



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

RENATA AFONSO

**VANADATO DE BISMUTO OBTIDO POR SÍNTESE DE  
COMBUSTÃO:  
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO FOTOELETRODOS**

RENATA AFONSO

**VANADATO DE BISMUTO OBTIDO POR SÍNTESE DE  
COMBUSTÃO:  
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO FOTOELETRODOS**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Londrina, como parte dos requisitos do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, para a obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia  
Co-orientador: Prof. Dr. Wagner José Barreto

Londrina  
2015

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

A247v Afonso, Renata.

Vanadato de bismuto obtido por síntese de combustão : caracterização e aplicação como fotoeletrodos / Renata Afonso. – Londrina, 2015.  
123 f. : il.

Orientador: Luiz Henrique Dall’Antonia.

Coorientador: Wagner José Barreto.

Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

Inclui bibliografia.

1. Físico-química – Teses. 2. Eletroforese – Teses. 3. Alanina – Teses.  
4. Vanadato de bismuto – Teses. 5. Medicamentos – Formas farmacêuticas – Teses.  
6. Semicondutores – Teses. I. Dall’Antonia, Luiz Henrique. II. Barreto, Wagner José.  
III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
V. Universidade Estadual do Centro-Oeste. VI. Título.

CDU 541.1

## COMISSÃO EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia (Orientador)

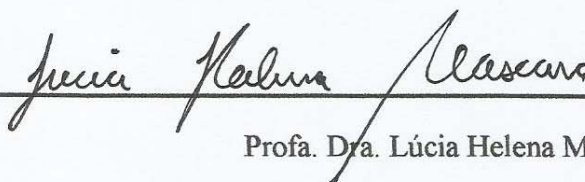
Universidade Estadual de Londrina



---

Profª. Dra. Marystela Ferreira

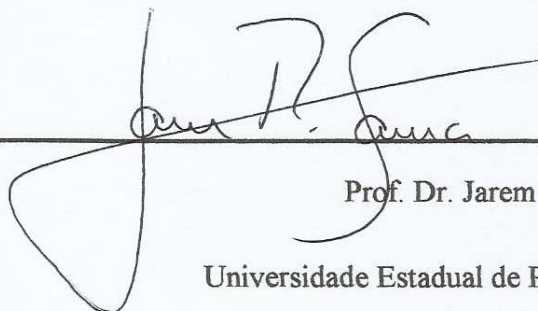
Universidade Federal de São Carlos



---

Profª. Dra. Lúcia Helena Mascaro

Universidade Federal de São Carlos



---

Prof. Dr. Jarem Raul Garcia

Universidade Estadual de Ponta Grossa



---

Profª. Dra. Keiko Takashima

Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 13 de maio de 2015.

*Aos meus pais, Laudemiro e Fátima, às minhas irmãs, Manoela e Sabrina, e ao Fernando pelo apoio para que eu chegasse até aqui e por todo amor, carinho e confiança.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por iluminar meu caminho em todos os momentos.

A minha família, pela confiança depositada em mim, e em especial, a minha irmã Sabrina que esteve comigo em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia pela orientação, apoio e confiança durante todo o trabalho.

Aos professores Wagner José Barreto, Elen J. R. Sartori Braz e Krishnan Rajeshwar pela co-orientação durante todo o trabalho.

Aos professores do Programa de Doutorado em Química pela contribuição na minha formação.

Ao Paulo Rogério C. da Silva pelas análises, discussões e colaboração. Ao Marcelo R. da Silva e Rômulo A. Ando pelas análises realizadas.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Química pela ajuda.

As minhas amigas Raquel e Adriana pelas palavras de consolo e pela companhia nos momentos bons e ruins.

Aos colegas dos laboratórios LEMA e LQCN pelo carinho e amizade, e em especial a Jéssica que me ajudou em todo trabalho.

Ao Fernando pelo carinho, amor e compreensão em todas as horas.

A CAPES pelas bolsas concedidas.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para este trabalho.

AFONSO, Renata. **Vanadato de Bismuto obtido por Síntese de Combustão: caracterização e aplicação como fotoeletrodos**. 2015. 142 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2015.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo sintetizar o semicondutor  $\text{BiVO}_4$  com estrutura monoclinica por síntese de combustão, modificando as condições experimentais e construir eletrodos usando diferentes técnicas de deposição, com aplicação na fotoeletrocatalise de corantes e na determinação de fármaco. Assim, os eletrodos de  $\text{BiVO}_4$  foram produzidos pelas técnicas de deposição eletroforética, “*dip-coating*” e “*layer-by-layer*”. Dentre os combustíveis (Alanina, Glicina e Ureia) e os surfatantes (CTAB, SDS e Tween®80), a adição de Alanina e Tween®80 durante a síntese dos eletrodos de  $\text{BiVO}_4$  produzidos por deposição eletroforética melhoraram as propriedades fotoeletrocatalíticas do semicondutor. Nos filmes produzidos pela técnica de “*dip-coating*” foi verificado melhoramento dos eletrodos na fotoeletrocatalise dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila para os filmes com temperaturas de secagem entre camadas de 50 °C. O filme de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado com alanina e Tween®80, por combustão em solução e depositado por “*layer-by-layer*”, conseguiu quantificar o  $\beta$ -bloqueador atenolol em formulações farmacêuticas e amostra de urina, pelo método amperométrico proposto, com boa reprodutibilidade e baixo limite de detecção, sem necessidade de renovação da superfície do eletrodo antes de cada medida.

**Palavras-chave:**  $\text{BiVO}_4$ . Síntese de combustão. Alanina. Eletroforese. “*dip-coating*” e “*layer-by-layer*”.

AFONSO, Renata. **Bismuth Vanadate obtained by Combustion Synthesis: characterization and application as photoelectrodes.** 2015. 142 fls. Thesis (PhD in Chemistry) – State University of Londrina, Londrina. 2015.

## ABSTRACT

This work had as objective to synthesize the  $\text{BiVO}_4$  semiconductor with monoclinic structure by combustion synthesis, modifying the experimental conditions and to produce electrodes by different deposition techniques, with applications in photoelectrocatalysis of dyes and in drug determination. Thus,  $\text{BiVO}_4$  electrodes were produced by electrophoretic deposition, dip-coating and layer by layer techniques. Among the fuel (Alanine, Glycine and Urea) and surfactants (CTAB, SDS and Tween®80), the addition of Alanine and Tween®80 during synthesis in the  $\text{BiVO}_4$  electrodes produced by electrophoretic deposition improved photoelectrocatalytic properties of the semiconductor. In the films produced by dip-coating was verified improvement of the electrodes in photoelectrocatalysis of the methylene blue and methyl orange dyes in films with drying temperatures between layers of 50 °C. The  $\text{BiVO}_4$  film synthesized with alanine and Tween®80, by combustion in solution and deposited by layer by layer, was able quantify the atenolol  $\beta$ -blocker in pharmaceutical formulations and urine sample, by amperometric method proposed, with good reproducibility and low detection limit, without renewal of the electrode surface before each measurement.

**Key-words:**  $\text{BiVO}_4$ . Combustion synthesis. Alanine. Electrophorese. Dip-coating and layer by layer.

## LISTA DE FIGURAS

### CONSIDERAÇÕES INICIAIS

- Figura 1.** Estrutura de banda do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico e tetragonal ..... 2
- Figura 2.** Partícula do semicondutor e as reações redox ..... 3
- Figura 3.** Esquema da fotoeletrocatalise com filmes de semicondutores..... 6

### CAPÍTULO I

- Figura I.1.** Ilustração esquemática do processo de deposição eletroforética (A) catódica e (B) anódica..... 10
- Figura I.2.** Esquema das etapas da síntese de combustão do  $\text{BiVO}_4$  (a) mistura dos percussores e combustível após evaporação da solução em estufa, (b) produto da síntese de combustão após calcinação em mufla e (c) produto final após moagem..... 13
- Figura I.3.** Deposição eletroforética anódica do  $\text{BiVO}_4$  ..... 15
- Figura I.4.** Sistema eletroquímico: sistema de irradiação (lâmpada dicróica) e célula eletroquímica com eletrodos de trabalho, referência e auxiliar..... 18
- Figura I.5.** (a) Fórmula estrutural e (b) espectro eletrônico do corante azul de metileno..... 19
- Figura I.6.** Curva TGA dos géis percussores de  $\text{BiVO}_4$  sintetizados com (a) alanina, (b) alanina/CTAB, (c) alanina/SDS, (d) alanina/Tween®80, (e) glicina, (f) glicina/Tween®80, (g) ureia e (h) ureia/Tween®80. .... 21
- Figura I.7.** Difrátograma de raios-X do pó de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado com diferentes combustíveis e surfatantes (a) alanina, (b) alanina/CTAB, (c) alanina/SDS, (d) alanina/Tween®80, (e) glicina, (f) glicina/Tween®80, (g) ureia e (h) ureia/Tween®80 ..... 26
- Figura I.8.** Espectros UV-Vis de refletância difusa das amostras sintetizadas de  $\text{BiVO}_4$  utilizando diferentes combustíveis e surfactantes (—) alanina, (—) alanina/CTAB, (—) alanina/SDS, (—) alanina/Tween®80, (—) glicina, (—) glicina/Tween®80, (—) ureia e (—) ureia/Tween®80 ..... 32
- Figura I.9.** Espectros de FT-IR das amostras do pó de  $\text{BiVO}_4$  sintetizadas com diferentes combustíveis e surfatantes (a) alanina, (b) alanina/CTAB,

	(c) alanina/SDS, (d) alanina/Tween®80, (e) glicina, (f) glicina/Tween®80, (g) ureia e (h) ureia/Tween®80 .....	35
<b>Figura I.10.</b>	Espectros Raman com excitação em 1064 nm das amostras de BiVO <sub>4</sub> sintetizadas com diferentes combustíveis e surfatantes (—) alanina, (—) alanina/CTAB, (—) alanina/SDS, (—) alanina/Tween®80, (—) glicina, (—) glicina/Tween®80, (—) ureia e (—) ureia/Tween®80 .....	36
<b>Figura I.11.</b>	Espectros Raman com excitação em 1064 nm das amostras de BiVO <sub>4</sub> sintetizadas com (a) glicina e (b) glicina/Tween®80 .....	38
<b>Figura I.12.</b>	Imagens de MEV dos filmes, obtidos por deposição eletroforética, de BiVO <sub>4</sub> com diferentes combustíveis e surfatantes, com aumento de 30000x: (a) alanina, (b) alanina/CTAB, (c) alanina/SDS, (d) alanina/Tween®80, (e) glicina, (f) glicina/Tween®80, (g) ureia e (h) ureia/Tween®80 .....	39
<b>Figura I.13.</b>	Voltamograma cíclico do filme de BiVO <sub>4</sub> sintetizado com alanina/Tween® 80 em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M e $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ (a) na ausência de luz e na presença de luz visível e (b) interrompendo a irradiação da luz com pulsos de 5 segundos.....	42
<b>Figura I.14.</b>	Espectros de absorção UV-Vis da fotoeletrocatalise d azul de metileno pelo fotoeletrodo de BiVO <sub>4</sub> sintetizado a partir de alanina/Tween®80 (a) na ausência e (b) na presença de luz visível.....	44

## CAPÍTULO II

<b>Figura II.1.</b>	Esquema da preparação dos eletrodos de BiVO <sub>4</sub> pela técnica de " <i>dip-coating</i> " com diferentes temperaturas de secagem entre camadas .....	54
<b>Figura II.2.</b>	Fórmula estrutural de (a) azul de metileno e (b) alaranjado de metila .....	56
<b>Figura II.3.</b>	Difratograma de raios-X do eletrodo de BiVO <sub>4</sub> depositado sobre substrato de vidro em 3 camadas usando diferentes combustíveis e temperaturas de secagens entre camadas (a) Alanina 50°C, (b) Alanina 100°C, (c) Alanina 150°C, (d) Glicina 50°C, (e) Glicina 100°C, (f) Glicina 150°C, (g) Ureia 50°C, (h) Ureia 100°C e (i) Ureia 150°C.....	59
<b>Figura II.4.</b>	Gráfico de $(\alpha h \nu)^2$ vs. $(h \nu)$ dos eletrodos de BiVO <sub>4</sub> depositados sobre substrato de vidro em 3 camadas usando diferentes combustíveis (a)	

	Alanina, (b) Glicina, (c) Ureia com temperaturas de secagem entre camadas de: (a) 50 °C, (b) 100 °C e (c) 150 °C.....	61
<b>Figura II.5.</b>	Imagens de MEV dos filmes de BiVO <sub>4</sub> depositados sobre substrato de vidro com 3 camadas usando diferentes combustíveis e temperatura de secagem entre camadas: (a) Alanina 50°C, (b) Alanina 100°C, (c) Alanina 150°C, (d) Glicina 50°C, e (e) Glicina 100°C, (f) Glicina 150°C, (g) Ureia 50°C, (h) Ureia 100°C e (i) Ureia 150°C. ....	64
<b>Figura II.6.</b>	Voltamogramas cíclicos do eletrodo de BiVO <sub>4</sub> depositado em 3 camadas usando a Ureia como combustível e temperatura de secagem entre camadas de 50 °C em 0,1 mol L <sup>-1</sup> de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e v = 5 mV s <sup>-1</sup> na (a) (—) ausência e (···) presença de luz visível; e, (b) interrompendo a irradiação com pulsos de 5 s .....	66
<b>Figura II.7.</b>	Descoloração dos corantes (a) azul de metileno e (b) alaranjado de metila sob condição de pseudo-primeira ordem para os eletrodos, com irradiação de luz visível (■) Alanina 50°C, (□) Alanina 100°C, (●) Alanina 150°C, (○) Glicina 50°C, (▲) Glicina 100°C, (Δ) Glicina 150°C, (▼) Ureia 50°C, (▽) Ureia 100°C, (◆) Ureia 150°C e sem irradiação de luz visível (◇) Glicina 50°C.....	70

### CAPÍTULO III

<b>Figura III.1.</b>	Fórmula estrutural do Atenolol.....	78
<b>Figura III.2.</b>	Processo de deposição do eletrodo de BiVO <sub>4</sub> pela técnica de Layer-by-Layer (LbL) .....	83
<b>Figura III.3.</b>	Difratograma de raios-X do pó de BiVO <sub>4</sub> depositado por Layer-by-Layer em 3 camadas sobre substrato condutor .....	87
<b>Figura III.4.</b>	Espectro de FT-IR do pó de BiVO <sub>4</sub> depositado por Layer-by-Layer em 3 camadas sobre substrato condutor.....	89
<b>Figura III.5.</b>	(a) e (b) imagens de MEV do eletrodo de BiVO <sub>4</sub> depositado por Layer-by-Layer em 3 camadas.....	90
<b>Figura III.6.</b>	(a) Voltamogramas cíclicos de K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> 6,60 x 10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> em KCl 0,100 mol L <sup>-1</sup> usando o BiVO <sub>4</sub> como eletrodo de trabalho em diferentes velocidades de varredura e (b) Dependência linear da	

corrente de pico anódico ( $I_p$ ) com a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ) .....	92
<b>Figura III.7.</b> Voltamogramas cíclicos de ATN $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de $40,0 \text{ mVs}^{-1}$ em $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ usando (a) eletrodo de $\text{BiVO}_4$ com diferentes números de camadas (—) 1, (—) 3, (—) 5, (—) 10 e (—) 15 camadas e (b) (—) eletrodo de $\text{BiVO}_4$ com 3 camadas na ausência de ATN, (—) eletrodo de ITO na presença de ATN e (—) eletrodo de $\text{BiVO}_4$ com 3 camadas na presença de ATN.....	94
<b>Figura III.8.</b> Voltamogramas cíclicos da eletrooxidação do ATN $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com velocidade de varredura de $40,0 \text{ mV s}^{-1}$ , usando o eletrodo de $\text{BiVO}_4$ (a) em diferentes eletrólitos suporte: (—) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ , (—) $\text{NaCl}$ $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ , (—) $\text{NaNO}_3$ $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ e (—) $\text{KNO}_3$ $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) em diferentes concentrações do eletrólito suporte $\text{NaNO}_3$ : (—) $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ , (—) $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ , (—) $0,250 \text{ mol L}^{-1}$ e (—) $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ .....	97
<b>Figura III.9.</b> Voltamogramas cíclicos do ATN $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ utilizando eletrodo de $\text{BiVO}_4$ com diferentes velocidades de varredura (no intervalo de $5,00$ a $200 \text{ mV s}^{-1}$ ), em $\text{NaNO}_3$ $0,250 \text{ mol L}^{-1}$ .....	98
<b>Figura III.10.</b> (a) Dependência do pico de corrente anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura e (b) dependência do logaritmo da corrente de pico anódico com o logaritmo da velocidade de varredura para a oxidação do ATN $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ sobre a superfície do eletrodo de $\text{BiVO}_4$ , em $\text{NaNO}_3$ $0,250 \text{ mol L}^{-1}$ .....	100
<b>Figura III.11.</b> Mecanismo de oxidação para o ATN.....	101
<b>Figura III.12.</b> Curva Analítica para determinação amperométrica de ATN em $\text{NaNO}_3$ $0,250 \text{ mol L}^{-1}$ usando o eletrodo de $\text{BiVO}_4$ , inserção da resposta amperométrica .....	102

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO I

<b>Tabela I.1.</b>	Condições de síntese por combustão do BiVO <sub>4</sub> .....	14
<b>Tabela I.2.</b>	Temperatura de perda de massa e descrição do evento relacionado para as amostras sintetizadas de BiVO <sub>4</sub> .....	22
<b>Tabela I.3.</b>	Porcentagem de fase, parâmetros de rede e do Refinamento Rietveld para as amostras sintetizadas de BiVO <sub>4</sub> .....	27
<b>Tabela I.4.</b>	Energia de “ <i>band-gap</i> ” ( $E_g$ ) de BiVO <sub>4</sub> sintetizado a partir de diferentes combustíveis e surfatantes .....	33
<b>Tabela I.5.</b>	Densidade de corrente ( $j$ ) dos eletrodos de BiVO <sub>4</sub> sintetizados a partir de diferentes combustíveis e surfatantes em 1,4 V, com e sem irradiação de luz visível.....	41
<b>Tabela I.6.</b>	Constante de velocidade ( $k_{obs}$ ), porcentagem de descoloração e coeficiente de correlação de azul de metileno (20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) pelos eletrodos de BiVO <sub>4</sub> sintetizados com diferentes combustíveis e surfatantes, sob irradiação de luz visível.....	45

### CAPÍTULO II

<b>Tabela II.1.</b>	Energia de “ <i>band-gap</i> ” ( $E_g$ ) do filme de BiVO <sub>4</sub> depositado, em 3 camadas, sobre substrato de vidro, por dip-coating, usando diferentes combustíveis e temperaturas de secagem entre camadas. ....	62
<b>Tabela II.2.</b>	Densidade de corrente do eletrodo de BiVO <sub>4</sub> depositado em 3 camadas, por dip-coating, sobre substrato ITO, para diferentes combustíveis e temperatura de secagem entre camadas em + 1.4 V sem e com irradiação de luz visível.....	67
<b>Tabela II.3.</b>	Constante de velocidade ( $k_{obs}$ ) de descoloração do azul de metileno (20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) e alaranjado de metila (20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) em função do tempo de irradiação de luz visível para eletrodo de BiVO <sub>4</sub> depositado em 3 camadas sobre substrato ITO por dip-coating para diferentes combustíveis e temperaturas de secagem entre camadas.....	71

### CAPÍTULO III

<b>Tabela III.1.</b>	Percentagem das fases, parâmetros de rede cristalina e volume da célula unitária para BiVO <sub>4</sub> sintetizado .....	88
<b>Tabela III.2.</b>	Parâmetros analíticos obtidos na determinação amperométrica de ATN em NaNO <sub>3</sub> 0,250 mol L <sup>-1</sup> .....	103
<b>Tabela III.3.</b>	Parâmetros analíticos obtidos a partir dos diferentes eletrodos e/ou técnicas para determinação do ATN.....	104
<b>Tabela III.4.</b>	Quantidade de ATN (mg) encontrada em formulações farmacêuticas a partir do eletrodo de BiVO <sub>4</sub> por métodos amperométrico e espectrofotométrico de referência .....	106

## LISTA DE ABREVIATURAS

UV-Vis	ultravioleta-visível
BV	banda de valência
BC	banda de condução
ITO	óxido de estanho dopado com índio
FTO	óxido de estanho dopado com flúor
SCS	síntese por combustão em solução
CTAB	brometo de cetil trimetil amônio
SDS	dodecil sulfato de sódio
EPD	deposição eletroforética
TGA	análise termogravimétrica
DRX	difração de raios-X
MEV	microscopia eletrônica de varredura
FT-IR	espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
$E_g$	energia de " <i>band-gap</i> "
$j$	densidade de corrente
$k_{obs}$	constante de velocidade observada
$R^2$	coeficiente de correlação
LbL	layer-by-layer

## SUMÁRIO

CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....	1
CAPÍTULO I - Fotoeletroatividade do BiVO <sub>4</sub> preparado por síntese de combustão: efeito de diferentes combustíveis e surfatantes .....	
I.1. Resumo .....	8
I.2. Introdução .....	9
I.3. Objetivo.....	11
I.4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	12
I.4.1. SÍNTESE DE COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO DE BiVO <sub>4</sub> .....	12
I.4.2. DEPOSIÇÃO ELETROFORÉTICA ANÓDICA .....	14
I.4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ELETROQUÍMICA DE BiVO <sub>4</sub> .....	15
I.4.4. FOTOELECTROCATÁLISE DE AZUL DE METILENO. ....	18
I.5. Resultados e Discussão .....	20
I.5.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	20
I.5.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	25
I.5.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA .....	31
I.5.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ÍNFRAVERMELHO .....	34
I.5.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	36
I.5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	38
I.5.7. VOLTAMETRIA CÍCLICA .....	40
I.5.8. FOTOELECTROCATÁLISE DE AZUL DE METILENO .....	43
I.6. Conclusão.....	47
CAPÍTULO II - Fotoanodos de BiVO <sub>4</sub> : síntese, caracterização e aplicação na fotoeletrocatálise de corantes.....	
II.1. Resumo .....	49
II.2. Introdução .....	50
II.3. Objetivo.....	51
II.4. Materiais e Métodos.....	52
II.4.1. SÍNTESE DE COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO DO COMPOSTO BiVO <sub>4</sub> .....	52
II.4.2. DEPOSIÇÃO PELA TÉCNICA DE "DIP-COATING" .....	53
II.4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO BiVO <sub>4</sub> .....	54

II.4.4.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO BiVO <sub>4</sub> .....	55
II.4.5.	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E FOTOELETROQUÍMICA DO BiVO <sub>4</sub> .....	55
II.4.6.	DESCOLORAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE CORANTES. ....	56
II.5.	Resultados e Discussão .....	58
II.5.1.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA do BiVO <sub>4</sub> .....	58
II.5.2.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO BiVO <sub>4</sub> .....	63
II.5.3.	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E FOTOELETROQUÍMICA DO BiVO <sub>4</sub> .....	65
II.5.4.	DESCOLORAÇÃO FOTOELETROCATALÍTICA DE CORANTES.....	69
II.6.	Conclusão.....	74

### CAPÍTULO III - Filme de BiVO<sub>4</sub>: aplicação como eletrodo na determinação de

	atenolol em formulações farmacêuticas e urina .....	75
III.1.	Resumo .....	76
III.2.	Introdução .....	77
III.3.	Objetivo.....	80
III.4.	Materiais e Métodos.....	81
III.4.1.	SÍNTESE DE COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO DO COMPOSTO BiVO <sub>4</sub> .....	81
III.4.2.	DEPOSIÇÃO PELA TÉCNICA DE " <i>Layer by Layer</i> "(LbL) .....	82
III.4.3.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	83
III.4.4.	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO. ....	84
III.4.5.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	84
III.4.6.	CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA .....	84
III.4.6.1.	Procedimento analítico.....	85
III.4.6.2.	Preparação da amostra .....	85
III.4.6.3.	Método de Referência .....	86
III.5.	Resultados e Discussão .....	87
III.5.1.	DIFRAÇÃO DE Raios-X .....	87
III.5.2.	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	89
III.5.3.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	90
III.5.4.	ÁREA ELETROATIVA DO ELETRODO DE BiVO <sub>4</sub> .....	91
III.5.5.	INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ATN.....	93
III.5.6.	EFEITO DO ELETRÓLITO SUPORTE .....	95
III.5.7.	INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARREDURA .....	98

III.5.8.	CURVA ANALÍTICA E DETERMINAÇÃO AMPEROMÉTRICA DO ATN.....	102
III.5.9.	ESTUDO DOS INTERFERENTES.....	105
III.5.10.	DETERMINAÇÃO DE ATN EM COMPRIMIDOS E AMOSTRA DE URINA SINTÉTICA .....	106
III.6.	Conclusão.....	108
	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	109
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	111

## Considerações Iniciais

Nos últimos anos, a busca pela sustentabilidade tornou-se regra para instituições governamentais em todo o mundo. Aliado a este conceito, a preservação ambiental é fundamental, levando a comunidade científica buscar soluções para minimizar o impacto causado pela sociedade tecnológica (JIANG; NAGAI; KOBAYASHI, 2009).

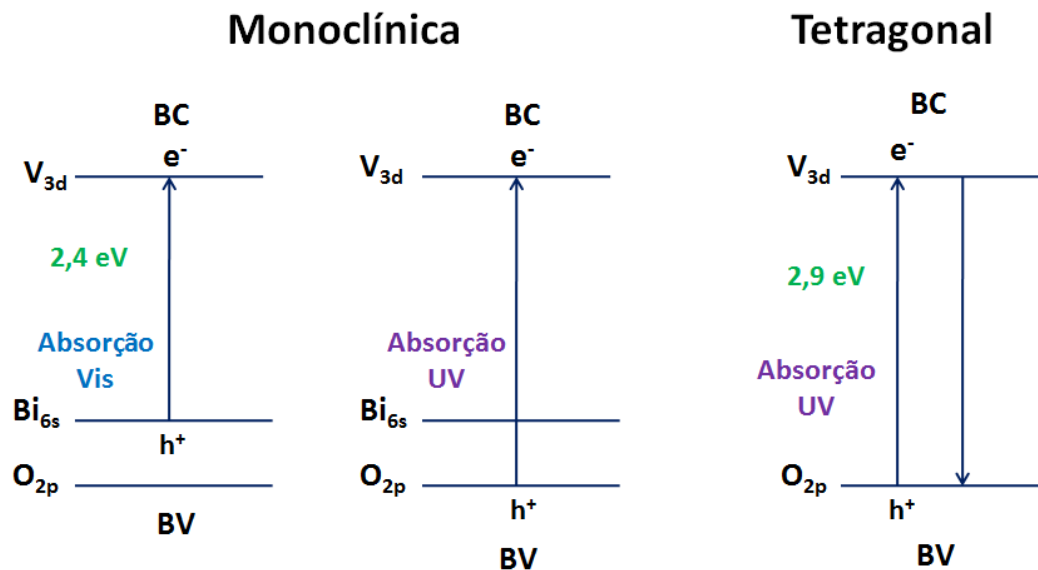
Neste contexto, a síntese de nanomateriais semicondutores fotoativos vem sendo alvo de muitas pesquisas devido às suas propriedades físicas e químicas e aplicações na área tecnológica (MENG et al., 2011) tais como desinfecção de águas, sínteses orgânicas, células solares, sensores de gás, material para eletrodo positivo de baterias recarregáveis de lítio, entre outras (DALL'ANTONIA et al., 2010; KUDO; OMORI; KATO, 1999; SHANG et al., 2009; SILVA et al., 2012).

Embora os semicondutores  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  tenham sido largamente investigados, não são, geralmente, fotocatalíticos quando excitados sob luz visível, um requisito essencial no que se refere à utilização de energia solar. Entretanto, outros materiais capazes de fotoinduzir a separação de cargas sob excitação, na região visível do espectro eletromagnético, tem despertado grande interesse (LONG; CAI; KISCH, 2008).

Entre estes materiais, o vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) vem-se destacando devido às propriedades como ferroelasticidade, condutividade, propriedades eletrocatalíticas, estabilidade em meio aquoso, além da capacidade de absorver fótons em comprimentos de ondas na faixa da luz visível. Isso proporciona ao material, baixo custo de aplicabilidade, tendo em vista que a fonte de irradiação necessária para a ativação do semicondutor pode ser fornecida pela luz solar (MENG et al., 2011; MYUNG et al., 2011; ZHANG; ZHANG, 2009). Contudo, a atividade fotocatalítica do  $\text{BiVO}_4$  depende de sua estrutura cristalina, que pode

variar entre monoclnica, tetragonal ou ortorrmbica (JIANG; NAGAI; KOBAYASHI, 2009; WALSH et al., 2009). Assim, algumas caractersticas so importantes para atingir a eficiincia fotocataltica, como por exemplo, a estrutura do cristal, o tamanho das partculas e a cristalinidade do material.

A estrutura monoclnica do  $\text{BiVO}_4$  a nica que apresenta atividade fotocataltica eficiente na regio da luz visvel, devido a estreita faixa entre as bandas de valncia e conduo, apresentando energia de “*band-gap*” de 2,4 eV (MENG et al., 2011; ZHANG; ZHANG, 2009); enquanto a estrutura tetragonal apresenta atividade fotocataltica na regio da luz ultravioleta com energia de “*band-gap*” de 2,9 eV, Figura 1 (LIU et al., 2010; BHATTACHARYA; MALLICK; HARTRIDGE, 1997).



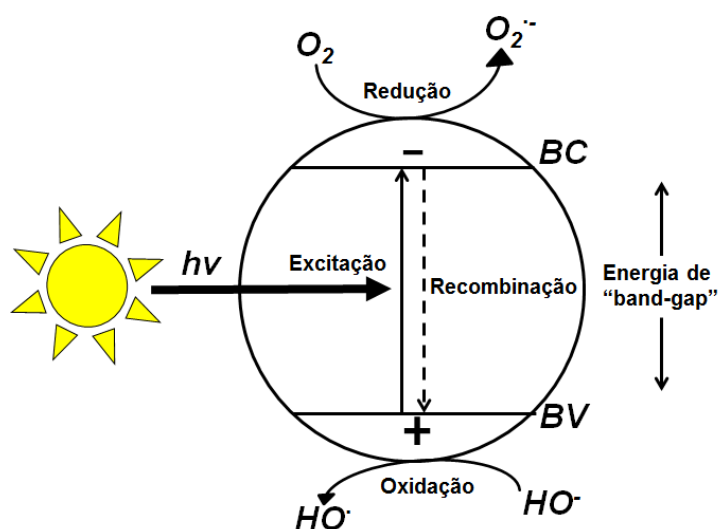
**Figura 1.** Estrutura de banda do  $\text{BiVO}_4$  monoclnico e tetragonal (adaptado de KUDO; OMORI; KATO, 1999).

Quando o cristal de  $\text{BiVO}_4$  de estrutura tetragonal recebe energia do fton o eltron a promovido da banda de valncia do orbital 2p do atomo de oxignio at o orbital 3d da banda de conduo do vanadio, precisando de uma energia equivalente a 2,9 eV para essa promoo;

e a luz visível não consegue fornecer tal energia. Enquanto que o  $\text{BiVO}_4$  de estrutura monoclinica, quando recebe energia proveniente da luz visível, promove o elétron da banda de valência do orbital 6s do átomo de bismuto para o orbital 3d do átomo de vanádio, uma vez que são necessários somente 2,4 eV de energia para essa promoção.

Uma vantagem do  $\text{BiVO}_4$  de estrutura monoclinica é de responder da mesma forma que o  $\text{BiVO}_4$  tetragonal quando exposto à luz ultravioleta (KUDO; OMORI; KATO, 1999). Entretanto, a fase cristalina monoclinica só pode ser obtida em temperaturas acima de 255 °C (ZHANG et al., 2007). Para ser um bom material electrocatalítico, o semiconductor também deve ter grande área superficial com sítios ativos para a reação redox.

As reações redox produzidas pelos elétrons e buracos fotogerados no semiconductor são semelhantes à eletrólise, pois a molécula de água é reduzida pelo elétron, formando  $\text{H}_2$  gasoso e oxidada pelo buraco, formando  $\text{O}_2$  gasoso pela quebra total da molécula de água, Figura 2.



**Figura 2.** Partícula do semiconductor e as reações redox (Fonte: KUDO; MISEKI, 2009).

Para que essas reações ocorram, os níveis das bandas de valência e condução dos semicondutores são extremamente importantes, pois 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). Portanto, o menor valor entre as bandas de valência e condução em um semicondutor, para ser utilizado na separação da molécula da água, é de 1,23 eV (KUDO; MISEKI, 2009).

