

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“SÍNTESE E PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DO
TITANATO DE BISMUTO OBTIDO PELA ROTA DOS
COMPLEXOS OXIDANTES DE PERÓXIDO”**

André Esteves Nogueira*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Emerson Rodrigues de Camargo

*** bolsista FAPESP (2010/20129-0)**

**São Carlos - SP
2014**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

N778sp Nogueira, André Esteves.
Síntese e propriedades fotocatalíticas do titanato de bismuto obtido pela rota dos complexos oxidantes de peróxido / André Esteves Nogueira. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
88 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Fotocatálise. 2. Titanato de bismuto. 3. Síntese. 4. Rodamina B. 5. Peroxo-complexo. I. Título.

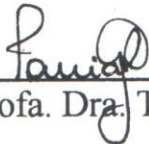
CDD: 541.395 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

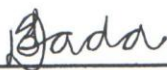
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de Doutorado do candidato André Esteves Nogueira, realizada em 14 de agosto de 2014:



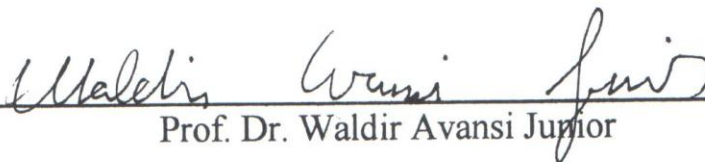
Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo



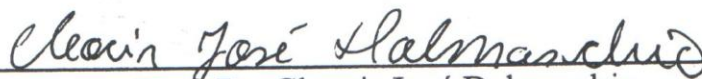
Profa. Dra. Tania Regina Giraldi



Profa. Dra. Dayane Batista Tada



Prof. Dr. Waldir Avansi Junior



Prof. Dr. Clecir José Dalmaschio

*“O campo da derrota não está povoado de fracassos,
mas de homens que tombaram antes de vencer”*

Abraham Lincoln

Dedico este trabalho

A Deus, por ter me guiado durante toda minha vida.

Aos meus pais, Nogueira e Rosa e ao meu irmão Guilherme pelo esforço feito a vida toda para que eu chegasse até aqui, pelo incentivo e força nesses anos.

À minha namorada Amanda, pelo apoio, compreensão e incentivo nos bons e maus momentos.

A todos meus amigos e familiares que têm caminhado comigo nos momentos mais difíceis e alegres da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo, pela orientação, pelos ensinamentos, compreensão e paciência nos bons e maus momentos.

Agradeço a todos do grupo: Andressa, Alan, Alexandre, Felipe, Francisco, Gorup, Lílian, Lucas Ribeiro, Lucas Mendes, Patrícia, Renata, Ronaldo e Tatiane.

Agradeço a todas as amigas formadas nesses anos no LIEC e EMBRAPA, não citarei nomes para não esquecer ninguém.

Agradeço ao Dr. Elson Longo e Prof. Dr. Edson Roberto Leite, por disponibilizar o LIEC para realização deste trabalho.

Agradeço aos técnicos do LIEC: Madalena, Rorivaldo e Ana pela realização das medidas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Agradeço a todos os amigos da Química e Física da USP, em especial: Leandro, Kariny, Marcos, Syrilla, Moema, Nicoly e Thiago.

Agradeço a FAPESP (2010/20129-0) pela bolsa concedida e apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Agradeço ao CNPq, CAPES, CEPID/CDMF e ao INCTMN.

Agradeço ao Departamento de Química da UFSCar, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ).

E agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho e colaboraram para o meu crescimento e aprendizado.

Muito Obrigado!

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - Frequências (cm^{-1}) das bandas observadas no espectro Raman do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ e os modos de vibração.	29
TABELA 4.2 - Área de superfície específica BET.....	34
TABELA 4.3 - Valores de energia do <i>band gap</i> e o comprimento de onda de absorção dos materiais sintetizados pela rota OPM.....	36
TABELA 4.4 - Constante de velocidade da cinética de fotocatalise.....	45
TABELA 4.5 - Dados estruturais do titanato de bismuto puro e dopado com nióbio, calcinados a 700 °C por 1 hora.	48
TABELA 4.6 - Resultados da análise química por FRX e da área superficial específica BET dos materiais dopados com nióbio calcinados a 700 °C por 1h.....	52
TABELA 4.7 - Constante de velocidade da cinética de fotocatalise.....	56
TABELA 4.8 - Resultados da análise química por fluorescência de raios X e da área superficial específica BET dos materiais dopados com lantânio e chumbo ($\text{Bi}_{12-x}\text{La}_x\text{TiO}_{20}$ e $\text{Bi}_{12-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_{20}$) calcinados a 700 °C por 1 hora.	66
TABELA 4.9 - Constante de velocidade da cinética de fotocatalise.....	71

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Estrutura cristalina do titanato de bismuto na fase selenita ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$).....	5
FIGURA 1.2 - Estrutura cristalina do titanato de bismuto na fase perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$).....	6
FIGURA 1.3 - Representação esquemática da estrutura de bandas de três diferentes tipos de sólidos, condutor, semicondutor e isolante.....	7
Adaptado: SZE e NG. ⁴⁹	8
FIGURA 1.4 - Semicondutor com <i>band gap</i> direto (a) e indireto (b).	8
FIGURA 1.5 - Representação esquemática de um semicondutor extrínseco tipo n, onde surge uma banda de impureza no <i>band gap</i> de energia logo abaixo da BC, os níveis tracejados pretos representam estados profundos no <i>band gap</i> com energia E_{d2} , e os tracejados vermelho níveis rasos com energia E_{d1} (a) e tipo p onde E_{a1} representa os estados aceitadores rasos e E_{a2} os estados aceptores profundos (b).	10
FIGURA 3.1 - Estrutura química do corante rodamina B.	21
FIGURA 4.1 - Análise termogravimétrica (TGA) e a primeira derivada da TG (DTG) dos precursores sintetizados para obtenção da fase selenita (Precipitado- $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) (a) e perovskita (Precipitado- $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) (b), em atmosfera de ar sintético.	25
FIGURA 4.2 - Difractogramas de raios X dos materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (a) e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (b), calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora.....	27
FIGURA 4.3 - Ampliação do difratograma de raios X na região de $32,5^\circ$ a $33,5^\circ$, do material $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ calcinado a 900°C por 1 hora.....	28

FIGURA 4.4 - Espectros Raman dos materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (a) e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (b), calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora, utilizando um laser em 632,8 nm à temperatura do ambiente.	28
FIGURA 4.5 - Espectroscopia na região do infravermelho dos materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (a) e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (b), calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora.	31
FIGURA 4.6 - Microscopia eletrônica de transmissão dos precipitados sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e destes calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora.	32
FIGURA 4.7 - (a) micrografia e o correspondente mapa de distribuição dos elementos bismuto (vermelho), oxigênio (verde) e titânio (azul) do precipitado de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ e (b) imagem de TEM do precursor $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ com a difração de elétrons da partícula esférica.	33
FIGURA 4.8 - Espectros de UV-Vis dos materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (a) e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (b), calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora.	34
FIGURA 4.9 - Espectros de fotoemissão dos materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (a) e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (b), calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora.	37
FIGURA 4.10 - Espectros de absorção na região do ultravioleta e visível resultante da cinética de fotólise do corante RhB sob radiação UV (a) e visível (b).	38
FIGURA 4.11 - Cinética de adsorção do corante RhB, utilizando os materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (a) e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (b), calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora.	39

- FIGURA 4.12 - Cinética de fotocatalise do TiO_2 comercial e dos materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora, sob radiação UV (a) e visível (b). 40
- FIGURA 4.13 - Cinética de fotocatalise do TiO_2 comercial e dos materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora, sob radiação UV (a) e visível (b). 42
- FIGURA 4.14 - Linearização da cinética de pseudo-primeira ordem dos materiais $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ sob radiação UV (a) e visível (b) e do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sob radiação UV (c) e visível (d) calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora. 44
- FIGURA 4.15 - Esquema representativo da inserção do nióbio nos tetraedros de titânio presentes na estrutura selenita do titanato de bismuto. 46
- FIGURA 4.16 - Difratoograma observado e calculado por refinamento de Rietveld dos materiais $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (a) BNT5 (b) BNT10 (c) e BNT15 (d) calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. 47
- FIGURA 4.17 - Espectros Raman do material puro e dopado com nióbio na região de 10 cm^{-1} a 800 cm^{-1} (a) e na região 600 cm^{-1} a 850 cm^{-1} (b) utilizando um laser em $632,8\text{ nm}$ em temperatura ambiente. 49
- FIGURA 4.18 - Espectroscopia na região do infravermelho para o titanato de bismuto puro e dopado com nióbio. 49
- FIGURA 4.19 - Micrografias obtidas por MEV dos precipitados AM5, AM10 e AM15 e dos materiais BNT5, BNT10 e BNT15 calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. 50
- FIGURA 4.20 - Mapeamento por EDS dos elementos presentes no titanato de bismuto dopado com nióbio. 51

FIGURA 4.21 - Espectros de reflectância difusa UV-Vis (a) e os valores de energia do <i>band gap</i> (b) do material puro e dopado com nióbio.....	53
FIGURA 4.22 - Espectros de fotoemissão do titanato de bismuto puro e dopado com nióbio, calcinados a 700 °C por 1 hora.	53
FIGURA 4.23 - Cinética de adsorção do corante rodamina b, com os materiais Bi ₁₂ TiO ₂₀ , BNT5, BNT10 e BNT15.....	54
FIGURA 4.24 - Cinética de fotocatalise do titanato de bismuto puro e dopado com nióbio, sob radiação UV (a) e visível (b).	56
FIGURA 4.25 - Linearização da cinética de pseudo-primeira ordem do titanato de bismuto puro e dopado com nióbio, sob radiação UV (a) e visível (b).	57
FIGURA 4.26 - Esquema representativo da inserção do lantânio e chumbo nos poliedros de bismuto presentes na estrutura selenita do titanato de bismuto.	57
FIGURA 4.27 - Análise termogravimétrica do precipitado amorfo obtido com diferentes concentrações de lantânio (a) e chumbo (c) e a derivada da TGA (b) e (d) respectivamente.	58
FIGURA 4.28 - Difrátometria de raios X dos materiais dopados com lantânio (a) e chumbo (b) calcinados a 700 °C por 1 hora.	59
FIGURA 4.29 - Espectros Raman dos materiais dopados com lantânio (a) e chumbo (b) calcinados a 700 °C por 1h, utilizando um laser de 514 nm à temperatura ambiente.	60
FIGURA 4.30 - Espectroscopia na região do infravermelho dos materiais dopados com lantânio (a) e chumbo (b) calcinados a 700 °C por 1 hora.	61
FIGURA 4.31 - Microscopia eletrônica de varredura dos materiais dopados com lantânio, calcinados a 700 °C por 1 hora.	62
FIGURA 4.32 - Microscopia eletrônica de varredura dos materiais dopados com chumbo, calcinados a 700 °C por 1 hora.	63

FIGURA 4.33 - Mapeamento por EDS dos elementos presentes no titanato de bismuto dopado com lantânio.	64
FIGURA 4.34 - Mapeamento por EDS dos elementos presentes no titanato de bismuto dopado com chumbo.	65
FIGURA 4.35 - Espectros de reflectância difusa UV-Vis dos materiais dopados com lantânio (a) e chumbo (c) e seus respectivos gráficos de valores de energia do <i>band gap</i> (b) e (d).....	67
FIGURA 4.36 - Espectros de fotoemissão dos materiais dopados com lantânio (a) e chumbo (b) calcinados a 700 °C por 1 hora.....	68
FIGURA 4.37 - Cinética de adsorção do corante rodamina b, com os materiais dopados com lantânio (a) e chumbo (b) calcinados a 700 °C por 1 hora.	69
FIGURA 4.38 - Cinética de fotocatalise do titanato de bismuto dopado com lantânio sob radiação UV (a) e visível (b) e dopado com chumbo sob radiação UV (c) e visível (d).....	70
FIGURA 4.39 - Linearização da cinética de pseudo-primeira ordem do titanato de bismuto dopado com lantânio sob radiação UV (a) e visível (b) e dopado com chumbo sob radiação UV (c) e visível (d).	71
FIGURA 4.40 - Esquema simplificado da formação do grupo peroxo na superfície do óxido de titânio amorfo.	72
FIGURA 4.41 - Espectro XPS na região O1s do TiO ₂ -OPM (<i>inset</i> no gráfico a fotografia do material).....	73
FIGURA 4.42 - Análise termogravimétrica e a derivada da TGA do TiO ₂ -OPM, realizada em atmosfera de ar sintético.	74
FIGURA 4.43 - Espectro Raman do TiO ₂ -OPM e deste calcinado em diferentes temperaturas por 5 minutos em um aparelho de DSC com fluxo de ar sintético.	75

FIGURA 4.44 - Espectro de XPS na região O1s do pó TiO ₂ -RED (<i>inset</i> no gráfico a fotografia do material).	76
FIGURA 4.45 - Difratoograma de raios X obtidos para os materiais TiO ₂ -COM, TiO ₂ -OPM e TiO ₂ -RED.	76
FIGURA 4.46 - Imagem de TEM dos materiais TiO ₂ -OPM, TiO ₂ -RED e TiO ₂ -COM, e <i>inset</i> sua respectiva difração de elétrons.	77
FIGURA 4.47 - Difratoograma de raios X dos materiais obtidos pela reação no estado sólido, com três diferentes precursores de TiO ₂ , calcinados a 600 °C por 1h.	78

RESUMO

PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DO TITANATO DE BISMUTO OBTIDO PELA ROTA DOS COMPLEXOS OXIDANTES DE PERÓXIDO (OPM). O bem estar da população e o progresso tecnológico de nossa sociedade dependem, em grande parte, do desenvolvimento e do intensivo uso de materiais sintéticos, o que gera um grande volume de resíduos químicos e um elevado consumo de energia. Portanto, a necessidade do desenvolvimento de rotas de síntese que sejam mais eficientes, econômicas e ambientalmente sustentáveis, tanto para a obtenção de novos materiais, quanto para o aperfeiçoamento daqueles tradicionalmente utilizados pelo setor produtivo, tem crescido em importância. Desta forma, o trabalho visou compreender e ampliar o uso do método dos complexos oxidantes de peróxido (OPM), como uma nova rota de síntese para a obtenção do titanato de bismuto com a fase selenita ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) e perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$). Além disso, avaliou-se a influência dos defeitos formados na estrutura dos materiais pela adição de diferentes dopantes como: nióbio, lantânio e chumbo. Essas modificações foram realizadas a fim de obter materiais com melhores propriedades estruturais e ópticas para aplicação no processo de fotodegradação do corante orgânico rodamina B (RhB) sob radiação ultravioleta (UV) e visível. Através da obtenção dos precipitados amorfos pela rota OPM observou-se a formação de esferas de óxido de bismuto (Bi_2O_3) juntamente com nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) com grupos peroxos superficiais que foram identificados como os grandes responsáveis pela elevada reatividade dos pós obtidos por este método de síntese. As propriedades fotocatalíticas de todos os materiais foram avaliadas através da descoloração da solução de RhB sob irradiação de luz UV e visível, no qual os titanatos de bismuto obtidos pela rota OPM apresentaram atividades fotocatalíticas superiores ao TiO_2 comercial. A obtenção do titanato de bismuto tratado termicamente em diferentes temperaturas permitiu o entendimento dos efeitos da cristalinidade sobre a atividade fotocatalítica. Além disso, observou-se que a inserção de diferentes íons na estrutura do titanato de bismuto ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) alterou de maneiras diferentes a energia do *band gap*, que conseqüentemente alterou as atividades fotocatalíticas dos materiais, deixando clara a dependência dos potenciais redoxes da banda de condução e de valência no processo de fotocatalise.

