photocatalyst Prepared by a Photoassisted Sol-gel Method. *J. of the Electrochemical Society,* **152** (2005), p. G856-G861.
- [11] M. Gotic', S. Music', M. Ivanda, M. Soufec and S. Popovic'. Synthesis and characterization of bismuth(III) vanadate. *J. Molecular Structure.* **744-747** (2005), p. 535-540.
- [12] W. Liu, L. Cao, G. Su, H. Liu, X. Wang and L. Zhang. Ultrasound assisted synthesis of monoclinic structured spindle BiVO<sub>4</sub> particles with hollow structure and its photocatalytic property. *Ultras. Sonochemistry.* **17** (2010), p. 669-674.
- [13] A. K. Bhattacharya, K. K. Mallick and A. Hartridge. Phase transition in BiVO<sub>4</sub>. *Mater. Letters.* **30** (1997), p. 7-13.

- [14] X. Zhang, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan and Z. Zou. Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO<sub>4</sub> with different crystalline phases. *Mater. Chem. and Physics*. **103** (2007), p.162-167.
- [15] P. Chatchai, S. Kishioka, Y. Murakami, A. Y. Nosaka and Y. Nosaka. Enhanced photoelectrocatalytic activity of FTO/WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> electrode modified with gold nanoparticles for water oxidation under visible light irradiation, *Electroc. Acta*. **55** (2010) p. 592-596.
- [16] M. C. Steil, J. Fouletier, M. Kleitz and P. Labrune. BICOVOX: Sintering and Grain Size Dependence of the Electrical Properties. *J. European Ceramic Soc.* **19** (1999), p. 815-818.
- [17] H. Jiang, H. Endo, H. Natori, M. Nagai and K. Kobayashi. Fabrication and photoactivities of spherical-shaped BiVO<sub>4</sub> photocatalysts through solution combustion synthesis method. *J. European Ceramic Society*. **28** (2008), p. 2955-2962.
- [18] N. C. Castillo, A. Heel, T. Graule and C. Pulgarin. Flame-assisted synthesis of nanoscale, amorphous and crystalline, spherical BiVO<sub>4</sub> with visible-light photocatalytic activity. *Appl. Catal. B: Environmental*. **95** (2010), p. 335-347.
- [19] H. Jiang, H. Endo, H. Natori, M. Nagai and K. Kobayashi. Fabrication and efficient photocatalytic degradation of methylene blue over CuO/BiVO<sub>4</sub> composite under visible-light irradiation. *Mater. Research Bulletin*. **44** (2009), p. 700-706.
- [20] A. Fujishima and K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. **238** (1972), p. 37-38.
- [21] A. L. Pruden and D.F. Ollis. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. *J. Catalysis*. **82** (1983), p. 404-417.
- [22] J. Feng, X. Hu, P. L. Yue, H. Y. Zhu and G. Q. Lu. Discoloration e mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo Fenton reaction. *Water Research*. **37** (2003), p. 3776-3784.
- [23] O. Legrini; E. Oliveros; A. M. Braun. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* **93** (1993), p. 671-698.
- [24] R. F. P. Nogueira e W.F. Jardim. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quim. Nova*. **21** (1998), p. 69-72.
- [25] R. G. de Moura. Estudos das Radiações Solar e Terrestre acima e dentro de uma Floresta Tropical Úmida. *INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais)*. São José dos Campos. (2001), p. 147.
- [26] N. S. Lewis; G. Crabtree; A. J. Nozik; M. R. Wasielewski; P. Alivisatos. Basic Research Needs for Solar Energy Utilization. *U. S. Dep. of Energy Office of Science*. (2005), p. 18-21.
- [27] A. B. Pereira, A. L. Vrisman e E. Galvani. Estimativa da radiação solar diária em função do potencial de energia solar na superfície do solo. *Scientia Agricola. J. Phys. Chem.* **2** (2002), p. 211-216.

- [28] S. Colle e E.B. Pereira. Atlas de Irradiação Solar do Brasil (Primeira Versão para Irradiação Global Derivada de satélite e Validada na Superfície). *INMET (Instituto Nacional de Meteorologia)*. Brasília. (1998), p. 58.
- [29] K. Rajeshwar. Hydrogen generation at irradiated oxide semiconductor – solution interfaces. *Appl. Electrochem.* **37** (2007), p. 765-787.
- [30] A. M. de la Cruz and A. M. G. Perez. Photocatalytic properties of BiVO<sub>4</sub> prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation. *Mater. Research Bulletin.* **45** (2010), p. 135-141.
- [31] A. Fujishima, X. T. Zang and D. A. Tryk. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environment cleanup. *Int. J. Hydrogen Energy.* **32** (2007), p. 2664-2672.
- [32] A. R. Lim, S. H. Choh, M. S. Jang. Nuclear Magnetic Resonance of <sup>209</sup>Bi em BiVO<sub>4</sub> single cristal. *J. Phys.: Condens. Matter.* **4** (1992), p. 1607.
- [33] J. D. Bierlein and A. W. Sleight. Ferroelasticity in BiVO<sub>4</sub>. *Solid State Communications.* **16** (1975), p. 69-70.
- [34] Z. Zou, J. Ye and H. Arakawa. Photocatalytic Behavior of New Series of In<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>TaO<sub>4</sub> (M=Ni, Cu, Fe) Photocatalysts in Aqueous Solutions. *Catal.Letters.* **75** (2001), p. 209-213.
- [35] <http://www.merck-chemicals.com/brazil/azul-de-metileno>. Acessado em novembro de 2010.
- [36] I. S. Lima, E. S. Ribeiro e C. Airoid. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. *Quim. Nova.* **29** (2006), p. 501-506.
- [37] C.Y. Chung and C.H Lu. Reverse-microemulsion preparation of visible-light-driven nano-sized BiVO<sub>4</sub>. *J. Alloys and Compounds.* **502** (2010), p. L1-L5.
- [38] C. B. Wang, G. Y. Gau, S. J. Gau, C. W. Tang and J. L. Bi. Preparation and characterization of nanosized nickel oxide. *Catal. Letters.* **101** (2005), p. 241-247.
- [39] Cox, D.E., Moodenbaugh, A.R., Sleight, A.W., Chen, H.Y., Structural refinement of neutron and x-ray data by the Rietveld method: application to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BiVO<sub>4</sub> *NBS Spec. Publ. (U.S.).* **567** (1980), p. 189-201.
- [40] Larson, F., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1987).
- [41] Nadir, S., Steinfink, H., Structural and Physical Properties of the Solid Solution Series Bi<sub>4</sub>V<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>11-1.5x</sub>. *J. Solid State Chem.* **143**, (1999), p. 9-15.
- [42] IAPAR (Instituto Agrônômico do Paraná). Boletim mensal mês de novembro, ano 2010. Banco de dados Agrometeorológico. Estação 2351003. Londrina, Latitude 23:22 - S, Longitude 51:10 – W, Altitude 585m.

[43] P. W. Atkins; J. de Paula; Physical Chemistry. 7th ed. 2002, Oxford: University Oxford Press: Oxford, p. 871-873.

[44] <http://www.sbcd.org.br>. Acessado em outubro de 2010.