Considerando a necessidade de temperaturas mais elevadas para a obtenção da fase monoclinica do  $BiVO_4$ , a síntese de combustão em solução (SCS) mostra-se vantajosa frente a outros métodos, como síntese em estado sólido-líquido (KUDO; OMORI; KATO, 1999; IWASE, KUDO, 2010), sol-gel hidrólise (LIU; NAKAMURA; NAKATO, 2005), precipitação (ZHANG et al., 2007; JANG et al., 2012), solução aquosa (XU et al., 2008), hidrotermal (WANG et al., 2012) e eletrossíntese (DALL'ANTONIA et al., 2010).

Esse método tem sido utilizado para sínteses de cerâmica, ligas, intermetálicos, nanomateriais, catálises, compósitos e processos avançados. A síntese de combustão é um método rápido, exotérmico e autossustentável entre os sais metálicos e o “combustível” orgânico adequado para a reação de combustão (JIANG et al., 2008; 2009). Além disso, gera como produto um pó fino e homogêneo, com alto grau de pureza e em escala nanométrica (HUANG et al., 2006; JIANG et al., 2008; TIMMAJI et al., 2011; SILVA et al., 2012; SILVA et al., 2014; AFONSO et al., 2014). Alguns trabalhos têm mostrado que a escolha do combustível pode produzir materiais com um desempenho eletroquímico e fotoeletroquímico melhor dependendo da aplicação.

Ademais do melhoramento dos materiais sintetizados com a escolha adequada do combustível, a adição de um agente tensoativo, como o polissorbato Tween® 80 proporciona uma nova rota sintética para materiais porosos, agindo diretamente na estrutura dos cristais e nos precursores, elucidando o mecanismo de formação dos mesmos (MANIASSO, 2001;

ZHOU et al., 2010). Além disso, ele atua como estabilizador controlando o crescimento do grão e produzindo materiais nanométricos (YANG et al., 2009; YIN et al., 2010; ZHU et al., 2012).

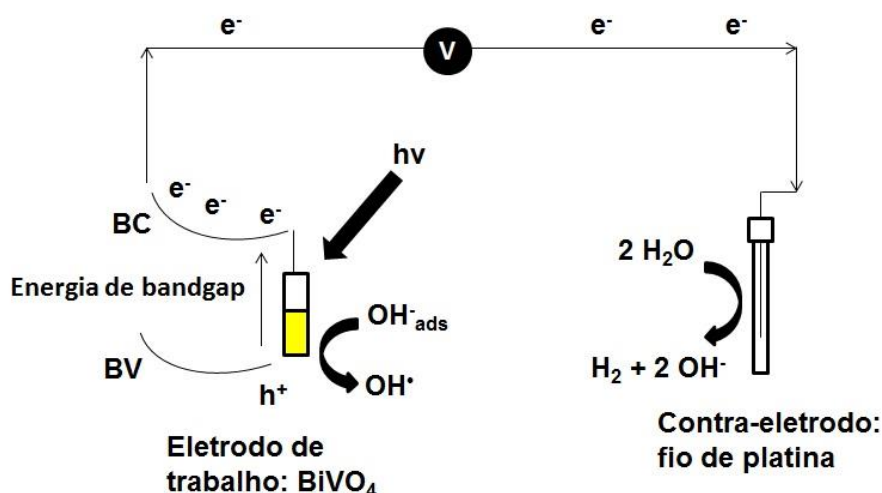
A imobilização do pó produzido sobre o substrato condutor (FTO, ITO, Pt, etc) resulta em filmes finos dependendo da técnica utilizada para deposição. Esses filmes ou fotoanodos podem ser produzidos por diversas técnicas como “*dip-coating*” (ZHOU et al., 2011; SILVA et al., 2012; SILVA et al., 2014), “*casting*” (LONG; CAI; KISCH, 2008), eletrodeposição (DALL’ANTONIA et al., 2010), eletroforese (VIDOTTI; TORRESI, 2009; WANG et al., 2012; TIMMAJI et al., 2011; AFONSO et al., 2014), “*layer by layer*” (CHAI et al., 2008), entre outros.

A utilização de substratos condutores, como ITO e FTO, para deposição de filmes semicondutores, ajuda na drenagem de elétrons no sistema eletroquímico para oxidação dos compostos de interesse.

As técnicas de deposição como “*dip-coating*”, eletroforese e “*layer-by-layer*” apresentam vantagens em relação aos outros métodos, devido ao baixo custo e rapidez na preparação, sem necessidade de utilização de equipamentos sofisticados.

A utilização de um filme muito espesso dificulta a drenagem de elétrons para o contra eletrodo, diminuindo a eficiência fotoeletrocatalítica do material depositado no substrato condutor. Assim, a escolha do número de camada nesses tipos de técnicas de deposição é de extrema importância.

Outra vantagem de utilizar os filmes de semicondutores para oxidação de compostos orgânicos é a diminuição da recombinação dos portadores de carga, tornando-se mais eficiente que a fotocatalise. A aplicação do potencial adequado induz a separação de cargas fotogeradas, aumentando a atividade fotocatalítica desses materiais semicondutores, Figura 3.



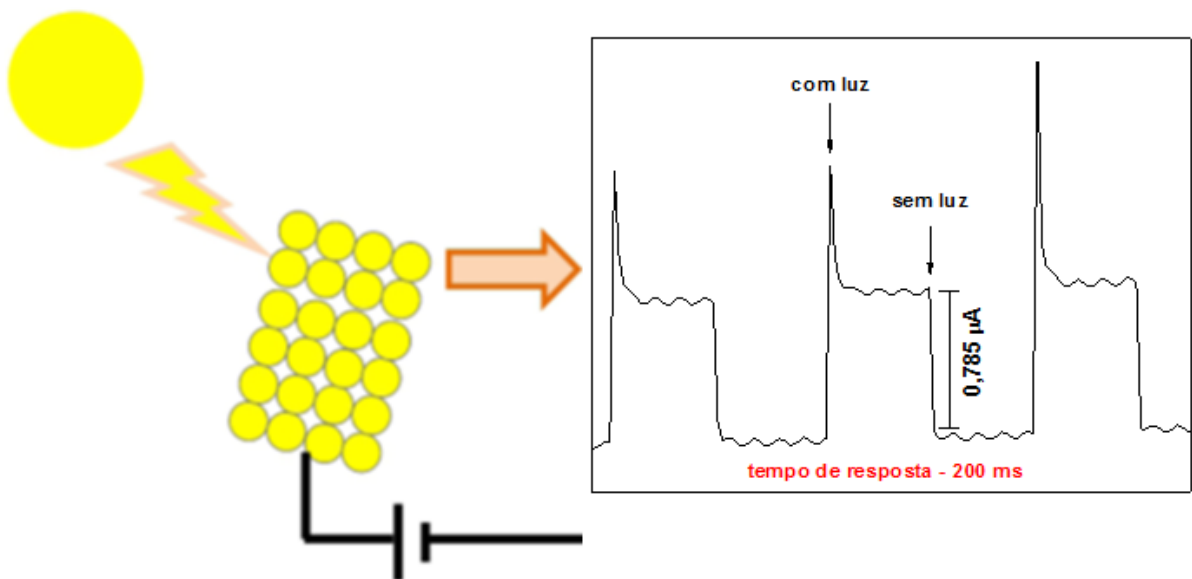
**Figura 3.** Esquema da fotoeletrocatalise com filmes de semicondutores (Fonte: próprio autor).

A síntese de combustão aliada às técnicas de deposição mostra-se um atrativo para preparação desses filmes por serem técnicas simples e de baixo custo e produzirem partículas nanométricas. Além disso, o BiVO<sub>4</sub> monoclinico mostra-se eficiente para utilização da luz visível, o que é um requisito quando se deseja utilizar a luz solar como fonte de energia.

Para cada aplicação dos eletrodos foi feita uma técnica de deposição diferente a fim de comparar as diferentes técnicas utilizadas na confecção dos eletrodos de BiVO<sub>4</sub>. Dessa forma, este trabalho foi dividido em três capítulos. O primeiro capítulo aborda a síntese, caracterização e aplicação na fotoeletrocatalise do corante azul de metileno dos eletrodos de BiVO<sub>4</sub> produzidos por deposição eletroforética a partir de diferentes combustíveis e surfatantes. O segundo capítulo relata a síntese, caracterização e aplicação na fotoeletrocatalise dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila dos eletrodos de BiVO<sub>4</sub> produzidos por “dip-coating” a partir de diferentes combustíveis e temperaturas de secagem entre camadas. O terceiro capítulo descreve a síntese, caracterização e aplicação na determinação de Atenolol em formulações farmacêuticas e amostra de urina sintética dos eletrodos de BiVO<sub>4</sub> produzidos por “layer-by-layer”.

# CAPÍTULO I

## Fotoeletroatividade de $\text{BiVO}_4$ preparado por síntese de combustão: efeito dos diferentes combustíveis e surfatantes



## I.1. Resumo

O vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) é um semicondutor que tem atraído muita atenção devido à eficiência fotocatalítica na região da luz visível. O objetivo deste capítulo foi sintetizar o  $\text{BiVO}_4$  monoclinico por síntese de combustão em solução, com diferentes combustíveis e surfatantes e aplicá-los como fotoeletrodos. Todas as amostras apresentaram bandas características da estrutura monoclinica do  $\text{BiVO}_4$ . As amostras sintetizadas com glicina e glicina/Tween® 80 apresentaram  $\text{V}_2\text{O}_5$ . O filme obtido a partir da alanina/Tween® 80 apresentou maior fotocorrente, o que pode ser relacionado ao menor tamanho das partículas (200 a 300 nm) verificado pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura. Os filmes obtidos usando alanina como combustível apresentaram maiores valores de constante de velocidade observada e percentagem de descoloração do corante azul de metileno.

Palavras-chave:  $\text{BiVO}_4$ , fotoeletrocatalise, deposição eletroforética, alanina

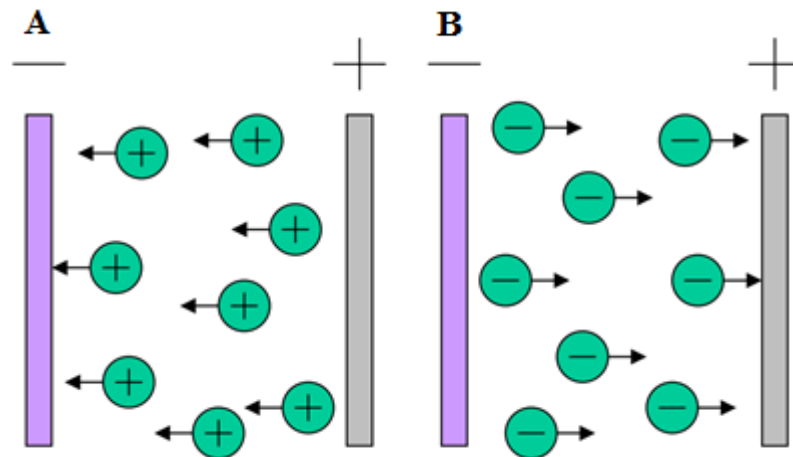
## I.2. Introdução

O  $\text{BiVO}_4$  é um semicondutor do tipo- $n$  que tem sido usado em diversos estudos devido as suas propriedades como ferroelasticidade, condutividade, propriedades eletrocatalíticas, estabilidade em meio aquoso, além da capacidade de absorver fótons em comprimentos de ondas na faixa da luz visível. A estrutura monoclinica é a única que apresenta atividade fotocatalítica eficiente na região da luz visível devido à estreita faixa entre as bandas de valência e condução de 2,4 eV (LONG; CAI; KISH, 2008).

Diversas técnicas são empregadas na síntese do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico, no entanto, a síntese por combustão em solução apresenta a vantagem de ser rápida, versátil e libera quantidade suficiente de energia para produzir cristais puros e homogêneos (JIANG et al., 2008; JIANG et al., 2009; TIMMMAJI et al., 2011). A imobilização do pó desses semicondutores na superfície do substrato condutor resulta em filmes finos com propriedades diferentes, dependendo da técnica de deposição utilizada.

A deposição eletroforética é uma técnica baseada no movimento de partículas no sentido de uma superfície de carga oposta, devido à aplicação de um campo elétrico externo (VIDOTTI; TORRESI, 2009), sendo um processo de três etapas: (i) a formação de suspensão estabilizada de partículas, (ii) a migração de partículas em direção ao eletrodo de deposição sob influência de campo elétrico, (iii) e a desestabilização da suspensão formando depósitos na superfície do eletrodo (MISHRA et al., 2010; BERSA; LIU, 2007). O controle de alguns parâmetros na deposição eletroforética é importante, a fim de obter diferentes morfologias e espessuras, como tempo de deposição, distância entre os eletrodos e potencial aplicado (VIDOTTI; TORRESI, 2009). Quando as partículas são carregadas positivamente, a

deposição acontece no cátodo e o processo é chamado de deposição eletroforética catódica, e quando as partículas são carregadas negativamente, a deposição ocorre no anodo sendo o processo denominado de deposição eletroforética anódica, Figura I.1 (BERSA; LIU, 2007).



**Figura I.1.** Ilustração esquemática do processo de deposição eletroforética (A) catódica e (B) anódica (Fonte: BERSA; LIU, 2007).

Os surfatantes são aplicados como estabilizadores, podendo controlar o tamanho, o crescimento e a formação de cluster no processo de síntese. Além disso, a adição de surfatantes na solução precursora ajuda a diminuir a tensão superficial, a promover a nucleação, e a reduzir a energia da formação de uma nova fase (RAO et al., 2001).

### **I.3. Objetivo**

O objetivo deste capítulo foi sintetizar o semicondutor  $\text{BiVO}_4$  monoclinico por síntese de combustão em solução (SCS), usando diferentes combustíveis e surfatantes para construção de fotoanodos. O  $\text{BiVO}_4$  sintetizado foi depositado sobre o substrato condutor por deposição eletroforética e os filmes resultantes foram aplicados na fotoeletrocatalise do corante azul de metileno, que foi utilizado como molécula modelo para verificar a eficiência do eletrodo de  $\text{BiVO}_4$ .

## I.4. Materiais e Métodos

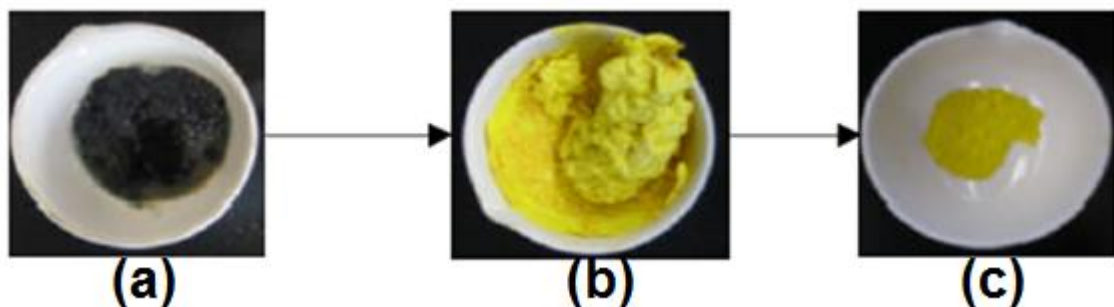
O corante azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ , C. I. 52015) foi utilizado sem purificação prévia. Os outros reagentes como nitrato de bismuto III pentahidratado ( $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , Vetec, 98%), ácido cítrico anidro ( $C_6H_8O_7$ , Synth, 99,5%), ácido nítrico ( $HNO_3$ , Biotec, 65%), alanina ( $C_3H_7NO_2$ , Sigma, > 99%) glicina ( $C_2H_5NO_2$ , Vetec, 98,5-101,5%), ureia ( $NH_2CONH_2$ , Nuclear, 99%), polisorbato (Tween® 80,  $C_{24}H_{44}S_6(C_2H_4O)_N$ , Acrós Organics), brometo de cetil trimetil amônio (CTAB,  $C_{19}H_{42}BrN$ , Vetec, 98%), dodecil sulfato de sódio (SDS,  $C_{12}H_{25}SO_4Na$ , All Chemistry), hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ , Biotec, 28-30%), metavanadato de amônio ( $NH_4VO_3$ , Nuclear, 98%) e sulfato de sódio anidro ( $Na_2SO_4$ , Biotec, 99%) foram de grau analítico, cujas massas foram medidas utilizando-se balança analítica (Shimadzu AY 220). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (Millipore Plus). A estufa (Brasdonto Modelo 5) e o forno mufla (EDG Equipamentos EDGCON 1P) foram utilizados para evaporação e calcinação das amostras, respectivamente.

### I.4.1. Síntese de combustão em solução de $BiVO_4$

A ureia, a glicina e a alanina foram utilizadas como combustíveis para preparação do composto  $BiVO_4$ . Além dos combustíveis, os surfatantes polisorbato (Tween® 80), brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) e dodecil sulfato de sódio (SDS) foram adicionados durante a síntese para melhorar as propriedades superficiais do composto.

Inicialmente, 1,21 g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e 0,48 g de ácido cítrico foram dissolvidos em 50 mL de solução aquosa de ácido nítrico  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, o pH da solução foi ajustado para  $7,00 \pm 0,2$  com adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Em seguida, 1 g de combustível foi adicionado nesta solução obtendo-se uma solução transparente “A”. Uma segunda solução foi preparada, dissolvendo-se 0,29 g de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  e 0,48 g de ácido cítrico em 50 mL de água Milli-Q aquecida a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , obtendo-se uma solução verde escura “B”. Em seguida, misturaram-se as soluções “A” e “B”, obtendo uma solução azul escura uniforme. A solução misturada foi evaporada a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  em estufa por 20 h obtendo-se um gel azul escuro. O gel foi calcinado em mufla a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora para obtenção dos cristais de  $\text{BiVO}_4$ .

A Figura I.2 mostra as etapas de síntese de combustão do  $\text{BiVO}_4$ .



**Figura I.2.** Esquema das etapas da síntese de combustão do  $\text{BiVO}_4$  (a) mistura dos precursores e combustível após evaporação da solução em estufa, (b) produto da síntese de combustão após calcinação em mufla e (c) produto final após moagem (Fonte: TIMMAJI et al., 2011).

Foram preparadas duas sínteses para cada um dos combustíveis utilizados, ureia e glicina, adicionando a uma delas  $0,02 \text{ mmol L}^{-1}$  do surfatante Tween® 80 na solução “A”.

Com o combustível alanina foram preparadas quatro sínteses, uma com o surfatante Tween® 80, a segunda com o CTAB, a terceira com o SDS e a última sem surfactante, Tabela I.1.

**Tabela I.1.** Condições de síntese por combustão do  $\text{BiVO}_4$ .

Condição	Combustível	Surfatante
1	Alanina	----
2	Alanina	CTAB
3	Alanina	SDS
4	Alanina	Tween®80
5	Glicina	----
6	Glicina	Tween®80
7	Ureia	----
8	Ureia	Tween®80

#### I.4.2. Deposição eletroforética anódica

Os filmes de  $\text{BiVO}_4$  foram obtidos por deposição eletroforética anódica, a partir de uma suspensão aquosa de cada amostra de  $\text{BiVO}_4$   $0,4 \text{ g L}^{-1}$ . A deposição foi realizada em substrato condutor FTO aplicando um potencial de 15 V durante 1 h, utilizando uma Fonte ICEL Manus. O tratamento térmico final dos filmes foi de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h em mufla. A Figura I.3 mostra o esquema da deposição eletroforética anódica do  $\text{BiVO}_4$ .



**Figura I.3.** Deposição eletroforética anódica do  $\text{BiVO}_4$  (Fonte: próprio autor).

#### I.4.3. Caracterização física e eletroquímica de $\text{BiVO}_4$

A análise térmica dos géis de  $\text{BiVO}_4$  obtidos com diferentes combustíveis e surfatantes foram medidas por análise termogravimétrica (TGA) sob  $\text{N}_2$  de 30 °C a 950 °C com velocidade de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ , em equipamento da Perkin Elmer modelo TGA-4000. A substância de referência utilizada foi a alumina.

A estrutura cristalina e determinação de fase do pó de  $\text{BiVO}_4$  sintetizadas com diferentes combustíveis e surfatantes foram investigadas por difração de raios-X (DRX). Os difratogramas de raios-X foram obtidos pelo método de pó, em difratômetro modelo X'Pert PRO MPD da PANalytical, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  (1,54060 Å), com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As amostras foram analisadas, autosuportadas em porta-amostras de aço inox. Os ajustes nos difratogramas das amostras foram realizados pelo refinamento Rietveld, usando o software GSAS-EXPGUI. A qualidade dos refinamentos foi aferida utilizando dois

parâmetros de controle o  $\chi^2$  e o  $R_p$ , Equação I.1 e I.2, respectivamente, os quais são testes estatísticos que mostram quão próximo os parâmetros cristalinos calculados estão do real.

$$\chi^2 = \sum_i w_{oi} (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad (\text{I.1})$$

$$R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{y_{io}} \quad (\text{I.2})$$

Em que,  $w_i = 1/y_i$ ,  $y_i$  é a intensidade medida no *i-ésimo* ponto e  $y_{ci}$  é a intensidade calculada (teórica) no *i-ésimo* ponto. Os índices “o” e “c” indicam observado e calculado, respectivamente.

As energias de “*band-gap*” ( $E_g$ ) dos materiais foram obtidas usando o espectro de Refletância difusa UV-Vis Shimadzu UV-3101 PC e calculados através da função de Kubelka-Munk, de acordo com a Equação I.3:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{I.3})$$

Em que, F é a função de Kubelka-Munk e R é a porcentagem (%) de Refletância.

Os modos vibracionais de  $\text{BiVO}_4$  foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho por transmitância. As pastilhas foram preparadas macerando 0,5 mg do pó de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado e 200 mg de KBr. Os espectros foram registrados de 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2,0  $\text{cm}^{-1}$  em espectrômetro Perkin Elmer FT-IR/NIR Frontier.

Os modos vibracionais dos materiais foram obtidos pelo espectrofotômetro Bruker FT – Raman RFS 100 com excitação de 1064 nm, potência do feixe variando de 40 a 100 mW, varredura de 128 a 512 scans e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

A morfologia dos filmes de BiVO<sub>4</sub> foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os filmes foram cortados, montados em fita de carbono e colocados em suporte de alumínio para depositar camada de ouro. As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico modelo Quanta 200-FEI, com tensão de 30 kV, distância do feixe até a amostra variando de 6,1 a 10,0 mm, numa escala de imagem de 2 μm e ampliação de até 30.000 vezes para garantir a qualidade das imagens.

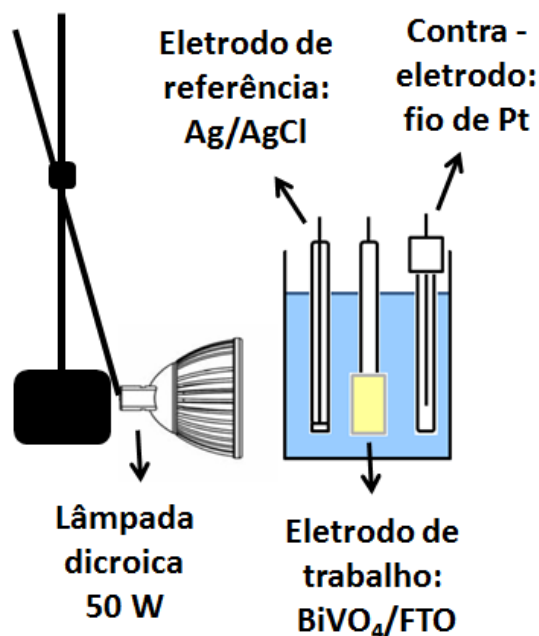
O estudo da área eletroativa dos eletrodos foi realizado por voltametria cíclica em presença de hexacianoferrato (III) de potássio K<sub>3</sub>(FeCN)<sub>6</sub> 6,6x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com variação da velocidade de varredura de potencial (5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 mV s<sup>-1</sup>), empregando-se a equação de Randles-Sevcik, Equação I.4.

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \text{ A D}^{1/2} \text{ n}^{3/2} \text{ v}^{1/2} \text{ C} \quad (\text{I.4})$$

Em que,  $I_p$  é a corrente de pico,  $A$  é a área eletroativa do eletrodo,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação redox,  $v$  é a velocidade de varredura e  $C$  é a concentração da espécie.

As caracterizações eletroquímicas e fotoeletroquímicas foram realizadas em célula eletroquímica constituída de vidro com tampa contendo entradas para eletrodos de trabalho, referência e auxiliar. O eletrodo auxiliar utilizado foi um fio de platina, o eletrodo de referência foi de Ag/AgCl (1 mol L<sup>-1</sup>, KCl) e como eletrodo de trabalho foram utilizados os filmes de BiVO<sub>4</sub> depositado sobre FTO. As medidas foram realizadas no escuro e usando uma lâmpada dicróica da PHILIPS com 50 W de potência,  $\lambda \geq 400$  nm, com distância de 10 cm da célula eletroquímica, Figura I.4.

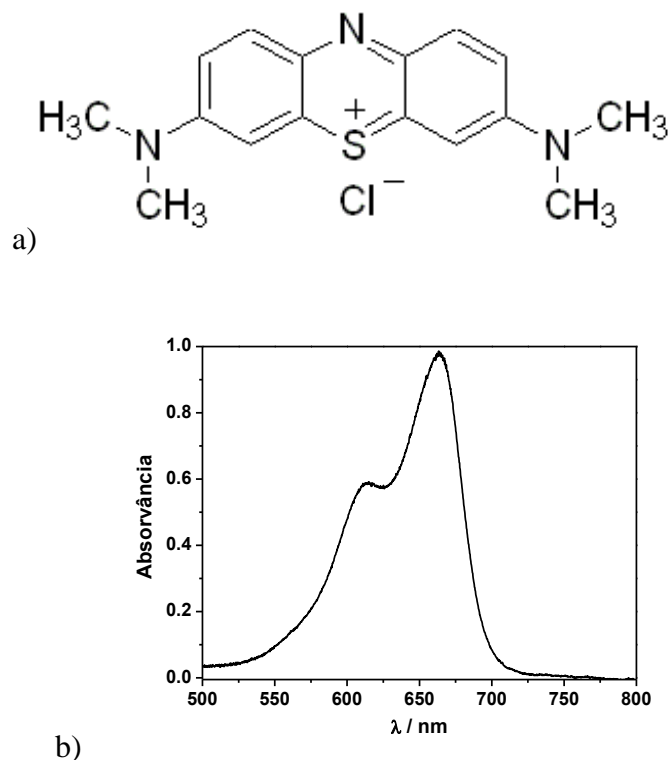
As voltametrias cíclicas foram realizadas em potenciostato/galvanostato da AUTOLAB, com janela de potencial de 0 a 1,4 V, em 10 mL de solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com velocidade de varredura de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .



**Figura I.4.** Sistema eletroquímico: sistema de irradiação (lâmpada dicróica) e célula eletroquímica com eletrodos de trabalho, referência e auxiliar (Fonte: próprio autor).

#### I.4.4. Fotoeletrocatalise de azul de metileno

A descoloração do corante azul de metileno foi realizada por cronoamperometria, em solução  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  do corante azul de metileno em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , aplicando um potencial de 1,4 V. O corante azul de metileno (Nome IUPAC – “cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)-fenoctiazin-5-ium”), Figura I.5, foi utilizado como molécula modelo para verificar a eficiência dos fotoeletrodos.



**Figura I.5.** (a) Fórmula estrutural e (b) espectro eletrônico do corante azul de metileno.

Em tempos pré-determinados, foram retiradas alíquotas de 2 mL da solução e obtido os espectros de absorção UV-Vis de 200 a 800 nm, em temperatura ambiente, em espectrofotômetro Ocean Optics USB 4000, utilizando cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Após análise espectrofotométrica, as alíquotas foram retornadas à célula eletroquímica para não haver diminuição do volume de solução ao final da reação. A diminuição da absorbância foi acompanhada no comprimento de onda de 664 nm e as constantes de velocidade de descoloração,  $k_{obs}$ , foram determinadas graficamente, seguindo a lei de velocidade de pseudo-primeira ordem.

## I.5. Resultados e Discussão

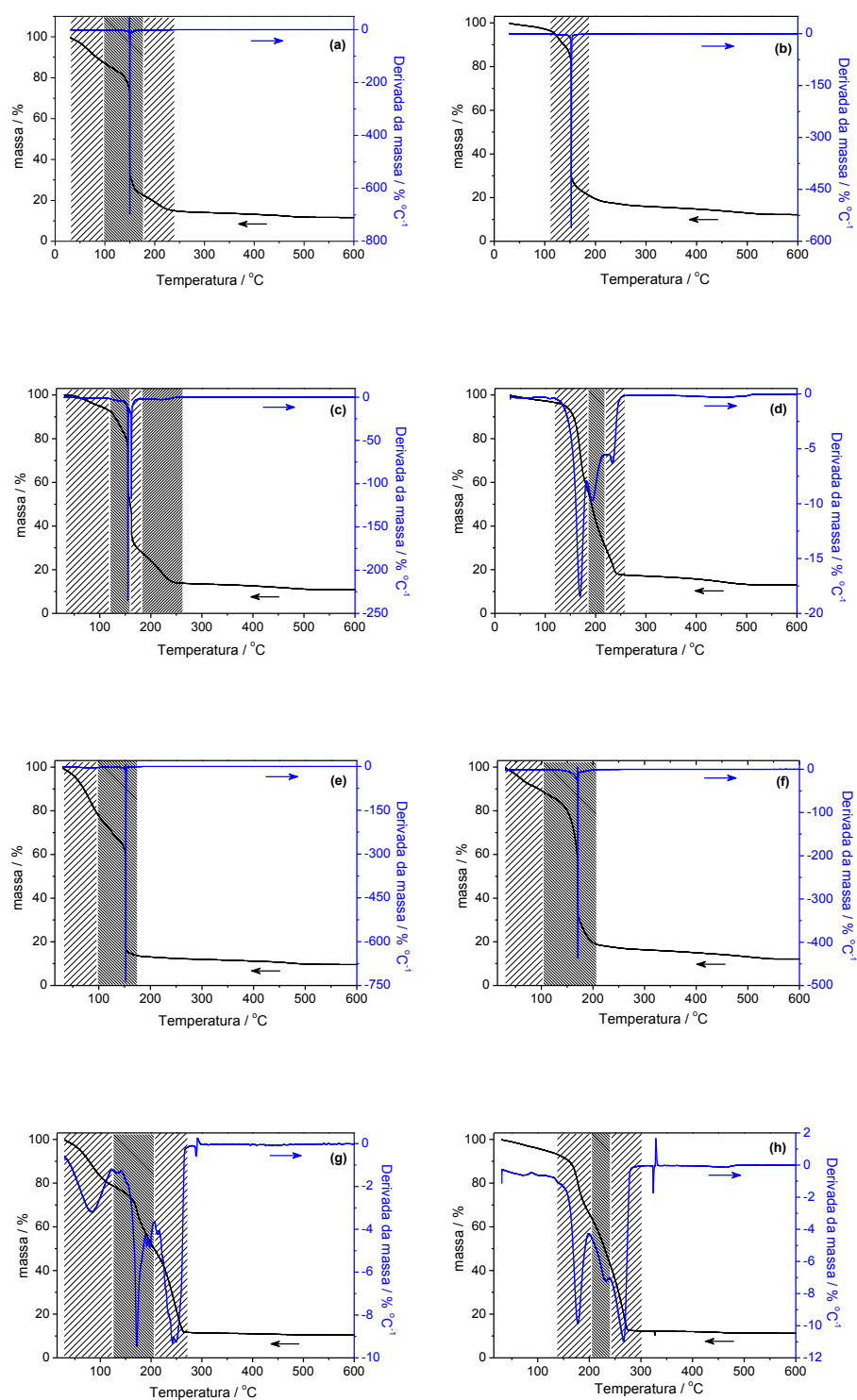
### I.5.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) dos géis de  $\text{BiVO}_4$  sintetizados com diferentes combustíveis e surfatantes mostraram que a decomposição térmica dos compostos foi dependente do tipo de combustível e surfatante utilizado na síntese, Figura I.6. A perda de massa total variou de 87 a 90 %, ocorrendo em diferentes etapas.

Os termogramas dos géis de  $\text{BiVO}_4$  sintetizados na presença de alanina, alanina/Tween® 80, ureia e ureia/Tween® 80 apresentaram três principais perdas de massa, enquanto as amostras sintetizadas com glicina e glicina/Tween® 80 apresentaram duas perdas de massa. As amostras sintetizadas com alanina/CTAB e alanina/SDS apresentaram uma e quatro perdas de massa, respectivamente.

As temperaturas em que ocorreram as perdas de massas e a descrição do evento ocorrido encontram-se descritos na Tabela I.2.