ABSTRACT

PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF BISMUTH TITANATE SYNTHESIZED BY THE OXIDANT PEROXIDE METHOD (OPM). The welfare of the population and technological progress of our society largely depend on the development and the intensive use of synthetic materials, generating a large amount of residual chemicals and high energy consumption. Therefore, the need for development of synthesis routes that are more efficient, economic and environmentally sustainable, both for obtaining new materials as well as for improvement of those traditionally used by the productive sector, has grown in importance. Therefore, the study aimed to understand and extend the use of the oxidant peroxide method (OPM), as a new synthesis route for obtaining bismuth titanate with the sillenite ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) and perovskite ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) phase. In addition, we studied the influence of defects formed in the structure by the introduction of dopants such as niobium, lanthanum, and lead. These changes were made to obtain materials with improved structural and optical properties for use in the photodegradation process of the organic dye rhodamine B (RhB) under ultraviolet and visible radiation. Through obtaining the amorphous precipitate by the OPM route we observed the formation of spheres of bismuth oxide (Bi_2O_3) with titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles with surface peroxo groups that were identified as mainly responsible for the high reactivity of the powders obtained by this synthesis method. The photocatalytic properties of all materials were evaluated by the discoloration of RhB solution under UV and visible irradiation, where the bismuth titanate obtained by the OPM route showed higher photocatalytic activity than the commercial TiO_2 . Obtaining bismuth titanate calcined at different temperatures allowed the understanding of the effects of crystallinity on the photocatalytic activity. Furthermore, it was observed that the insertion of different ions in the bismuth titanate ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) structure modified the band gap energy in different ways, which consequently altered the photocatalytic activities of the materials, showing the dependence of the redox potential of the conduction and valence band in the photocatalysis process.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Considerações gerais.....	1
1.2 - Método dos complexos oxidantes de peróxidos (OPM).....	3
1.3 - Titanato de bismuto.....	4
1.4 - Semicondutores.....	7
1.4.1 - Dopagem de semicondutores.....	9
1.5 - Processos oxidativos avançados (POA's).....	11
1.5.1 - Fotocatálise heterogênea.....	11
2 - OBJETIVOS.....	14
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
3.1 - Preparação das amostras.....	15
3.1.1 - Síntese do titanato de bismuto.....	15
3.1.2 - Síntese do óxido de titânio.....	17
3.2 - Caracterizações dos materiais.....	17
3.2.1 - Difratomia de raios X (DRX).....	17
3.2.2 - Espectroscopia na região do infravermelho.....	18
3.2.3 - Espectroscopia de espalhamento Raman.....	18
3.2.4 - Análise termogravimétrica.....	18
3.2.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	19
3.2.6 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	19
3.2.7 - Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	19
3.2.8 - Adsorção e dessorção de N ₂ (BET).....	20
3.2.9 - Espectrometria de fluorescência de raios X.....	20
3.2.10 - Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS).....	20
3.2.11 - Espectroscopia de fotoemissão (FL).....	21
3.3 - Testes catalíticos.....	21

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1 - Síntese e caracterização do titanato de bismuto com fase selenita ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) e perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)	23
4.1.1 - Caracterização dos materiais	23
4.1.2 - Avaliação da atividade fotocatalítica.....	38
4.2 – Síntese e caracterização do titanato de bismuto dopado com nióbio ($\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{20}$).....	45
4.2.1 - Caracterização dos materiais	46
4.2.2 - Avaliação da atividade fotocatalítica.....	54
4.3 - Síntese e caracterização do titanato de bismuto dopado com lantânio ($\text{Bi}_{12-x}\text{La}_x\text{TiO}_{20}$) e chumbo ($\text{Bi}_{12-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_{20}$)	57
4.3.1 - Caracterização dos materiais	58
4.3.2 - Avaliação da atividade fotocatalítica.....	68
4.4 - Estudo da reatividade dos pós precursores obtidos pela rota OPM	72
4.4.1 - Caracterização dos materiais	73
5 - CONCLUSÃO	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Considerações gerais

Com o desenvolvimento tecnológico iniciado na Revolução Industrial e intensificado na segunda metade do século XX, os processos industriais tornaram-se essenciais para a sociedade moderna. Porém, os atuais padrões não sustentáveis de produção e consumo têm causado sérios danos ao ambiente devido à geração e ao descarte de resíduos em quantidade e complexidade cada vez maiores. Em relação aos poluentes orgânicos, pode-se destacar o alto poder de contaminação dos corantes têxteis. Sua forte coloração provoca alterações em ciclos biológicos, afetando principalmente os processos de fotossíntese. Além disso, algumas classes de corantes e seus subprodutos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos.¹ Desta forma, surge a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes, bem como para diminuir os altos custos das tecnologias existentes.

Dentro deste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA's) vêm ao encontro destas necessidades, devido principalmente à sua simplicidade e elevada eficiência na degradação de inúmeros poluentes orgânicos.² Esses processos baseiam-se na formação de radicais hidroxilas que são capazes de oxidar os contaminantes a moléculas menores e menos poluentes ou até mesmo mineralizá-los. Entre os processos que envolvem a geração do radical hidroxila, pode-se citar a fotocatalise heterogênea, H_2O_2/UV , O_3/UV , O_3/H_2O_2 , fenton e foto fenton, além de outros processos combinados.³

Muitos estudos têm demonstrado a degradação de contaminantes orgânicos como fenol, hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, inseticidas,

corantes e outros, por meio da fotocatalise na presença de TiO_2 sob radiação solar.⁴⁻⁶ Entretanto, devido a elevada energia necessária para ativação do TiO_2 para geração dos radicais hidroxila (*band gap* igual a 3,2 eV), o rendimento do processo é limitado pela absorção de radiações até 385 nm, o que corresponde a apenas cerca de 5% do espectro solar.^{7,8}

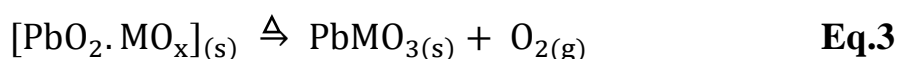
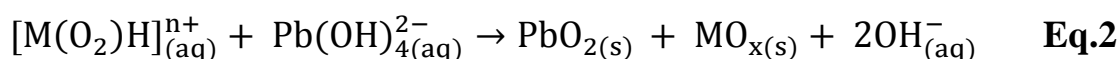
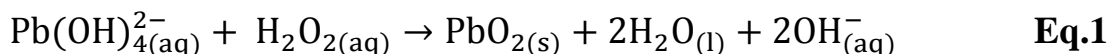
Tendo em vista esses fatores, o titanato de bismuto se apresenta como uma alternativa para ser utilizado como fotocatalisador devido à sua elevada absorção da radiação na região do visível.^{9,10} Os diferentes polimorfos do titanato de bismuto ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ e $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) podem ser obtidos alterando-se a relação estequiométrica entre bismuto (Bi) e titânio (Ti) e diversas rotas já foram empregadas em sua síntese, como o método dos citratos/EDTA¹¹, processamento sol-gel¹², decomposição metalorgânica¹³, reação no estado-sólido¹⁴ e até mesmo as rotas assistidas por peróxido de hidrogênio (H_2O_2).¹⁵⁻¹⁷ Por meio destas rotas, obtêm-se pós com a fase desejada, cristalinos e nanométricos. Entretanto, os precursores utilizados proporcionam alguns inconvenientes como uso de haletos, alcóxidos e carbonatos, que são grupos de difícil eliminação e que interferem na atividade catalítica dos materiais.

Uma rota de síntese ainda pouco estudada por via úmida, que se tornou conhecida como *The Oxidant Peroxo Method* (OPM), ou método dos complexos oxidantes de peróxido, foi desenvolvida para a síntese de nanopartículas de óxidos que contenham chumbo ou bismuto em sua composição.¹⁸ A principal inovação nesta rota foi a possibilidade de se obter pós cerâmicos nanométricos de grande interesse tecnológico e comercial, livres de qualquer tipo de contaminação por carbono e haletos. Outras características importantes desta nova técnica, que representaram um enorme ganho ambiental, é o uso exclusivo de água como solvente, a baixa

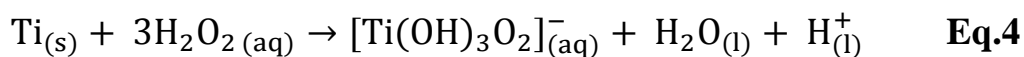
temperatura de processamento usada para a cristalização dos óxidos nanométricos e a ausência de qualquer subproduto potencialmente tóxico.¹⁹ Tendo em vista as vantagens deste método, o entendimento dos mecanismos envolvidos na obtenção de diferentes materiais torna-se vantajoso.

1.2 - Método dos complexos oxidantes de peróxidos (OPM)

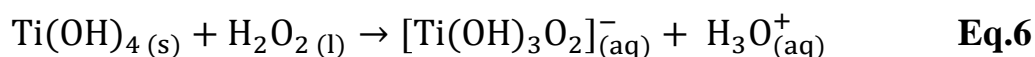
O processo OPM baseia-se na reação de oxi-redução entre os íons Pb^{2+} e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em pH básico (Eq.1). De modo similar, é possível promover a oxidação do chumbo substituindo o H_2O_2 por peroxo-complexos inorgânicos, como os com titânio (IV), nióbio (V) ou tungstênio (VI) (representados por M na Eq.2), resultando em um precipitado amorfo com estequiometria controlada e livre de carbono ou haletos, contaminantes reconhecidamente deletérios para aplicações eletro-eletrônicas e catalíticas.



Assim como em outros métodos por via úmida, a etapa crítica da rota OPM é a obtenção do precursor amorfo, o qual após um tratamento térmico conveniente resulta nos pós cristalinos desejados. Portanto, para obtenção de materiais pela rota OPM que apresentem desempenho superior aos sintetizados pelos métodos tradicionais, é necessário preparar eficientemente os peroxo-complexos inorgânicos empregados na reação redox representada na equação 2. No caso do titânio, os peroxo-complexos podem ser obtidos pela reação direta entre titânio metálico e H_2O_2 ou até mesmo pela adição de uma solução de peróxido de hidrogênio ao isopropóxido de titânio.²⁰



CAMARGO et al.¹⁸ verificaram que o peroxo-complexo de titânio é instável em temperatura ambiente, resultando em um precipitado branco relacionado ao hidróxido de titânio (Eq.5). Para evitar essa reação de hidrólise, é necessário excesso de peróxido de hidrogênio e baixas temperaturas (Eq.6).^{21,22}



Peroxo-complexos inorgânicos de outros metais (como Mo ou W) também podem ser obtidos por essa técnica, possibilitando a síntese de materiais com diferentes composições, ou mesmo o emprego de alguns desses elementos como dopantes.^{23,24} Foi demonstrado em alguns trabalhos que nitratos podem ser usados com sucesso para obtenção desses peroxo-complexos,^{19,25} aumentando consideravelmente o número de compostos que podem ser preparados pela rota OPM.

1.3 - Titanato de bismuto

Nos últimos anos, semicondutores de óxido de bismuto como o Bi_2WO_6 ,^{26,27} BiVO_4 ,^{28,29} NaBiO_3 ,³⁰ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$,³¹ e $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$,^{32,33} têm sido apontados como uma classe promissora de fotocatalisadores que podem ser ativados sob luz visível. Entre os titanatos de bismuto, o com a fase selenita ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) apresenta elevada atividade fotocatalítica na degradação de poluentes orgânicos expostos à radiação UV ou visível.³² O $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ é um material cristalino com estrutura cúbica de corpo centrado, pertencente a família das selenitas.³⁴ Este composto apresenta uma forma geral do tipo

$\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$, onde M representa um íon tetravalente ou uma combinação de íons com carga +4.⁹

A estrutura do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ é formada por poliedros Bi-O, no qual os íons de Bi estão ligados a cinco íons de oxigênio formando um arranjo octaédrico junto com um par de elétrons do Bi^{3+} . A rede poliédrica por sua vez está conectada a tetraedros de TiO_4 (FIGURA 1.1).³⁵ Na estrutura do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, os defeitos intrínsecos mais prováveis são os sítios de Ti^{4+} ocupados por um íon Bi^{3+} associado a um buraco (h^+). Este defeito é considerado o principal responsável por uma condução do tipo p observada.³⁶

Estes materiais apresentam muitas propriedades de interesse tecnológico, entre elas destacam-se as piezoelétricas, eletro-ópticas e fotocatalítica.³⁷⁻³⁹ Estas propriedades dão a esse material uma variedade de aplicações, como por exemplo, em tratamento de efluentes industriais e em sensores fotocondutivos ultravioleta.³⁴

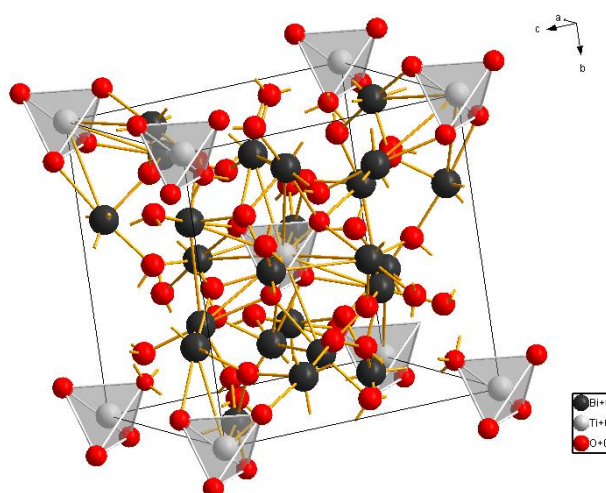


FIGURA 1.1 - Estrutura cristalina do titanato de bismuto na fase selenita ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$).

Outro titanato de bismuto de grande interesse é o com a fase perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), que é um material ferroelétrico com estrutura cristalina

em camadas pertencente a família de materiais descobertos por Aurivillius em 1949.⁴⁰ A fórmula geral dos compostos desta família é $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{+2}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ onde A significa um metal mono, di ou trivalente, B representa um cátion de metal de transição como Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , entre outros e m é o número de camadas octaédricas de BO_6 na camada de perovskitas ($m=1-5$).⁴¹ A FIGURA 1.2 representa uma estrutura de cristal $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.

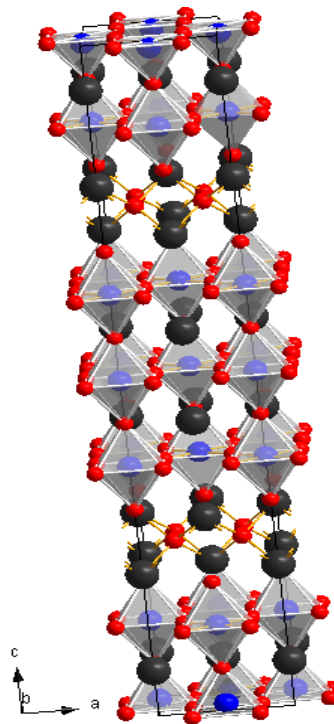


FIGURA 1.2 - Estrutura cristalina do titanato de bismuto na fase perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$).

O semicondutor $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ é caracterizado pela estrutura formada de camadas do tipo perovskita $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{+2}$ intercalada com camadas de $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{-2}$, ambas perpendiculares ao eixo c .⁴² O $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ é um material ferroelétrico com potenciais aplicações na indústria eletrônica como capacitores, sensores, dispositivos de armazenamento de memória, display ópticos e outros dispositivos eletro-ópticos.^{43,44} Além dessas propriedades, KUDO et al.⁴⁰ e YAO et al.^{31,45,46} relataram uma elevada atividade fotocatalítica dos pós de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

puro e modificados com alguns dopantes para descontaminação de águas e degradação de compostos orgânicos mais complexos.