A primeira foi relacionada à perda de água relativa à umidade do material que variou entre 65 e 82 °C nas amostras sintetizadas com alanina e ureia. A segunda perda corresponde às reações de oxidação-redução e decomposição do combustível e dos precursores de bismuto e vanádio que ocorreu em 150 °C para as amostras sintetizadas com alanina e 172 °C para a amostra sintetizada com ureia. A terceira perda foi relacionada à pirólise total que ocorreu em 200 °C e 242 °C para as amostras sintetizadas com alanina e ureia, respectivamente. Os produtos residuais de  $\text{BiVO}_4$  foram de 11,7 % para as amostras sintetizadas com alanina e 10,5 % para as amostras sintetizadas com ureia.



**Figura I.6.** Curva TGA dos géis precursores de  $\text{BiVO}_4$  sintetizados com (a) alanina, (b) alanina/CTAB, (c) alanina/SDS, (d) alanina/Tween®80, (e) glicina, (f) glicina/Tween®80, (g) ureia e (h) ureia/Tween®80.

**Tabela I.2.** Temperatura de perda de massa e descrição do evento relacionado para as amostras sintetizadas de  $\text{BiVO}_4$ .

$\text{BiVO}_4$ sintetizado com	Temperatura de perda / °C	Descrição do evento
Alanina	65	perda de água relativa à umidade
	150	reações de oxidação-redução e decomposição da alanina e dos precursores de bismuto e vanádio
	200	pirólise total
Alanina/CTAB	152	perda de água relativa à umidade, reações de oxidação-redução e decomposição da alanina e dos precursores de bismuto e vanádio e pirólise total
Alanina/SDS	75	perda de água relativa à umidade
	155	reações de oxidação-redução e decomposição da alanina
	162	decomposição dos precursores de Bi e V e do surfatante
	215	pirólise total
Alanina/ Tween®80	170	reações de oxidação-redução e decomposição da alanina
	193	decomposição dos precursores de Bi e V e do surfatante
	233	pirólise total

	80	perda de água relativa à umidade
Glicina	153	reações de oxidação-redução e decomposição da glicina e dos precursores de bismuto e vanádio e pirólise total
Glicina/ Tween®80	70	perda de água relativa à umidade
	170	reações de oxidação-redução e decomposição da glicina e dos precursores de bismuto e vanádio e pirólise total
Ureia	82	perda de água relativa à umidade
	172	reações de oxidação-redução e decomposição da ureia e dos precursores de bismuto e vanádio
	242	pirólise total
Ureia/ Tween®80	178	reações de oxidação-redução e decomposição da ureia
	232	decomposição dos precursores de Bi e V e do surfatante
	266	pirólise total

As amostras de  $\text{BiVO}_4$  sintetizadas com alanina/Tween®80 e ureia/Tween®80 apresentaram três principais perdas de massa. A primeira foi relacionada às reações de oxidação-redução e decomposição dos combustíveis em 170 e 178 °C para amostras de  $\text{BiVO}_4$  sintetizadas com alanina/Tween®80 e ureia/Tween®80, respectivamente. A segunda foi relacionada à decomposição dos precursores e surfatante em 193 °C para amostras sintetizadas

com alanina/Tween®80 e 232 °C para amostras sintetizadas com ureia/Tween® 80. A terceira perda corresponde à pirólise total em 233 e 266 °C com produtos residuais de  $\text{BiVO}_4$  de 13,1 e 11,3 % para as amostras sintetizadas com alanina/Tween®80 e ureia/Tween® 80, respectivamente.

As amostras de  $\text{BiVO}_4$  sintetizadas com glicina e glicina/Tween® 80 apresentaram duas principais perdas de massa. A primeira foi relacionada à perda de água relativa à umidade do material que variou entre 70 e 80 °C. A segunda foi relacionada às reações de oxidação-redução, decomposição dos precursores e combustíveis e pirólise total em 153 e 170 °C para amostras sintetizadas com glicina e glicina/Tween® 80, respectivamente. Os produtos residuais de  $\text{BiVO}_4$  foram de 9,6 % para as amostras sintetizadas com glicina e 12,1; % para as amostras sintetizadas com glicina/Tween® 80.

As amostras de  $\text{BiVO}_4$  sintetizadas com alanina/CTAB apresentou uma única perda de massa relacionada à perda de água relativa à umidade, às reações de oxidação-redução e à decomposição da alanina e dos precursores de bismuto e vanádio e à pirólise total em 152 °C com produtos residuais de  $\text{BiVO}_4$  de 12,3 %.

Para as amostras de  $\text{BiVO}_4$  sintetizadas com alanina/SDS foram observadas quatro perdas de massa. A primeira foi relacionada à perda de água relativa à umidade do material em 75 °C. A segunda foi relacionada às reações de oxidação-redução e à decomposição da alanina em 155 °C. A terceira foi relacionada à decomposição dos precursores de bismuto e vanádio e do surfatante SDS em 162 °C. E a última foi relacionada à pirólise total em 215 °C com produtos residuais de  $\text{BiVO}_4$  de 10,9 %.

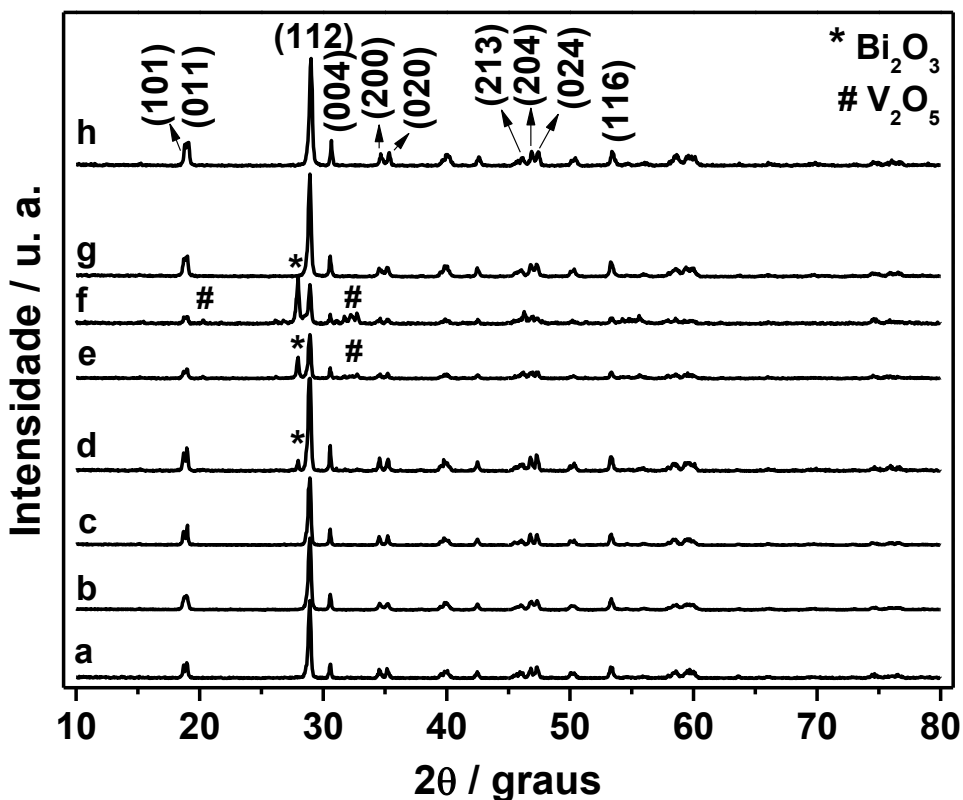
### I.5.2. Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X demonstraram a influência das condições de síntese investigadas para a obtenção da estrutura monoclinica do  $\text{BiVO}_4$  ( $18,8^\circ$ , 101;  $18,9^\circ$ , 011;  $28,9^\circ$ , 112;  $30,7^\circ$ , 004;  $34,7^\circ$ , 200 e  $35,3^\circ$ , 020), por combustão em solução. Os difratogramas do pó de  $\text{BiVO}_4$  sintetizadas utilizando diferentes combustíveis (alanina, glicina e ureia) e surfatantes (CTAB, SDS e Tween® 80), apresentaram picos intensos e definidos, indicando alta cristalinidade do material, Figura I.7. A partir dos difratogramas e utilizando o refinamento Rietveld foram calculadas as porcentagens de fases de  $\text{BiVO}_4$ .

Nas amostras sintetizadas com alanina sem e com surfatantes CTAB e SDS e nas amostras sintetizadas com ureia sem surfatante e com o surfatante Tween® 80 foi identificado somente cristais de vanadato de bismuto pertencentes ao sistema cristalino monoclinico C12/c1 (ref. Code 01-075-1866), Figura I.7a, I.7b, I.7c, I.7g e I.7h. Na amostra sintetizada com o combustível alanina e com o surfatante Tween® 80 foram identificados além de cristais de vanadato de bismuto, 5,1% de óxido de bismuto  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  pertencente ao sistema tetragonal P-421c (ref. Code 01-078-1793), Figura I.7d.

Nas amostras sintetizadas com glicina sem adição do surfatante Tween® 80, foram identificados além de cristais de vanadato de bismuto, 21,4% de óxido de bismuto pertencente ao sistema tetragonal P-421c (ref. Code 01-078-1793) e 9,7% de óxido de vanádio pertencente ao sistema ortorrômbico Pmn21 (ref. Code 01-074-1595), Figura I.7e. Nas amostras sintetizadas com glicina e o surfatante Tween® 80, foram identificados além de cristais de vanadato de bismuto, 20,3% de óxido de bismuto - sistema tetragonal P-421c (ref. Code 01-074-1374), 20,4% de óxido de vanádio - sistema ortorrômbico Pmn21 (ref. Code 01-074-

1595) e 19,7% de  $V_{0,9}Bi_{8,1}O_{14}$  - sistema romboédrico R3m (ref. Code 01-085-1856), Figura I.7f.



**Figura I.7.** Difratoograma de raios-X do pó de  $BiVO_4$  sintetizado com diferentes combustíveis e surfatantes (a) alanina, (b) alanina/CTAB, (c) alanina/SDS, (d) alanina/Tween®80, (e) glicina, (f) glicina/Tween®80, (g) ureia e (h) ureia/Tween®80.

Os parâmetros de rede dos materiais obtidos variaram de  $a = 7,250$  a  $7,254$  Å,  $b = 11,692$  a  $11,699$  Å e  $c = 5,094$  a  $5,100$  Å, e  $V = 308,9$  a  $309,4$  Å<sup>3</sup> ( $\chi^2 = 1,537$ ; 21,77 %) para a fase monoclínica do  $BiVO_4$  presente em todas as amostras, Tabela I.3.

**Tabela I.3.** Porcentagem de fase, parâmetros de rede e do Refinamento Rietveld para as amostras sintetizadas de BiVO<sub>4</sub>.

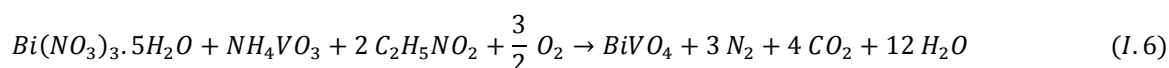
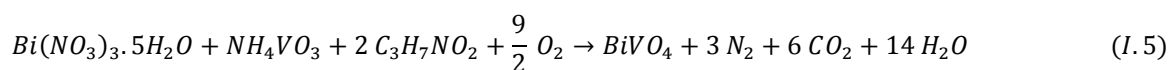
Combustível / Surfatante	Composto encontrado	Porcentagem de fase / %	Parâmetros de rede / Å						Volume da célula unitária / Å <sup>3</sup>	Parâmetro Rietveld	
			a	b	c	α	β	γ		χ <sup>2</sup>	Rp / %
			alanina	BiVO <sub>4</sub>	100	7,251	11,69	5,096		90	134,3
alanina/CTAB	BiVO <sub>4</sub>	100	7,251	11,69	5,098	90	134,3	90	308,99	1,74	14,96
alanina/SDS	BiVO <sub>4</sub>	100	7,251	11,70	5,094	90	134,3	90	309,40	1,78	15,63
alanina/ Tween® 80	BiVO <sub>4</sub>	94,9	7,250	11,70	5,095	90	134,3	90	309,28	1,25	22,24
	β-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,10	7,735	7,735	5,639	90	90	90	337,42		
	BiVO <sub>4</sub>	68,9	7,251	11,69	5,095	90	134,3	90	308,94		
glicina	β-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,4	7,736	7,736	5,641	90	90	90	337,55	1,42	25,23
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9,70	11,50	4,378	3,562	90	90	90	179,33		

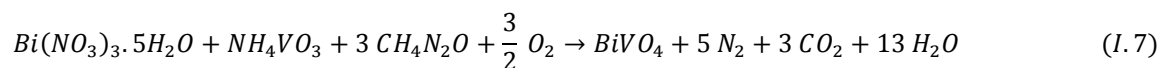
	BiVO <sub>4</sub>	39,6	7,254	11,69	5,100	90	134,3	90	309,20		
glicina/	β-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,3	7,738	7,738	5,641	90	90	90	337,70		
Tween® 80	V <sub>0,9</sub> Bi <sub>8,1</sub> O <sub>14</sub>	20,4	11,74	11,74	28,80	90	90	120	3438,23	1,67	31,85
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19,7	11,49	4,374	3,566	90	90	90	179,27		
ureia	BiVO <sub>4</sub>	100	7,253	11,69	5,099	90	134,4	90	308,98	1,67	16,50
ureia/											
Tween® 80	BiVO <sub>4</sub>	100	7,251	11,70	5,096	90	134,3	90	309,18	1,39	20,23

Estes resultados podem ser explicados considerando-se a quantidade necessária de cada combustível utilizado por mol de precursor da mistura ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ). Ao comparar a quantidade teórica com a real foi verificada menor diferença ao se utilizar a ureia como combustível, o que justifica a obtenção de 100% de  $\text{BiVO}_4$  nas condições em que se utilizou este combustível para a síntese.

No entanto, ao se utilizar a alanina e a glicina, esta diferença foi maior, ou seja, houve excesso de combustível e, assim a obtenção de subprodutos em, pelo menos, uma das condições investigadas. Isto pode ser justificado, pois o excesso de combustível torna a reação altamente explosiva e não autopropagante, inviabilizando o término da cinética da reação, afetando a formação de produtos pela considerável quantidade de subprodutos formados (RAJESHWAR; DE TACCONI, 2009).

A síntese de  $\text{BiVO}_4$  usando como combustível a alanina, glicina e ureia pode ser representada pelas Equações I.5, I.6 e I.7, respectivamente. As reações estão representadas sem a participação do ácido cítrico, pois o papel deste na síntese é estabilizar os íons  $\text{Bi}^{3+}$  durante o processo de evaporação. A combustão em solução é caracterizada como um processo redox, em que o precursor da mistura, ou seja, o nitrato do metal atua como agente oxidante e o combustível como agente redutor (RAJESHWAR; DE TACCONI, 2009).





Além da proporção de combustível, propriedades como calor de combustão (alanina 18,2 kJ g<sup>-1</sup>; glicina 13,0 kJ g<sup>-1</sup> e ureia 10,5 kJ g<sup>-1</sup>) (HWANG et al., 2004), quantidade de gases gerada durante a decomposição e temperatura da chama durante a sua ignição também podem influenciar na síntese por combustão em solução (RAJESHWAR; DE TACCONI, 2009). Neste sentido, a geração de gases viabiliza a dissipação de parte do calor, o que pode influenciar na pré-sinterização do produto reacional. A temperatura de chama pode modificar a fase obtida, o tipo de cristalização e o tamanho das partículas formadas. A partir das reações verificou-se a liberação de maior quantidade de gases ao utilizar a alanina como combustível na síntese. Da mesma forma, com base na proporção utilizada para cada combustível, espera-se a liberação de maior quantidade de calor (cerca de 1,5 vezes) ao se utilizar a alanina e a glicina quando comparadas à ureia.

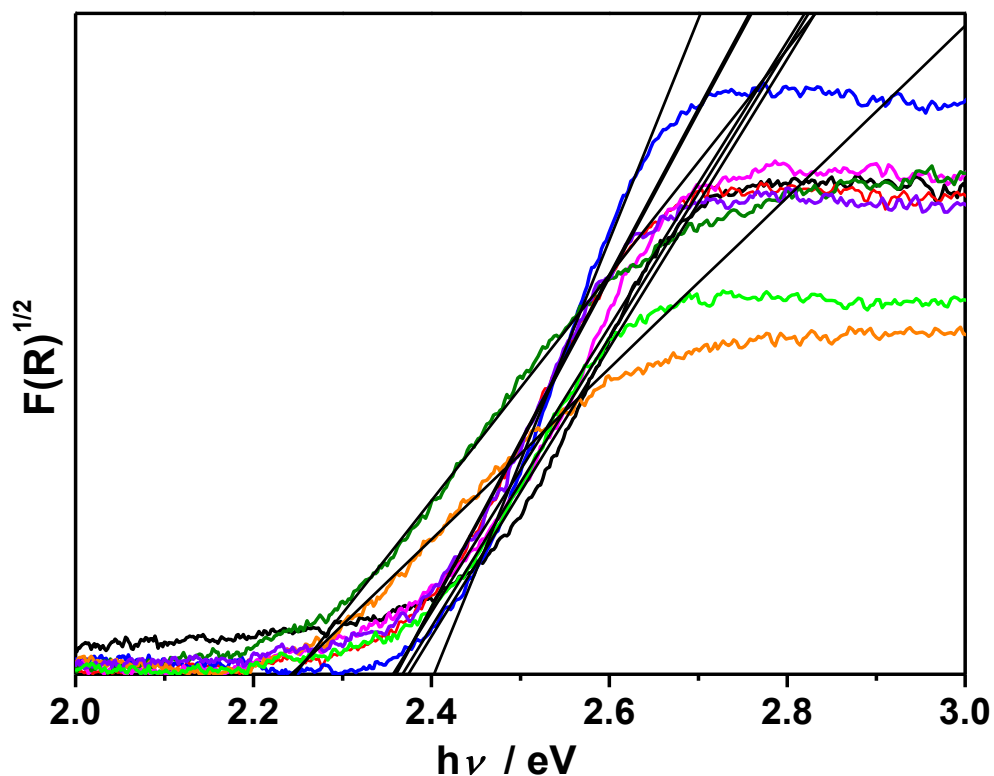
Os resultados obtidos para a síntese de BiVO<sub>4</sub> monoclinico, indicaram que, em comparação com a glicina, o combustível alanina é mais eficiente, obtendo-se 100% de BiVO<sub>4</sub>. Isto pode estar relacionado à maior disponibilidade do nitrogênio da molécula de alanina para a redução do precursor, instrumentalizando um maior poder de reação.

Para estes dois combustíveis, na presença do surfatante Tween® 80, há formação de outras fases. Isto pode ser justificado pelo fato de, além de proteger o precursor, este composto também pode apresentar características de combustível. Assim, o aumento na temperatura do sistema, quando este se encontra na presença de surfatante, é esperado, viabilizando a formação de outras fases.

### I.5.3. Espectroscopia de Refletância Difusa

Os cristais de  $\text{BiVO}_4$  sintetizados apresentaram coloração amarela intensa. Nas amostras sintetizadas com glicina, em que foi encontrado  $\text{V}_2\text{O}_5$ , a coloração do material mudou de amarelo intenso para amarelo escuro. A Figura I.8 apresenta o gráfico de Kubelka-Munk construído a partir dos dados de refletância difusa UV-Vis para as amostras de  $\text{BiVO}_4$  sintetizadas com diferentes combustíveis e surfatantes.

As energias de “*band-gap*” ( $E_g$ ) dos materiais variaram de 2,24 a 2,41 e mostraram que ao utilizar o combustível glicina, a região de absorção se deslocou para comprimentos de ondas maiores, ou seja, a energia de “*band-gap*” diminuiu. Este comportamento pode ser relacionado à presença de  $\text{V}_2\text{O}_5$  ortorrômbico, cujo valor de “*band-gap*” é de 2,34 eV, reportado por JIANG; NAGAI; KOBAYASHI, 2009.



**Figura I.8.** Espectros UV-Vis de refletância difusa das amostras sintetizadas de  $\text{BiVO}_4$  utilizando diferentes combustíveis e surfactantes (—) alanina, (—) alanina/CTAB, (—) alanina/SDS, (—) alanina/Tween@80, (—) glicina, (—) glicina/Tween@80, (—) ureia e (—) ureia/Tween@80.

Dentre os materiais obtidos, o sintetizado com alanina /SDS apresentou maior valor de energia de “*band-gap*” 2,41 eV, Tabela I.4.

**Tabela I.4.** Energia de “*band-gap*” ( $E_g$ ) de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado a partir de diferentes combustíveis e surfatantes.

Combustível / Surfatante	$E_g / \text{eV}$
alanina	2,38
alanina/CTAB	2,35
alanina/SDS	2,41
alanina/Tween®80	2,36
glicina	2,25
glicina/Tween®80	2,24
ureia	2,37
ureia/Tween®80	2,37

A síntese de combustão mostrou-se vantajosa uma vez que os valores de “*band-gap*” foram menores que aqueles encontrados por outros autores, utilizando métodos diferentes para a síntese de  $\text{BiVO}_4$ , como por exemplo, 2,4 e 2,5 eV por síntese de reação de estado sólido-líquido (IWASE; KUDO, 2010), 2,4 eV por solução aquosa (XU et al., 2008), 2,31 eV por síntese hidrotermal (WANG et al., 2012), 2,46 eV e 2,45 eV por síntese de combustão em solução (JIANG et al., 2009; JIANG et al., 2008) e 2,28 eV por precipitação (JANG; KIM; LEE, 2012).

Valores de energia de “*band-gap*” baixos ou altos demais não são muito interessantes quando se trata de semicondutores. Isso porque baixos valores facilitam a recombinação do par  $e^-/h^+$ , enquanto que semicondutores com valores elevados necessitam de uma energia maior para a separação das cargas.

#### I.5.4. Espectroscopia na região do Infravermelho

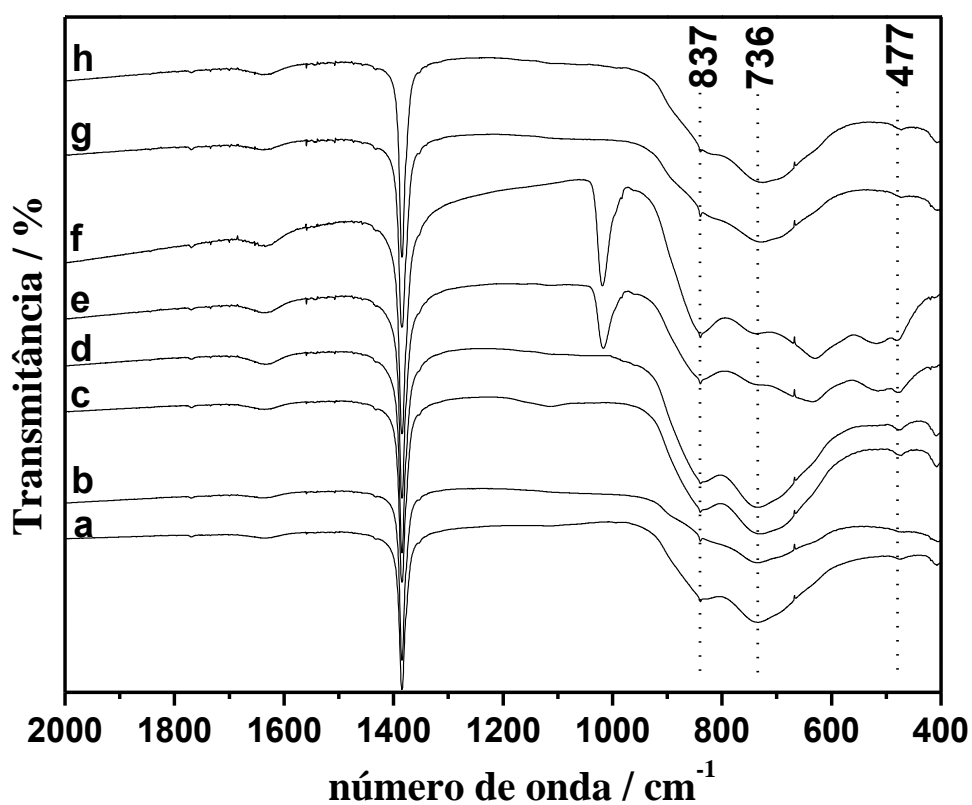
A Figura I.9 mostra os espectros de FT-IR das amostras de  $\text{BiVO}_4$  sintetizadas com diferentes combustíveis e surfatantes. Todas as amostras apresentaram uma banda larga em  $736\text{ cm}^{-1}$  com ombro em  $837\text{ cm}^{-1}$  e uma banda fraca em  $477\text{ cm}^{-1}$ , características da estrutura monoclinica do  $\text{BiVO}_4$  (VENKATESAN; VELUMANI; KASSIBA, 2012; DONG et al., 2009; ZHANG; ZHANG, 2009). A banda em  $837\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento simétrico  $\nu_1$  de V-O e a banda em  $736\text{ cm}^{-1}$  se refere ao estiramento antissimétrico  $\nu_3$  de V-O. A banda em  $477\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação angular simétrica de  $\text{VO}_4^{3-}$  (VENKATESAN; VELUMANI; KASSIBA, 2012; DONG et al., 2009; ZHANG; ZHANG, 2009).

As bandas características do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico encontradas por outros autores (VENKATESAN; VELUMANI; KASSIBA, 2012; DONG et al., 2009; ZHANG; ZHANG, 2009) coincidem com as encontradas neste trabalho, confirmando a presença da fase cristalina monoclinica nas amostras sintetizadas.

Venkatesan, Velumani e Kassiba (2012) encontraram bandas em  $827$ ,  $731$  e  $470\text{ cm}^{-1}$ , que são características do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico. Dong e colaboradores (2009) identificaram bandas em  $830$  e  $742\text{ cm}^{-1}$  do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico sintetizado por método hidrotermal. Zhang; Zhang (2009) identificaram uma banda larga e forte próximo a  $730\text{ cm}^{-1}$  com ombros em  $836$ ,  $666$  e  $640\text{ cm}^{-1}$  e uma banda em torno de  $470\text{ cm}^{-1}$  do  $\text{BiVO}_4$ .

Além das bandas características do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico nas amostras sintetizadas com Glicina e Glicina/Tween® 80 foram identificadas também bandas características do  $\text{V}_2\text{O}_5$  em  $1017$ ,  $632$  e  $518\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes ao estiramento V=O (vanadil), deformação e estiramento V-O, respectivamente. Almeida, Abbate e Rosolen (2003) encontraram bandas características do  $\text{V}_2\text{O}_5$  referente ao estiramento V=O do vanadil entre  $950$  e  $1020\text{ cm}^{-1}$  e ao

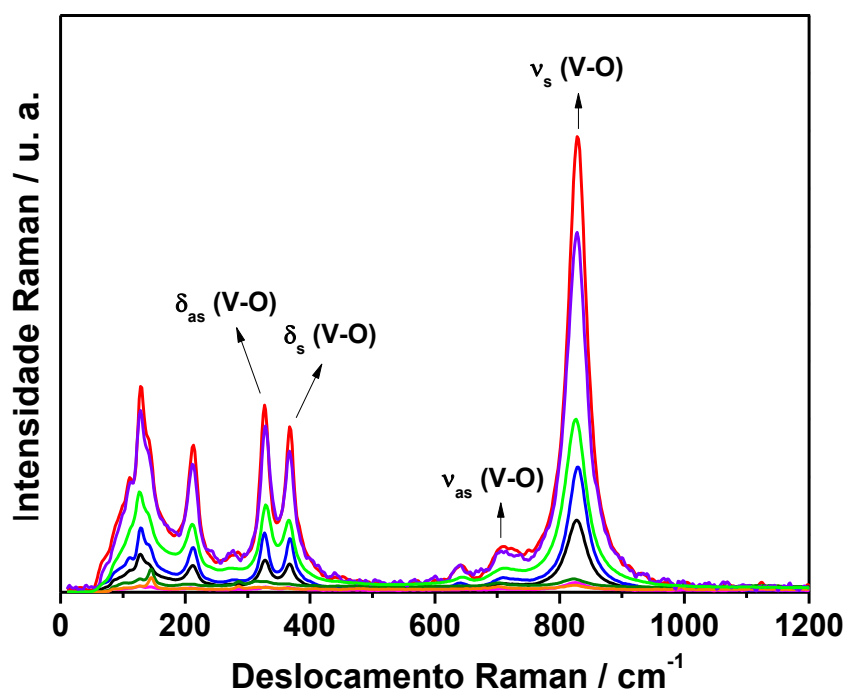
estiramento V-O em número de onda abaixo de  $600\text{ cm}^{-1}$ . Enquanto que Surca e Orel (1999) encontraram bandas em  $612$  e  $503\text{ cm}^{-1}$  referentes à deformação e ao estiramento V-O, respectivamente.



**Figura I.9.** Espectros de FT-IR das amostras do pó de  $\text{BiVO}_4$  sintetizadas com diferentes combustíveis e surfatantes (a) alanina, (b) alanina/CTAB, (c) alanina/SDS, (d) alanina/Tween®80, (e) glicina, (f) glicina/Tween®80, (g) ureia e (h) ureia/Tween®80.

### I.5.5. Espectroscopia Raman

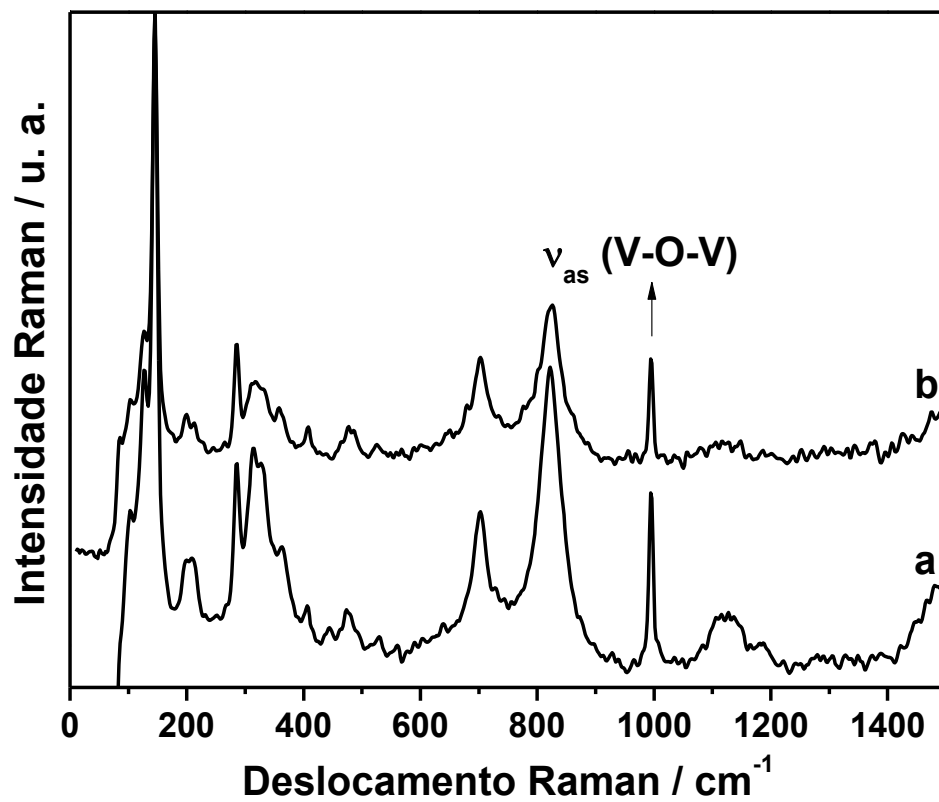
A Figura I.10 mostra os espectros de espalhamento Raman das amostras de  $\text{BiVO}_4$  sintetizadas, utilizando diferentes combustíveis e surfatantes. Todas as amostras apresentaram bandas em 828, 709, 367 e 327  $\text{cm}^{-1}$ , características da estrutura monoclinica do  $\text{BiVO}_4$ . A banda simples em 828  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento V-O simétrico (simetria  $A_g$ ) enquanto que a banda em 709  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento V-O anti-simétrico. As bandas em 367 e 327  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a deformação angular (V-O) simétrica ( $A_g$ ) e anti-simétrica ( $B_g$ ) do  $\text{VO}_4$ , respectivamente. As bandas em 213 e 130  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos modos externos de rotação e translação (ZHOU et al., 2010; WETCHAKUN et al., 2012; SU et al., 2011).



**Figura I.10.** Espectros Raman com excitação em 1064 nm das amostras de  $\text{BiVO}_4$  sintetizadas com diferentes combustíveis e surfatantes (—) alanina, (—) alanina/CTAB, (—) alanina/SDS, (—) alanina/Tween@80, (—) glicina, (—) glicina/Tween@80, (—) ureia e (—) ureia/Tween@80.

Similarmente aos resultados de FT-IR, as bandas encontradas no espectro de Raman por outros autores (ZHOU et al., 2010; WETCHAKUN et al., 2012; SU et al., 2011) são correspondentes aquelas encontradas neste trabalho para o  $\text{BiVO}_4$ , confirmando a estrutura monoclnica do semiconductor. Zhou e colaboradores (2010) encontraram bandas em 333, 365 e  $826 \text{ cm}^{-1}$ , características do  $\text{BiVO}_4$  monoclnico, enquanto que Wetchakun e colaboradores (2012) encontraram bandas em 322, 378, 721 e  $831 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{BiVO}_4$  sintetizado por método hidrotermal. Su e colaboradores (2011) encontraram bandas em 324, 367, 712 e  $827 \text{ cm}^{-1}$  para  $\text{BiVO}_4$  obtido por precipitação em solução aquosa na presença de esferas de carbono.

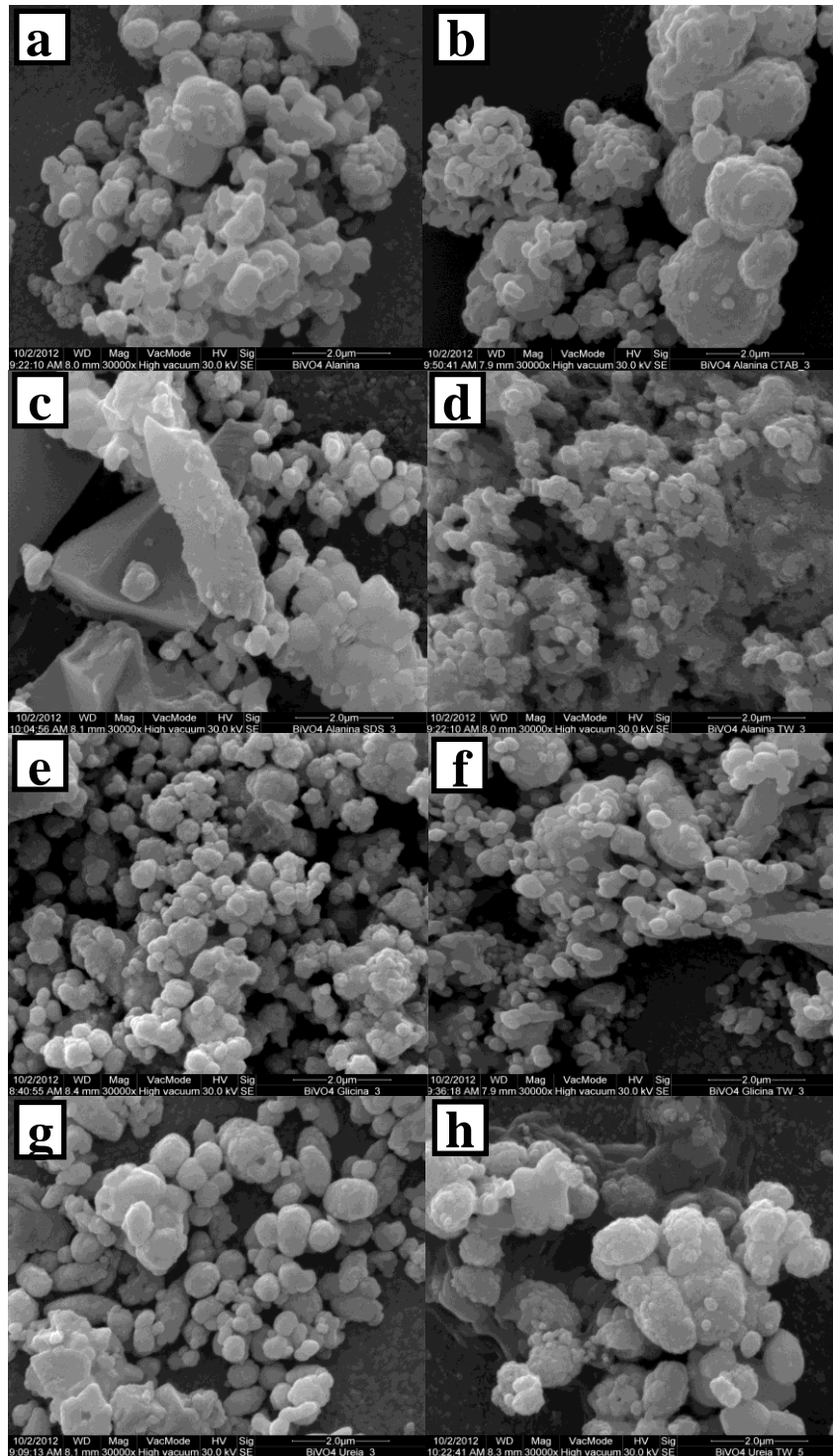
A Figura I.11 mostra os espectros de espalhamento Raman de  $\text{BiVO}_4$  sintetizadas utilizando glicina e glicina/Tween® 80, cujas amostras apresentaram  $\text{V}_2\text{O}_5$ , além de  $\text{BiVO}_4$ , confirmado pela DRX. Estas amostras apresentaram uma banda característica em  $992 \text{ cm}^{-1}$  com estiramento V-O-V antissimétrico do  $\text{V}_2\text{O}_5$ , além das bandas características do  $\text{BiVO}_4$  monoclnico. Almeida, Abbate e Rosolen (2003) e Su et al., 2011 encontraram uma banda em  $995 \text{ cm}^{-1}$  característica da ligação V=O do  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Além disso, os espectros de Raman não mostrou nenhum deslocamento nas bandas características do  $\text{BiVO}_4$  indicando segregação de fase entre  $\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{BiVO}_4$ .



**Figura I.11.** Espectros Raman com excitação em 1064 nm das amostras de BiVO<sub>4</sub> sintetizadas com (a) glicina e (b) glicina/Tween®80.

### I.5.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas por MEV, com aumento de 30000x, mostraram a morfologia das partículas de BiVO<sub>4</sub> depositadas eletroforéticamente sobre o substrato condutor FTO, Figura I.12.



**Figura I.12.** Imagens de MEV dos filmes, obtidos por deposição eletroforética, de BiVO<sub>4</sub> com diferentes combustíveis e surfatantes, com aumento de 30000x: (a) alanina, (b) alanina/CTAB, (c) alanina/SDS, (d) alanina/Tween®80, (e) glicina, (f) glicina/Tween®80, (g) ureia e (h) ureia/Tween®80.

Para todas as amostras foi observada distribuição uniforme das partículas sobre o substrato. A estimativa do tamanho das partículas foi realizada observando cinco regiões diferentes na imagem e o tamanho médio das partículas foi estimado pela média de 50 partículas, nas quais os menores tamanhos foram observados para o filme de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado utilizando a alanina como combustível e o Tween® 80 como surfatante.

As partículas de  $\text{BiVO}_4$  foram predominantemente esféricas com tamanhos de aproximadamente 410, 350, 920 e 675 nm, para os filmes produzidos com as amostras sintetizadas com alanina, alanina/CTAB, glicina e ureia, respectivamente. No entanto, para as amostras sintetizadas com alanina/SDS e glicina/Tween® 80 houve o aparecimento de estruturas maiores com geometrias indefinidas e tamanhos de 400 e 425 nm, respectivamente.

Nas amostras sintetizadas com ureia/Tween® 80 foi observado um processo de sinterização das partículas sobre o substrato FTO com tamanhos médios de 565 nm, enquanto que as amostras sintetizadas com alanina/Tween® 80 apresentaram partículas aglomeradas com tamanhos de 270 nm. A adição do surfatante diminuiu o tamanho das partículas com todos os combustíveis usados na síntese.

### **I.5.7. Voltametria Cíclica**

Os perfis fotoeletroquímicos dos eletrodos de  $\text{BiVO}_4$ , sintetizados com diferentes combustíveis e surfatantes, mostraram, durante a varredura anódica, com e sem irradiação da luz dicróica, aumento na fotocorrente com aumento do potencial, característico de semicondutores do tipo-*n*. Além disso, a densidade de corrente foi maior para todos os eletrodos testados, com irradiação de luz quando comparado com o processo eletroquímico no escuro, Tabela I.5.

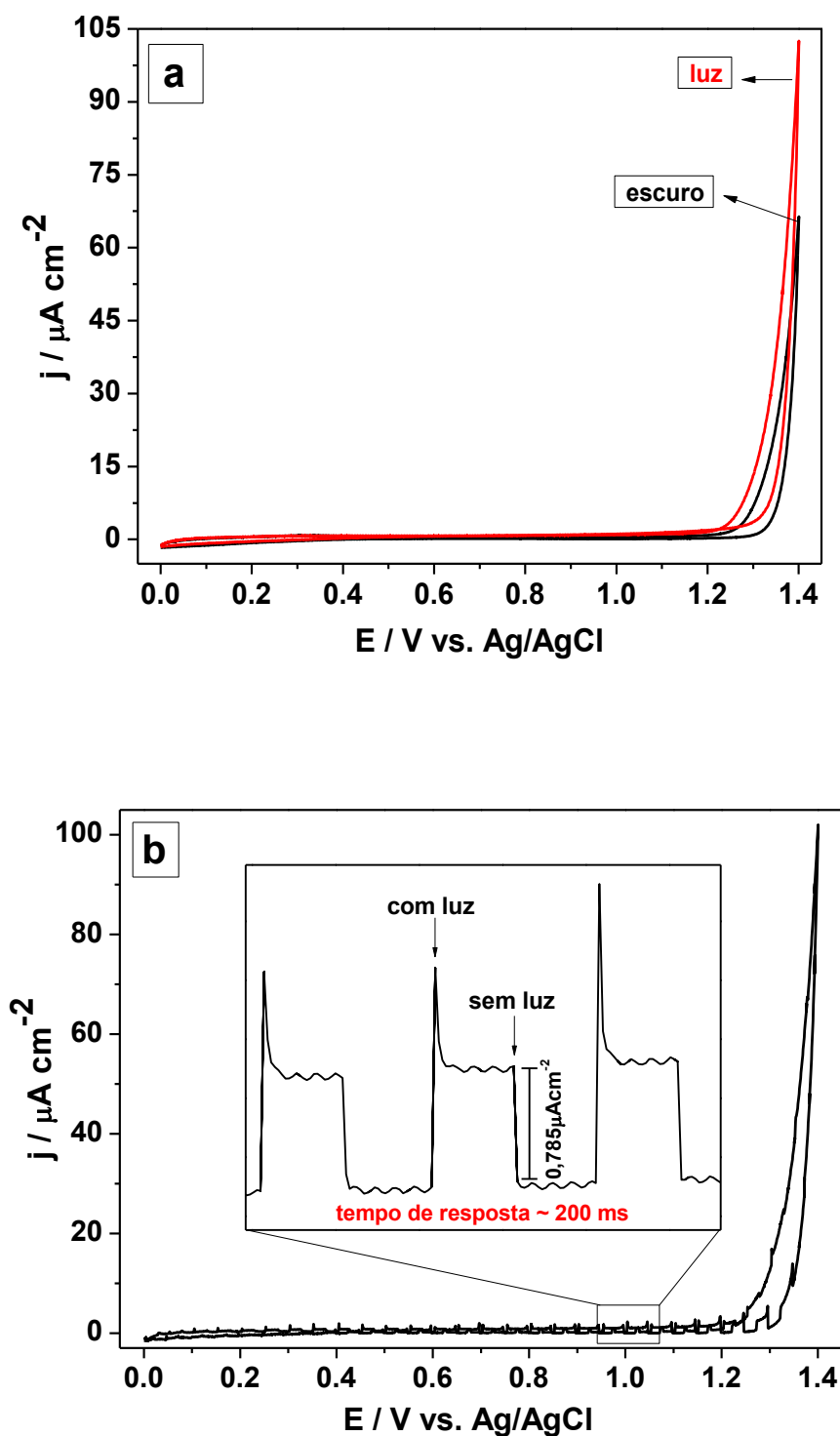
**Tabela I.5.** Densidade de corrente ( $j$ ) dos eletrodos de  $\text{BiVO}_4$  sintetizados a partir de diferentes combustíveis e surfatantes em 1,4 V, com e sem irradiação de luz visível.

Fotoeletrodos de	$j / \mu\text{A cm}^{-2}$	$j / \mu\text{A cm}^{-2}$	$\Delta j / \mu\text{A cm}^{-2}$
$\text{BiVO}_4$	(sem luz) <sup>a</sup>	(com luz) <sup>a</sup>	
alanina	24,8	52,6	27,8
alanina/CTAB	5,57	9,33	3,76
alanina/SDS	12,7	21,4	8,70
alanina/Tween® 80	123	190	67,0
glicina	9,47	15,8	6,33
glicina/Tween® 80	15,8	21,6	5,80
ureia	7,27	11,3	4,03
ureia/Tween® 80	12,6	26,9	14,3

<sup>a</sup> Normalizado pela área eletroativa dos eletrodos

O eletrodo apresentou melhor resultado em termos de densidade de fotocorrente quando o filme foi sintetizado com alanina/Tween® 80, chegando a aproximadamente  $190 \mu\text{A cm}^{-2}$  quando o sistema foi iluminado com luz visível, Figura I.13a. Por outro lado, Silva e colaboradores (2012) analisaram filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados em FTO por “*dip-coating*” mostraram densidade de fotocorrente de  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$  nas mesmas condições experimentais.

Os voltamogramas do filme de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado com alanina/Tween® 80 mostrou a interação da luz visível com o filme resultando num salto de corrente, quando o sistema foi iluminado com pulsos de 5 segundos, durante a varredura anódica. Na ausência da fonte de luz observou-se um decaimento na fotocorrente, como mostrado na Figura I.13b - inserção. Além disso, o tempo de resposta para esse salto de fotocorrente foi de 200 ms.



**Figura I.13.** Voltamograma cíclico do filme de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado com alanina/Tween® 80 em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M e  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$  (a) na ausência de luz e na presença de luz visível e (b) interrompendo a irradiação da luz com pulsos de 5 segundos.

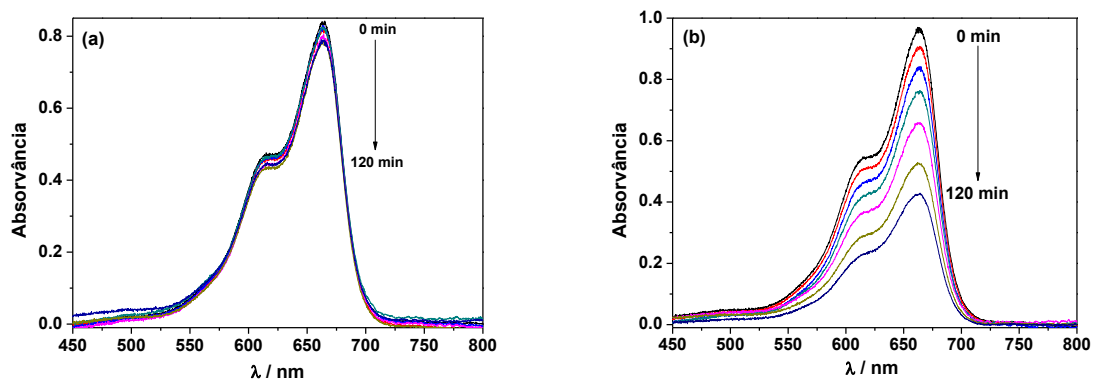
O aumento na fotocorrente deve-se ao fato de buracos fotogerados serem direcionados para a superfície do semicondutor, enquanto os elétrons migrarem para o cátodo, diminuindo a recombinação do par elétron/buraco.

A diminuição na recombinação dos portadores de carga justifica a eficiência catalítica desses fotoanodos frente à descoloração do azul de metileno. Isso se deve a maior eficiência da fotoeletrocatalise frente à fotocatalise devido à evolução de oxigênio e formação de radicais HO $\cdot$ , os quais desencadeiam as reações redox responsáveis pela descoloração do azul de metileno.

#### **I.5.8. Fotoeletrocatalise de azul de metileno**

A descoloração do corante azul de metileno ( $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) foi realizada por cronoamperometria, observando a diminuição da absorvância em 664 nm, registrada em duas condições: na ausência e na presença de irradiação de luz visível de forma contínua, Figura I.14.

A atividade fotocatalítica na descoloração fotocatalítica do corante foi observada para todos os filmes, quando o sistema foi iluminado com luz visível. Os filmes de BiVO $_4$  sintetizados com alanina e alanina/Tween®80 foram os mais eletroativos na descoloração do corante, chegando a descolorir 100% da solução em 120 min. No escuro, a porcentagem de descoloração não foi significativa para ambos os filmes de BiVO $_4$ .



**Figura I.14.** Espectros de absorção UV-Vis da fotoeletrocatalise d azul de metileno pelo fotoeletrodo de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado a partir de alanina/Tween®80 (a) na ausência e (b) na presença de luz visível.

As reações de descoloração do corante seguiram cinética de pseudo-primeira ordem e as constantes de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) foram calculadas pela Equação I.8 e sumarizadas na Tabela I.6.

$$\ln(\text{Abs}_t) - \ln(\text{Abs}_0) = -k_{\text{obs}}t \quad (\text{I.8})$$

em que  $\text{Abs}_t$  é a absorvância da solução no tempo  $t$ ,  $\text{Abs}_0$  a absorvância no tempo zero e  $t$  o tempo de reação.

Os experimentos mostraram que, sem adição do fotocatalisador, o azul de metileno ( $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) não apresentou descoloração significativa com irradiação de luz visível (11%) e a constante de velocidade observada não foi elevada ( $0,09 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,9749$ ).

**Tabela I.6.** Constante de velocidade ( $k_{obs}$ ), percentagem de descoloração e coeficiente de correlação de azul de metileno ( $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) pelos eletrodos de  $\text{BiVO}_4$  sintetizados com diferentes combustíveis e surfatantes, sob irradiação de luz visível.

Fotoeletrodos de $\text{BiVO}_4$	$k_{obs}^a / 10^{-2} \text{min}^{-1}$	Percentagem de descoloração <sup>a</sup> / %	Coefficiente de correlação - $R^2$
alanina	1,64	100	0,9870
alanina/CTAB	0,91	74,4	0,9938
alanina/SDS	1,17	96,5	0,9974
alanina/Tween®80	1,26	100	0,9979
glicina	0,63	59,2	0,9810
glicina/Tween®80	0,63	59,8	0,9982
ureia	0,66	60,9	0,9747
ureia/Tween®80	0,99	83,3	0,9974

<sup>a</sup> Normalizado pela área eletroativa dos eletrodos.

O mecanismo de descoloração do azul de metileno ocorre pela absorção do fóton pelo fotocatalisador  $\text{BiVO}_4$ , promovendo o elétron da banda de valência à banda de condução e formando um buraco na banda de valência. O elétron promovido e direcionado para o contra-eletrodo, o fio de platina, através da aplicação do potencial de 1,4 V para o  $\text{BiVO}_4$  e assim, ocorre a redução da água gerando  $\text{H}_2$ .

O buraco fotogerado oxida a água formando radical hidroxila ( $\text{HO}^\cdot$ ) que oxida o corante azul de metileno. A vantagem da fotoeletrocatalise é a diminuição na recombinação dos portadores de carga, aumentando a atividade fotocatalítica. Para esta atividade ser eficiente, o fóton absorvido pelo fotocatalisador deve ter um comprimento de onda adequado ao material utilizado, nesse caso o  $\text{BiVO}_4$  necessita de uma luz com  $\lambda \leq 520 \text{ nm}$  (LONG; CAI; KISCH, 2008).

A partir dos resultados de refletância difusa percebeu-se que embora a energia de “*band-gap*” do BiVO<sub>4</sub> tenha diminuído ao utilizar o combustível Glicina (2,25 eV), o aumento da eficiência fotocatalítica não foi observado, indicado pelos valores de  $k_{obs}$  (0,63 x 10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup>) e percentagem de descoloração (59,2 %).

A diminuição na atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados com Glicina deve-se ao fato de síntese de combustão não ter sido completa, resultando em composto como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, confirmado pelas técnicas de difração de raios-X, espectroscopia Raman e na região do infravermelho.

Apesar de a amostra de BiVO<sub>4</sub> sintetizado com alanina/Tween® 80 apresentar Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esta foi a que apresentou melhor resposta eletroquímica de densidade de fotocorrente (190 µA cm<sup>-2</sup>) e 100 % de descoloração do azul de metileno (20 µmol L<sup>-1</sup>). Esse fato pode estar relacionado ao tamanho das partículas confirmadas pelas imagens de MEV e a menor área ativa do eletrodo.

Timmaji e colaboradores (2011) usaram a síntese de combustão em solução para preparar o fotocatalisador BiVO<sub>4</sub> para remediação de poluentes, explorando a influência dos precursores de vanádio (VCl<sub>3</sub> e VOSO<sub>4</sub>) e dos combustíveis (ureia, glicina e ácido cítrico) na síntese. Eles mostraram que os semicondutores sintetizados com o precursor VCl<sub>3</sub>, independente do combustível, apresentou V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na síntese e menores energias de “*band-gap*” enquanto que as amostras sintetizadas com VOSO<sub>4</sub> apresentou BiVO<sub>4</sub> tetragonal aumentando a energia de “*band-gap*”. Em comparação com uma amostra comercial de BiVO<sub>4</sub>, os semicondutores sintetizados mostraram maior resposta eletroquímica e maior oxidação do corante alaranjado de metila em 4 h de irradiação com luz visível. O tempo para completar a descoloração foi duas vezes maior que o que reportamos no presente trabalho.

No presente trabalho usou-se além dos combustíveis usados no trabalho de Timmaji e colaboradores (2011) a alanina, que se mostrou eficiente na síntese de filmes de BiVO<sub>4</sub>, melhorando a resposta eletroquímica e conseguindo descolorir a solução de azul de metileno em 2 h, sob irradiação de luz visível.

## I.6. Conclusão

Os resultados demonstraram que a síntese de combustão em solução foi bem sucedida na obtenção do BiVO<sub>4</sub> monoclinico e que a técnica de deposição eletroforética foi eficiente na preparação de fotoanodos de semicondutores.

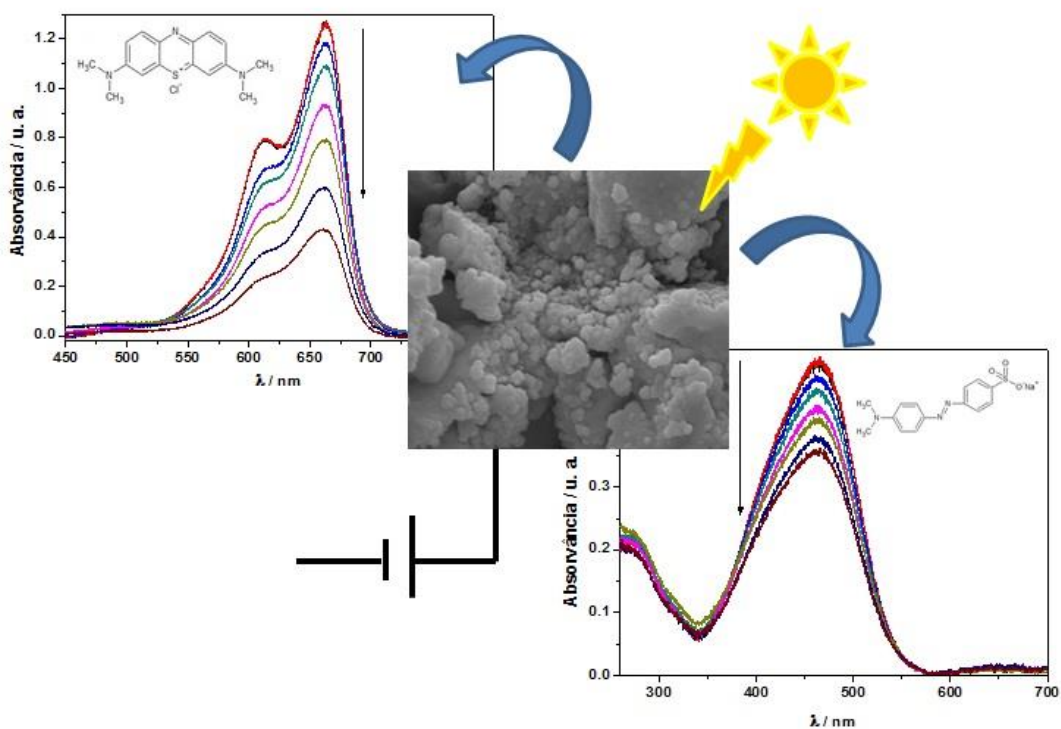
A partir das técnicas de FT-IR e Raman, foi identificado o V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nas amostras de BiVO<sub>4</sub> sintetizada com glicina e glicina/Tween®80, gerando um efeito negativo nas respostas fotoeletroquímicas e fotoeletrocatalíticas devido a competitividade desta fase com os pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> gerados e aumentando a recombinação dos portadores de carga.

O filme obtido a partir da amostra sintetizada com Alanina/Tween®80 mostrou alta fotocorrente (190 μA cm<sup>-2</sup>) quando comparado com outros filmes. Isto pode estar relacionado ao menor tamanho das partículas obtido pelas imagens de MEV (200-300 nm).

Todos os filmes de BiVO<sub>4</sub> mostraram ser eficientes na descoloração do corante azul de metileno sobre irradiação de luz visível por apresentar energia de “*band-gap*” de 2,4 eV. No entanto, os filmes obtidos por deposição das amostras de BiVO<sub>4</sub> sintetizado com Alanina mostrou maiores valores de k<sub>obs</sub> (1,6 × 10<sup>-2</sup> min<sup>-1</sup> por cm<sup>2</sup> de área do eletrodo). Este fato pode ser relacionado ao calor de combustão da alanina (ΔH = 18,2 kJ g<sup>-1</sup>) ser maior que os outros combustíveis (HWANG et al., 2004).

# CAPÍTULO II

## Fotoanodos de $\text{BiVO}_4$ : síntese, caracterização e aplicação na fotoeletrocatalise de corantes



## II.1. Resumo

Os filmes de vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) foram sintetizados por síntese de combustão em solução com diferentes combustíveis (alanina, glicina e ureia) e depositados pela técnica de “*dip-coating*” com 3 camadas e diferentes temperaturas de secagem entre camadas (50, 100 e 150 °C). As propriedades ópticas, morfológicas, fotoeletroquímicas e fotoeletrocatalítica foram investigadas por difração de raios-X, espectrometria de reflectância difusa, microscopia eletrônica de varredura e análises fotoeletroquímicas como voltametria cíclica e cronoamperometria. A atividade fotoeletrocatalítica dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  foram avaliadas pela descoloração dos corantes azul de metileno (MB) e alaranjado de metila (MO). Os resultados mostraram que os filmes de  $\text{BiVO}_4$  apresentaram estrutura cristalina monoclinica, energia de “*band-gap*” na região da luz visível e tamanho de partículas variando de 250 nm a 650 nm. A descoloração fotoeletroquímica dos corantes pelo filme de  $\text{BiVO}_4$  mostrou ser um processo eficiente, principalmente com os filmes sintetizados com temperatura de secagem entre camadas de 50 °C, o qual mostrou alta cristalinidade, menores tamanhos de partículas e baixas energias de “*band-gap*”.

Palavras-chave: “*dip-coating*”, síntese de combustão, azul de metileno, alaranjado de metila.

## II.2. Introdução

O método de síntese de combustão consiste em utilizar uma mistura de precursores de metais com o combustível (TIMMAJI et al., 2011). Esta mistura é inflamada por uma fonte externa, resultando em reações exotérmicas. O produto desta reação é um material sólido, homogêneo e com elevada cristalinidade e pureza (HUANG et al., 2006; MUKASYAN; EPSTEIN; DINKA, 2007; JIANG et al., 2008).

A preparação de filmes semicondutores pelo método “*dip-coating*” consiste na imersão de um substrato condutor em gel precursor com velocidade controlada, seguido por tratamento térmico em temperatura adequada. Este método foi utilizado por Silva et al. (2012; 2014) e apresentou resultado satisfatório na degradação de corante em pequeno intervalo de tempo. No entanto, a pesquisa sobre o tipo de combustível utilizado na síntese e a temperatura de secagem entre as camadas no processo de “*dip-coating*” não foi relatado por outros autores. Este método de deposição por “*dip-coating*” (deposição por imersão e emersão do substrato) pode ser dividido em cinco etapas: imersão, emersão, deposição, secagem e evaporação (BRINKER, et al., 1991). O substrato (ITO, FTO) é imerso e emerso no gel precursor com velocidade controlada formando uma camada de filme (deposição) que pode ser seco ao ar ou em fornos com temperaturas controladas (secagem e evaporação). Esta técnica permite a deposição de mais de uma camada de material. O processo pode ser repetido para aumentar a espessura do filme, podendo ser do mesmo material da primeira camada ou com outros géis percussores para depositar materiais diferentes. Este método apresentam algumas vantagens como: facilidade e baixo custo.

### II.3. Objetivo

O objetivo do trabalho foi sintetizar o semicondutor vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) monoclinico por síntese de combustão em solução (SCS) modificando os combustíveis (alanina, glicina e ureia) para construção de fotoanodos, pela técnica de deposição “*dip-coating*” e aplicá-los na fotoeletrocatalise dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila.

## II.4. Materiais e Métodos

Os corantes azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ , C. I. 52015) e alaranjado de metila ( $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ , C. I. 13025) foram utilizados sem purificação prévia. Os outros reagentes como nitrato de bismuto III pentahidratado ( $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , Vetec, 98%), ácido cítrico anidro ( $C_6H_8O_7$ , Synth, 99,5%), ácido nítrico ( $HNO_3$ , Biotec, 65%), alanina ( $C_3H_7NO_2$ , Sigma, > 99%), glicina ( $C_2H_5NO_2$ , Vetec, 98,5-101,5%), ureia ( $NH_2CONH_2$ , Nuclear, 99%), hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ , Biotec, 28-30%), metavanadato de amônio ( $NH_4VO_3$ , Nuclear, 98%) e sulfato de sódio anidro ( $Na_2SO_4$ , Biotec, 99%) são de grau analítico e suas massas foram medidas utilizando balança analítica (Shimadzu AY 220). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (Millipore Plus). A estufa (Brasdonto Modelo 5) e o forno mufla (EDG Equipamentos EDGCON 1P) foram utilizados para evaporação e calcinação das amostras, respectivamente.

### II.4.1. Síntese de combustão em solução do composto $BiVO_4$

A ureia, a glicina e a alanina foram utilizadas como combustíveis para a preparação do composto  $BiVO_4$  por síntese de combustão em solução (SCS). O método de preparação foi descrito anteriormente e adaptado ao presente trabalho do seguinte modo (SILVA et al., 2014; AFONSO et al., 2014; SERAFIM et al., 2014).

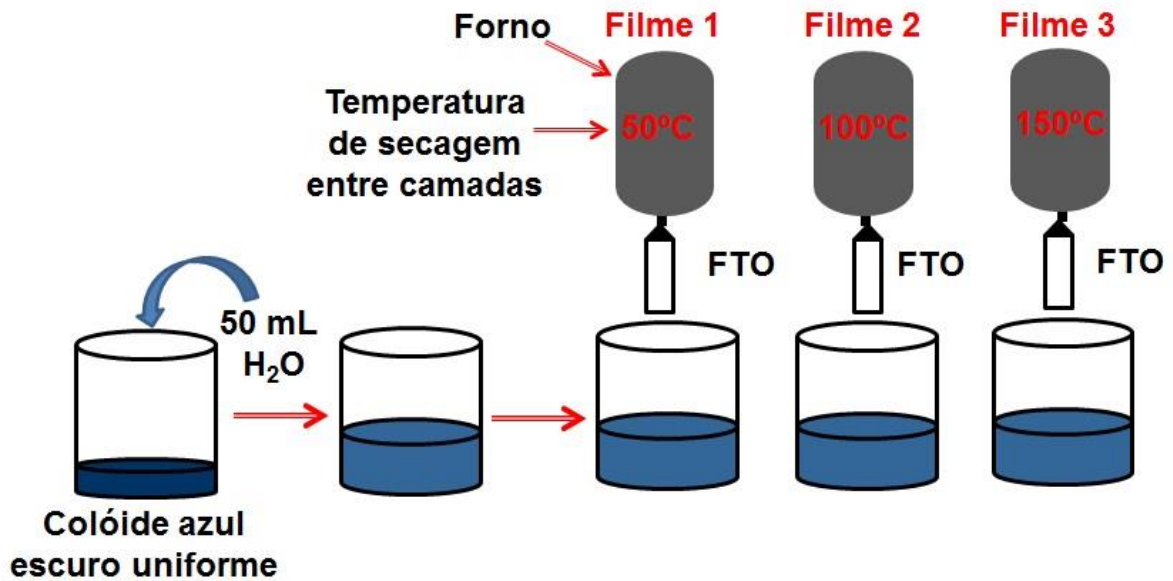
Inicialmente, 1,21 g de  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  e 0,481 g ácido cítrico foram dissolvidos em 50 mL de solução aquosa de ácido nítrico  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, o pH da solução foi ajustado para  $7,0 \pm 0,2$  com adição de  $NH_4OH$ . Finalmente, 1,00 g de combustível investigado foi

adicionado à solução obtendo-se uma solução transparente, denominada de solução “A”. Uma segunda solução, denominada de solução “B” foi preparada, dissolvendo-se 0,290 g de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  e 0,481 g de ácido cítrico em 50,0 mL de água ultrapura aquecida a 70,0 °C, obtendo-se uma solução verde escura. Em seguida, as soluções “A” e “B” foram misturadas obtendo uma solução verde escura uniforme, a qual foi evaporada a  $80 \pm 5$  °C em estufa por 20 h obtendo-se um gel azul escuro.