1.4 - Semicondutores

A classificação dos materiais em relação ao seu comportamento elétrico é feita dividindo-os em isolantes, condutores e semicondutores.⁴⁷ A interação dos orbitais atômicos de átomos isolados leva à formação de orbitais moleculares que dão origem às bandas eletrônicas. Os orbitais ligantes preenchidos formam a banda de valência (BV) e os orbitais antiligantes não preenchidos formam a banda de condução (BC). Nos condutores, estas bandas se sobrepõem e isto lhes confere uma boa condutividade. Por outro lado, nos materiais semicondutores e isolantes, as bandas de valência e de condução são separadas por uma região de energia proibida ou *band gap* como representada na FIGURA 1.3.⁴⁷

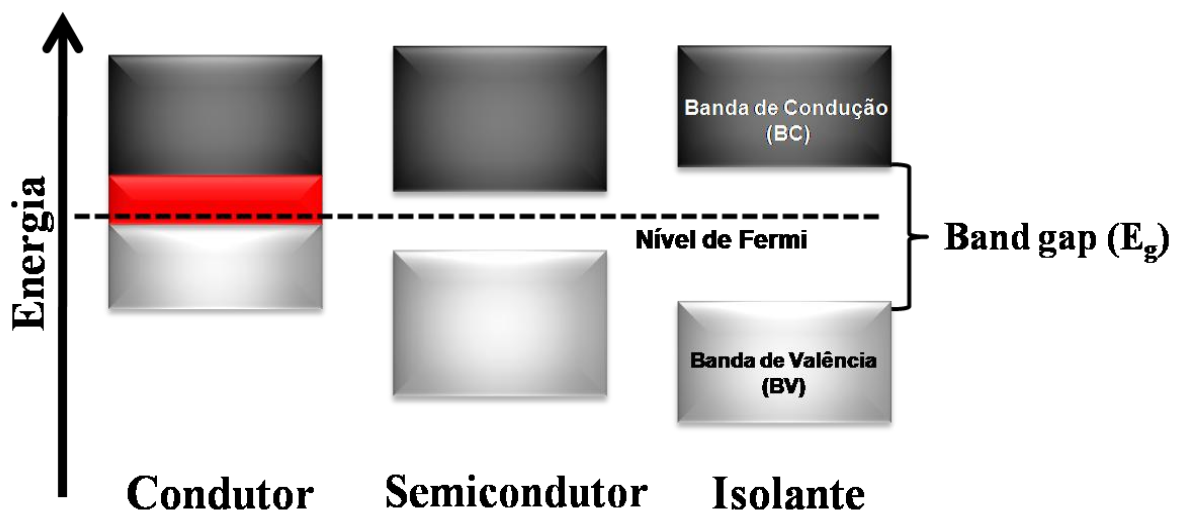
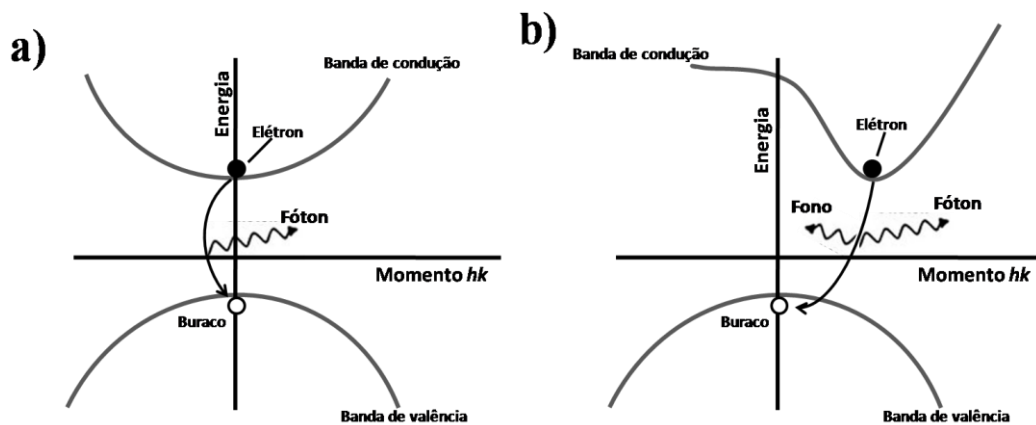


FIGURA 1.3 - Representação esquemática da estrutura de bandas de três diferentes tipos de sólidos, condutor, semicondutor e isolante.

Quando a região de maior energia da BV coincide com a região de menor energia da BC, diz-se que o semicondutor possui um *band gap* direto. Contudo, se houver diferença de vetor de onda entre esses dois pontos, para que

o elétron seja excitado para a banda de condução será necessário que ele mude o seu momento absorvendo ou emitindo um fônon. Materiais como o silício, cujo mínimo da banda de condução não coincide com o máximo da banda de valência, são chamados de materiais de *band gap* indireto.⁴⁸ A FIGURA 1.4 mostra a diferença entre o processo de *band gap* direto e indireto com relação ao vetor de onda k do elétron, mostrando os dois possíveis modos de transição.



Adaptado: SZE e NG.⁴⁹

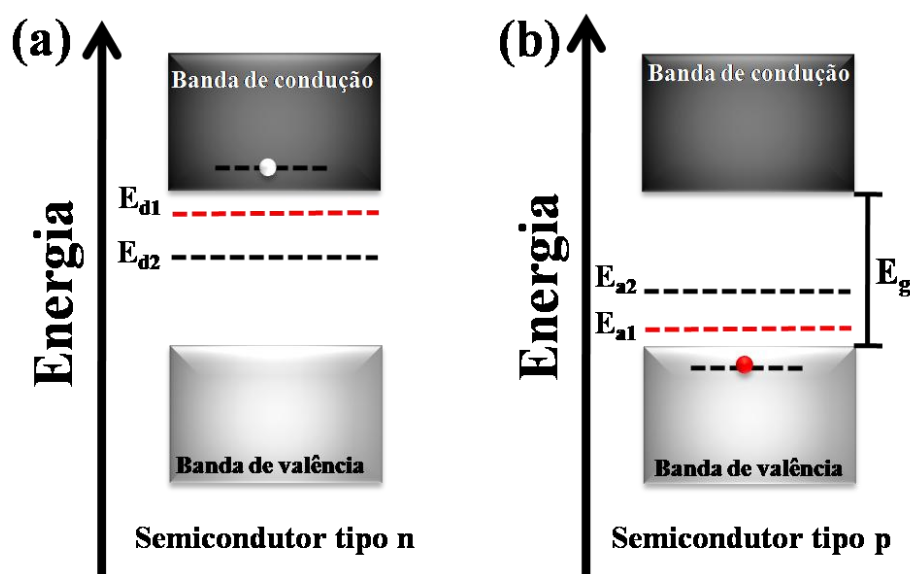
FIGURA 1.4 - Semicondutor com *band gap* direto (a) e indireto (b).

As propriedades elétricas e ópticas de um sólido cristalino estão diretamente relacionadas com sua estrutura de bandas de energia. Um semicondutor intrínseco no zero absoluto é um isolante, uma vez que a banda de valência encontra-se completamente preenchida por elétrons, enquanto que a banda de condução permanece vazia. Neste caso, portadores de carga podem ser criados por meio de mecanismos de excitação térmica, ótica ou elétrica. Durante este processo, os elétrons são promovidos da banda de valência (deixando portadores de carga positiva, chamados de buracos) para a banda de condução (gerando elétrons como portadores de carga negativa). Após um determinado tempo, o elétron retorna espontaneamente ao seu estado fundamental, emitindo o excesso de energia sob a forma de radiação eletromagnética.⁵⁰

1.4.1 - Dopagem de semicondutores

O processo de dopagem de semicondutores refere-se à adição de pequenas quantidades de impurezas ao cristal.⁵¹ A dopagem é geralmente realizada para alterar sua estrutura de bandas e consequentemente suas propriedades elétricas. O grau de condutividade bem como o mecanismo de condução do semicondutor dopado irá depender da concentração e da natureza do dopante introduzido na estrutura cristalina. Os semicondutores dopados intencionalmente são classificados como semicondutores extrínsecos que podem ser do tipo n e tipo p.⁵²

Os semicondutores do tipo n são formados quando um elemento com mais elétrons de valência do que o elemento constituinte é introduzido na rede cristalina (FIGURA 1.5a). O elétron extra é excluído da ligação e os elétrons remanescentes são atraídos pela região positivamente carregada do átomo do dopante. Este elétron possui energia de ligação muito menor que a dos elétrons de valência, podendo ser facilmente excitado por energia térmica para a BC. Estas impurezas são chamadas doadoras e ficam localizadas próximas ao topo da descontinuidade de energia. Nesta posição, denominada nível doador (E_d), os elétrons extras podem ser excitados facilmente a fim de alcançar a banda de condução. O nível doador está situado a certa distância energética abaixo da banda de condução. Desta forma, é necessária uma pequena energia ($E_g - E_d$) para transferir o elétron do seu nível orbital para a banda de condução.



Adaptado: COTTON et al.⁵²

FIGURA 1.5 - Representação esquemática de um semicondutor extrínseco tipo n, onde surge uma banda de impureza no *band gap* de energia logo abaixo da BC, os níveis tracejados pretos representam estados profundos no *band gap* com energia E_{d2} , e os tracejados vermelho níveis rasos com energia E_{d1} (a) e tipo p onde E_{a1} representa os estados aceitadores rasos e E_{a2} os estados aceptores profundos (b).

Os semicondutores do tipo p são formados quando os elementos constituintes da rede cristalina são substituídos por elementos com menor número de elétrons de valência, gerando uma lacuna (FIGURA 1.5b). Neste caso, a lacuna não se encontra na banda de valência já que um elétron dessa banda precisa receber energia para ocupar esse estado, mas ocupa um nível de energia acima da banda de valência, chamado nível acceptor (E_a). Essa lacuna atua como carga positiva, atraindo qualquer elétron para completar sua ligação.

Podemos classificar os estados dopantes em rasos ou profundos. Estados profundos são aqueles que se encontram próximos ao meio do *band gap*, portanto necessitam de mais energia para que sejam excitados. Já os estados rasos são aqueles que se encontram próximos aos limites inferiores e

superiores do *band gap* de energia. Para esses estados é necessária menos energia para que ocorra a excitação.⁵³ O esquema na FIGURA 1.5 (a) e (b) mostra os estados rasos e profundos no *band gap* dos semicondutores.

Diversas propriedades são alteradas com a inserção de dopantes na rede cristalina dos semicondutores. Normalmente espera-se que a dopagem proporcione uma melhora das propriedades fotocatalíticas, devido a três fatores principais: (i) aumento da eficiência na separação de cargas devido ao aprisionamento dos portadores de carga pelos dopantes; (ii) mediações de transferência de cargas interfaciais (semicondutor-molécula) e (iii) melhoria da absorção de luz e mudanças fotoluminescentes devido a inserção de estados eletrônicos no *band gap*.^{54,55}

1.5 - Processos oxidativos avançados (POA's)

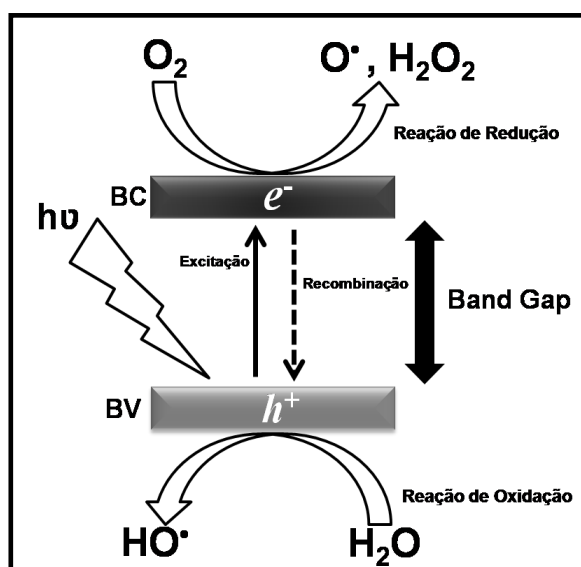
Os POA's são aqueles que envolvem a geração de radicais hidroxilas que apresentam um elevado potencial de oxidação, o que pode levar os compostos orgânicos à sua completa oxidação, ou a uma oxidação parcial com um aumento da biodegradabilidade ou da polaridade do composto por adição de grupos -OH em sua estrutura.⁵⁶ Neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de tratamento biológico ou pela extração com solvente.⁵⁷ Entre os vários POA's, a fotocatalise tem se destacado como um método para a descontaminação de efluentes industriais por ser um processo relativamente simples e altamente eficiente na degradação de inúmeros compostos orgânicos em sistemas aquosos.⁵⁸

1.5.1 - Fotocatálise heterogênea

O conceito da fotocatalise heterogênea surgiu em 1972, quando Fujihima e Honda desenvolveram a primeira célula foto-eletrólítica com o

objetivo de produção de combustíveis a partir da oxidação da água, visando a transformação da energia solar em química, utilizando eletrodos semicondutores.^{59,60} Desde então, os materiais semicondutores têm sido utilizados com o propósito de conversão da luz em energia química ou elétrica, surgindo assim a fotocatalise, processo catalítico em que o catalisador é um semicondutor ativado pela radiação eletromagnética.⁵⁵

Quando os semicondutores são irradiados com luz visível e/ou UV (natural ou artificial), com energia igual ou superior à energia do *band gap*, ocorre a transferência de elétrons da BV para a BC e a formação dos pares elétron (e^-)/lacuna (h^+). Esses pares podem exibir uma recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, pode apresentar recombinação externa ou participar de reações de oxirredução com espécies adsorvidas, como H_2O , H , O_2 , CO_2 e compostos orgânicos.⁶¹ A FIGURA 1.6 ilustra o mecanismo simplificado de fotoativação de um semicondutor.



Adaptado: PRIMO e GARCIA.⁵¹

FIGURA 1.6 - Esquema representativo da partícula de semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.

As lacunas geradas na banda de valência de um semicondutor são eficientes agentes oxidantes, com potencial de redução entre +1,0 a +3,5 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Por outro lado, os elétrons da banda de condução são bons redutores, variando seu potencial de +0,5 a -1,5 V com relação ao EPH.⁶² Esses valores dependem estritamente dos semicondutores empregados. Desta forma, as lacunas podem oxidar a água adsorvida na superfície do semicondutor gerando radicais hidroxilas, os quais podem subsequentemente oxidar os compostos orgânicos a moléculas menores e menos poluentes ou até mesmo oxidá-los completamente em CO₂ e H₂O.

2 - OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi sintetizar pós nanométricos de titanato de bismuto utilizando a rota OPM com diferentes relações estequiométricas entre Bi:Ti para obtenção das fases perovskita e selenita, promover a formação de defeitos na estrutura adicionando dopantes como, nióbio, lantânio e chumbo, bem como acompanhar o processo de cristalização das diversas amostras, determinando quais condições de síntese e cristalização que levam a materiais monofásicos e com elevada atividade no processo de fotocatalise para degradação do corante orgânico rodamina B sob radiação UV e visível.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Preparação das amostras

3.1.1 - Síntese do titanato de bismuto

A síntese do titanato de bismuto foi realizada pela rota OPM, variando a relação molar Bi:Ti para obtenção da fase perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) e selenita ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$). Para a síntese do peroxo-complexo de titânio $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]$, preparou-se uma solução de 20 mL de amônia (Synth, 29%, P.A CAS 1336-21-6) com 80 mL de peróxido de hidrogênio (Synth, 35% P.A CAS 7722-84-1), a qual foi adicionado o titânio metálico (Sigma-Aldrich, 99,7% CAS 7440-32-6) em um Erlenmeyer de 250 mL mantido em banho de gelo com excesso de H_2O_2 para evitar a formação de hidróxido de titânio. Durante a formação do $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]$, observou-se a evolução de gás oxigênio e uma mudança gradual de coloração da solução de incolor para amarelo claro. A solução foi mantida dentro de um refrigerador durante 24 horas para promover a total dissolução do titânio metálico e a formação do $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]$. Ao óxido de bismuto (Bi_2O_3) (Sigma-Aldrich, 99,99% CAS 1304-76-3) adicionou-se 5,0 mL de ácido nítrico em um béquer e levou-se ao aquecimento em banho-maria até a completa dissolução do óxido.