#### **II.4.2. Deposição pela técnica de “*dip-coating*”**

Os filmes de  $\text{BiVO}_4$  foram obtidos pela técnica de “*dip-coating*”, a partir do gel azul escuro adquirido na síntese de combustão em solução. Este gel foi diluído em 50 mL de água ultrapura (Millipore Plus). Os filmes foram depositados em substrato condutor FTO com velocidade de imersão de  $10 \text{ cm min}^{-1}$  com total de 3 (três) camadas. Entre cada camada depositada, o filme foi seco em ar por 10 min, seguido de aquecimento de 50, 100 e 150°C por outros 10 min, Figura II.1.

O tratamento térmico final dos filmes foi de 500 °C por 1 h em mufla (EDG Equipment EDGCON 1P) sob condições atmosféricas.



**Figura II.1.** Esquema da preparação dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  pela técnica de “*dip-coating*” com diferentes temperaturas de secagem entre camadas (Fonte: próprio autor).

#### II.4.3. Caracterização física do $\text{BiVO}_4$

A estrutura de fase das amostras de  $\text{BiVO}_4$  sintetizadas com diferentes combustíveis, depositadas sobre um substrato de vidro foram investigadas por Difração de Raios-X (DRX). Os difratogramas foram obtidos em difratômetro modelo X’Pert PRO MPD da PANalytical, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $1,5418 \text{ \AA}$ ), com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ .

A energia de “*band-gap*” ( $E_g$ ) dos filmes obtidos pela técnica de “*dip-coating*” foi calculada usando o espectro de absorção UV-Vis de 200-800 nm, obtido em espectrofotômetro Ocean Optics USB 4000 através do método proposto por Wood e Tauc, de acordo com a equação (II.1):

$$\alpha h\nu = C (h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.1})$$

em que,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Planck,  $C$  é a constante de proporcionalidade,  $\nu$  é a frequência de onda,  $E_g$  é a energia de “*band-gap*” e  $n$  é uma constante associada ao tipo de transição eletrônica. O  $\text{BiVO}_4$  tem transição eletrônica direta com um valor de  $n$  igual a  $1/2$ .

#### **II.4.4. Caracterização morfológica do $\text{BiVO}_4$**

A morfologia dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os filmes foram cortados, montados em fita de carbono e colocados em suporte de alumínio para depositar camada de ouro. As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico Quanta 200-FEI, com tensão de 30 kV, 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.

#### **II.4.5. Caracterização eletroquímica e fotoeletroquímica do $\text{BiVO}_4$**

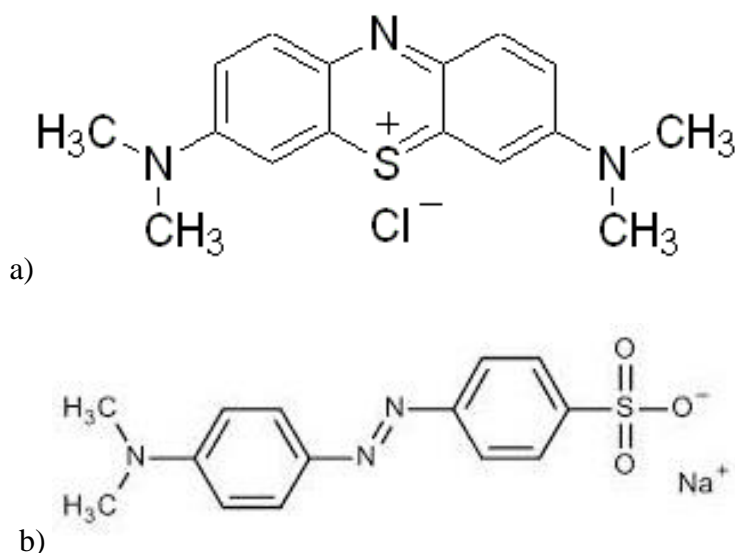
As caracterizações eletroquímicas e fotoeletroquímicas foram realizadas em célula eletroquímica de vidro com entradas para os eletrodos de trabalho, referência e auxiliar. O eletrodo auxiliar utilizado foi um fio de platina, o eletrodo de referência foi de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $\text{KCl}$  3 mol  $\text{L}^{-1}$ ) e como eletrodo de trabalho foram utilizados os filmes de  $\text{BiVO}_4$ . As medidas foram realizadas no escuro e usando uma lâmpada dicróica da PHILIPS com 50 W de

potência,  $\lambda \geq 400$  nm. O esquema do sistema de iluminação utilizado nas medidas é mostrado no Capítulo I – Figura I.4.

As voltametrias cíclicas foram realizadas com janela de potencial de 0 a 1,4 V, em potenciostato/galvanostato da AUTOLAB, modelo 128N, em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , com velocidade de varredura de 5  $\text{mV s}^{-1}$ .

#### II.4.6. Descoloração fotoeletrocatalítica de corantes

A descoloração dos corantes azul de metileno (Nome IUPAC – “cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)-fenoftiazin-5-ium”) e alaranjado de metila (Nome IUPAC – “4-[(4-dimetilamino)fenildiazenil]benzenosulfonato de sódio”, Figura II.2, foi realizada por cronoamperometria, em solução de 20  $\mu\text{mol L}^{-1}$  do corante em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , aplicando o potencial de +1,4 V.



**Figura II.2.** Fórmula estrutural dos corantes (a) azul de metileno e (b) alaranjado de metila.

A iluminação do sistema foi realizada por uma lâmpada dicróica da PHILIPS com 50 W de potência ( $\lambda \geq 400$  nm). Em tempos determinados (0, 10, 20, 40, 60, 90 e 120 min) foram retiradas alíquotas da solução e obtido os espectros de absorção UV-Vis, realizados de 200 a 800 nm, em temperatura ambiente, utilizando cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico, em espectrofotômetro Ocean Optics USB 4000.

A diminuição da absorvância foi acompanhada no comprimento de onda de 664 nm para o azul de metileno e 464 nm para o alaranjado de metila. As constantes de velocidade de descoloração,  $k_{obs}$ , foram determinadas graficamente seguindo a lei de velocidade de pseudo-primeira ordem, segundo a equação (II.2):

$$\ln(Abs_t) - \ln(Abs_0) = -k_{obs}t \quad (II.2)$$

em que  $Abs_t$  é a absorvância da solução no tempo  $t$ ,  $Abs_0$  é a absorvância da solução no tempo zero,  $k_{obs}$  é a constante de velocidade ( $\text{tempo}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo.

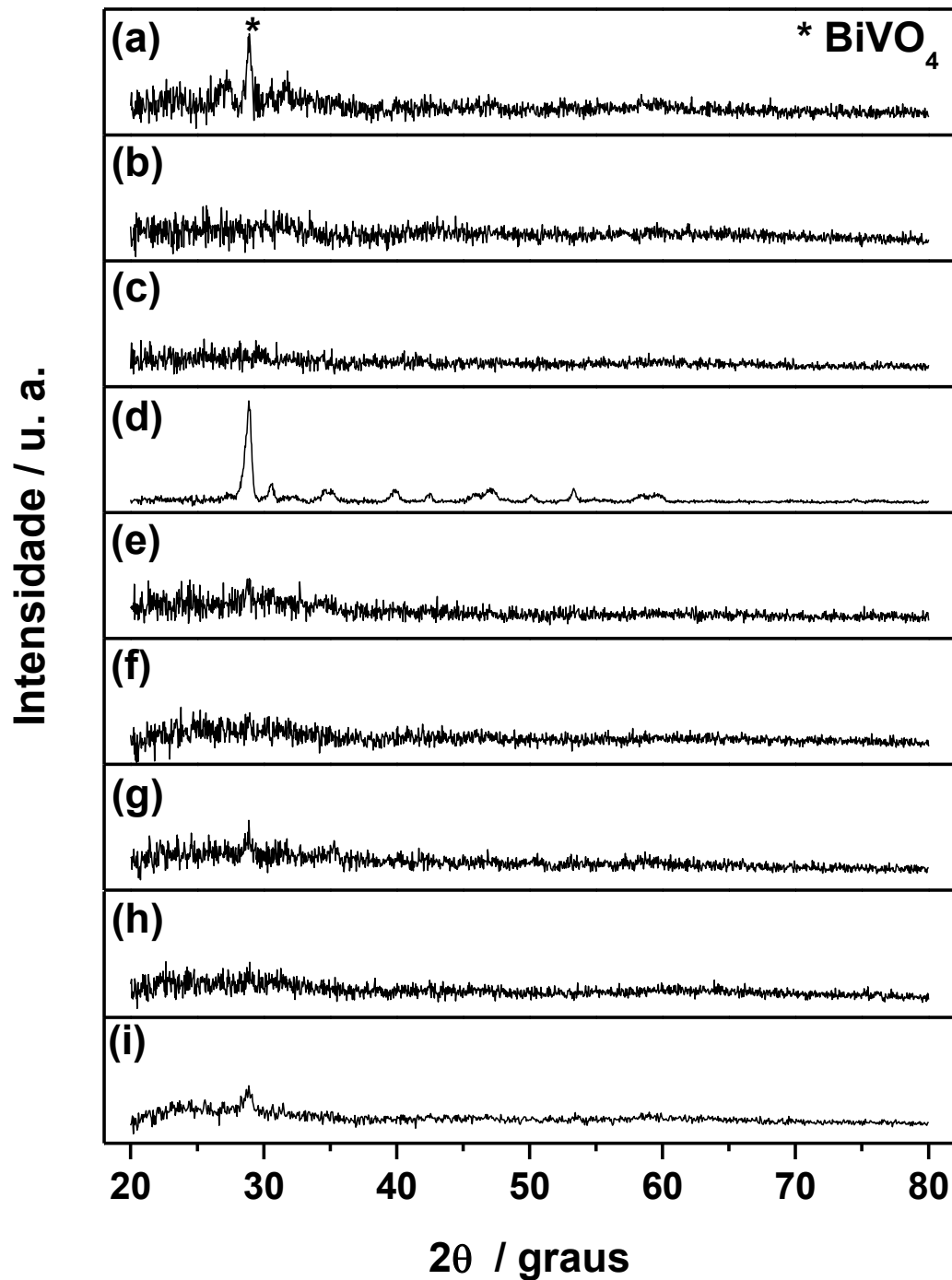
## II.5. Resultados e Discussão

### II.5.1. Caracterização física do $\text{BiVO}_4$

Os difratogramas de raios-X dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados em substrato de vidro com diferentes combustíveis e temperaturas de secagem entre camadas, Figura II.3, demonstraram que a síntese de combustão em solução foi eficiente para obtenção da estrutura monoclinica do  $\text{BiVO}_4$ , caracterizada pelo pico do difratograma em  $28,9^\circ$  (112). Este pico foi mais evidente nos difratogramas dos filmes com temperatura de secagem entre camadas de  $50^\circ\text{C}$ , mostrando que com esta temperatura foi depositada maior quantidade de material no substrato. Estes resultados evidenciaram também uma maior cristalinidade do material sintetizado com o combustível glicina e temperatura de secagem entre camadas de  $50^\circ\text{C}$ .

Estes resultados podem ser explicados considerando a quantidade de combustível usado por mol da mistura de precursores ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ). Ao comparar o valor teórico com o valor real, observou-se que quando utilizou a glicina como combustível houve excesso de combustível na síntese produzindo uma reação altamente explosiva, permitindo a formação de produtos mais cristalinos.

Para os filmes com temperaturas de secagem entre camadas de  $100^\circ\text{C}$ , foram observados picos pouco intensos do  $\text{BiVO}_4$ , indicando que estas temperaturas foram muito elevadas evaporando a solução e impedindo a aderência da mesma no substrato, quando este foi submetido a calcinação e formação do  $\text{BiVO}_4$ .

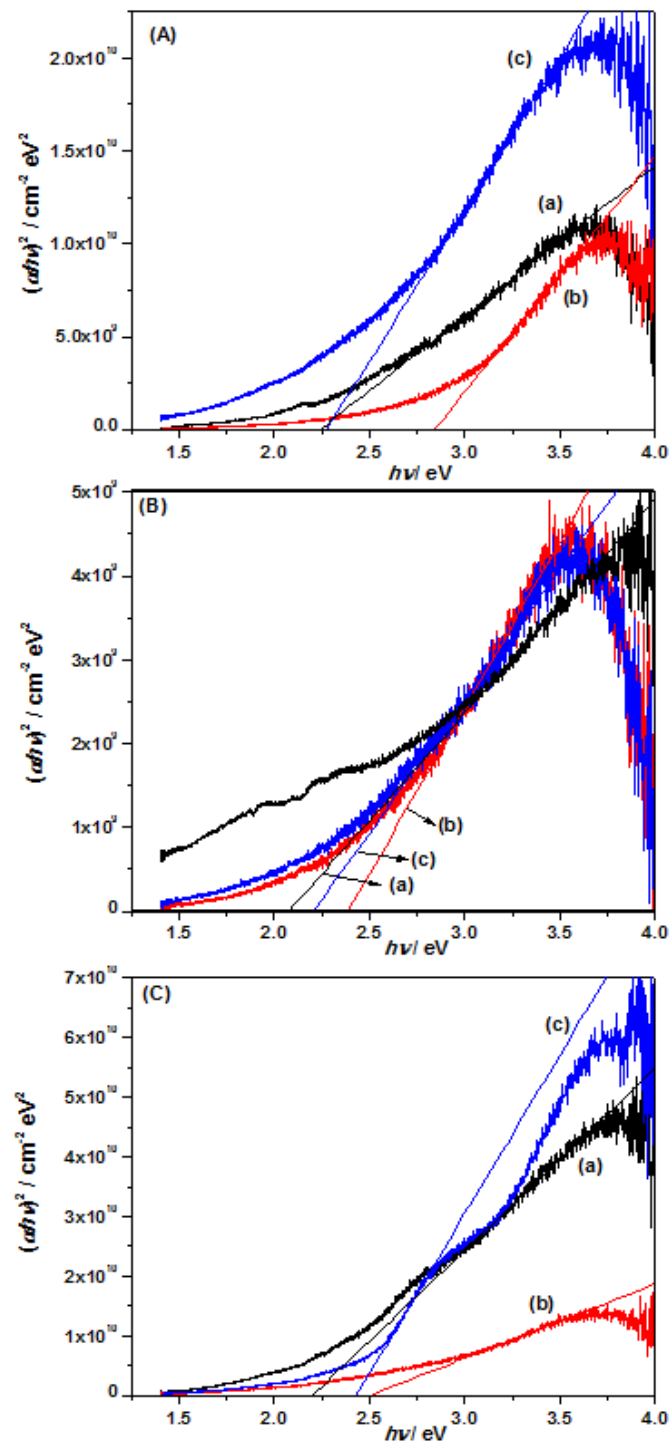


**Figura II.3.** Difratoformas de raios-X dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados sobre substrato de vidro com 3 camadas usando diferentes combustíveis e temperaturas de secagens entre camadas (a) Alanina 50°C, (b) Alanina 100°C, (c) Alanina 150°C, (d) Glicina 50°C, (e) Glicina 100°C, (f) Glicina 150°C, (g) Ureia 50°C, (h) Ureia 100°C e (i) Ureia 150°C.

No entanto, era esperado que ocorresse o mesmo com os filmes com temperatura de secagem entre as camadas de 150 °C, uma vez que esta temperatura é superior a de 100 °C. Mas o que foi observado foi o aparecimento do pico característico do BiVO<sub>4</sub> monoclinico no difratograma de Raios-X do filme sintetizado com ureia e temperatura de secagem entre as camadas de 150 °C.

A temperatura de 150 °C é suficiente para formar o BiVO<sub>4</sub> tetragonal; no entanto, para se obter a fase monoclinica de BiVO<sub>4</sub>, a temperatura deve ser superior a 255 °C (ZHANG et al., 2007). Nos filmes obtidos usando a temperatura de 150 °C pode estar sendo formado o BiVO<sub>4</sub> tetragonal sobre o substrato e, após um tratamento térmico de 500 °C a transição ocorre para a fase monoclinica.

Os valores de energia de “*band-gap*” ( $E_g$ ) dos filmes sintetizados com diferentes combustíveis e temperatura de secagem entre camadas de 50 °C foram calculados pelo gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $(h\nu)$ , considerando uma transição direta, Figura II.4.



**Figura II.4.** Gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $(h\nu)$  dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados sobre substrato de vidro com 3 camadas usando diferentes combustíveis (A) Alanina, (B) Glicina, (C) Ureia com temperaturas de secagem entre camadas de: (a) 50 °C, (b) 100 °C e (c) 150 °C.

Os valores de energia de “*band-gap*” dos filmes de BiVO<sub>4</sub> sintetizados com diferentes combustíveis e temperaturas de secagem entre camadas estão sumarizados na Tabela II.1 e variaram entre 2,09 a 2,84.

**Tabela II.1.** Energia de “*band-gap*” ( $E_g$ ) do filme de BiVO<sub>4</sub> depositado, em 3 camadas, sobre substrato de vidro, por “*dip-coating*”, usando diferentes combustíveis e temperaturas de secagem entre camadas.

Filmes de BiVO <sub>4</sub>	$E_g / \text{eV}$
BiVO <sub>4</sub> /alanina 50°C	2,24
BiVO <sub>4</sub> /alanina 100°C	2,84
BiVO <sub>4</sub> /alanina 150°C	2,28
BiVO <sub>4</sub> /glicina 50°C	2,09
BiVO <sub>4</sub> /glicina 100°C	2,39
BiVO <sub>4</sub> /glicina 150°C	2,21
BiVO <sub>4</sub> /ureia 50°C	2,20
BiVO <sub>4</sub> /ureia 100°C	2,50
BiVO <sub>4</sub> /ureia 150°C	2,43

Os resultados mostraram que os filmes de BiVO<sub>4</sub> sintetizados com os três combustíveis e com temperaturas de secagem entre camadas de 50 °C apresentaram menores valores de energia de “*band-gap*”, seguido pelo filme com temperatura de secagem entre camadas de 150 °C e por último os de 100 °C, indicando que a temperatura de secagem entre camadas afeta a eficiência de absorção da luz visível.

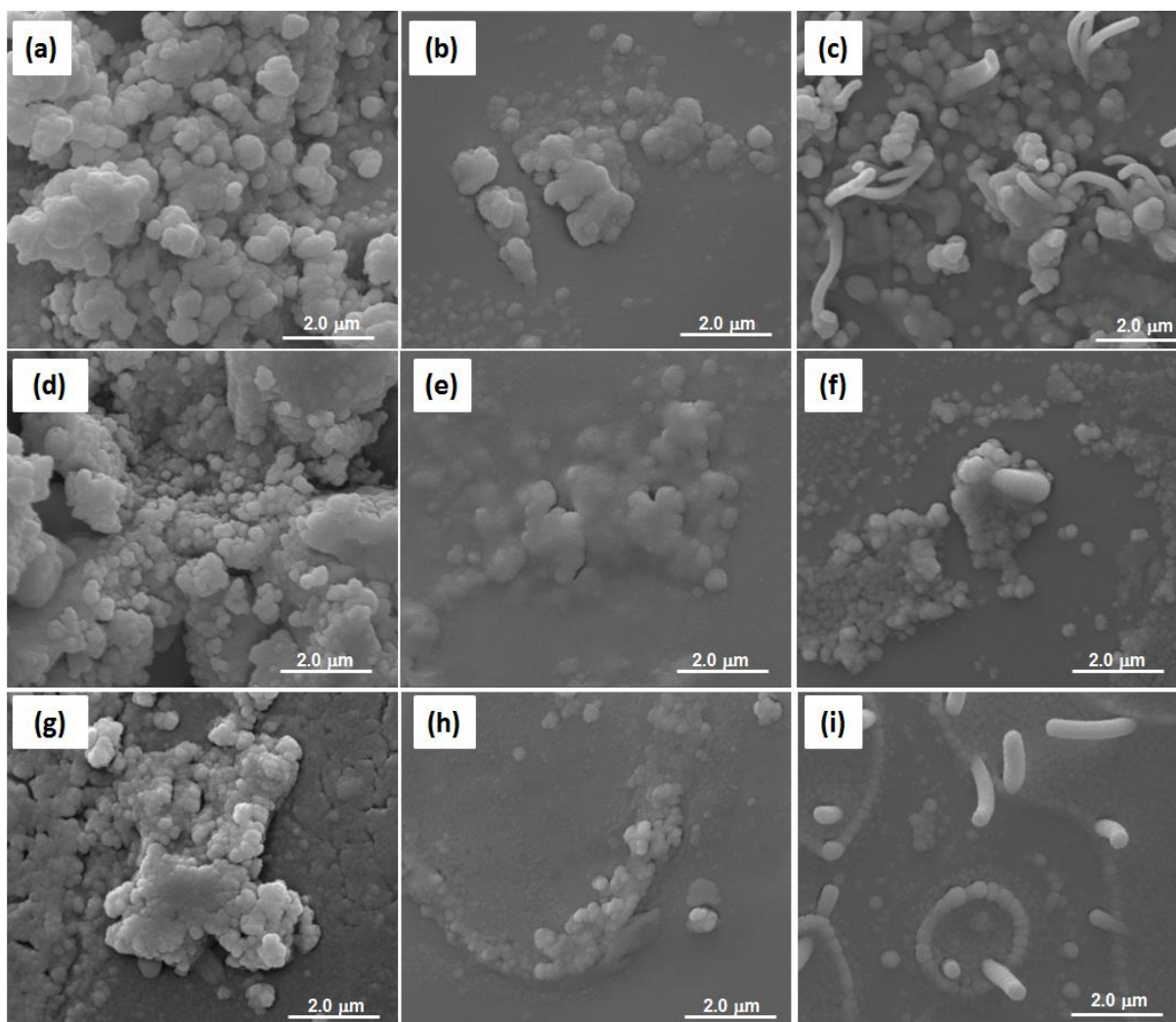
Ao utilizar o combustível glicina, a região de absorção deslocou-se para comprimentos de onda maiores, ou seja, a energia de “*band-gap*” diminuiu. Isto foi observado para todas as temperaturas de secagem entre camadas, quando comparados com os filmes sintetizados com os combustíveis alanina e ureia.

A síntese de combustão mostrou-se vantajosa, uma vez que os valores de energia de “*band-gap*” foram menores 2,24; 2,09 e 2,06, para os filmes de BiVO<sub>4</sub> sintetizados com os combustíveis alanina, glicina e ureia, com temperatura de secagem entre camadas de 50 °C, respectivamente, quando comparados com os encontrados por outros autores, utilizando métodos diferentes para a síntese de filmes de BiVO<sub>4</sub>, como por exemplo, 2,53, 2,49 e 2,47 eV por complexo heteronuclear amorfo via “*dip-coating*” (ZHOU et al., 2011), 2,4 e 2,5 eV por solução aquosa via “*pasting*” (IWASE, KUDO, 2010), 2,35, 2,39 e 2,44 eV por síntese de combustão em solução via deposição eletroforética (TIMMAJI et al., 2011), 2,5 eV por síntese de combustão em solução via “*dip-coating*” (SILVA et al., 2012).

### **II.5.2. Caracterização morfológica do BiVO<sub>4</sub>**

A morfologia dos filmes de BiVO<sub>4</sub> foi analisada por MEV e as imagens da superfície dos filmes são mostradas na Figura II.5.

As imagens mostraram que a superfície dos filmes com temperaturas de secagem entre camadas de 50 °C, independente do combustível utilizado, apresentou maior aderência do material sobre o substrato ITO. No entanto, a morfologia foi alterada com a mudança na temperatura utilizada durante a secagem de cada camada.



**Figura II.5.** Imagens de MEV dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  depositados sobre substrato de vidro com 3 camadas usando diferentes combustíveis e temperatura de secagem entre camadas: (a) Alanina 50 °C, (b) Alanina 100 °C, (c) Alanina 150 °C, (d) Glicina 50 °C, (e) Glicina 100 °C, (f) Glicina 150 °C, (g) Ureia 50 °C, (h) Ureia 100 °C e (i) Ureia 150 °C.

Nos filmes depositados com temperaturas de secagem entre camadas de 50 °C, a deposição do material sobre a superfície foi mais eficiente obtendo partículas predominantemente esféricas e a maioria com tamanhos variando de 300 a 650 nm para as amostras sintetizadas com alanina e ureia e de 250 a 500 nm com a glicina.

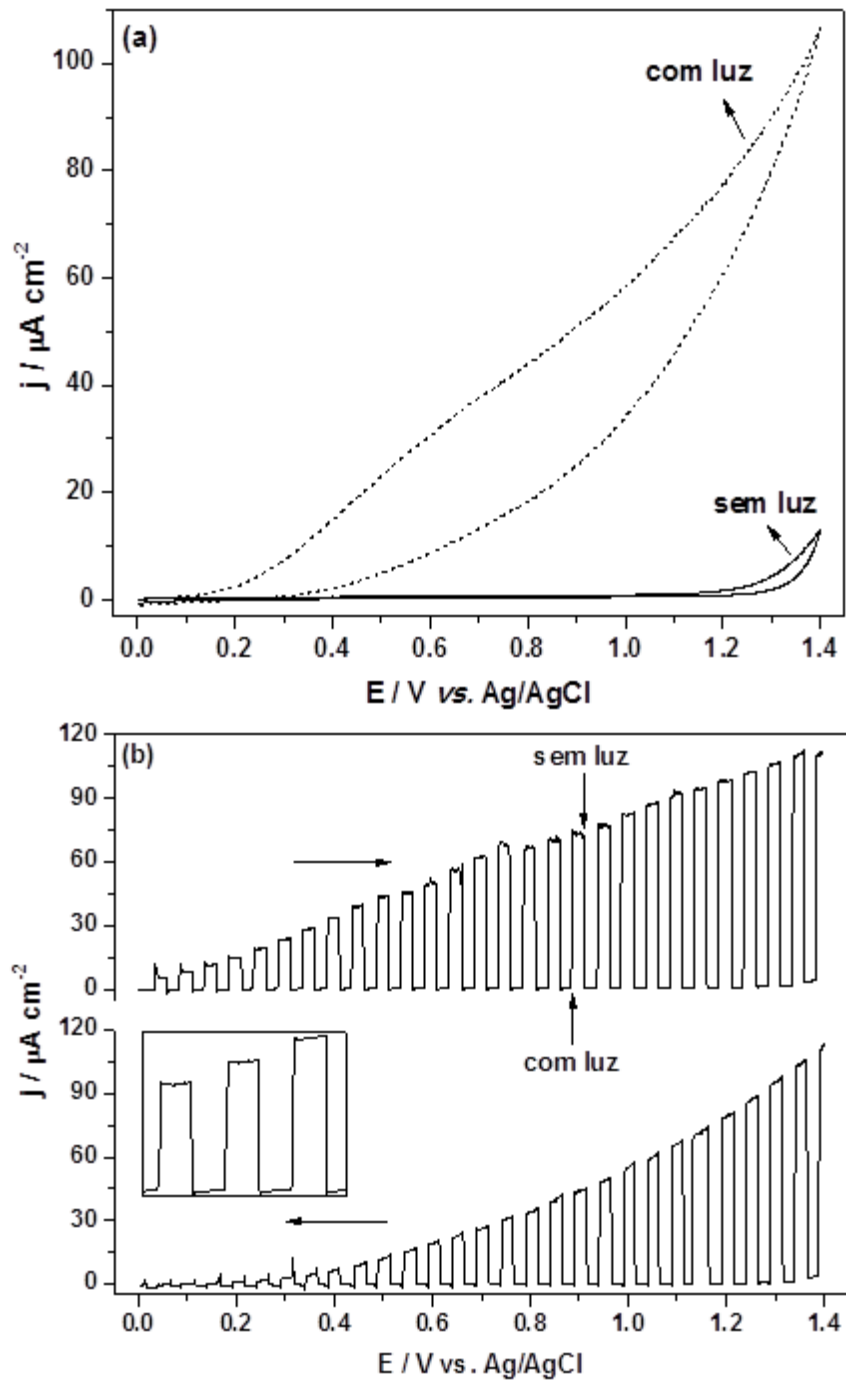
Quando utilizada a temperatura de secagem entre camadas de 100 °C foram observadas partículas aglomeradas mais densas e sinterizadas sobre o substrato devido a maior liberação de gases, dissipando maior quantidade de calor e fazendo com que ocorresse a pré-sinterização do material sobre o substrato.

Enquanto os filmes obtidos com temperatura de secagem entre camadas de 150 °C apresentaram partículas dispersas com tamanhos entre 300 e 650 nm para amostras sintetizadas com alanina, de 250 a 500 nm com glicina e 350 nm com ureia. No entanto, fios de  $\text{BiVO}_4$  foram observados sobre o substrato com diâmetros variando entre 250 e 450 nm e comprimentos variando de 1,0 a 2,0  $\mu\text{m}$ , especialmente nas amostras sintetizadas com alanina e ureia.

### **II.5.3. Caracterização eletroquímica e fotoeletroquímica do $\text{BiVO}_4$**

A Figura 6 mostra o perfil eletroquímico do filme de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado com ureia e com temperatura de secagem entre camadas de 50 °C com e sem irradiação de luz visível.

Os voltamogramas mostraram aumento na densidade de corrente com aumento do potencial durante a varredura anódica, indicando comportamento de semicondutor do *tipo-n*, Figura II.6(a). Este comportamento foi observado para todos os eletrodos, sendo que com irradiação de luz visível a corrente foi maior em + 1,4 V quando comparado com o escuro, Tabela II.2.



**Figura II.6.** Voltamogramas cíclicos do filme de  $\text{BiVO}_4$  depositado com 3 camadas usando a ureia como combustível e temperatura de secagem entre camadas de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  em  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $v = 5\text{ mV s}^{-1}$  na (a) (—) ausência e (···) presença de luz visível; e, (b) interrompendo a irradiação com pulsos de 5 s.

A Figura II.6(b) mostra a interação da luz visível com o eletrodo resultando em um salto de corrente quando o sistema foi iluminado com pulsos de 5 s, durante a varredura anódica. Na ausência de luz, há um decaimento na fotocorrente com tempo de resposta de 420 ms.

**Tabela II.2.** Densidade de corrente obtida para os eletrodos de  $\text{BiVO}_4$  depositados, por “*dip-coating*”, sobre o substrato ITO, com 3 camadas, com diferentes combustíveis e temperatura de secagem entre camadas em + 1.4 V, sem e com irradiação de luz visível.

<b>Eletrodos de <math>\text{BiVO}_4</math></b>	<b><math>j / \mu\text{A cm}^{-2}</math> (sem luz) <sup>a</sup></b>	<b><math>j / \mu\text{A cm}^{-2}</math> (com luz) <sup>a</sup></b>	<b><math>\Delta j / \mu\text{A cm}^{-2}</math></b>
Alanina 50 °C	14,6	26,8	12,2
Alanina 100 °C	9,06	14,2	5,14
Alanina 150 °C	7,63	10,2	2,57
Glicina 50 °C	9,39	39,5	30,1
Glicina 100 °C	5,28	10,2	4,92
Glicina 150 °C	2,46	5,49	3,03
Ureia 50 °C	13,0	106	93,0
Ureia 100 °C	8,41	15,6	7,19
Ureia 150 °C	9,32	29,6	20,3

<sup>a</sup> Normalizada pela área eletroativa do eletrodo.

Os maiores valores de densidade de fotocorrente foram encontrados para os filmes sintetizados com temperaturas de secagem entre camadas de 50 °C para todos os combustíveis. Entretanto, o filme de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado com ureia apresentou uma densidade

de corrente maior ( $106 \mu\text{A cm}^{-2}$ ), sob irradiação de luz visível, quando comparado com aqueles sintetizados com alanina e glicina.

Na síntese de combustão para formação de materiais deve-se levar em conta, a quantidade teórica necessária de combustível por mol de precursor. Ao comparar os valores teóricos e reais, verificou-se diferença menor quando se utilizou ureia como combustível. No entanto, quando foram utilizadas alanina e glicina, houve excesso de combustível, durante a síntese, o que pode ter causado a formação de subprodutos, e que, muitas vezes por ter sido uma quantidade muito pequena, pode não ter sido detectado por algumas técnicas de caracterização, como DRX.