Para o início da reação, a solução do peroxo-complexo de titânio foi transferida do Erlenmeyer para um béquer de 2 L. Com o auxílio de um funil de adição a solução de bismuto foi gotejada lentamente sobre o peroxo-complexo de titânio mantido em banho de gelo e com agitação constante durante todo o processo de síntese. Observou-se que a cada gota que entrava em contato com a solução do complexo ocorria a imediata formação de um precipitado, acompanhado de grande efervescência, com a liberação de oxigênio.

O precipitado obtido foi deixado em repouso durante 24 horas e então filtrado com uso de um funil de Buchner e papel filtro para ser lavado com uma solução diluída de amônia, sendo em seguida seco em estufa a 60 °C durante 4 horas. O material resultante foi desagregado com um pistilo em almofariz de ágata e peneirado utilizando uma peneira com malha de abertura de 150 *mesh*. Esta etapa é de extrema importância uma vez que a granulometria influencia diretamente no processo de tratamento térmico. Quanto mais uniforme a granulometria do pó, mais efetiva será a transferência de massa por difusão das partículas, garantindo assim que o material reaja mais homogeneamente.

A síntese do titanato de bismuto dopado com nióbio, lantânio ou chumbo foi realizada com diferentes concentrações de dopante ($\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{20}$ com $x= 0,05; 0,10$ e $0,15$ e para o $\text{Bi}_{12-x}\text{La}_x\text{TiO}_{20}$ e $\text{Bi}_{12-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_{20}$ $x= 0,30; 0,60; 1,20$ e $1,50$). As amostras foram nomeadas de acordo com a quantidade de dopante. Os materiais dopados com nióbio foram denominados de BNT5, BNT10 e BNT15, os dopados com lantânio de BLT2,5, BLT5, BLT10 e BLT15 e os dopados com chumbo de BPT2,5, BPT5, BPT10 e BPT15. O procedimento utilizado foi o mesmo descrito na seção 3.1.1. Para a dopagem com nióbio foi utilizado cloreto de nióbio (NbCl_5) (Sigma-Aldrich, 99,00% CAS 1002-12-7) que foi adicionado à solução do peroxo-complexo, uma vez que o nióbio tem a capacidade de formar o mesmo complexo que o titânio. Para a dopagem com lantânio e chumbo, foram utilizados o óxido de lantânio (La_2O_3) (Sigma-Aldrich, 99,99% CAS 1312-81-8) que foi adicionado a solução de bismuto e na dopagem com chumbo foi utilizado o nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) (Sigma-Aldrich, 99,99% CAS 10099-74-8), solubilizado previamente em 5 mL de água e adicionada a solução de bismuto.

Para o acompanhamento do processo de cristalização dos materiais obtidos pela rota OPM, os precipitados de titanato de bismuto foram submetidos à calcinação com temperaturas entre 400 e 900 °C durante 1 hora, com taxa de aquecimento e de resfriamento de 10 °C min⁻¹. Para os titanatos de bismuto dopados foi utilizada a temperatura de 700 °C por 1 hora com taxa de aquecimento e de resfriamento de 10 °C min⁻¹. É importante ressaltar que todas as amostras foram calcinadas em cadinho de zircônio e vedadas com pasta de alumina.

3.1.2 - Síntese do óxido de titânio

O óxido de titânio foi sintetizado a partir do peroxo-complexo de titânio, no qual 1 g de titânio metálico (98% Aldrich, EUA) foi adicionado a 100 mL de uma solução 3:2 H₂O₂/NH₃ (29%, grau analítico, Synth, Brasil) sob banho de gelo até a completa dissolução do metal. Após a formação do complexo, a solução foi aquecida a 80 °C, sob agitação constante até a formação de um gel amarelo. O gel foi deixado em repouso por 24 horas, filtrado e seco a 60 °C para obtenção do material que foi denominado de TiO₂-OPM. Este material foi calcinado a 250 °C por 30 minutos sob atmosfera de hidrogênio para obtenção do material denominado de TiO₂-RED.

3.2 - Caracterizações dos materiais

3.2.1 - Difractometria de raios X (DRX)

A evolução do comportamento estrutural e a identificação das fases cristalinas dos materiais foram realizadas por DRX. Neste caso foi utilizado um difratômetro modelo XRD 6000 (Shimadzu, Japão) com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A velocidade de varredura durante as medidas foi mantida em 1°/min no intervalo em 2θ de 20° a 75°. Os difratogramas obtidos foram comparados

com os padrões da base de dados cristalográficos ICSD (Inorganic Crystal Structure Data). As condições utilizadas para obtenção dos difratogramas para o refinamento Ritveld foram: varredura em 2θ 15° a 75° , tempo de exposição de 8 segundos e passo angular de $0,02^\circ$. Os refinamentos foram realizados com o programa GSAS (General Structure Analysis System).⁶³

3.2.2 - Espectroscopia na região do infravermelho

As análises de infravermelho foram obtidas a partir de um equipamento de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Bruker modelo EQUINOX 55, utilizando o acessório de reflectância difusa (DRIFT). As condições de operação foram: região $400-4000\text{ cm}^{-1}$, com 100 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram preparadas homogeneizando o pó a ser analisado com brometo de potássio.

3.2.3 - Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros Raman foram coletados em um espectrômetro Horiba Jobin Yvon modelo HR550, com detector CCD resfriado por sistema Peltier a uma temperatura de $-70\text{ }^\circ\text{C}$. As amostras em pó foram suportadas em substratos de vidro e analisadas com radiação de comprimento de onda em $632,8$ e 514 nm e potencia de 17 mW . Os espectros foram tomados em sequência à análise de silício monocristalino e deslocado em relação ao pico posicionado em número de onda em 520 cm^{-1} identificado no padrão de silício.

3.2.4 - Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TGA Q 500, utilizando-se em todas as análises uma taxa de

aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar sintético (80% de O_2 : 20% N_2) entre 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises morfológicas e o mapeamento dos elementos foram realizados em um equipamento Zeiss modelo Supra 35 operando de 3 a 20 kV ou em um equipamento FEI modelo Inspect F50 operando de 2 a 30 kV. Ambos os aparelhos são equipados com filamento de emissão por campo (FEG) sendo que o modelo Inspect F50 possui acoplado um detector de espectro de raios X (EDX Bruker modelo Quantax) com resolução em energias de 123 eV que foi utilizado para o mapeamento do elementos nos materiais dopados com nióbio, lantânio e chumbo.

3.2.6 - Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Para a análise de TEM utilizou-se um microscópio Philips CM120, com tensão de 120kV. As amostras foram depositadas sobre um filme ultrafino de carbono amorfo sustentado em telas de cobre de 300 ou 400 mesh. As amostras foram previamente dispersas em etanol utilizando um ultra-som de ponta por 5 minutos, e posteriormente $20\mu\text{L}$ das amostras foram depositadas nas telas de cobre.

3.2.7 - Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As análises de UV-Vis foram realizadas no espectrômetro Varian Cary modelo 5G, programado para o modo de reflectância difusa na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, com velocidade de varredura de 600 nm/min. A calibração do equipamento foi realizada com óxido de magnésio.

3.2.8 - Adsorção e dessorção de N₂ (BET)

As medidas de área específica foram obtidas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. As medidas foram realizadas utilizando-se nitrogênio a temperatura de 77K. As amostras foram previamente tratadas a 200 °C em vácuo por três horas. A área superficial específica foi calculada utilizando a equação Brunauer–Emmett–Teller (BET) na região de baixa pressão relativa ($p/p_0 = 0,200$).

3.2.9 - Espectrometria de fluorescência de raios X

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu EDX 720 XRF. Utilizou-se a fluorescência de raios X para a determinação da concentração de dopantes na estrutura do titanato de bismuto pelo método de ensaio direto de amostras não-destrutivos.

3.2.10 - Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas utilizando-se um espectrômetro MULTILAB ESCA3000 (VG Microtech, Reino Unido), operando com pressão de $3,10^{-8}$ Pa. Como fonte excitadora foi empregada a radiação K α do alumínio, com energia $h\nu = 1253,6$ eV e potência de 225 W (emissão de 15 mA e voltagem de 15 kV). Os espectros exploratórios foram obtidos com energia de passagem do analisador de 50 eV, enquanto que os espectros de alta resolução, com energia de passagem do analisador de 20 eV. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,5 eV para o pico C1s de hidrocarboneto (C-C ou C-H).

3.2.11 - Espectroscopia de fotoemissão (FL)

Os espectros de fotoluminescência dos materiais foram obtidos nas condições de temperatura ambiente usando um monocromador Ash Monospec-27 (Thermal Jarrel Ash, Estados Unidos) acoplado a uma fotomultiplicadora R446 (Hamamatsu Photonics, Japão). Um *laser* de criptônio (Coherent Innova 90 K, USA) ($\lambda = 350$ nm) foi empregado como fonte de excitação, cuja máxima potência do mesmo sobre a amostra foi mantida em 15 mW.

3.3 - Testes catalíticos

Para os testes catalíticos foi utilizado a rodamina b (RhB) como molécula modelo, um corante básico pertencente ao grupo dos xantenos que apresenta absorvância máxima em 554 nm. Alguns grupos de pesquisa têm utilizado este e outros corantes catiônicos do grupo xanteno para avaliar a atividade de novos fotocatalisadores, uma vez que a determinação da atividade pode ser feita facilmente através a análise da remoção da cor.⁶⁴ A FIGURA 3.1 ilustra a estrutura química do corante RhB.

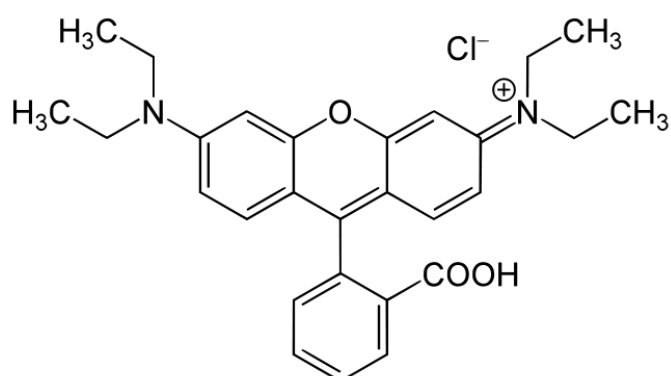


FIGURA 3.1 - Estrutura química do corante rodamina B.

Os testes de fotocatalise foram realizados utilizando uma lâmpada de radiação UVC (vapor de mercúrio com intensidade máxima em 254 nm) com potência 400 W e seis lâmpadas PHILIPS TL-D, 15W (intensidade máxima

em 440 nm) como a fonte de radiação visível. Utilizou-se 60,0 mL da solução de corante RhB na concentração de 10 mg L^{-1} e 60,0 mg do catalisador em um béquer de 250 mL. Após a adição do catalisador, o sistema foi mantido no escuro por um tempo pré determinado pelo teste de adsorção para garantir o equilíbrio adsorção/dessorção da RhB na superfície do catalisador. Em seguida, a iluminação foi ligada e foram retiradas alíquotas de 1 mL para análise a cada 30 minutos. A eficiência do processo fotocatalítico foi monitorada por espectroscopia de UV-visível (JASCO V-660), no comprimento de onda 554nm, característico do corante RhB.

Os testes de fotólise do corante RhB foram realizados nas mesmas condições do teste de fotocatalise, entretanto, sem a presença do catalisador. Os testes de adsorção foram realizados como descrito acima, com um diferencial, que foi a utilização do béquer selado com um papel contact preto e tampado com um vidro relógio também selado, para que não ocorresse a penetração de radiação. Todos os testes fotocatalíticos foram realizados em quadruplicata.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção foi dividida em quatro partes:

- i) Síntese e caracterização do titanato de bismuto com fase selenita ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) e perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$);
- ii) Síntese e caracterização do titanato de bismuto dopado com nióbio ($\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{20}$);
- iii) Síntese e caracterização do titanato de bismuto dopado com chumbo ($\text{Bi}_{12-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_{20}$) e lantânio ($\text{Bi}_{12-x}\text{La}_x\text{TiO}_{20}$);
- iv) Estudo da reatividade dos pós precursores obtidos pela rota OPM.

4.1 - Síntese e caracterização do titanato de bismuto com fase selenita ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) e perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)

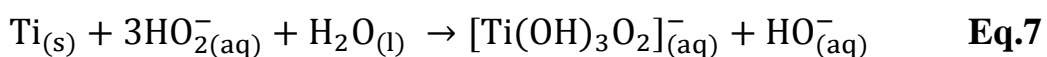
4.1.1 - Caracterização dos materiais

A reação no estado sólido é um dos métodos mais antigos e comuns para a obtenção de pós cerâmicos. Este método consiste na mistura dos reagentes, como óxidos, carbonatos ou hidróxidos, em um moinho para homogeneizar e reduzir o tamanho de suas partículas, seguido de um tratamento térmico para permitir a interdifusão dos cátions e a formação do material cristalino.

Convencionalmente, o titanato de bismuto é preparado por reação no estado sólido usando óxido de bismuto (Bi_2O_3) e óxido de titânio (TiO_2) como materiais de partida. No entanto, este método requer longos períodos de moagem para homogeneização e altas temperaturas de calcinação, resultando em materiais com algumas características indesejáveis, como uma larga distribuição de tamanho de partícula e perda de estequiometria devido à volatilização dos reagentes em temperaturas elevadas.⁶⁵

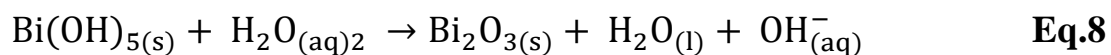
Desta forma, para se obter materiais monofásicos com melhores propriedades químicas e físicas, foi utilizada a rota OPM com duas relações de Bi:Ti, uma de 4:3 para obtenção da fase perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) e outra de 12:1 para obtenção da fase selenita ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$). Neste método, os peroxo-complexos de titânio sintetizados *in situ* atuam de forma semelhante às moléculas de H_2O_2 . O peroxo-complexo de titânio é obtido a partir do titânio metálico juntamente com uma solução de peróxido de hidrogênio e amônia, formando o íon peroxotitanato $[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]^-$, que possui uma cor amarela característica dos peroxo-complexos.

HOU et al.¹⁷ propuseram o mecanismo de formação do íon peroxotitanato, no qual o oxigênio radicalar formado durante a interação Ti/H₂O₂ se liga ao titânio. O superóxido (O₂⁻) formado é posteriormente substituído por hidroxilas na esfera de coordenação interna do titânio devido ao elevado pH (equação 7).



A reação entre o peroxo-complexo de titânio com os íons de bismuto em solução resulta na formação de um precipitado amarelo, definido como uma mistura de óxidos de bismuto e titânio amorfos.¹⁷

Quando a solução de nitrato de bismuto entra em contato com a solução do peroxo-complexo de titânio, ocorre a elevação do pH e a formação do Bi(OH)₅ que é reduzido exotermicamente em presença de H₂O₂, formando o óxido de bismuto (Bi₂O₃) amorfo de acordo com a equação 8. Simultaneamente, ocorre a hidrólise do peroxo-complexo de titânio formando o Ti(OH)₄⁶⁶, devido à formação de H₂O pela oxidação do peróxido de hidrogênio de acordo com a equação 5, formando os precursores amorfos, que após um tratamento térmico, resultam no titanato de bismuto cristalino.



A estabilidade térmica dos precipitados obtidos pela rota OPM para obtenção das fases perovskita e selenita do titanato de bismuto foram avaliadas por meio da análise termogravimétrica (FIGURA 4.1).