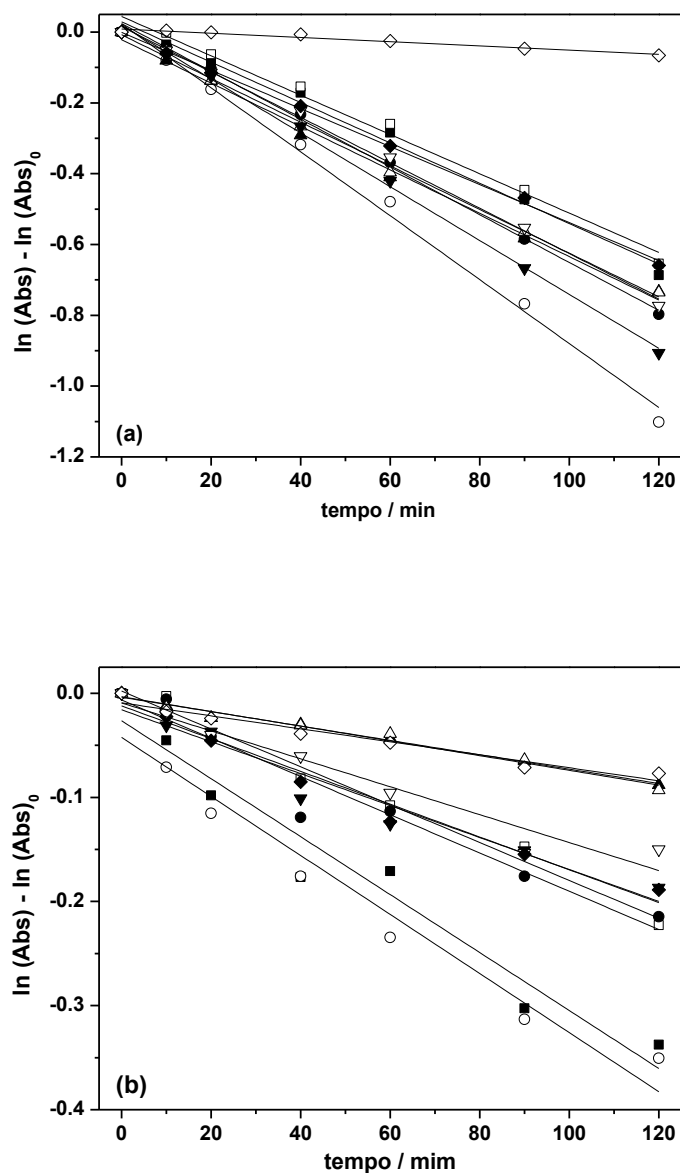
O excesso de combustível torna a reação altamente explosiva e não auto-propagante, o que inviabiliza a conclusão da cinética da reação, afetando a formação de produtos pela quantidade considerável de subprodutos formados (RAJESHWAR; DE TACCONI, 2009). Muitas vezes, estes subprodutos podem melhorar a atividade fotoeletrocatalítica de semicondutores agindo como dopantes. Em outras ocasiões, estes mesmos materiais podem competir com o semicondutor aumentando a recombinação do par  $e^-/h^+$  e diminuindo a resposta eletroquímica e fotoeletrocatalítica (SERAFIM et al., 2014).

Por outro lado, Silva e colaboradores (2012) analisaram filmes de  $\text{BiVO}_4$  sintetizados com ureia e depositados em FTO por “*dip-coating*” com 10 camadas e os resultados da voltametria cíclica nas mesmas condições experimentais mostraram que a densidade de fotocorrente foi de  $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Esta diminuição da resposta fotoeletroquímica verificada por Silva e colaboradores (2012) pode estar relacionada à maior espessura do filme de 10 camadas comparado ao deste trabalho com 3 camadas, o que dificulta a migração dos elétrons dentro do material, e conseqüentemente, diminui a resposta eletroquímica.

#### **II.5.4. Descoloração fotoeletrocatalítica de corantes**

A descoloração dos corantes ( $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) foi realizada por cronoamperometria observando-se a diminuição da absorvância em 664 nm para o azul de metileno e 464 nm para o alaranjado de metila no escuro e com irradiação de luz visível.

A atividade fotocatalítica na descoloração dos corantes foi observada para todos os filmes quando o sistema foi iluminado com luz visível, Figura II.7. No escuro, a porcentagem de descoloração não foi significativa.



**Figura II.7.** Descoloração dos corantes (a) azul de metileno e (b) alaranjado de metila sob condição de pseudo-primeira ordem para os eletrodos, com irradiação de luz visível (■) Alanina 50°C, (□) Alanina 100°C, (●) Alanina 150°C, (○) Glicina 50°C, (▲) Glicina 100°C, (Δ) Glicina 150°C, (▼) Ureia 50°C, (▽) Ureia 100°C, (◆) Ureia 150°C e sem irradiação de luz visível (◇) Glicina 50°C.

A descoloração dos corantes seguiram a cinética de pseudo-primeira ordem e as constantes de velocidade ( $k_{obs}$ ) foram calculadas pela equação II.2 e estão sumarizadas na Tabela II.3.

**Tabela II.3.** Constante de velocidade ( $k_{obs}$ ) de descoloração do azul de metileno ( $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e alaranjado de metila ( $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) em função do tempo de irradiação de luz visível para eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  depositado em 3 camadas sobre substrato ITO por dip-coating para diferentes combustíveis e temperaturas de secagem entre camadas

Eletrodos de $\text{BiVO}_4$	Azul de Metileno		Alaranjado de Metila	
	$k_{obs}^a / 10^{-2}$	Coefficiente de	$k_{obs}^a / 10^{-2}$	Coefficiente de
	$\text{min}^{-1} \text{cm}^{-2}$	correlação - $R^2$	$\text{min}^{-1} \text{cm}^{-2}$	correlação - $R^2$
Alanina 50°C	6,5	0,9886	3,2	0,9464
Alanina 100°C	5,4	0,9850	1,8	0,9815
Alanina 150°C	5,9	0,9975	1,6	0,9381
Glicina 50°C	10	0,9939	3,2	0,9485
Glicina 100°C	5,6	0,9940	0,63	0,9866
Glicina 150°C	7,6	0,9974	0,88	0,9724
Ureia 50°C	13	0,9978	2,6	0,9414
Ureia 100°C	7,8	0,9967	1,6	0,9404
Ureia 150°C	8,7	0,9980	2,5	0,9712

<sup>a</sup> Normalizada pela área eletroativa do eletrodo.

De todos os combustíveis usados na síntese do  $\text{BiVO}_4$ , os filmes com temperatura de secagem entre camadas de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  foram os mais eficientes na descoloração dos corantes estudados em 2 horas de irradiação de luz visível. Os filmes de  $\text{BiVO}_4$  sintetizados com glicina e temperatura de secagem entre camadas de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  foram os mais eletroativos na descoloração dos corantes, chegando a descolorir aproximadamente 70 % da solução de azul de metileno ( $10,0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) e 30 % da solução de alaranjado de metila ( $3,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ), após 2 h de irradiação de luz visível.

Timmaji e colaboradores (2011) usaram a síntese de combustão em solução para preparar o fotocatalizador  $\text{BiVO}_4$  para remediação de poluentes, explorando a influência dos precursores de vanádio ( $\text{VCl}_3$  e  $\text{VOSO}_4$ ) e dos combustíveis (ureia, glicina e ácido cítrico) na síntese. Eles mostraram que os semicondutores sintetizados com o precursor  $\text{VCl}_3$ , independente do combustível, apresentou  $\text{V}_2\text{O}_5$  na síntese e menores valores de “*band-gap*” enquanto as amostras sintetizadas com  $\text{VOSO}_4$  apresentou  $\text{BiVO}_4$  tetragonal, aumentando o valor de energia de “*band-gap*”. Os semicondutores sintetizados por Timmaji e colaboradores (2011) degradaram aproximadamente 65 % do corante alaranjado de metila após 4 h de irradiação com luz visível, enquanto no presente trabalho após 2 h de irradiação de luz descoloriu 30 % do mesmo corante, com uma quantidade menor de material depositado no filme, quando comparado à amostra em pó.

Zhou e colaboradores (2011) conseguiram degradar 70 % de bisfenol com filme de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado por complexo heteronuclear amorfo via “*dip-coating*” em 2 h de irradiação de luz visível aplicando um potencial de 2,0 V vs. SCE.

Na degradação do azul de metileno a porcentagem de descoloração foi maior após 2 h sob irradiação de luz visível utilizando os filmes de  $\text{BiVO}_4$  com temperatura de secagem entre camadas de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , em comparação à descoloração do alaranjado de metila utilizando os

mesmos filmes. Esta diferença na descoloração dos corantes deve-se a estrutura dos mesmos, Figura 2, sendo que a descoloração do corante azul de metileno se dá pela desmetilação das metilas ligadas ao nitrogênio das extremidades, enquanto a descoloração do corante alaranjado de metila se dá pela quebra da ligação azo que une os anéis, sendo esta última mais difícil de ser quebrada. Além disso, a absorvidade molar do azul de metileno ( $\epsilon = 48987,53 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) é maior que a do alaranjado de metila ( $\epsilon = 21700,25 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), faz com que o corante azul de metileno absorva mais luz do que o alaranjado de metila.

De acordo com os resultados da caracterização dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  por DRX, Refletância difusa e MEV observou-se que a temperatura de secagem entre as camadas de  $50^\circ\text{C}$  proporcionou maior cristalinidade no material depositado, menor energia de “*band-gap*” e menor tamanho das partículas, propiciando também maior descoloração dos corantes estudados quando comparado com as outras temperaturas de secagem entre camadas.

Estas características proporcionam um melhoramento no material sintetizado, uma vez que o menor valor de “*band-gap*” favorece uma menor quantidade de energia para a promoção do elétron da camada de valência para a camada de condução no semicondutor. Neste caso quando se tem uma energia de “*band-gap*” muito baixa pode ocorrer à recombinação do par  $e^-/h^+$  podendo diminuir a atividade fotocatalítica dos materiais. Uma forma de diminuir essa recombinação é utilizar a fotoeletrocatalise, aplicando-se um potencial adequado e forçando a separação dos portadores de carga, sendo esta mais eficiente que a fotocatalise.

## II.6. Conclusão

A síntese de combustão foi eficiente na preparação de filmes de  $\text{BiVO}_4$  com estrutura monoclinica pela técnica de “*dip-coating*”.

A estrutura monoclinica nos filmes de  $\text{BiVO}_4$  via “*dip-coating*” foi confirmada por difração de raios-X. A temperatura de secagem de 50 °C foi a mais eficiente para aderência do gel precursor sobre o substrato condutor ITO e apresentou maior cristalinidade, principalmente para os filmes sintetizados com o combustível glicina.

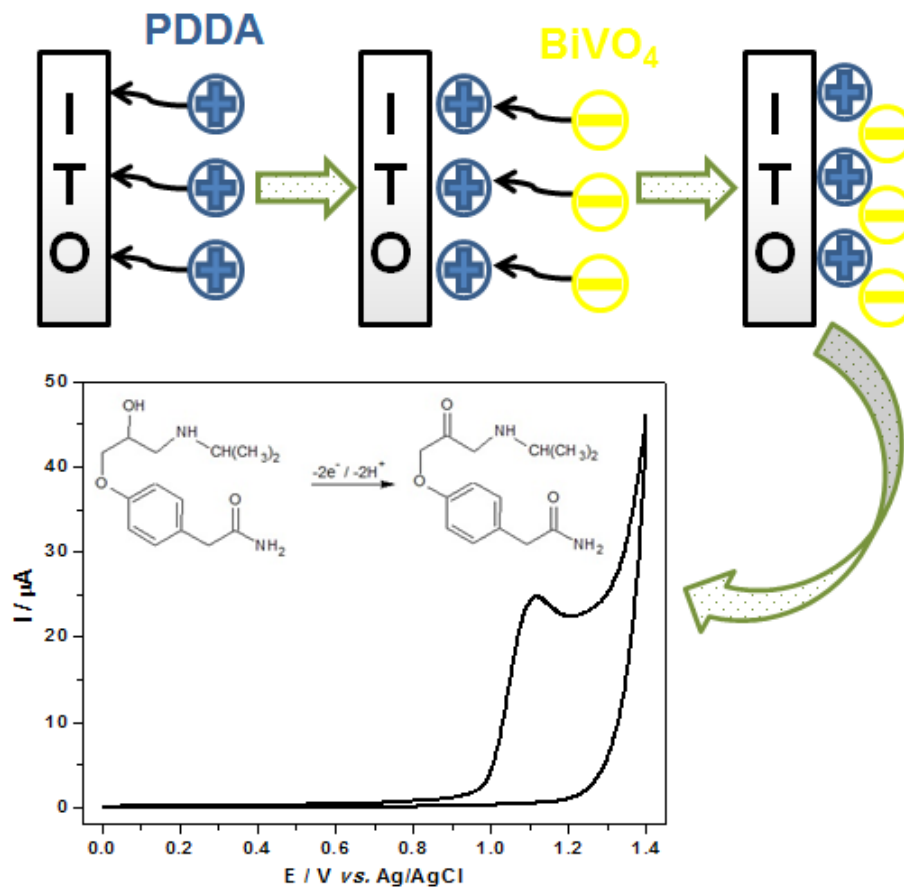
Os menores valores de energia de “*band-gap*” e os menores tamanhos de partícula observados por MEV foram encontrados nos filmes com temperaturas de secagem entre camadas de 50 °C, produzindo um material mais vantajoso para utilização na descoloração de poluentes orgânicos, como corantes.

Em adição, os filmes obtidos com temperaturas de secagem entre camadas de 50 °C apresentaram altos valores de fotocorrente sob irradiação de luz visível e alta porcentagem de descoloração dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila.

Estes fatos estão relacionados com todas as vantagens que os filmes de  $\text{BiVO}_4$  apresentou, como baixo valor de energia de “*band-gap*”, menores tamanhos de partículas e estrutura cristalina monoclinica, além da vantagem de se utilizar este material depositado sobre um substrato condutor, reduzindo a recombinação dos pares  $e^-/h^+$  e melhorando a eficiência fotoeletrocatalítica.

# CAPÍTULO III

**Filme de  $\text{BiVO}_4$ : aplicação como eletrodo na determinação de atenolol em formulações farmacêuticas e urina**



### III.1. Resumo

Partículas de  $\text{BiVO}_4$  foram sintetizadas por combustão em solução (SCS) e imobilizadas sobre a superfície de ITO por “*Layer by Layer*” (LbL). O eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  foi aplicado na determinação amperométrica de atenolol (ATN) em formulações farmacêuticas e urina em eletrólito suporte  $\text{NaNO}_3$   $0,250 \text{ mol L}^{-1}$ . Um pico de oxidação bem definido de ATN foi observado em  $1,12 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag/AgCl}$  ( $\text{KCl } 3,00 \text{ mol L}^{-1}$ ) por voltametria cíclica. O gráfico de calibração apresentou boa linearidade com coeficiente de correlação de  $0,997$  no intervalo de concentração de  $50$  a  $800 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  de ATN. A inclinação da reta foi de  $2,70 \times 10^5 \text{ } \mu\text{A L mol}^{-1}$  e o limite de detecção foi de  $0,460 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ . O método proposto foi aplicado na determinação de ATN em formulações farmacêuticas e amostras de urina. O teste de recuperação variou entre  $94,0$  a  $104 \%$ . O eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  exibiu boa seletividade e reprodutibilidade, além de simplicidade e baixo custo de construção, bem como estabilidade, sem necessidade de renovação da superfície antes de cada medida.

Palavras-chave: alanina, “*Layer by Layer*”, Tween®80, determinação amperométrica

## III.2. Introdução

O  $\text{BiVO}_4$  é um semicondutor do tipo- $n$  que pode ser usado como eletrodo para várias aplicações, como desinfecção de água, sensores, células solares, entre outros.

Para obtenção da estrutura cristalina monoclínica do  $\text{BiVO}_4$  é necessária uma quantidade de energia maior que para a obtenção da fase tetragonal. Com isto, novas rotas sintéticas estão sendo desenvolvidas a fim de proporcionar maior energia sem necessidade de aplicação externa (JIANG et al., 2008). Diante disto, a síntese de combustão está sendo amplamente utilizada por ser autossustentável e extremamente exotérmica (RAJESHWAR; DE TACCONI, 2009; TIMMAJI et al., 2011).

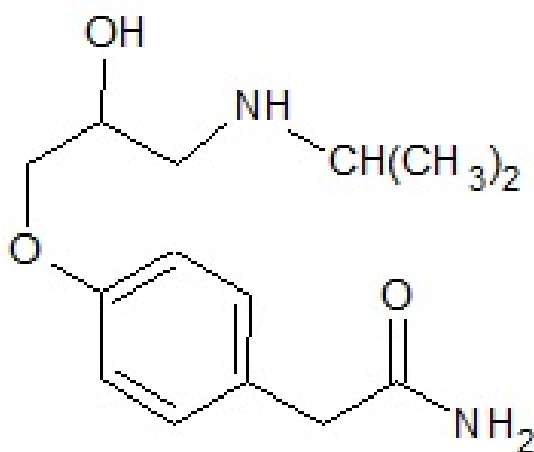
Alguns trabalhos tem mostrado que a escolha do combustível, como a alanina, pode melhorar o desempenho eletroquímico dos filmes sintetizados (AFONSO et al., 2014; SERAFIM et al., 2014). Isto se deve ao fato da alanina possuir entalpia de combustão mais negativa ( $\Delta_c H = -1621,0 \pm 1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (CONTINEANU; MARCHIDAN, 1984), proporcionando maior espontaneidade ao processo e maior liberação de energia durante a combustão afetando a estrutura e o tamanho das partículas sintetizadas. Além disso, a adição de um agente tensoativo, tal como polissorbato Tween® 80, pode atuar como estabilizador e controlar o crescimento do grão e a produção de materiais nanométricos (YIN et al., 2010).

A deposição eletrostática camada por camada, chamada de “*Layer by Layer*” (LbL) é um método bem conhecido que consiste em mergulhar o substrato condutor em soluções contendo materiais carregados. Ele apresenta a vantagem de ser rápido e barato e não ser necessário equipamentos sofisticados (WANG et al., 2007). O método de repetição é

realizado para se obter várias camadas. Assim, é possível controlar a composição, número de camadas e a espessura do filme (VIDOTTI; DE TORRESI, 2009).

Por outro lado, a preparação de muitas camadas de filme deixa o eletrodo muito espesso, o que dificulta a drenagem de elétrons dentro do material. Assim, a escolha do número de camadas é extremamente importante neste tipo de técnica de deposição (ZHAO; XU; CHEN, 2006).

O atenolol (ATN), Figura III.1, é um  $\beta$ -bloqueador usado no tratamento de várias doenças cardiovasculares, como hipertensão (GOYAL et al., 2006; GOYAL; SINGH, 2006). A hipertensão é uma doença que tem crescido muito nos últimos anos, levando ao aumento do uso desses  $\beta$ -bloqueadores (PATIL; HEGDE; NANDIBEWOR, 2009). Além disso, quando o atenolol é excretado na urina de um atleta pode indicar caso de “*doping*”. Esta é uma das razões de que a análise de drogas como o atenolol, tem despertado grande interesse na pesquisa farmacêutica e química (GRIESE et al., 2008).



**Figura III.1.** Fórmula estrutural do Atenolol.

Vários métodos têm sido relatados para determinação de fármacos em formulações farmacêuticas e urina. No entanto, as técnicas eletroquímicas, tais como voltametria de onda quadrada (SWV) (EISELE et al., 2013; SARTORI et al., 2010), voltametria de pulso diferencial (DPV) (SANTOS et al., 2013) e amperometria são as mais usadas para quantificação desses compostos em matrizes complexas, como comprimidos e fluidos biológicos, devido à alta sensibilidade, boa seletividade e baixo custo quando comparado às técnicas cromatográficas (GOYAL et al., 2006; GOYAL; SINGH, 2006).

Diferentes tipos de eletrodos são utilizados para determinação de fármacos em formulações farmacêuticas, tais como diamante dopado com boro (EISELE et al., 2013; SARTORI et al., 2010; SANTOS et al., 2013), pasta de carbono (PATIL; HEGDE; NANDIBEWOOR, 2009), óxido de estanho dopado com índio (ITO) modificado com nanopartículas de ouro (GOYAL et al., 2006), pasta de carbono modificada com nanopartículas de ouro (BEHPOUR; HONARMAND; GHOREISHI, 2010) nanopartículas magnéticas incorporadas em sílica mesoporosa funcionalizada (HASANZADEH et al., 2014), entre outros. Embora sejam sensíveis para a detecção de uma grande classe de compostos, apresentam algumas desvantagens, tais como o elevado custo na confecção e a necessidade de renovação da superfície do eletrodo entre uma medida e outra.

Por outro lado, os eletrodos semicondutores baseados em  $\text{BiVO}_4$  depositado na superfície de ITO por LbL apresentam rapidez, facilidade e baixo custo no preparo e podem ser usados em várias medidas sem pré-tratamento ou renovação da superfície.

### III.3. Objetivo

O objetivo do trabalho foi sintetizar e caracterizar o semicondutor vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) por síntese de combustão em solução (SCS) para construção de eletrodos por “*Layer by Layer*” (LbL) e aplicá-los na determinação do atenolol (ATN) em formulações farmacêuticas e amostra de urina.

### III.4. Materiais e Métodos

Os reagentes como nitrato de bismuto III pentahidratado ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Vetec, 98%), ácido cítrico anidro ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , Synth, 99,5%), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , Biotec, 65%), alanina ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ , Sigma, > 99%), polisorbato (Tween® 80,  $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{S}_6(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{N}$ , Acrós Organics), hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , Biotec, 28-30%), metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , Nuclear, 98%), cloreto de polidialildimetilamônio (PDDA, Aldrich) e atenolol ( $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$ , Sigma) (Nome IUPAC (RS)-2-[4-[2-hidroxi-3-(1-metiletilamino)propoxi]fenil]etanamida) são de grau analítico e suas massas foram medidas utilizando balança analítica (Shimadzu AY 220). As amostras de comprimidos comerciais de atenolol (ATN) foram obtidas em farmácia local. Todas as soluções foram preparadas usando água ultrapura fornecidas pelo sistema Milli-Q (Millipore® Plus) com resistividade maior que 18 MΩcm. A estufa (Brasdonto Modelo 5) e o forno mufla (EDG Equipamentos EDGCON 1P) foram utilizados para evaporação e calcinação da amostra de  $\text{BiVO}_4$ , respectivamente.

#### III.4.1. Síntese de combustão em solução do composto $\text{BiVO}_4$

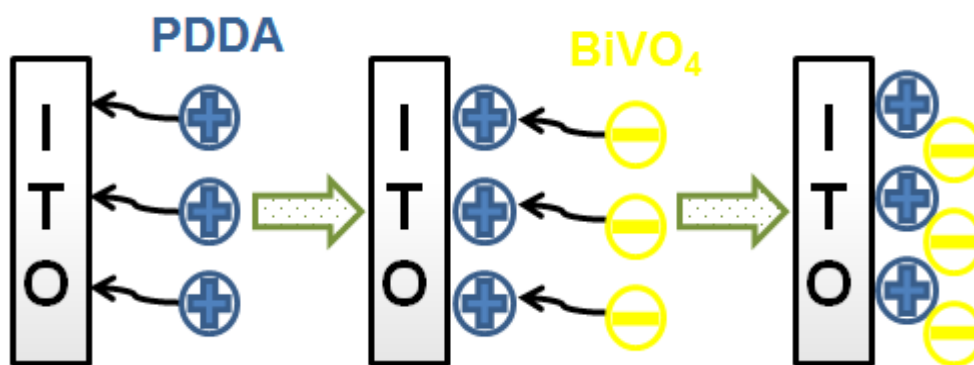
A alanina foi utilizada como combustível para preparação do composto  $\text{BiVO}_4$ . O surfatante polisorbato (Tween® 80) foi adicionado durante a síntese de combustão em solução (SCS) como estabilizador, para controlar o tamanho das partículas e a formação de clusters no processo (RAO et al., 2001).

O método de preparação do  $\text{BiVO}_4$  foi descrito anteriormente e adaptado ao presente trabalho (SILVA et al., 2012; SILVA et al., 2014; AFONSO et al., 2014; SERAFIM et al., 2014).

Inicialmente, 1,21 g de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e 0,481 g ácido cítrico foram dissolvidos em 50 mL de solução aquosa de ácido nítrico  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, o pH da solução foi ajustado para  $7,0 \pm 0,2$  com a adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Finalmente, 1,00 g do combustível Alanina e  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  do surfatante Tween® 80 foram adicionados à solução obtendo-se uma solução transparente, denominada de solução “A”. Uma segunda solução, denominada de solução “B” foi preparada, dissolvendo-se 0,290 g de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  e 0,481 g de ácido cítrico em 50,0 mL de água ultrapura aquecida a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , obtendo-se uma solução verde escura. Em seguida, as soluções “A” e “B” foram misturadas obtendo uma solução verde escura uniforme, a qual foi evaporada a  $80 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  em estufa por 20 h obtendo-se um gel azul escuro. Após a evaporação, o gel foi calcinado a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h, em mufla, sob condições atmosféricas.

#### **III.4.2. Deposição pela técnica de “*Layer by Layer*” (LbL)**

Os filmes de  $\text{BiVO}_4$  foram obtidos pela técnica de LbL, a partir de uma suspensão aquosa  $2,0 \text{ g L}^{-1}$  do pó sintetizado de  $\text{BiVO}_4$ . Os filmes foram depositados em substrato condutor ITO. A princípio, a lâmina de ITO foi imersa em solução aquosa de PDDA  $2,0 \text{ g L}^{-1}$  em pH 5 por 10 min, seguida pela lavagem em água ultrapura por mais 10 min. Após, a lâmina foi imersa na suspensão aquosa  $2,0 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado por 10 min, seguida da lavagem em água ultrapura por mais 10 min. E por fim, o substrato de ITO modificado com  $\text{BiVO}_4$  foi submetido a secagem com ar frio, Figura III.2.



**Figura III.2.** Processo de deposição do filme de  $\text{BiVO}_4$  pela técnica de “Layer by Layer” (LbL) (Fonte: próprio autor).

O processo de imersão foi repetido conforme a quantidade de camadas desejadas. Foram obtidos filmes de  $\text{BiVO}_4$  com 1, 3, 5, 10 e 15 camadas. Destes, o filme com 3 camadas foi o que apresentou melhor definição do pico de oxidação do ATN.

### III.4.3. Difração de Raios-X

A estrutura cristalina do  $\text{BiVO}_4$  sintetizado foi investigada por difração de raios-X (DRX). Os difratogramas foram obtidos em difratômetro modelo X’Pert PRO MPD da PANalytical, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  (1,54060 Å), com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Para poder desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 2 s.

#### **III.4.4. Espectroscopia na região do Infravermelho**

Os modos vibracionais foram investigados por espectroscopia na região do infravermelho por transmitância. As pastilhas foram preparadas macerando 0,5 mg do pó de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado e 200 mg de brometo de potássio (KBr). Os espectros foram registrados na região de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $2,0 \text{ cm}^{-1}$  em espectrômetro Bruker FT-IR modelo Vertex 70.

#### **III.4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura**

A morfologia dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os filmes foram cortados, montados em fita de carbono e colocados em suporte de alumínio para depositar camada de ouro. As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico Quanta 200-FEI, com tensão de 30 kV, 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.

#### **III.4.6. Caracterização eletroquímica**

A caracterização eletroquímica foi realizada em célula eletroquímica de vidro com entradas para os eletrodos de trabalho, referência e auxiliar. O eletrodo auxiliar utilizado foi o

fio de platina, o eletrodo de referência foi de Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>) e como eletrodo de trabalho foi utilizado o filme de BiVO<sub>4</sub>. As medidas eletroquímicas foram realizadas em potenciostato/galvanostato 128N da AUTOLAB.

#### **III.4.6.1. Procedimento analítico**

O eletrodo de BiVO<sub>4</sub> foi utilizado para investigar o comportamento eletroquímico de Atenolol por voltametria cíclica entre 0 e 1,4 V, em eletrólito suporte NaNO<sub>3</sub> 0,250 mol L<sup>-1</sup> com velocidade de varredura de 40,0 mV s<sup>-1</sup>. Alíquotas de ATN 1,00 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> foram adicionados na célula eletroquímica e o método amperométrico proposto foi utilizado para determinação de ATN em formulações farmacêuticas comerciais e em amostra de urina sintética, utilizando o eletrodo de BiVO<sub>4</sub>.

#### **III.4.6.2. Preparação da amostra**

Dez comprimidos de cada amostra farmacêutica comercial (rotulado como 25,0 mg ou 50,0 mg) foram maceradas e a quantidade do pó foi dissolvido em eletrólito suporte. Alíquotas da solução foram adicionadas na célula eletroquímica e analisadas pelo método de adição de padrão. A resposta amperométrica foi registrada em 1,20 V. Foram realizados ensaios de recuperação para o estudo da precisão do método proposto e verificação dos interferentes a partir dos excipientes utilizados na formulação dos comprimidos. A concentração do ATN foi calculada utilizando o método de adição de padrão.

### **III.4.6.3. Método de Referência**

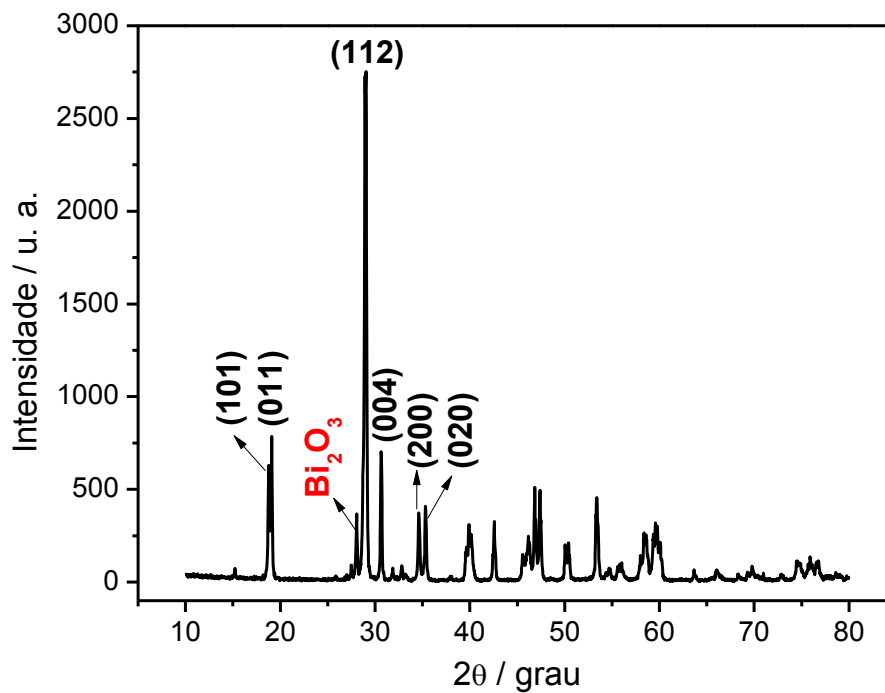
Os resultados obtidos pelo método amperométrico proposto foi comparado com o método espectrofotométrico da Farmacopéia Britânica (1998) para o ATN. As medidas foram realizadas em espectrofotômetro da Ocean Optics USB 4000, entre 200 e 800 nm, usando cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. Vinte comprimidos de cada amostra farmacêutica comercial (rotulado como 25,0 mg ou 50,0 mg) foram macerados e a quantidade do pó foi dissolvido em metanol. As diluições apropriadas foram feitas a partir desta solução e, em seguida, a absorvância medida em 275 nm.

### III.5. Resultados e Discussão

#### III.5.1. Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X das amostras do pó de  $\text{BiVO}_4$  apresentaram picos intensos e definidos, indicando alta cristalinidade do material, Figura III.3.

Os difratogramas demonstraram que a síntese de combustão foi eficiente para obtenção da estrutura monoclinica do  $\text{BiVO}_4$ , caracterizada pelo pico do difratograma em  $28,9^\circ$  (112).



**Figura III.3.** Difratograma de raios-X do pó de  $\text{BiVO}_4$  depositado por Layer-by-Layer em 3 camadas sobre substrato condutor

A partir do difratograma e utilizando o refinamento Rietveld foi calculada a percentagem de cada fase na amostra e os parâmetros de rede, Tabela III.1.

**Tabela III.1.** Percentagem das fases, parâmetros de rede cristalina e volume da célula unitária para  $\text{BiVO}_4$  sintetizado.