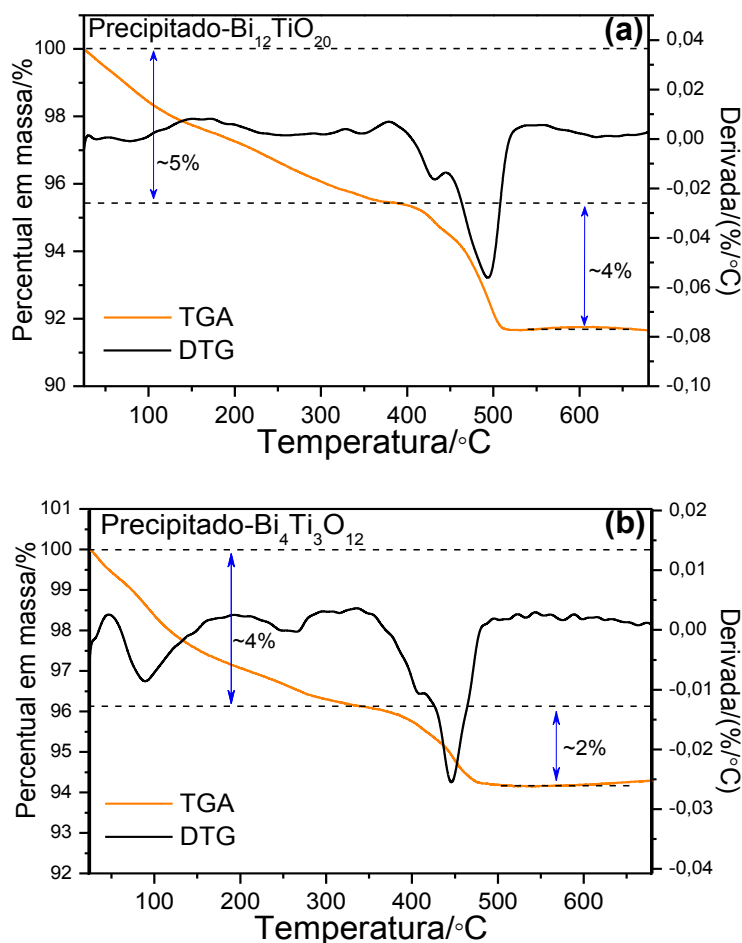


FIGURA 4.1 - Análise termogravimétrica (TGA) e a primeira derivada da TG (DTG) dos precursores sintetizados para obtenção da fase selenita (Precipitado-Bi₁₂TiO₂₀) (a) e perovskita (Precipitado-Bi₄Ti₃O₁₂) (b), em atmosfera de ar sintético.

Os resultados indicam que o precipitado de ambas as composições sofrem perda de massa de aproximadamente 8% em três estágios, sendo que o primeiro apresenta uma taxa máxima em aproximadamente 95 °C associada com a dessorção de água superficial. O segundo estágio em 250 °C está provavelmente correlacionado com a perda dos grupos peroxos superficiais presentes no óxido de titânio. O terceiro estágio, entre 400 e 500 °C, pode estar relacionado com a saída dos íons NO₃ remanescentes. Para a cristalização do titanato de bismuto, os precipitados foram tratados termicamente a partir de 500 °C por um 1 hora, pois acima desta temperatura não houve mais perda de massa.

Apesar de bastante útil para caracterizar a decomposição térmica dos materiais sintetizados pela rota OPM, a análise termogravimétrica não fornece informações a respeito da estrutura. Sendo assim, os materiais obtidos foram analisados por difração de raios X, que permite avaliar com precisão as estruturas cristalinas.

A FIGURA 4.2 apresenta os difratogramas dos precipitados precursores e calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora. Os materiais sintetizados com uma relação de 12:1 de Bi:Ti para obtenção da fase selenita (FIGURA 4.2(a)) apresentaram uma única fase nas amostras calcinadas a partir de 500 °C. Desta forma, com o intuito de verificar o início do processo de formação da fase e uma possível presença de fase secundária foi realizado um tratamento térmico em 400°C.

Como pode ser observado, todos os picos com exceção dos marcados com o símbolo ● no material calcinado a 400 °C, foram indexados como sendo da fase selenita ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) com grupo espacial I23 (PDF34-0097). Os picos marcados com o símbolo ● presentes estão relacionados com a fase secundária perovskita $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (PDF35-0795). Esta fase se mostrou metaestável durante o processo de formação da fase selenita e desaparecem com o aumento da temperatura de calcinação, conforme observado também por ZHANG et al.³⁴ na preparação de filmes de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ preparado por CSD (*chemical solution decomposition*).

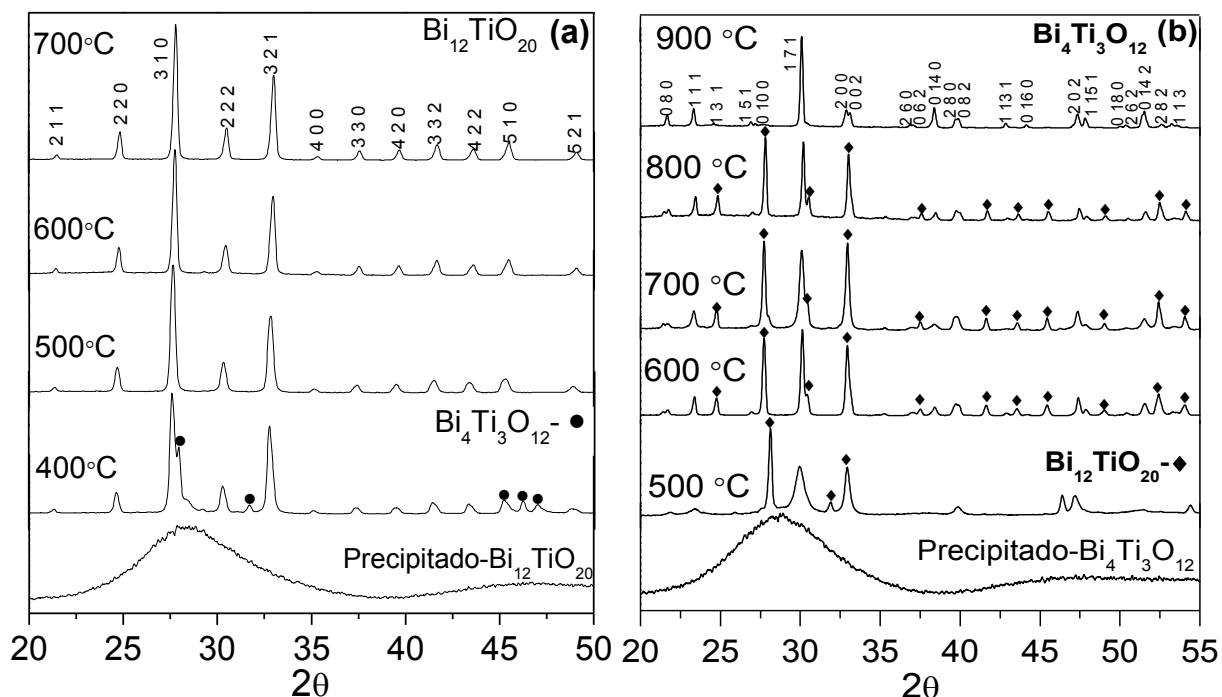


FIGURA 4.2 - Difratoogramas de raios X dos materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (a) e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (b), calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora.

Por outro lado, a fase perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) pode ser identificada nos pós calcinados a partir de 500 °C (FIGURA 4.2(b)), mas somente a 900 °C se apresenta pura, com picos centrados em 2θ iguais a 23,35°, 30,09°, 32,85°, 33,09°, que correspondem aos planos (1 1 1), (1 7 1), (2 0 0) e (0 0 2) da estrutura ortorrômbica.⁴³ A FIGURA 4.3 é uma ampliação do difratograma no intervalo de 32,5° a 33,5° mostrando a separação dos planos cristalinos (2 0 0) e (0 0 2), característico da estrutura ortorrômbica da fase perovskita do titanato de bismuto.⁴³ Os materiais calcinados abaixo de 900 °C apresentaram picos de uma fase secundária de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ que desaparece gradualmente com o aumento da temperatura de calcinação.

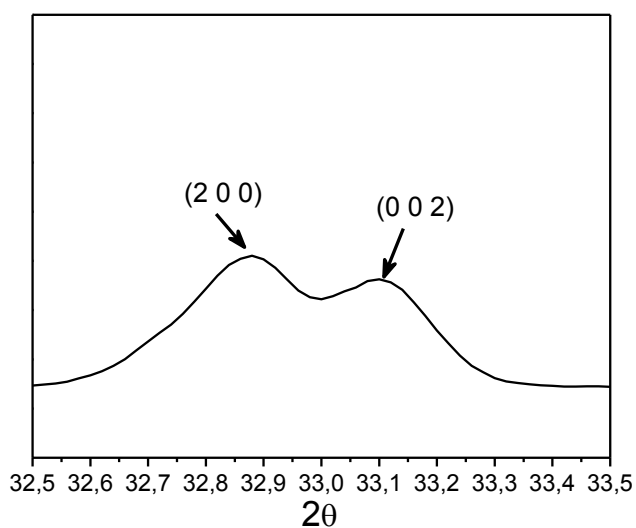


FIGURA 4.3 - Ampliação do difratograma de raios X na região de $32,5^\circ$ a $33,5^\circ$, do material $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ calcinado a 900°C por 1 hora.

A espectroscopia Raman foi utilizada para obter informações sobre a composição e evolução das fases observadas nos padrões de DRX com a variação na temperatura de calcinação (FIGURA 4.4).

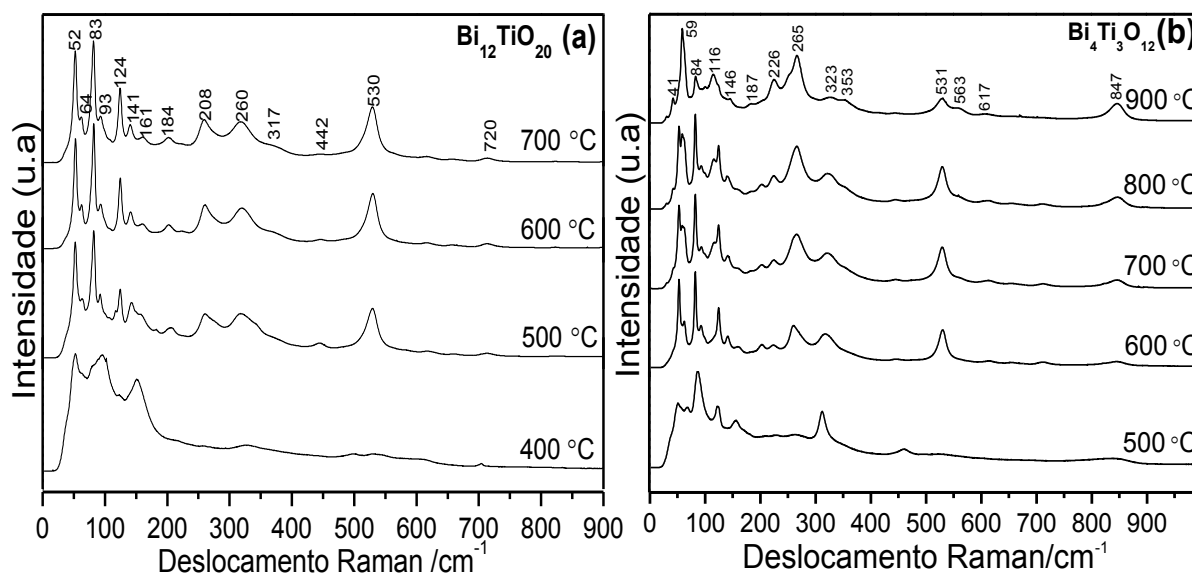


FIGURA 4.4 - Espectros Raman dos materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (a) e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (b), calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora, utilizando um laser em $632,8\text{ nm}$ à temperatura do ambiente.

Os espectros Raman do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ calcinados entre 500-700 °C por 1 hora (FIGURA 4.4 (a)) foram todos semelhantes, apresentando 14 modos de vibração da fase selenita do titanato de bismuto, cujas frequências e os tipos de vibração estão listados na TABELA 4.1.⁶⁷ As pequenas diferenças ocorridas nos perfis das bandas demonstram um alinhamento da estrutura cúbica com o aumento de temperatura de calcinação.

O espectro da amostra calcinada a 400 °C apresenta bandas com baixa definição, o que pode estar relacionado com a baixa organização a média distância e com a sobreposição das bandas da fase secundária presentes, identificada no DRX.

TABELA 4.1 - Frequências (cm^{-1}) das bandas observadas no espectro Raman do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ e os modos de vibração.

Presente trabalho	Referência ⁶⁷	Tipo de vibração
52	57 (vs)*	Vibrações Bi, O1 e O2.
64	66 (s)	Vibrações de alongamento do cluster Bi, O1, O2 e O3, dos eixos [1 0 0] ou [0 0 1].
83	85 (vs)	Vibrações de alongamento do cluster Bi, O2 e O3.
93	97 (vww)	Oscilação da ligação do Bi-O1 e relaxamento dos átomos O2.
124	128 (vs)	Vibrações de alongamento do cluster Bi e O2 dos eixos [1 0 0] ou [0 1 0].
141	144 (m)	Relaxamento dos átomos de Bi e O2.
161	166 (m)	Relaxamento dos átomos de Bi e todos O.
208	206 (w)	Estiramento Bi-O2, flexão Bi-O2-Bi e rotação fraca Bi-O1.
260	262 (vs)	Relaxamento O2 e rotação fraca do Bi-O1.
317	320 (s)	Rotação Bi-O1 e fraco relaxamento O2.
442	452 (w)	Vibrações de estiramento do cluster O2 ao longo do eixo [001] ou [010] e rotação fraca Bi-O1 e Bi-O3.
530	537 (vs)	Relaxamento dos átomos O1.
720	720 (vw)	Estiramento simétrico dos tetraedros de TiO_4 .

* (v) muito; (w) fraca; (m) média; (s) forte.

A FIGURA 4.4 (b) mostra os espectros Raman dos materiais com composição para a fase perovskita calcinadas em diferentes temperaturas. Observou-se que os materiais calcinados até 800 °C apresentaram modos de vibrações relacionados à estrutura selenita e perovskita. Somente a amostra

calcinada a 900 °C exibiu uma estrutura perovskita monofásica, corroborando com os dados de DRX apresentados anteriormente. Este espectro apresenta modos de vibração intensos em aproximadamente 59, 116, 226, 265, 531 e 847 cm^{-1} , juntamente com outras vibrações mais fracas, estando de acordo com os resultados observados por DU et al.⁶⁸ As bandas em 226, 265, 323, 531, 563, e 847 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais internos do octaedro de TiO_6 , enquanto que o modo de vibração mais intenso em 59 cm^{-1} é atribuído aos movimentos das camadas do material, que ocorre em estruturas que apresentam mais de uma camada por cela unitária como no caso do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$.^{68,69}

A espectroscopia de absorção na região do Infravermelho, bem como a espectroscopia Raman fornecem informações sobre os modos vibracionais. A regra de seleção para a observação do sinal produzido é distinta para as duas técnicas. Desta forma, alguns modos podem ser apenas detectados por Raman (Raman ativo) e outros por Infravermelho (Infravermelho ativo), o que as tornam complementares. Com esse intuito foram realizadas medidas de espectroscopia na região do infravermelho dos precipitados e dos materiais calcinados entre 400-900 °C (FIGURA 4.5).