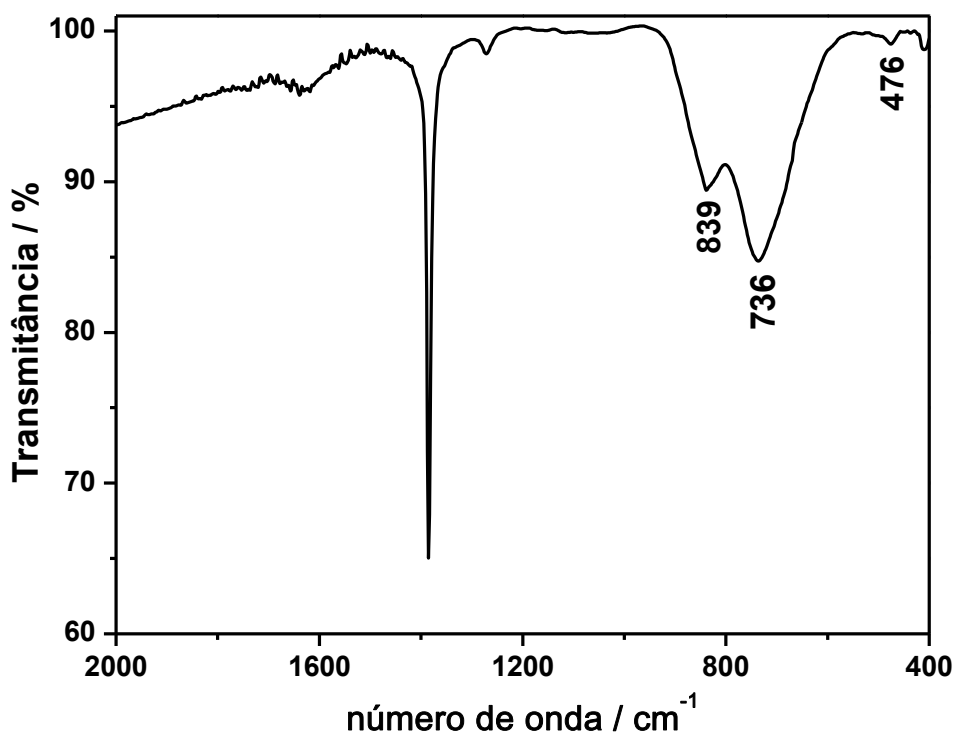
Fase	Percentagem de fase / %	Parâmetros de rede / Å						Volume da célula / Å <sup>3</sup>
		a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
<b><math>\text{BiVO}_4</math> monoclínico</b>	93,0	7,251	11,69	5,093	90,0	134,2	90,0	309,5
<b><math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math> monoclínico</b>	1,9	5,853	8,163	7,509	90,0	113,0	90,0	330,2
<b><math>\text{Bi}_2\text{O}_3</math> tetragonal</b>	5,1	7,740	7,740	5,634	90,0	90,0	90,0	337,5

Na amostra de  $\text{BiVO}_4$  foram identificadas três fases, 93% de vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) pertencente ao sistema monoclínico com grupo espacial  $C12/c1$  (ref. Code 01-075-1866) e tamanho de cristalito de 751,4 Å; 1,9 % de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) pertencente ao sistema monoclínico  $P121/c1$  (ref. Code 01-076-1730) e 5,1% de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) pertencente ao sistema tetragonal  $P-4b2$  (ref. Code 01-074-1374). A quantidade de subprodutos formados pode estar relacionada à combustão incompleta entre o combustível e os precursores durante a síntese do  $\text{BiVO}_4$ , como já mencionado no Capítulo 1 do presente trabalho.

### III.5.2. Espectroscopia na região do Infravermelho

A Figura III.4 mostra o espectro de FT-IR do  $\text{BiVO}_4$  sintetizado com alanina e Tween®

80.



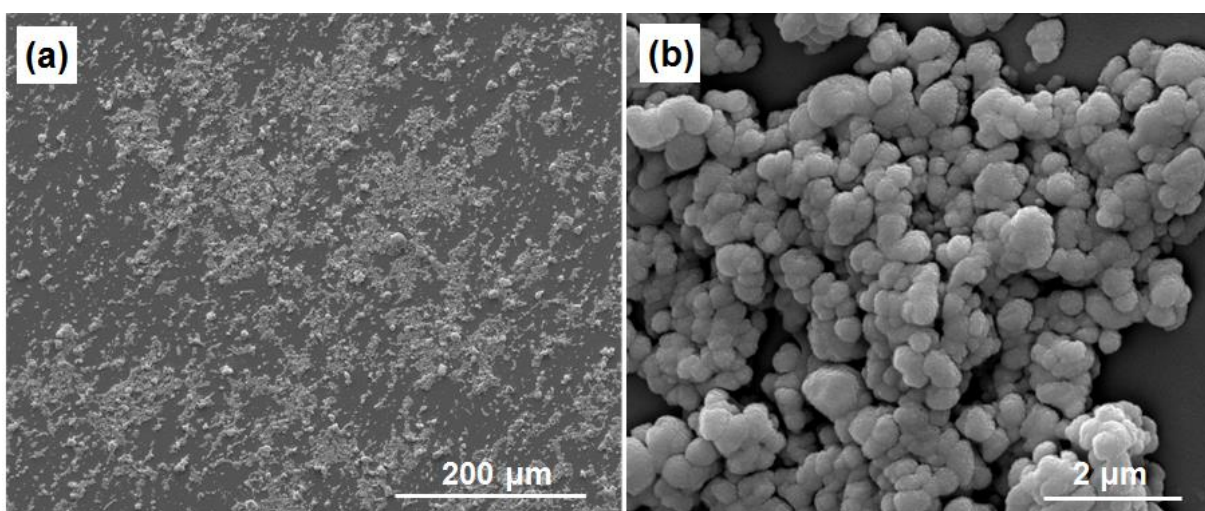
**Figura III.4.** Espectro de FT-IR do pó de  $\text{BiVO}_4$  depositado por Layer-by-Layer em 3 camadas sobre substrato condutor.

A figura mostra banda larga em  $736 \text{ cm}^{-1}$  com ombro em  $839 \text{ cm}^{-1}$  e uma banda fraca em  $476 \text{ cm}^{-1}$ , características da estrutura monoclinica do  $\text{BiVO}_4$ . A banda em  $839 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento simétrico  $\nu_1$  do V-O e a banda em  $736 \text{ cm}^{-1}$  se refere ao estiramento anti-simétrico  $\nu_3$  do V-O. A banda em  $476 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação angular simétrica do  $\text{VO}_4^{3-}$ .

Venkatesan, Velumani e Kassiba (2012) encontraram bandas em 827, 731 e 470  $\text{cm}^{-1}$ , características do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico. Dong e colaboradores (2009) identificaram bandas em 830 e 742  $\text{cm}^{-1}$  do  $\text{BiVO}_4$  monoclinico sintetizado por método hidrotermal. Zhang; Zhang (2009) identificaram uma banda larga e forte próximo a 730  $\text{cm}^{-1}$  com ombros em 836, 666 e 640  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda em torno de 470  $\text{cm}^{-1}$  do  $\text{BiVO}_4$ .

### III.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV, obtidas para os filmes com 3 camadas de  $\text{BiVO}_4$ , são mostradas na Figura III.5.



**Figura III.5.** (a) e (b) imagens de MEV do eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  depositado por “*Layer by Layer*” com 3 camadas.

A Figura III.5(a) mostra a imagem da superfície do filme de  $\text{BiVO}_4$  depositado sobre o substrato condutor ITO por LbL com aumento de 400x. As partículas de  $\text{BiVO}_4$  foram

depositadas sobre substrato ITO com espessura de aproximadamente 2,00  $\mu\text{m}$ . A espessura foi determinada pelo corte transversal do substrato. A Figura III.5(b) mostra que as partículas são predominantemente esféricas com tamanhos médios de 350 nm.

### III.5.4. Área eletroativa do eletrodo de $\text{BiVO}_4$

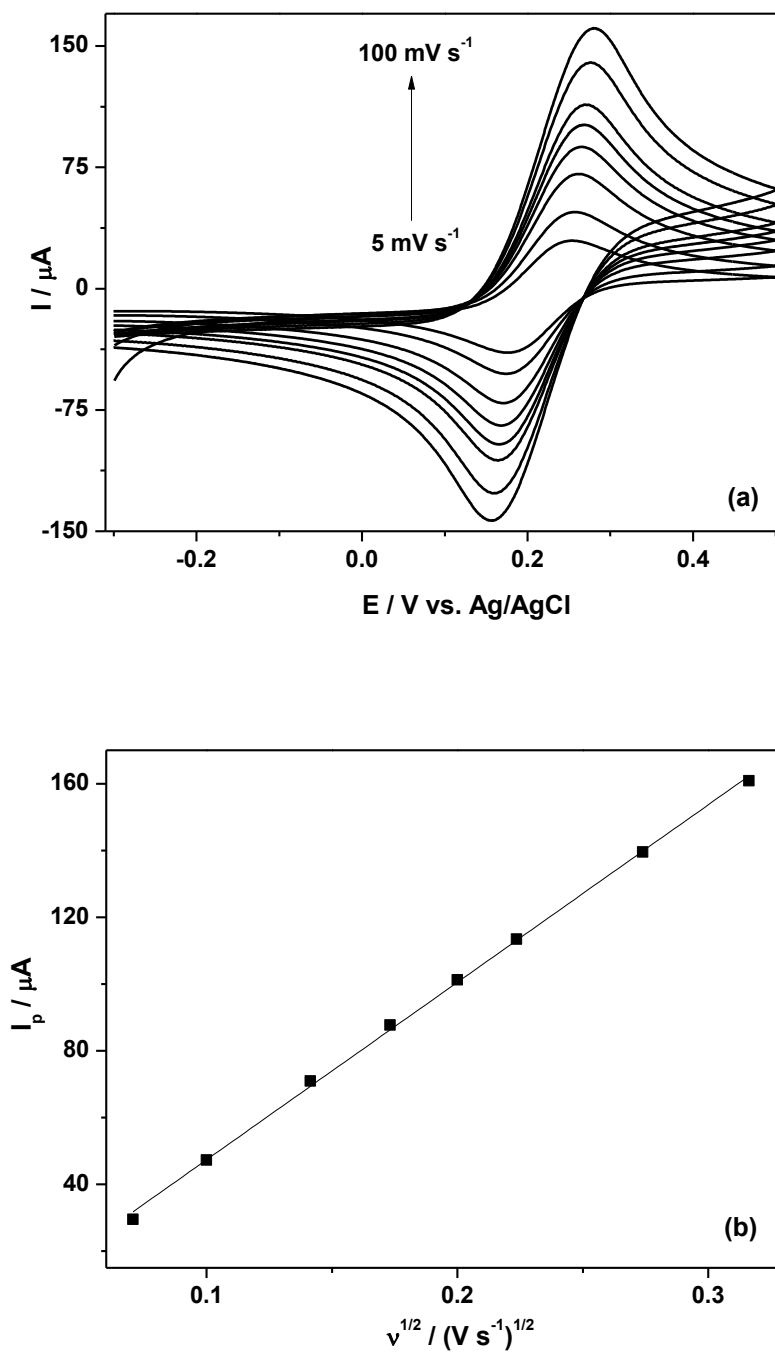
A área ativa do eletrodo de  $\text{BiVO}_4$ , depositado por “*Layer by Layer*” com 3 camadas, foi obtida por voltametria cíclica usando  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   $6,60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{KCl}$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes velocidades de varredura de potencial (5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ), mostrado na Figura III.6.

Através da equação (III.1) de Randles-Sevcik (BARD; FAULKNER, 2001) para o processo redox reversível de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

$$I_p = 2,69 \times 10^5 A D^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C \quad (\text{III.1})$$

em que:  $I_p$  é a corrente de pico em  $\mu\text{A}$ ;  $A$ , a área ativa do eletrodo em  $\text{cm}^2$ ;  $D$ , o coeficiente de difusão;  $n$ , o número de elétrons para o processo redox reversível de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ;  $v$ , a velocidade de varredura em  $\text{mV s}^{-1}$  e  $C$ , a concentração em  $\text{mol L}^{-1}$ .

Os voltamogramas cíclicos indicaram um aumento na corrente de pico anódico com o aumento da velocidade de varredura, Figura III.6 (a). A dependência linear da corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura resultou na equação  $I_p (\mu\text{A}) = -5,79 \times 10^{-6} + 5,32 \times 10^{-4} [v^{1/2} (\text{V s}^{-1})^{1/2}]$  ( $R^2 = 0,999$ ), Figura III.6 (b), resultando em uma área ativa do eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  igual a  $1,20 \text{ cm}^2$ .



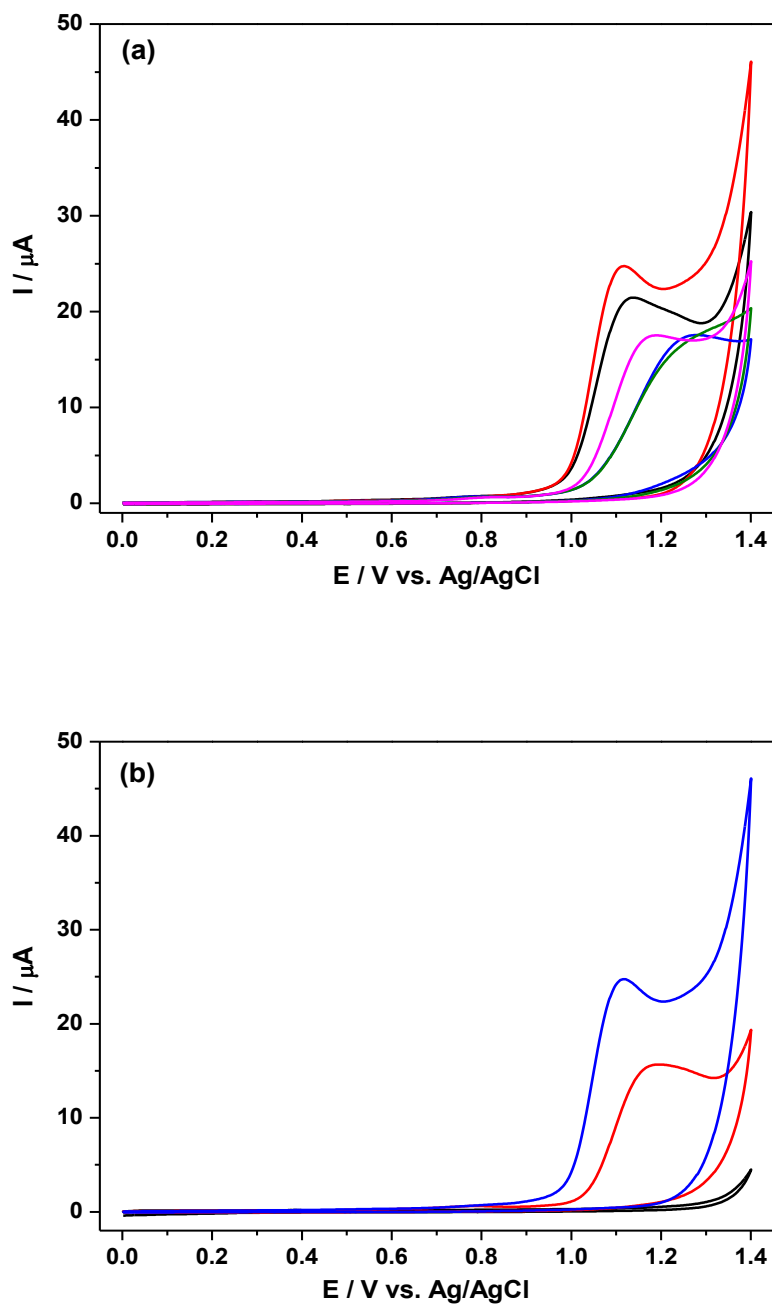
**Figura III.6.** (a) Voltamogramas cíclicos de  $K_3Fe(CN)_6$   $6,60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em  $KCl$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  usando o  $BiVO_4$  como eletrodo de trabalho em diferentes velocidades de varredura e (b) Dependência linear da corrente de pico anódico ( $I_p$ ) com a raiz quadrada da velocidade de varredura ( $v^{1/2}$ ).

### III.5.5. Investigação do comportamento eletroquímico do ATN

Diferentes formas de obtenção do filme de vanadato de bismuto foram testadas para a determinação do atenolol, como por exemplo, por deposição eletroforética, “*Layer by Layer*” e “*dip-coating*”. Destas, o filme de  $\text{BiVO}_4$  obtido por “*Layer by Layer*” por ter apresentado melhor definição do pico e potencial mais negativo na oxidação do analito foi escolhido para a eletrooxidação do atenolol. O filme foi testado com diversas camadas (1, 3, 5, 10 e 15 camadas), como mostrado na Figura III.7, porque a drenagem de elétrons pode ser dificultada quando o filme torna-se muito espesso.

De acordo com os voltamogramas cíclicos, obtidos na oxidação do ATN  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  na velocidade de varredura de  $40,0 \text{ mVs}^{-1}$ , com o eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  em diferentes números de camadas, Figura III.7(a), pode-se notar melhor definição do pico de oxidação do ATN com o filme de 3 camadas, o qual foi escolhido para todas as análises.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para o ATN  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  mostraram um pico anódico bem definido em  $+ 1,12 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  ( $3,00 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ ) na superfície dos eletrodos de  $\text{BiVO}_4$  e ITO, Figura III.7(b). Não foi observado nenhum pico de redução correspondente, indicando um processo irreversível. A Figura III.7(b) mostra melhor definição do pico anódico e potencial mais negativo para a oxidação do ATN com o eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  do que para o eletrodo de ITO, demonstrando a importância da modificação do eletrodo de ITO com o semicondutor  $\text{BiVO}_4$ .



**Figura III.7.** Voltamogramas cíclicos de ATN  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com velocidade de varredura de  $40,0 \text{ mVs}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  usando (a) eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  com diferentes números de camadas (—) 1, (—) 3, (—) 5, (—) 10 e (—) 15 camadas e (b) (—) eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  com 3 camadas na ausência de ATN, (—) eletrodo de ITO na presença de ATN e (—) eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  com 3 camadas na presença de ATN.

A estabilidade e reprodutibilidade do eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  para a determinação do ATN foi investigada através dos valores de resposta de corrente em uma concentração fixa de ATN de  $3,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . O eletrodo foi usado diariamente e armazenado em ar em condições ambientes. Os resultados indicaram uma diferença no pico de corrente com desvio padrão relativo de 5,00 % para resultados interdiárias e 3,90 % para resultados intradiárias. Os resultados sugeriram que o eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  tem boa estabilidade.

Para verificar a reprodutibilidade da obtenção do eletrodo, três diferentes eletrodos de  $\text{BiVO}_4$  foram produzidos sob mesmas condições. Os resultados indicam um desvio padrão relativo de 7,90%, o que confirma que os eletrodos são reprodutíveis. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

### III.5.6. Efeito do eletrólito suporte

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{KNO}_3$  para verificar o efeito do eletrólito suporte e suas concentrações, Figura III.8. Entre os eletrólitos estudados, o nitrato de sódio foi o que apresentou melhor perfil voltamétrico para a oxidação do ATN, além de melhor resolução do pico anódico em torno de 1,12 V vs.  $\text{Ag/AgCl}$  ( $3,00 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ ) e maior corrente de pico, Figura III.8 (a).

Os voltamogramas obtidos com os eletrólitos acetato de sódio e fosfato de sódio não mostraram nenhum pico de oxidação para o atenolol.

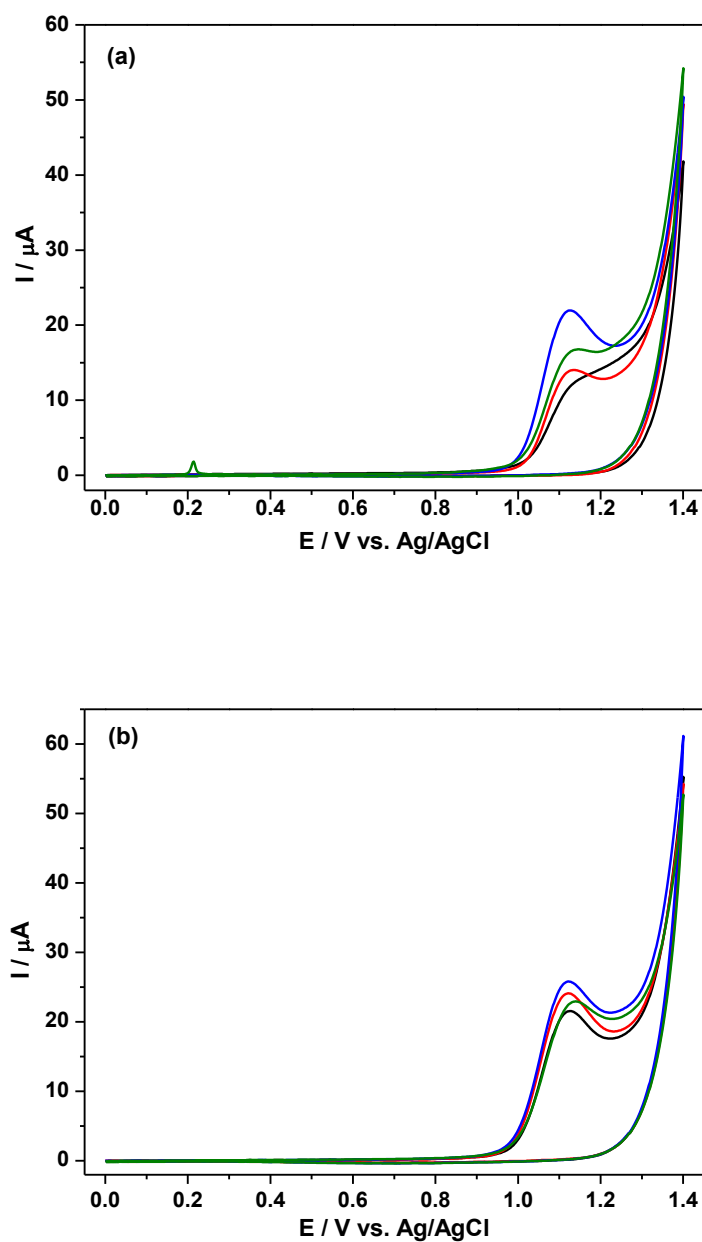
O efeito da concentração do eletrólito  $\text{NaNO}_3$  de 0,0500 a  $0,500 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura III.8 (b)) mostrou aumento na corrente de pico até  $0,250 \text{ mol L}^{-1}$  e em  $0,500 \text{ mol L}^{-1}$  houve

decaimento na corrente, e deslocamento do pico para valores mais positivos de potencial na oxidação do atenolol.

A diminuição da resposta eletroquímica quando a concentração do eletrólito suporte foi aumentada para  $0,500 \text{ mol L}^{-1}$  pode estar associada a um aumento de impurezas do reagente. Estas impurezas podem interferir na resposta eletroquímica pela adsorção na superfície do eletrodo e alterar a cinética da reação.

A vantagem de aumentar a concentração do eletrólito suporte é reduzir o efeito da matriz da amostra, estabelecendo uma força iônica uniforme e diminuindo a resistência da solução (BARD; FAULKNER, 2001).

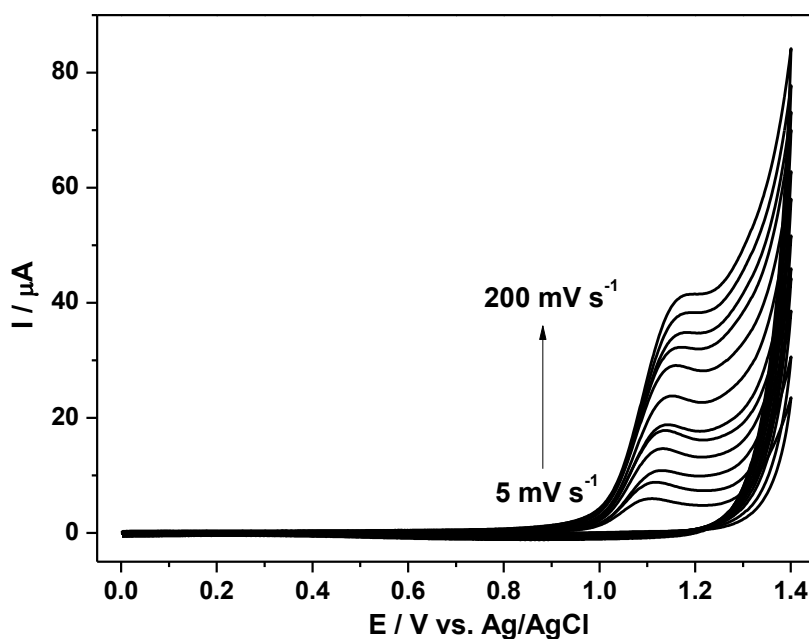
Dessa forma, foi selecionada a concentração de  $0,250 \text{ mol L}^{-1}$  para os estudos subsequentes.



**Figura III.8.** Voltamogramas cíclicos da eletrooxidação do ATN  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com velocidade de varredura de  $40,0 \text{ mV s}^{-1}$ , usando o eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  (a) em diferentes eletrólitos suporte: (—)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ , (—)  $\text{NaCl}$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ , (—)  $\text{NaNO}_3$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  e (—)  $\text{KNO}_3$   $0,100 \text{ mol L}^{-1}$  e (b) em diferentes concentrações do eletrólito suporte  $\text{NaNO}_3$ : (—)  $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ , (—)  $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ , (—)  $0,250 \text{ mol L}^{-1}$  e (—)  $0,500 \text{ mol L}^{-1}$ .

### III.5.7. Influência da velocidade de varredura

O efeito da velocidade de varredura sobre a eletrooxidação do ATN foi medida por voltametria cíclica, Figura III.9.



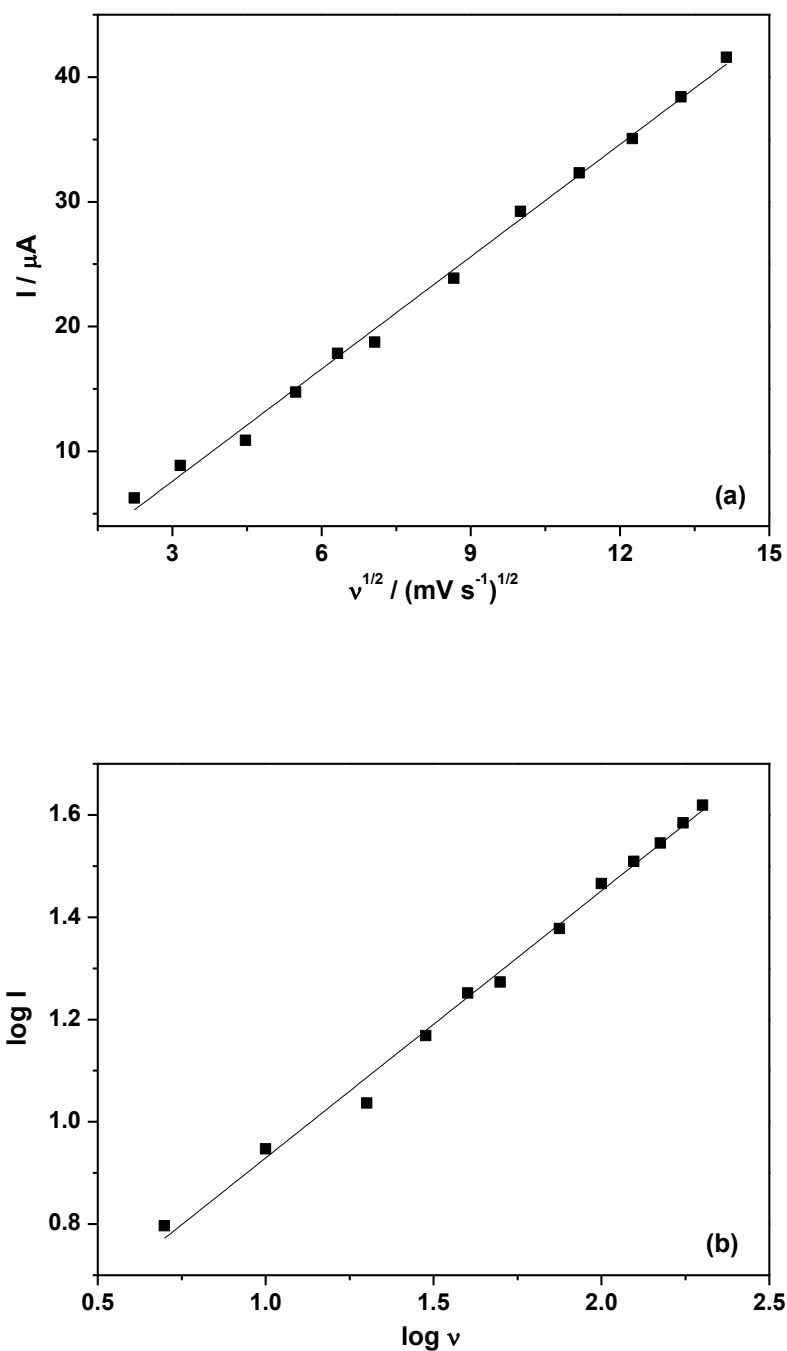
**Figura III.9.** Voltamogramas cíclicos do ATN  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  utilizando eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  com diferentes velocidades de varredura (no intervalo de  $5,00$  a  $200 \text{ mV s}^{-1}$ ), em  $\text{NaNO}_3$   $0,250 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os voltamogramas cíclicos, Figura III.9 indicaram aumento do pico de corrente anódica e mudança no potencial de pico com o aumento da velocidade de varredura, o que é um comportamento típico de reações eletroquímicas irreversíveis.

A dependência do pico de corrente anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura e a dependência do logaritmo da corrente de pico anódico com o logaritmo da velocidade de varredura para a oxidação do ATN  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  sobre a superfície do eletrodo de  $\text{BiVO}_4$ , em  $\text{NaNO}_3$   $0,250 \text{ mol L}^{-1}$  são mostradas na Figura III.10.

A linearidade ( $R^2 = 0,996$ ) da dependência do pico de corrente anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura indica que o transporte de massa para a oxidação do ATN  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  na superfície do eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  é difusional, Figura III.10 (a).

O comportamento linear ( $R^2 = 0,996$ ) do logaritmo da corrente de pico anódico com o logaritmo da velocidade de varredura, com uma inclinação de 0,520 mostra um valor próximo do previsto (0,500) para sistemas controlados por difusão, Figura III.10 (b).



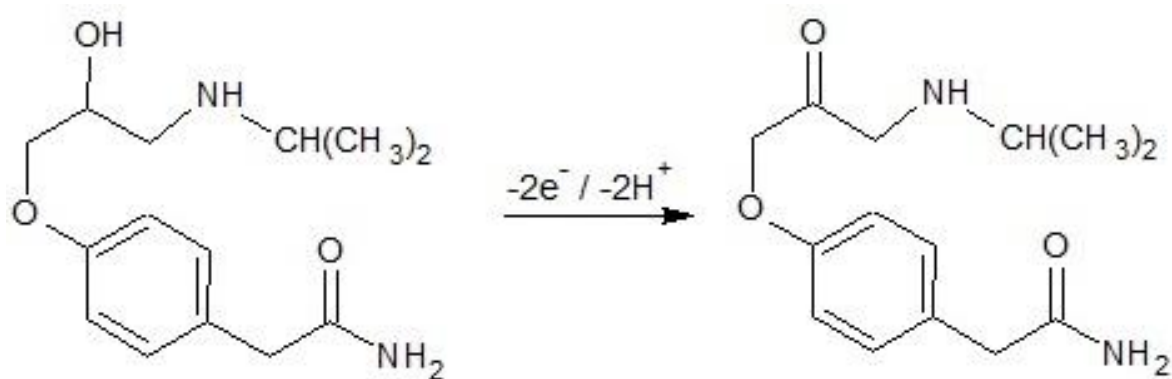
**Figura III.10.** (a) Dependência do pico de corrente anódico com a raiz quadrada da velocidade de varredura e (b) dependência do logaritmo da corrente de pico anódico com o logaritmo da velocidade de varredura para a oxidação do ATN  $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  sobre a superfície do eletrodo de  $\text{BiVO}_4$ , em  $\text{NaNO}_3$   $0,250 \text{ mol L}^{-1}$ .

O número de elétrons transferidos, no processo redox para este processo irreversível foi determinado pela equação (III.2) de Laviron (LAVIRON, 1979):

$$E_{ap} = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln\left(\frac{RTk_s}{\alpha nF}\right) + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln v \quad (III.2)$$

em que  $\alpha$  é o coeficiente de transferência de carga;  $k_s$ , a constante de velocidade de transferência de elétrons heterogênea;  $n$ , o número de elétrons transferidos;  $v$ , a velocidade de varredura;  $E^{\circ}$ , o potencial redox,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , e  $F = 96480 \text{ C mol}^{-1}$ .