O espectro de infravermelho do precipitado- $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ apresentou uma banda larga entre 400 e 800 cm^{-1} (FIGURA 4.5(a)), enquanto nos materiais calcinados esta banda é dividida em quatro bandas menores em 467, 527, 594 e 673 cm^{-1} , correspondendo aos modos de vibração do Bi-O e Ti-O característicos da fase selenita do titanato de bismuto como observado por CARVALHO et al.³⁸ Observou-se também que com o aumento da temperatura de calcinação, os espectros apresentaram bandas mais definidas, indicando um alinhamento da estrutura cúbica da selenita, corroborando com os resultados de DRX discutidos anteriormente (FIGURA 4.2).^{9,69}

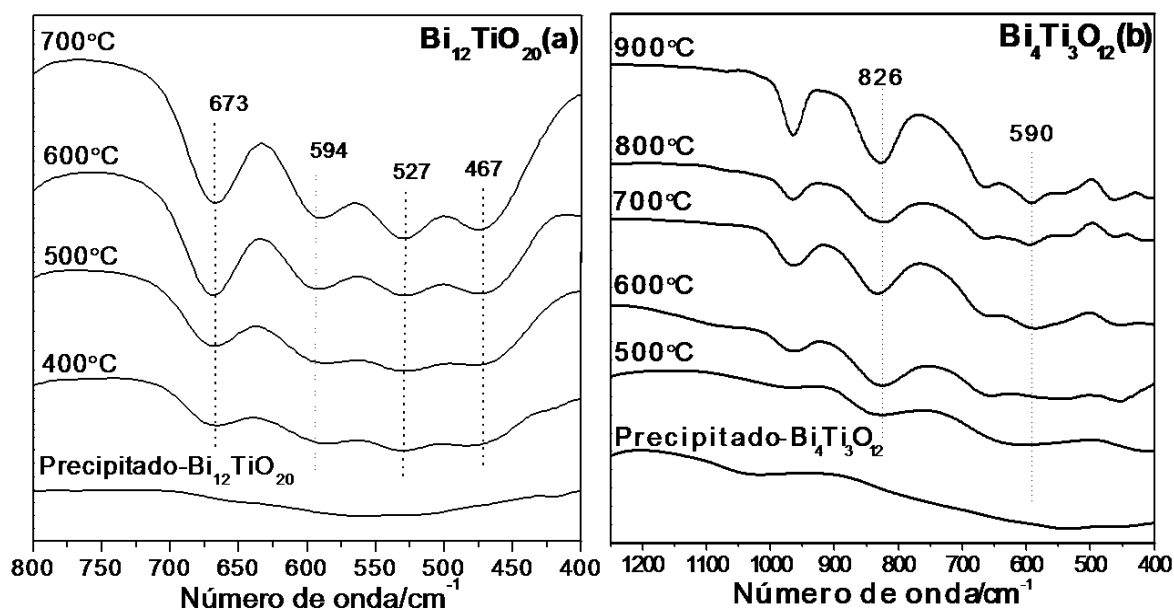


FIGURA 4.5 - Espectroscopia na região do infravermelho dos materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (a) e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (b), calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora.

A FIGURA 4.5(b) apresenta os espectros na região do infravermelho dos materiais calcinados entre 500-900 °C por 1 hora para obtenção da fase perovskita. As ligações metal oxigênio características são representadas pelos picos abaixo de 1000 cm^{-1} . As bandas de absorção próximas a 826 cm^{-1} e 590 cm^{-1} correspondem ao estiramento das vibrações do Bi-O e Ti-O, respectivamente.^{70,71}

As análises morfológicas dos materiais foram realizadas por microscopia eletrônica de transmissão (FIGURA 4.6). As imagens dos precipitados apresentaram nanopartículas aglomeradas com formato irregular juntamente com partículas esféricas bem definidas. A imagem do material $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -500 °C mostra a presença de grandes partículas secundárias, formadas a partir da sinterização parcial de partículas primárias menores, formando um material parcialmente sinterizado com o aumento da temperatura de calcinação. PINTO et al.⁷² relataram que uma das principais características dos pós obtidos

pela rota OPM é a sua alta reatividade, o que pode ser verificado pela sinterização e presença de pescoços entre as partículas.

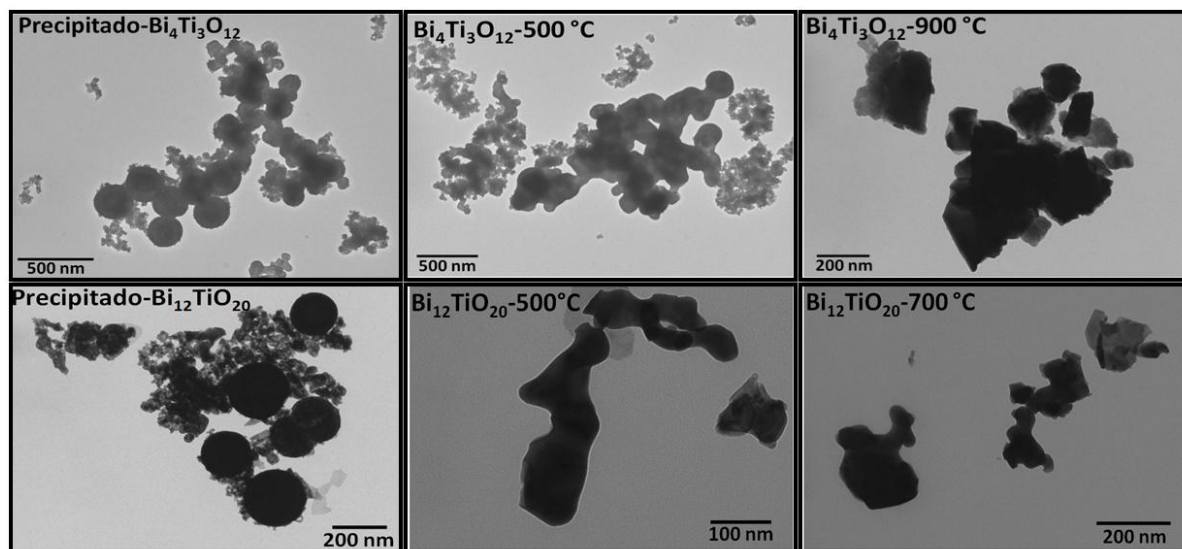


FIGURA 4.6 - Microscopia eletrônica de transmissão dos precipitados sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e destes calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora.

Para avaliar a composição e a morfologia do precipitado formado na síntese de obtenção do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ foi realizado o mapeamento dos elementos por meio da microanálise por EDS (FIGURA 4.7 (a)). Observou-se uma alta concentração de bismuto nas partículas esféricas do precipitado do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, o que pode estar relacionado com domínios de óxidos de bismutos (Bi_2O_3). Para avaliar a estrutura das esferas de Bi_2O_3 foi realizada a difração de elétrons da partícula esférica (FIGURA 4.7 (b)), no qual essas esferas apresentaram um padrão característico de materiais não cristalinos, em acordo com os resultados de DRX.

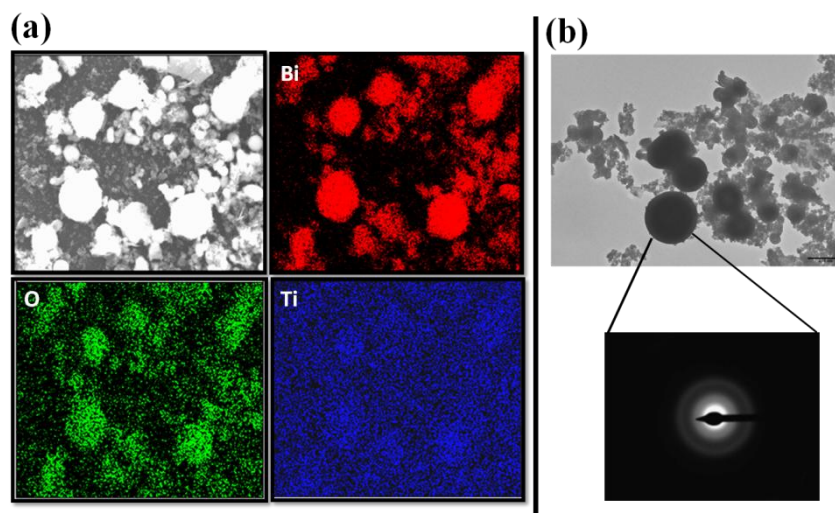


FIGURA 4.7 - (a) micrografia e o correspondente mapa de distribuição dos elementos bismuto (vermelho), oxigênio (verde) e titânio (azul) do precipitado de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ e (b) imagem de TEM do precursor $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ com a difração de elétrons da partícula esférica.

Foi realizado a análise da área específica (BET) dos pós precipitados e calcinados (TABELA 4.2). Os precipitados apresentaram uma área superficial de 21,56 e 27,8 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ para o precipitado- $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ e para o precipitado- $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, respectivamente. Entretanto, observou-se uma diminuição da área de superfície dos materiais com o aumento da temperatura de calcinação, o que pode estar relacionado com o processo de cristalização e sinterização das partículas.

A área superficial específica de um catalisador afeta os processos de catálise heterogênea, uma vez que um aumento na área superficial específica gera um aumento na quantidade de sítios ativos na superfície do catalisador, o que está diretamente relacionado com um aumento na velocidade de reação do processo. Entretanto, estudos mostraram que a atividade catalítica dos titanatos de bismuto não se deve unicamente a área específica, mas também aos defeitos estruturais e eletrônicos gerados, que dependem tanto do método de síntese empregado quanto do tratamento térmico submetido.⁷³

TABELA 4.2 - Área de superfície específica BET.

Materiais	Área m ² /g	Materiais	Área m ² /g
Precipitado-Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂	27,8	Precipitado-Bi ₁₂ TiO ₂₀	21,6
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ -500 °C	5,82	Bi ₁₂ TiO ₂₀ -400 °C	6,62
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ -600 °C	5,37	Bi ₁₂ TiO ₂₀ -500 °C	5,45
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ -700 °C	5,46	Bi ₁₂ TiO ₂₀ -600 °C	4,46
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ -800 °C	2,63	Bi ₁₂ TiO ₂₀ -700 °C	2,49
Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ -900 °C	1,76	----	---

Medidas de absorção dos materiais foram realizadas por espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis (FIGURA 4.8). Esta técnica permite avaliar a influência da temperatura na ordem-desordem do sistema e nos processos de transição eletrônica, fornecendo a energia do *band gap* dos semicondutores. O cálculo do *band gap* foi realizado utilizando a equação de Wood-Tauc :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad \text{Eq.9}$$

onde α , h , ν , E_g e A são o coeficiente de absorção, a constante de Planck, a frequência da luz, a energia de *band gap* e uma constante respectivamente (TABELA 4.2).⁷⁴

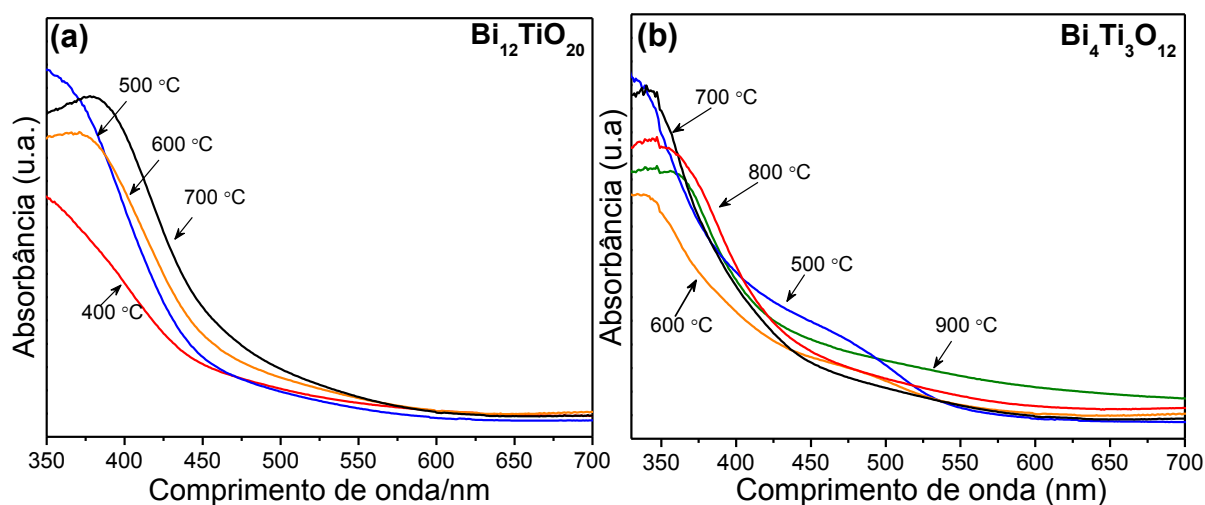


FIGURA 4.8 - Espectros de UV-Vis dos materiais sintetizados para obtenção da fase Bi₁₂TiO₂₀ (a) e Bi₄Ti₃O₁₂ (b), calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora.

Observou-se nos espectros de UV-Vis do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ que o aumento da temperatura de calcinação provocou um deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda, o que significa uma diminuição da energia do *band gap* dos materiais, como pode ser observado na TABELA 4.3. Os espectros dos materiais sintetizados para obtenção da fase perovskita são caracterizados por uma borda de absorção entre 463 e 471 nm, já os materiais calcinados a 500 °C e a 600 °C apresentaram uma segunda borda de absorção em 590 e 602 nm, respectivamente, o que pode ser atribuído à presença da fase secundária nesses materiais (FIGURA 4.8 (b)).

Os resultados revelam uma oscilação da energia do *band gap* com o aumento da temperatura de calcinação, o que pode estar relacionado com as diferentes densidades de defeitos estruturais e superficiais presentes em cada uma das amostras. Como os defeitos não podem ser controlados nos materiais, sua presença apenas fornece uma mudança na quantidade e na distribuição dos níveis de energia intermediários dentro da região do *band gap*.

A energia do *band gap* estimada para os materiais apresentaram um valor inferior a 2,68 eV, com um início da absorção a partir de 463 nm. Isto indica que os titanatos de bismuto preparados pelo método OPM são sensíveis à luz visível, o que representa uma possível fotoatividade sob irradiação de luz visível.

TABELA 4.3 - Valores de energia do *band gap* e o comprimento de onda de absorção dos materiais sintetizados pela rota OPM.

Materiais	<i>Band gap/eV</i>		Comprimento de onda/nm	
	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
400 °C	2,66	---	466	---
500 °C	2,53	2,10 e 2,67	490	590 e 464
600 °C	2,57	2,06 e 2,64	482	602 e 469
700 °C	2,53	2,68	490	463
800 °C	---	2,65	---	468
900 °C	---	2,63	---	471

A espectroscopia de fotoemissão foi utilizada como uma ferramenta complementar às medidas de absorção de UV-Vis para auxiliar na compreensão da organização da estrutura eletrônica e sobre o grau de organização estrutural de sólidos. Os espectros de FL dos materiais sintetizados pela rota OPM em diferentes temperaturas de calcinação estão apresentados na FIGURA 4.9.

Os espectros de FL dos materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ exibem bandas largas com máximos de emissão na região do verde e do vermelho, enquanto os materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ apresentam máximos de emissão na região do azul do espectro eletromagnético visível.

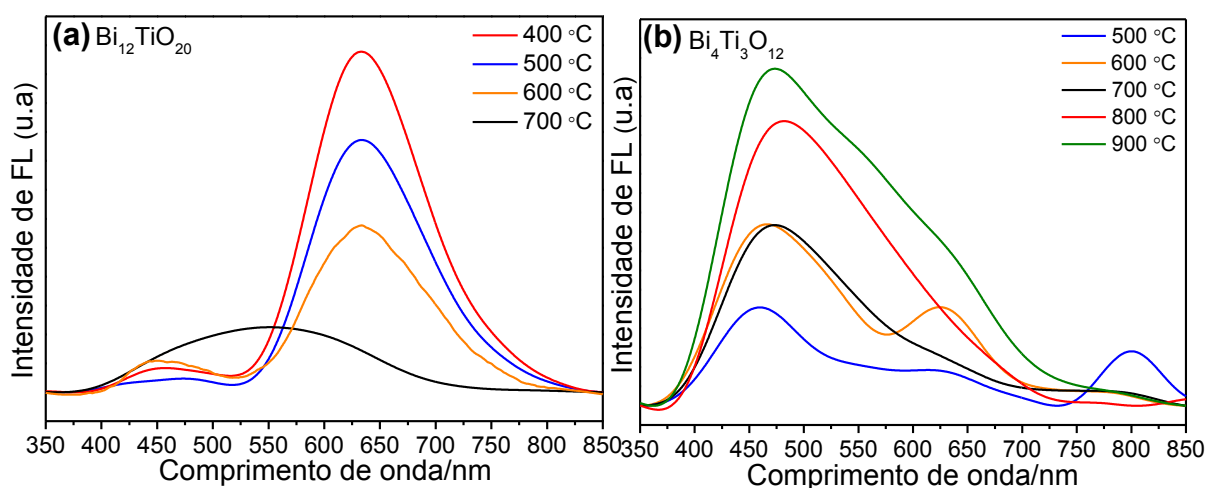


FIGURA 4.9 - Espectros de fotoemissão dos materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (a) e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (b), calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora.

Nos espectros da FIGURA 4.9 (a) observou-se variações na resposta luminescente à medida que a temperatura de calcinação do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ foi elevada, o que pode ser atribuído aos diferentes tipos de defeitos e densidades de defeitos, característicos para cada material. Os materiais calcinados a 400, 500 e 600 °C apresentam um máximo de emissão em 632 nm e o material calcinado a 700 °C um máximo em 550 nm. As emissões FL desses materiais podem ser relacionadas à presença de níveis de energia localizados no *band gap*, conhecidos como doadores profundos, que são responsáveis por emissões de FL nas regiões do verde, amarela, laranja e vermelha do espectro eletromagnético.⁷⁵

Na FIGURA 4.9 (b) estão apresentados os espectros de FL dos materiais $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ calcinados em diferentes temperaturas. Observou-se um aumento da intensidade FL à medida que a temperatura de calcinação foi elevada. As emissões dos materiais ocorreram em aproximadamente 470 nm, sendo que as únicas exceções foram observadas para os materiais calcinados a 500 e 600 °C, em que foi detectada além da banda em 470 nm a presença de outra banda próxima de 624 e 798 nm, respectivamente. Diferente dos materiais

com a fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, as emissões desses materiais têm uma maior contribuição dos níveis energéticos denominados de buraco rasos, os quais são responsáveis pelas emissões na região do violeta e azul do espectro eletromagnético.

4.1.2 - Avaliação da atividade fotocatalítica

O primeiro teste realizado foi o da fotólise direta da RhB. Este processo está relacionado com a degradação dos compostos orgânicos realizado unicamente pela presença da radiação eletromagnética. A princípio, a radiação eletromagnética é absorvida na forma de fótons, os quais contêm energia suficiente para excitar elétrons específicos e formarem radicais, que em seguida dão início a reações em cadeia, oxidando as moléculas constituintes da matéria orgânica. Desta forma, a fim de avaliar a influência da fotólise durante o processo de fotocatalise da RhB, foram realizadas medidas sob radiação UV e visível na ausência do semicondutor. Observou-se que após 240 minutos de reação, houve uma descoloração de 15% da solução de corante sob radiação UV (FIGURA 4.10 (a)) e 6% sob radiação visível (FIGURA 4.10 (b)). É importante ressaltar que os resultados de fotocatalise apresentados a seguir incluem os efeitos da fotólise.

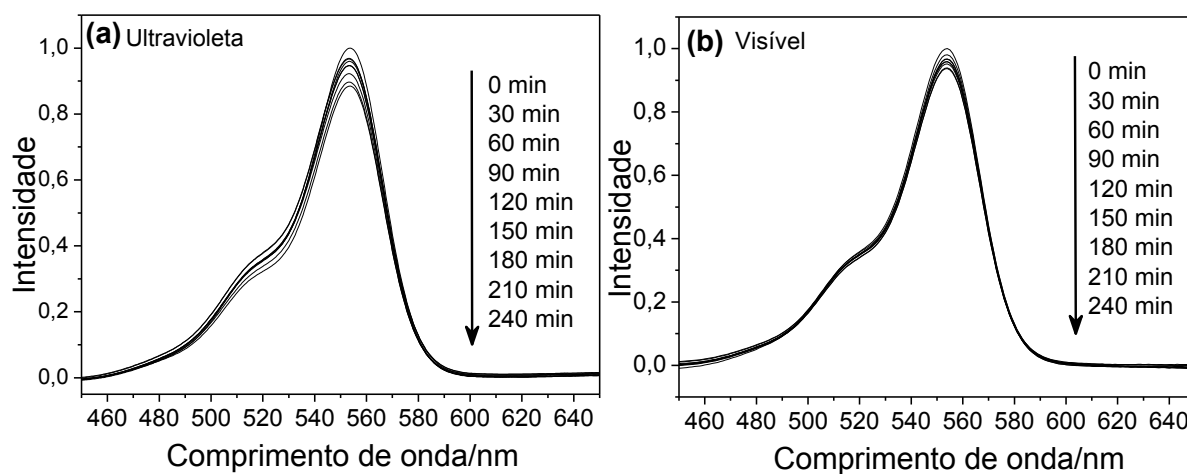


FIGURA 4.10 - Espectros de absorção na região do ultravioleta e visível resultante da cinética de fotólise do corante RhB sob radiação UV (a) e visível (b).

O segundo teste realizado foi o da adsorção do corante RhB na ausência de radiação eletromagnética para determinar o tempo mínimo de contato entre a RhB e o material necessário para atingir o equilíbrio do processo de adsorção e dessorção. Este teste é importante para garantir o ponto no qual a descoloração da solução de RhB seja provocada unicamente pelo processo fotocatalítico, sem a influência do processo de adsorção (FIGURA 4.11).

Os materiais apresentaram baixa capacidade de descoloração através do processo de adsorção, obtendo um máximo de aproximadamente 7%. Observou-se que a concentração do corante RhB varia até 60 minutos de reação mantendo constante após esse tempo, o que indica que o equilíbrio de adsorção-dessorção foi alcançado. Assim, em todos os experimentos fotocatalíticos, a solução de corante passou a ser mantida no escuro, sob agitação por 60 minutos. Decorrido este tempo, a concentração do equilíbrio da solução do corante foi determinada e tomada como o tempo zero.

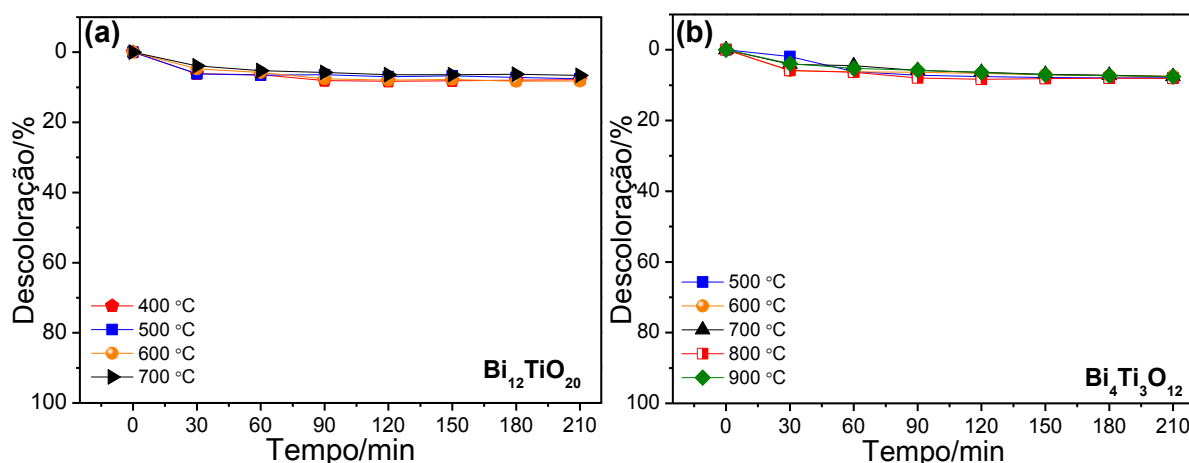
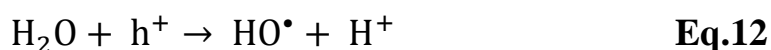


FIGURA 4.11 - Cinética de adsorção do corante RhB, utilizando os materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (a) e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (b), calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora.

A avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais em relação à fotodegradação da RhB em solução aquosa, foi realizada sob radiação UV e visível. Os valores médios da porcentagem de fotodegradação são apresentados nas FIGURAS 4.12 e 4.13. Embora o processo de fotocatalise das moléculas de RhB seja complexo, sabe-se que uma reação fotocatalítica ocorre gerando radicais, como pode ser observado nas reações abaixo.⁷⁶⁻⁷⁹



Esses radicais são os responsáveis pela maior parte da degradação do corante, evidenciada por meio da descoloração da solução, acarretando em sua completa oxidação no final da reação. Desta forma, a taxa de descoloração do corante pode ser usada para se obter informações sobre a cinética da reação no processo fotocatalítico.

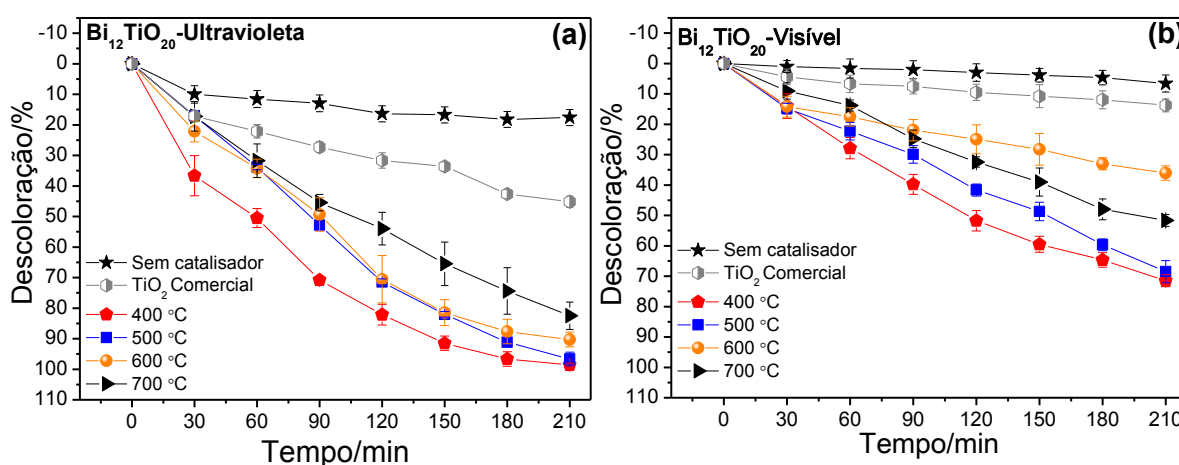


FIGURA 4.12 - Cinética de fotocatalise do TiO_2 comercial e dos materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora, sob radiação UV (a) e visível (b).

O material calcinado a 400 °C mostrou-se mais eficiente em comparação aos calcinados a 500, 600 e 700 °C e ao TiO₂ comercial com fase anatase, proporcionando aproximadamente 100 % de descoloração da solução de RhB após 210 minutos de reação sob radiação UV (FIGURA 4.12 (a)). Observou-se que a temperatura de calcinação afetou a atividade fotocatalítica dos materiais, no qual os materiais calcinados a 500, 600 e 700 °C apresentaram 96, 90 e 82 % de descoloração da solução, respectivamente. Essa diminuição da atividade fotocatalítica pode estar relacionada à coalescência das partículas e a redução dos defeitos estruturais gerados pela temperatura de calcinação do material.

A coalescência das partículas e o conseqüente aumento do seu tamanho médio dificultam o transporte das cargas até a superfície do material, pois o longo caminho que esta carga terá que percorrer favorecerá a sua recombinação com uma carga proveniente de outro par e^-/h^+ fotogerado, diminuindo a geração de radicais responsáveis pela degradação do corante. Já a redução dos defeitos estruturais diminui a atividade fotocatalítica devido à recombinação dos pares e^-/h^+ , pois os defeitos na estruturas atuam como sítios aprisionadores de cargas que minimizam essas recombinações, aumentando o tempo de exposição das cargas para geração dos radicais.

A FIGURA 4.13 apresenta os resultados de fotocatalise com radiação ultravioleta e visível dos materiais sintetizados para obtenção da fase Bi₄Ti₃O₁₂ calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora.

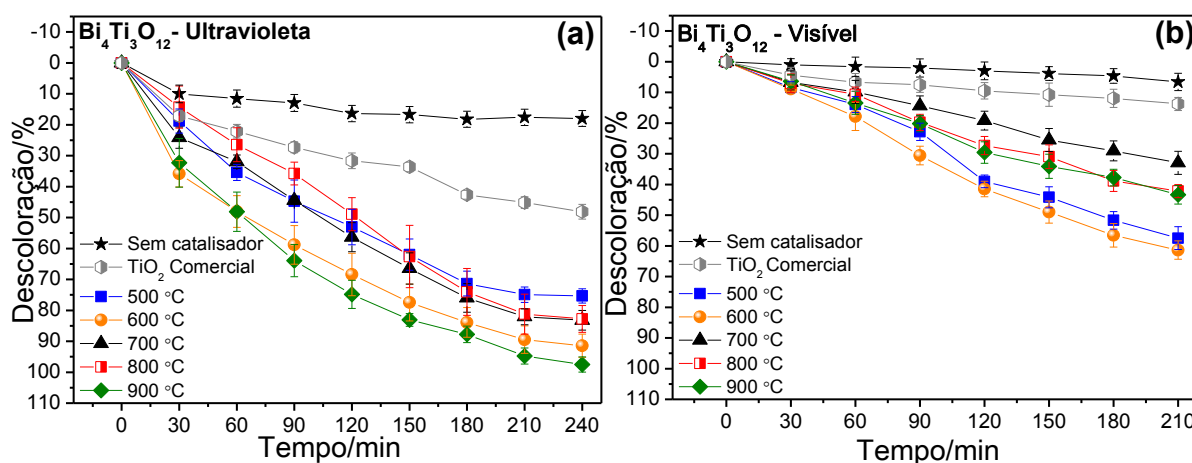


FIGURA 4.13 - Cinética de fotocatalise do TiO_2 comercial e dos materiais sintetizados para obtenção da fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora, sob radiação UV (a) e visível (b).

Por meio da cinética de descoloração da RhB sob radiação UV, observou-se que o material calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou a melhor atividade fotocatalítica, com aproximadamente 98% de descoloração da solução após 210 minutos, seguido dos materiais calcinados a 600 , 700 e $800\text{ }^\circ\text{C}$ com 91, 83 e 82% de descoloração, respectivamente. Entretanto, foi observado que os materiais com maior atividade sob radiação visível foram aqueles calcinados a 600 e $500\text{ }^\circ\text{C}$, apresentando 61 e 57% de descoloração após 210 minutos.

Diferentemente do observado nos materiais sintetizados para obtenção da fase selenita, o aumento da temperatura de calcinação não ocasionou uma diminuição da atividade fotocatalítica nos materiais com estrutura perovskita. A diferença no desempenho da fotodegradação entre esses materiais pode estar relacionada ao efeito sinérgico entre as duas fases presentes nos materiais calcinados até $800\text{ }^\circ\text{C}$, no qual as diferentes proporções selenita/perovskita podem provocar efeitos distintos no processo de fotocatalise.