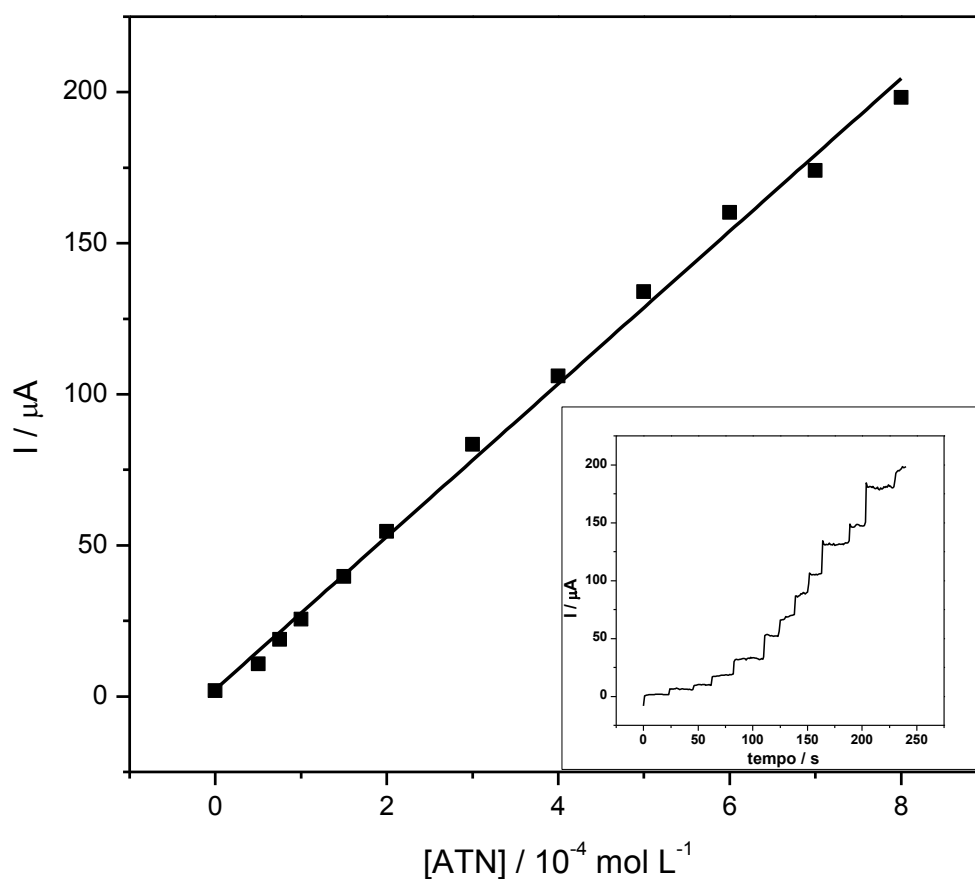
Se o valor de  $\alpha$  for igual a 0,500 (LI, 2007), para um sistema totalmente irreversível e o valor de  $\alpha n$  para o ATN estimado como 0,930, o número de elétrons transferidos ( $n$ ) na eletroxidação de ATN é 1,90. Consequentemente, assumindo  $n = 2$  para o ATN, o mecanismo de oxidação para o ATN envolvem dois elétrons e dois prótons, Figura III.11.



**Figura III.11.** Mecanismo de oxidação para o ATN (PATIL; HEGDE; NANDIBEWOR, 2009).

### III.5.8. Curva Analítica e Determinação Amperométrica do ATN

Foi desenvolvido um método amperométrico para determinação de ATN uma vez que as técnicas voltamétricas não mostraram boa linearidade em concentrações mais elevadas da droga. As curvas amperométricas obtidas, em 1,2 V, com adições sucessivas de solução-padrão de ATN mostraram que a corrente de pico aumentou linearmente com o aumento da concentração de ATN, no intervalo de 50,0 a 800  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Figura III.12.



**Figura III.12.** Curva Analítica para determinação amperométrica de ATN em  $\text{NaNO}_3$  0,250  $\text{mol L}^{-1}$  usando o eletrodo de  $\text{BiVO}_4$ , inserção da resposta amperométrica.

Os parâmetros analíticos obtidos pelo método proposto para a determinação do ATN estão sumarizados na Tabela III.2.

**Tabela III.2.** Parâmetros analíticos obtidos na determinação amperométrica de ATN em  $\text{NaNO}_3$   $0,250 \text{ mol L}^{-1}$ .

Intervalo linear ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Coefficiente de correlação ( $r$ )	Inclinação ( $\mu\text{A mol}^{-1}\text{L}$ )	Intercepto ( $\mu\text{A}$ )	LD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )
50,0 a 800	0,997	$2,70 \times 10^5$	-1,87	0,460	1,50

O método proposto mostrou sensibilidade de  $2,70 \times 10^5 \mu\text{A mol}^{-1}\text{L}$ , boa resposta de Limite de Detecção (LD) ( $0,46 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e Limite de Quantificação (LQ) ( $1,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), em comparação com outros trabalhos, Tabela III.3. O limite de detecção foi calculado por três vezes o sinal ruído.

Os resultados apresentados acima mostram que o eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  oferece um intervalo linear razoável para detecções de ATN e que o limite de detecção foi inferior a alguns trabalhos reportados.

**Tabela III.3.** Parâmetros analíticos obtidos a partir dos diferentes eletrodos e/ou técnicas para determinação de ATN.

Eletrodo	Técnica	Concentração ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Referência
ITO modificado com nanopartículas de ouro	DPV	0,5 a 1000	0,13	Goyal et al., 2006
Carbono vítreo modificado com C60	DPV	250 a 1500	1,60	Goyal; Singh, 2006
Pasta de carbono	DPV	20 a 100	0,58	Patil; Hegde; Nandibewoor, 2009
Diamante dopado com Boro	DPV	2,0 a 41	1,3	Sartori et al., 2010
Diamante dopado com Boro	SWV	2,0 a 41	0,93	Sartori et al., 2010
Pasta de carbono com nanopartículas de ouro	DPV	2,0 a 900	0,07	Behpour; Honarmand; Ghoreishi, 2010
(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )–MCM-41–nPrNH <sub>2</sub>	DPV	8,0 a 205	2,1	Hasanzadeh et al., 2014
Pasta de carbono	CE-AD	0,1 a 50	0,07	Xu et al., 2012
Carbono vítreo com nanopartículas de ouro	LSV	1,0 a 100	0,39	Pruneanu et al., 2011
BiVO <sub>4</sub>	Amperométrica	50 a 800	0,46	Este trabalho

DPV – voltametria de pulso diferencial; SWV – voltametria de onda quadrada; LSV – voltametria de varredura linear; CE-AD – eletroforese capilar com detecção amperométrica.

Estes resultados indicaram que o eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  é apropriado para a determinação de ATN, além de ser estável e sensível. Além disso, este tipo de eletrodo é mais barato, mais rápido e mais fácil de obter-se do que os eletrodos reportados por outros autores. Adicionalmente, um único eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  foi utilizado em todas as medidas realizadas neste trabalho (mais de 900 medidas) e ainda se encontra em funcionamento, demonstrando a viabilidade da sua utilização, sem a necessidade de renovação da superfície.

### **III.5.9. Estudo dos interferentes**

O estudo dos interferentes foi investigado pela adição de estearato de magnésio, carbonato de magnésio, lactose, dióxido de silício, lauril sulfato de sódio, talco e celulose em soluções padrão contendo ATN  $3,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  nas proporções de concentração (solução padrão: interferente) 1:1, 1:10 e 10:1 (m/m).

A corrente de pico correspondente foi comparada com a corrente obtida na ausência de cada interferente. No caso do carbonato de magnésio e lauril sulfato de sódio, a razão de concentração 1:10 conduziu a erros de 10,7% e 12,0%, respectivamente.

A presença de interferentes não afetou significativamente a resposta do ATN na superfície do eletrodo  $\text{BiVO}_4$ , de modo que o método pode ser considerado específico. O conteúdo destes excipientes em formulações farmacêuticas é menor do que os que foram testados neste estudo. Portanto, o método proposto pode ser utilizado para a determinação de ATN sem a interferência destes excipientes com boa precisão.

### III.5.10. Determinação de ATN em comprimidos e amostra de urina sintética

Para investigar a aplicabilidade do método proposto, a concentração de ATN em comprimidos comerciais foi avaliada. Os comprimidos foram triturados, dissolvidos em eletrólito suporte e diluídos de forma que a concentração de ATN ficasse no intervalo de trabalho. A concentração de ATN nas duas amostras farmacêuticas comerciais foi determinada seguindo o método proposto.

O método de adição de padrão foi aplicado para medir a precisão e os resultados obtidos na determinação amperométrica do ATN, em formulações farmacêuticas, usando um eletrodo de BiVO<sub>4</sub>, foram comparados com o método espectrofotométrico de referência e os resultados estão sumarizados na Tabela III.4.

Os resultados mostram que o conteúdo de todos os comprimidos analisados está dentro da quantidade afirmada, indicando uma boa concordância com o método proposto amperométrico. Verificou-se que a concentração de ATN determinada para vários comprimidos, utilizando este método, está em boa concordância com os valores reportados.

**Tabela III.4.** Quantidade de ATN (mg) encontrada em formulações farmacêuticas a partir do eletrodo de BiVO<sub>4</sub> por métodos amperométrico e espectrofotométrico de referência.

Quantidade / mg <sup>a</sup>	Método		E / % <sup>b</sup>	
	Rótulo	Espectrofotométrico <sup>a</sup>		Amperométrico <sup>a</sup>
25		24,6 ± 0,5	22,8 ± 1,0	-7,3
50		52,6 ± 2,0	51,4 ± 1,0	-2,3

<sup>a</sup>Média de 3 medições. <sup>b</sup>Erro médio (%) = [100 x ((valor amperométrico – valor espectrofotométrico) / valor espectrofotométrico)]

O teste de recuperação do ATN foi realizado para avaliar os efeitos de matriz após as adições de solução padrão. A recuperação em diferentes amostras foi encontrada no intervalo de 94,0% a 104,2%, o que indica que não há nenhum efeito significativo de interferência de matriz para as amostras analisadas através dos métodos propostos.

A utilização do eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  proposto na análise de uma amostra verdadeira foi também investigada através de uma análise direta de ATN numa amostra de urina sintética pelo método amperométrico. As amostras de urina foram diluídas 100 vezes com o eletrólito suporte  $\text{NaNO}_3$   $0,250 \text{ mol L}^{-1}$  para reduzir o efeito da matriz.

A fim de examinar a validade do método, a recuperação do ATN foi determinada pela adição da amostra padrão em amostras de urina diluída ( $n = 3$  repetições). A concentração de ATN na amostra de urina foi estimada utilizando a curva de calibração.

O resultado de recuperação foi de 93,1%. Estes resultados são aceitáveis, indicando que os procedimentos de detecção são isentos de interferências da matriz da amostra de urina. Assim, o eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  pode ser usado de forma eficiente para a determinação de ATN em formulações farmacêuticas e amostra de urina.

### III.6. Conclusão

A síntese de combustão foi eficiente na obtenção de  $\text{BiVO}_4$  monoclinico apesar de apresentar pequenas porcentagens das fases  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  e  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  nas amostras sintetizadas com alanina e Tween® 80. As fases monoclinica do  $\text{BiVO}_4$  e as porcentagens de fases  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  e  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  foram identificadas pelas técnicas de caracterização DRX e FT-IR.

A distribuição das partículas no substrato, a morfologia e o tamanho das partículas foram estimadas por MEV, em que as imagens demonstraram formas esféricas com tamanho de 350 nm e distribuição uniforme sobre o ITO.

Os resultados de determinação do fármaco demonstram que o método proposto é uma boa técnica para quantificação de ATN em formulações farmacêuticas e urina utilizando o eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  produzido por SCS e LbL, em eletrólito suporte  $\text{NaNO}_3$  0,250 mol  $\text{L}^{-1}$ .

O eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  exibiu atividade catalítica para oxidação de ATN em 1,12 V com boa seletividade e reprodutibilidade, simplicidade e baixo custo de construção, bem como estabilidade, sem necessidade de renovação da superfície antes de cada medição.

O estudo da velocidade de varredura demonstrou que a oxidação do ATN na superfície do eletrodo de  $\text{BiVO}_4$  é difusional com dois elétrons envolvidos.

O método amperométrico apresentou boa reprodutibilidade e recuperação (94,0% a 104%), com baixo limite de detecção (0,460  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). Assim, o método é um promissor substituto para o método de referência devido à sua simplicidade, rapidez, precisão e exatidão, podendo ser aplicada diretamente na análise de amostras reais, tais como urina e formulações farmacêuticas comerciais.

## Considerações Finais

A síntese de combustão em solução foi eficiente na preparação de filmes de  $\text{BiVO}_4$  com estrutura monoclinica por deposição eletroforética (EPD), “*dip-coating*” e LbL.

A estrutura monoclinica nos filmes de  $\text{BiVO}_4$  via EPD, “*dip-coating*” e LbL foi confirmada pelas técnicas de caracterização como DRX, FT-IR e Raman, sendo que essas técnicas foram fundamentais para identificação de outros compostos nas amostras.

O filme sintetizado com  $\text{BiVO}_4$ /alanina/Tween®80 por EPD apresentou  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e os sintetizados com  $\text{BiVO}_4$ /glicina e  $\text{BiVO}_4$ /glicina/Tween®80 apresentaram  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

A energia de “*band-gap*” diminuiu quando o  $\text{BiVO}_4$  foi sintetizado com glicina com ou sem o surfatante, o que pode ser relacionado com a presença de outros compostos nas amostras.

A caracterização dos filmes de  $\text{BiVO}_4$  obtidos por deposição eletroforética mostrou que o filme obtido com a amostra sintetizada com alanina/Tween®80 apresentou uma fotocorrente muito superior aos outros filmes. Esse fato pode ser relacionado ao tamanho das partículas obtidas pelas imagens de MEV, que apresentaram tamanhos entre 200 e 300 nm.

Todos os filmes mostraram atividade fotocatalítica na descoloração do corante azul de metileno, no entanto os filmes obtidos pelas amostras sintetizadas com o combustível alanina apresentaram maiores valores de  $k_{obs}$ .

O fato de o filme de  $\text{BiVO}_4$  sintetizado com alanina e Tween® 80 ter apresentado os melhores valores de fotocorrente e uma eficiente descoloração do corante azul de metileno pode ser relacionado pelo poder de combustão da alanina ser maior que os outros combustíveis; e a adição do surfatante Tween®80, por ser neutro, pode ter melhorado as propriedades superficiais do material, apesar dessa amostra ter apresentado  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  na síntese.

Os filmes obtidos por “*dip-coating*” com temperatura de secagem entre camadas de 50 °C foram os que apresentaram maiores valores de fotocorrente sob irradiação de luz visível e maiores porcentagens de descoloração dos corantes azul de metileno e alaranjado de metila. Este fato foi relacionado à maior cristalinidade do material verificado por DRX, aos menores valores de energia de “*band-gap*” e aos menores tamanhos de partículas observados pelo MEV, possibilitando um material mais vantajoso, visto que proporciona a diminuição da recombinação dos pares  $e^-/h^+$  e melhora a eficiência fotoeletrocatalítica.

O filme sintetizado com  $\text{BiVO}_4$ /alanina/Tween®80, obtido por LbL exibiu atividade catalítica para a oxidação de ATN em 1,12 V com uma boa seletividade e reprodutibilidade, além de simplicidade e baixo custo de construção, bem como estabilidade, sem a necessidade de renovação da superfície antes de cada medição.

O método amperométrico demonstrou ser uma boa técnica para determinação de ATN em formulações farmacêuticas e urina, pois apresentou boa reprodutibilidade e recuperação (94,0% a 104%), com um baixo limite de detecção ( $0,460 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Logo, o método pode ser um promissor substituto para o método de referência devido à sua simplicidade, rapidez, precisão e exatidão, podendo ser aplicado diretamente na análise de amostras reais, tais como urina e formulações farmacêuticas comerciais.

## Referências Bibliográficas

AFONSO, R.; SERAFIM, J. A.; LUCILHA, A. C.; SILVA, M. R.; LEPRE, L. F.; ANDO, R. A.; DALL'ANTONIA, L. H. Photoelectroactivity of Bismuth Vanadate Prepared by Combustion Synthesis: Effect of Different Fuels and Surfactants. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 726-733, 2014.

ALMEIDA, E. C.; ABBATE, M.; ROSOLEN, J. M. ENHANCEMENT OF THE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF A LI-INTERCALATED  $V_2O_5$  XEROGEL DOPED WITH EU. **SOLID STATE IONICS** V. 160, P. 61-67, 2003.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley and Sons, INC: *New York*, **2001**.

BEHPOUR, M.; HONARMAND, E.; GHOREISHI, S. M. Nanogold-modified Carbon Paste Electrode for the Determination of Atenolol in Pharmaceutical Formulations and Urine by Voltammetric Methods., **Bulletin of the Korean Chemical Society**. v. 31, p. 845-849, 2010.

BERSA, L.; LIU, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). **Progress in Materials Science**, v. 52, p. 1-61, 2007.

BHATTACHARYA, A. K.; MALLICK, K. K. ; HARTRIDGE, A. Phase transition in  $\text{BiVO}_4$ . **Materials Letters**. v. 30, p. 7-13, 1997.

BRINKER, C. J.; HURD, A. J.; FRYE, G. C.; SCHUNK, P. R.; ASHLEY, C. S. Sol-gel thin film formation. **Journal of the Ceramic Society of Japan**. v. 99, p. 862-877, 1991.

BRITISH PHARMACOPOEIA, HMSO, *London*, **1998**.

CHAI, R.; YUAN, R.; CHAI, Y.; OU, C.; CAO, S.; LI, X. Amperometric Immunosensors based on layer-by-layer assembly of gold nanoparticles and methylene blue on thiourea modified glassy carbon electrode for determination of human chorionic gonadotrophin. **Talanta**. v. 74, p. 1330-1336, 2008.

CONTINEANU, I.; MARCHIDAN, D. I. The enthalpies of combustion and formation of D-alanine, L-alanine, DL-alanine, and  $\beta$ -alanine, **Revue Roumaine de Chimie** v. 29, p. 43-48, 1984.

DALL' ANTONIA, L. H.; DE TACCONI, N. R.; CHANMANEE, W.; TIMMAJI, H.; MYUNG, N.; RAJESHWAR, K. Electrosynthesis of Bismuth Vanadate Photoelectrodes. **Electrochemical and Solid-State Letters**. v. 13, p. D29-D32, 2010.

DONG, F.; WU, Q.; MA, J.; CHEN, Y. Mild oxide-hydrothermal synthesis of different aspect ratios of monoclinic BiVO<sub>4</sub> nanorods tuned by temperature. **Physica Status Solidi A**. v. 206, p. 59-63, 2009.

EISELE, A. P. P.; CLAUSEN, D. N.; TARLEY, C. R. T.; DALL'ANTONIA, L. H.; SARTORI, E. R. Simultaneous Square-Wave Voltammetric Determination of Paracetamol, Caffeine and Orphenadrine in Pharmaceutical Formulations Using a Cathodically Pretreated Boron-Doped Diamond Electrode, **Electroanalysis** v. 25, p. 1734-1741, 2013.

GOYAL, R. N.; GUPTA, V. K.; OYAMA, M.; BACHHETI, N. Differential pulse voltammetric determination of atenolol in pharmaceutical formulations and urine using nanogold modified indium tin oxide electrode, **Electrochemistry Communications** v. 8, p. 65-70, 2006.

GOYAL, R. N.; SINGH, S. P. Voltammetric determination of atenolol at C<sub>60</sub>-modified glassy carbon electrodes, **Talanta** v. 69, p. 932-937, 2006.

GRIESE, S.; KAMPOURIS, D. K.; KADARA, R. O.; BANKS, C. E. Misinterpretations of the electro-catalysis observed at C<sub>60</sub> modified glassy carbon electrodes for the determination of Atenolol, **Electrochemistry Communications** v. 10, p 1633-1635, 2008.

HASANZADEH, M.; POURNAGHI-AZAR, M. H.; SHADJOU, N.; JOUYBAN, A. Magnetic nanoparticles incorporated on functionalized mesoporous silica: an advanced electrochemical sensor for simultaneous determination of amiodarone and atenolol, **RSC Advances**. v. 4, p. 4710-4717, 2014.

HUANG, Y.; TANG, Y.; WANG, J.; CHEN, Q. Synthesis of  $MgFe_2O_4$  nanocrystallites under mild conditions. **Materials Chemistry and Physics**., v. 97, p. 394-397, 2006.

HWANG, C-C.; WU, T-Y.; WAN, J.; TSAI, J-S. Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. **Materials Science and Engineering: B**. v. 111, p. 49-56, 2004.

IWASE, A.; KUDO, A.; Photoelectrochemical water splitting using visible-light-responsive  $BiVO_4$  fine particles prepared in an aqueous acetic acid solution. **Journal of Materials Chemistry**. v. 20, p. 7536-7542, 2010.

JANG, J. S.; KIM, H. G.; LEE, S-H. Efficient photocatalytic degradation of acid orange 7 on metal oxide p-n junction composites under visible light. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 73, p. 1372-1377, 2012.

JIANG, H.; ENDO, H.; NATORI, H.; NAGAI, M.; KOBAYASHI, K. Fabrication and photoactivities of spherical-shaped BiVO<sub>4</sub> photocatalysts through solution combustion synthesis method. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 28, p. 2955-2962, 2008.

JIANG, H.; ENDO, H.; NATORI, H.; NAGAI, M.; KOBAYASHI, K. Fabrication and efficient photocatalytic degradation of methylene blue over CuO/BiVO<sub>4</sub> composite under visible-light irradiation. **Materials Research Bulletin**. v. 44, p. 700-706, 2009.

JIANG, H.; NAGAI, M.; KOBAYASHI, K. Enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/BiVO<sub>4</sub> composite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, n. 1-2, p. 821-827, jun. 2009.

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**. V. 38, p. 253-278, 2009.

KUDO, A.; OMORI, K.; KATO, H. 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. **Journal of the American Chemical Society**. v.121, p. 11459-11467, 1999.

LAVIRON, E. General Expression of the Linear Potential Sweep Voltammogram in the Case of Diffusionless Electrochemical Systems, **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 101, p. 19-28 , 1979.

LI, C. Electrochemical determination of dipyrindamole at a carbon paste electrode using cetyltrimethyl ammonium bromide as enhancing element, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** v. 55, p. 77-83, 2007.

LIU, H.; NAKAMURA, R.; NAKATO, Y. Promoted Photo-oxidation Reactivity of Particulate BiVO<sub>4</sub> Photocatalyst Prepared by a Photoassisted Sol-gel Method. **Journal of the Electrochemical Society**. v. 152, p. G856-G861, 2005.

LIU, W.; CAO, L.; SU, G.; LIU, H.; WANG, X.; ZHANG, L. Ultrasound assisted synthesis of monoclinic structured spindle BiVO<sub>4</sub> particles with hollow structure and its photocatalytic property. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 17, p. 669-674, 2010.

LONG, M.; CAI, W.; KISCH, H. 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>. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 112, p. 548-554, 2008.

MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. **Química Nova**. v. 24, p. 87-93, 2001.

MENG, X.; ZHANG, L.; DAI, H.; ZHAO, Z.; ZHANG, R.; LIU, Y. Surfactant-assisted hydrothermal fabrication and visible-light-driven photocatalytic degradation of methylene blue over multiple morphological BiVO<sub>4</sub> single-crystallites. **Materials Chemistry and Physics**. v. 125, p. 59-65, 2011.

MISHRA, M.; BHATTACHARJEE, S.; BERSA, L.; SHARMA, H. S. UCHIKSISHI, T.; SAKKA, Y. Effect of pH localization on microstructure evolution of deposits during aqueous electrophoretic deposition (EPD). **Journal of the European Ceramic Society**. v. 30, p. 2467-2473, 2010.

MUKASYAN, A. S.; EPSTEIN, P.; DINKA, P. **Proceedings of the Combustion Institute** v. 31, p. 1789-1795, 2007.

MYUNG, N.; HAM, S.; CHOI, S.; CHAE, Y.; KIM, W-G.; JEON, Y. J.; PAENG, K-J.; CHANMANEE, W.; DE TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K. Tailoring Interfaces for Electrochemical Synthesis of Semiconductor films: BiVO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, or Composites. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 115, p. 7793-7800, 2011.

PATIL, R. H.; HEGDE, R. N.; NANDIBEWOOR, S. T. Voltammetric Oxidation and Determination of Atenolol Using a Carbon Paste Electrode, **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 48, p. 10206-10210, 2009.

PRUNEANU, S.; POGACEAN, F.; GROSAN, C.; PICA, E. M.; BOLUNDUT, L. C.; BIRIS, A. S. Electrochemical investigation of atenolol oxidation and detection by using a multicomponent nanostructural assembly of amino acids and gold nanoparticles, **Chemical Physics Letters** v. 504, p. 56-61, 2011.

RAJESHWAR, K.; DE TACCONI, N. R. Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation, **Chemical Society Reviews**. v. 38, p. 1984-1998, 2009.

RAO, C. N. R.; GOVINDARAJ, A.; LEONARD-DEEPAK, F.; GUNARI, N. A.; NATH, M. Surfactant-assisted synthesis of semiconductor nanotubes and nanowires, **Applied Physics Letters** v. 78, p. 1853, 2001.

SANTOS, M. C. G.; TARLEY, C. R. T.; DALL'ANTONIA, L. H.; SARTORI, E. R. Evaluation of boron-doped diamond electrode for simultaneous voltammetric determination of hydrochlorothiazide and losartan in pharmaceutical formulations, **Sensores and Actuators B: Chemical** v. 188, p. 263-270, 2013.

SARTORI, E. R.; MEDEIROS, R. A.; ROCHA-FILHO, R. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Square-wave voltammetric determination of propranolol and atenolol in pharmaceuticals using a boron-doped Diamond electrode, **Talanta** v. 81 p. 1418-1424, 2010.

SERAFIM, J. A.; AFONSO, R.; LUCILHA, A. C.; OLIVEIRA, L. A.; SILVA, P. R. C.; SILVA, M. R.; DALL'ANTONIA, L. H. Vanadato de Bismuto Sintetizado por Combustão em Solução na Presença de Diferentes Combustíveis: Síntese, Caracterização e Estudo da Atividade Fotocatalítica, **Química. Nova** v. 37 p. 1158-1164, 2014.

SHANG, M.; WANG, W.; SUN, S.; REN, J.; ZHOU, L.; ZHANG, L. Efficient Visible Light-Induced Photocatalytic Degradation of Contaminant by Spindle-like PANI/BiVO<sub>4</sub>. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 113, p. 20228-20333, 2009.

SILVA, M. R. da; DALL'ANTONIA, L. H.; SCALVI, L. V. A.; SANTOS, D. I. dos; RUGGIERO, L. O.; URBANO, A. Deposition and characterization of BiVO<sub>4</sub> thin films and evaluation as photoanodes for methylene blue degradation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, p. 3267-3274, 2012.

SILVA, M. R.; LUCILHA, A. C.; AFONSO, R.; DALL'ANTONIA, L. H.; SCALVI, L. V. A. Photoelectrochemical properties of FTO/m-BiVO<sub>4</sub> electrode in different electrolytes solutions under visible light irradiation. **Ionics**, v. 20, p. 105-113, 2014.

SU, J.; ZOU, X-X.; LI, G-D.; WEI, X.; YAN, C.; WANG, Y-N.; ZHAO, J.; ZHOU, L-J.; CHEN, J-S. Macroporous  $V_2O_5$ - $BiVO_4$  Composites: Effect of Heterojunction on the Behavior of Photogenerated Charges. **Journal of Physical Chemistry C**. v. 115, p.8064–8071, 2011.

SURCA, A.; OREL, B. IR SPECTROSCOPY OF CRYSTALLINE  $V_2O_5$  FILMS IN DIFFERENT STAGES OF LITHIATION. **ELECTROCHIMICA ACTA** V. 44, P. 3051-3057, 1999.

TIMMAJI, H. K.; CHANMANEE, W.; DE TACCONI, N. R.; RAJESHWAR, K. J. Solution Combustion Synthesis of  $BiVO_4$  Nanoparticles: Effect of Combustion Precursors on the Photocatalytic Activity. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**. v. 14, n. 1, p. 93-105, 2011.

VENKATESAN, R.; VELUMANI, S.; KASSIBA, A. Mechanochemical synthesis of nanostructured  $BiVO_4$  and investigations of related features. **Materials Chemistry and Physics**. v. 135, p. 842-848, 2012.

VIDOTTI, M.; TORRESI, S. I. C. Electrostatic layer-by-layer and electrophoretic depositions as methods for electrochromic nanoparticle immobilization. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 2800-2804, 2009.

WALSH, A.; YAN, Y.; HUDA, M. N.; AL-JASSIM, M. M.; WEI, S-H. Band Edge Electronic Structure of  $\text{BiVO}_4$ : Elucidating the Role of the Bi s and V d Orbitals, **Chemistry of Materials**. v. 21 p. 547-551, 2009.

WANG, D.; LI, R.; ZHU, J.; SHI, J.; HAN, J.; ZONG, X.; LI, C. Photocatalytic water oxidation on  $\text{BiVO}_4$  with the electrocatalyst as on oxidation cocatalyst: essential relations between electrocatalyst and photocatalyst. **The Journal of Physical Chemistry C**. v. 116, p. 5082-5089, 2012.

WANG, P.; LI, Y.; HUANG, X.; WANG, L. Fabrication of layer-by-layer modified multilayer films containing choline and gold nanoparticles and its sensing application for electrochemical determination of dopamine and uric acid, **Talanta** v. 73, p. 431-437, 2007.

WETCHAKUN, N.; CHAIWICHAIN, S.; INCEESUNGVORN, B.; PINGMUANG, K.; PHANICHPHANT, S.; MINETT, A. I.; CHEN, J.  $\text{BiVO}_4/\text{CeO}_2$  Nanocomposites with high visible-light-induced photocatalytic activity. **Applied Materials & Interfaces**. v.4, p. 3718-3723, 2012.

XU, H.; LI, H.; WU, C.; CHU, J.; YAN, Y.; SHU, H.; GU, Z. Preparation, characterization and photocatalytic properties of Cu-loaded  $\text{BiVO}_4$ . **Journal of Hazardous Materials**. v. 153, p. 877-884, 2008.

XU, L.; GUO, Q.; YU, H.; HUANG, J.; YOU, T. Simultaneous determination of three b-blockers at a carbon nanofiber paste electrode by capillary electrophoresis coupled with amperometric detection, **Talanta** v. 97, p. 462-467, 2012.

YANG, T.; XIA, D.; CHEN, G.; CHEN, Y. Influence of the surfactant and temperature on the morphology and physic-chemical properties of hydrothermally synthesized composite oxide BiVO<sub>4</sub>. **Materials Chemistry and Physics**. v. 114, p. 69-72, 2009.

YIN, W.; WANG, W.; ZHOU, L.; SUN, S.; ZHANG, L. CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO<sub>4</sub> photocatalyst and its highly efficient degradation of organic dye under visible-light irradiation, **Journal Hazardous Materials** v. 173, p. 194-199, 2010.

ZHAO, W.; XU, J-J.; CHEN, H-Y. Electrochemical Biosensors Based on Layer-by-Layer Assemblies, **Electroanalysis** v. 18, p. 1737-1748, 2006.

ZHANG, X.; AI, Z.; JIA, F.; ZHANG, L.; FAN, X.; ZOU, Z. Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO<sub>4</sub> with different crystalline phases. **Materials Chemistry and Physics**. v. 103, p.162-167, 2007.

ZHANG, A.; ZHANG, J. Characterization of visible-light-driven BiVO<sub>4</sub> photocatalysts synthesized via a surfactant-assisted hydrothermal method. **Spectrochimica Acta Part A**. v. 73, p.336-341, 2009.

ZHOU, B.; QU, J.; ZHAO, X.; LIU, H. Fabrication and photoelectrocatalytic proprieties of nanocrystalline monoclinic BiVO<sub>4</sub> thin-film electrode. **Journal of Environmental Sciences**. v. 23, p. 151-159, 2011.

ZHOU, B.; ZHAO, X.; LIU, H.; QU, J.; HUANG, C. P. Visible-light sensitive cobalto-doped BiVO<sub>4</sub> (Co-BiVO<sub>4</sub>) photocatalytic composites for the degradation of methylene blue dye in dilute aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 99, p. 214-221, 2010.

ZHU, Z.; DU, J.; LI, J.; ZHANG, Y.; LIU, D. An EDTA-assisted hydrothermal synthesis of BiVO<sub>4</sub> hollow microspheres and their evolution into nanocages. **Ceramics International**. v. 38, p. 4827-4834, 2012.