A partir do perfil da cinética de fotodegradação da solução de RhB sob radiação UV e visível, considerou-se a reação como de primeira ordem em relação a concentração da RhB. A lei de velocidade para a reação de fotodegradação está representada pela equação (13):

$$v = -\frac{[RhB]}{dt} = k[RhB][HO^{\bullet}] \quad \text{Eq.13}$$

onde v é a taxa de reação, k é a constante de velocidade, $[RhB]$ é a concentração do corante e $[HO^{\bullet}]$ é a concentração dos radicais hidroxilas formados durante o processo de fotocatalise. A concentração dos radicais pode ser considerada proporcional à quantidade de sítios ativos nos materiais. Considerando que a concentração dos sítios ativos do material é constante durante o processo fotocatalítico (pois as quantidades de material utilizado foram mantidas em todos os testes fotocatalíticos), pode-se assumir que a constante de velocidade $k' = k.[HO^{\bullet}]$, obtendo uma equação de pseudo-primeira ordem (Equação 14). Integrando a lei de velocidade de pseudo-primeira ordem chega-se na equação 15.

$$-\frac{d[RhB]}{dt} = k'[RhB] \quad \text{Eq.14}$$

$$-\ln \frac{[RhB]}{[RhB]_0} = k' t \quad \text{Eq.15}$$

De acordo com a equação 15 linearizada, foi construído um gráfico de $-\ln[RhB]/[RhB]_0$ em função de t , obtendo uma reta no qual a inclinação corresponde ao valor da constante de velocidade k' (FIGURA 4.14).

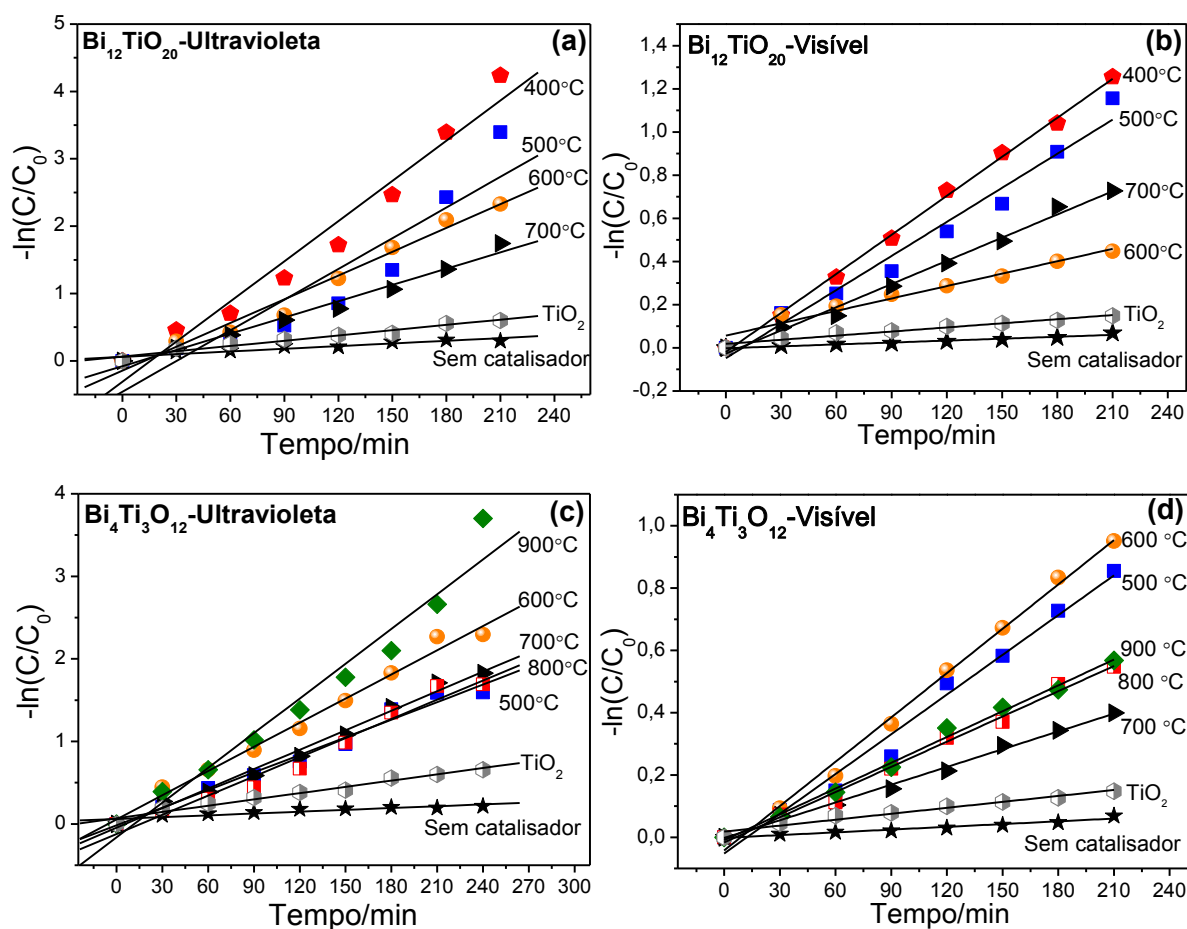


FIGURA 4.14 - Linearização da cinética de pseudo-primeira ordem dos materiais $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ sob radiação UV (a) e visível (b) e do $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ sob radiação UV (c) e visível (d) calcinados em diferentes temperaturas por 1 hora.

As reações apresentaram uma cinética de pseudo-primeira ordem em relação à concentração da RhB e os valores das constantes de velocidade aparente de pseudo-primeira ordem e o R^2 são apresentados na TABELA 4.4.

TABELA 4.4 - Constante de velocidade da cinética de fotocatalise.

Materiais	Ultravioleta			Visível		
	$k \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	Erro (10^{-4})	R^2	$k \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	Erro (10^{-4})	R^2
Sem catalisador	1,33	$\pm 1,96$	0,9016	0,29	$\pm 0,25$	0,9533
TiO₂	2,61	$\pm 2,11$	0,9809	0,64	$\pm 0,53$	0,9535
Bi₄Ti₃O₁₂-500 °C	7,10	$\pm 3,74$	0,9904	4,25	$\pm 2,34$	0,9781
Bi₄Ti₃O₁₂-600 °C	9,70	$\pm 3,93$	0,9944	4,75	$\pm 1,47$	0,9934
Bi₄Ti₃O₁₂-700 °C	7,90	$\pm 3,16$	0,9945	1,90	$\pm 0,59$	0,9933
Bi₄Ti₃O₁₂-800 °C	7,80	$\pm 4,96$	0,9859	2,70	$\pm 1,04$	0,9896
Bi₄Ti₃O₁₂-900 °C	14,00	$\pm 10,60$	0,9805	2,76	$\pm 0,85$	0,9933
Bi₁₂TiO₂₀-400 °C	19,90	$\pm 15,55$	0,9823	6,02	$\pm 1,08$	0,9977
Bi₁₂TiO₂₀-500 °C	15,20	$\pm 24,40$	0,9306	5,26	$\pm 3,47$	0,9703
Bi₁₂TiO₂₀-600 °C	11,80	$\pm 7,32$	0,9886	1,91	$\pm 1,60$	0,9529
Bi₁₂TiO₂₀-700 °C	8,10	$\pm 4,35$	0,9913	3,58	$\pm 1,37$	0,9898

4.2 – Síntese e caracterização do titanato de bismuto dopado com nióbio (Bi₁₂Ti_{1-x}Nb_xO₂₀)

A partir dos resultados obtidos, escolheu-se a fase selenita Bi₁₂TiO₂₀ para dar continuidade aos estudos, devido as suas propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas. A dopagem do titanato de bismuto foi realizada com nióbio a fim de alterar suas propriedades eletrônicas e fotocatalíticas. Normalmente espera-se que a dopagem resulte em melhorias nas propriedades fotocatalíticas, devido a uma maior absorção na região do espectro visível, pela diminuição do *band gap* e um aumento da eficiência na separação das cargas devido ao aprisionamento dos portadores de carga pelos dopantes.

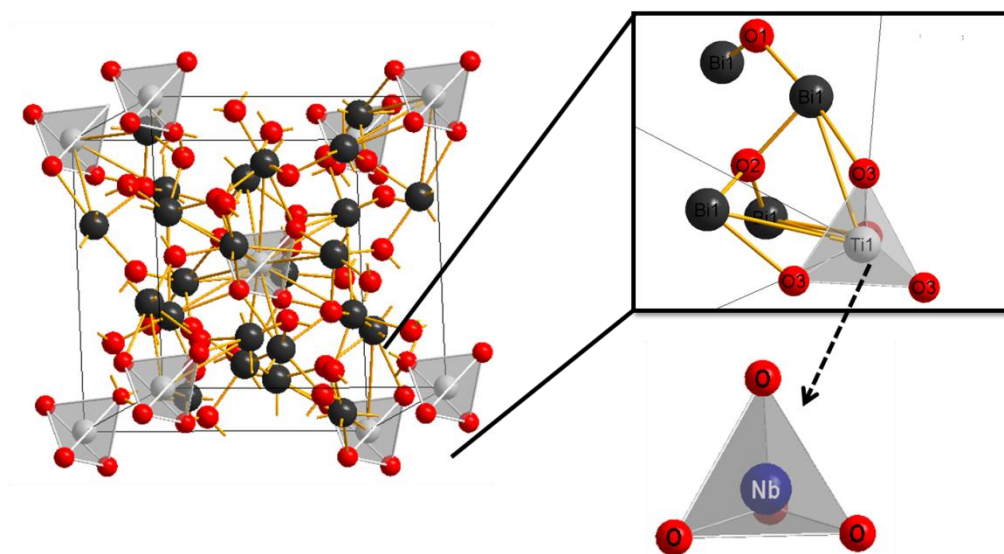


FIGURA 4.15 - Esquema representativo da inserção do nióbio nos tetraedros de titânio presentes na estrutura selenita do titanato de bismuto.

4.2.1 - Caracterização dos materiais

Para avaliar o efeito da dopagem com nióbio na estrutura do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, foram realizadas medidas de DRX dos materiais BNT5, BNT10 e BNT15 calcinados a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora, cujos resultados foram refinados utilizando o método de Rietveld. Os padrões de DRX indicaram a formação de uma estrutura cúbica de corpo centrado com grupo espacial $I23$, pertencente à família das selenitas, segundo a base de dados cristalográficos ICSD N° 40313.⁸⁰ Entretanto, os materiais dopados com nióbio apresentaram a formação de uma fase secundária com estrutura tetragonal ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) (ICSD N°87811).⁸¹ Os padrões de DRX apresentaram bons ajustes entre os padrões teóricos e observados, como mostrado na FIGURA 4.16.

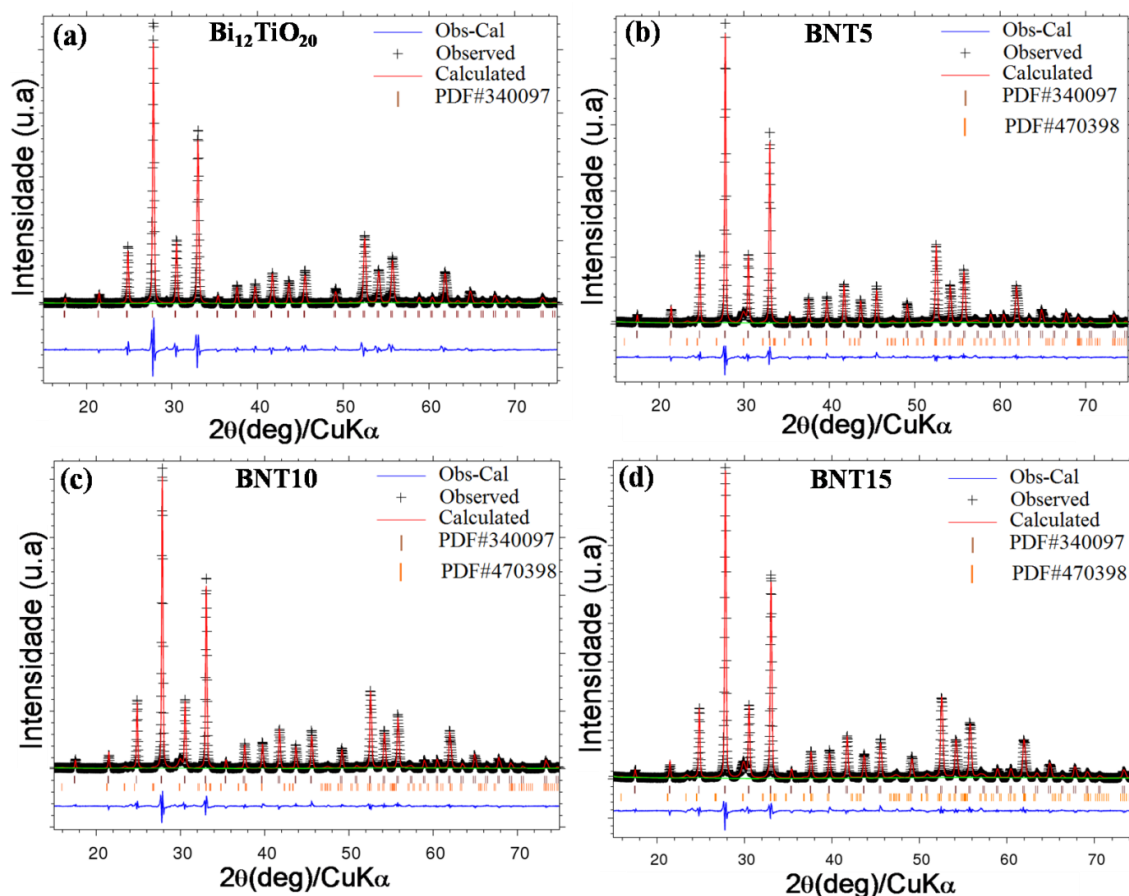


FIGURA 4.16 - Difratoograma observado e calculado por refinamento de Rietveld dos materiais Bi₁₂TiO₂₀ (a) BNT5 (b) BNT10 (c) e BNT15 (d) calcinados a 700 °C por 1 hora.

Os parâmetros de rede e o domínio coerência cristalográfica calculado pela equação de Scherrer utilizando o pico (3 1 0) foram praticamente inalterados (TABELA 4.5). As pequenas diferenças entre os valores dos parâmetros de rede estão dentro do erro experimental esperado, sem qualquer tendência que possa ser relacionada com a presença de nióbio na estrutura do titanato de bismuto.

TABELA 4.5 - Dados estruturais do titanato de bismuto puro e dopado com nióbio, calcinados a 700 °C por 1 hora.

Materiais	Parâmetro de cela a (Å)	Volume de cela (Å ³)	R _{wp} (%)	R _p (%)	R _{Brag} (%)	Coerência cristalográfica (nm)
Bi₁₂TiO₂₀	10.18560(15)	1056.72(5)	16.16	11.51	4.58	75
BNT5	10.16958(9)	1051.741(27)	10.38	7.24	3.28	108
BNT10	10.16880(8)	1051.500(26)	10.68	7.44	3.78	108
BNT15	10.16865(11)	1051.455(34)	9.95	6.96	3.68	79

Os desvios padrão estão entre parênteses.

Os espectros de espalhamento Raman no intervalo de 10-800 cm⁻¹ das amostras de Bi₁₂TiO₂₀ pura e dopada com nióbio estão apresentados na FIGURA 4.17 (a). Observou-se que os espectros foram todos semelhantes, apresentando 13 modos de vibração relacionados à estrutura selenita do titanato de bismuto, como apresentado anteriormente na TABELA 4.1. Os espectros dos materiais dopados com nióbio não exibiram picos relacionados à fase secundária (B₄Ti₃O₁₂) identificada nos difratogramas de DRX (FIGURA 4.16). Entretanto, quando a análise foi realizada em um intervalo menor de 600-850 cm⁻¹, observou-se o surgimento de uma banda adicional em aproximadamente 796 cm⁻¹ nos materiais dopados com nióbio. Segundo MIHAILOVA et al.⁶⁷, esta banda é originada a partir do estiramento simétrico de átomos dopantes nas posições tetraédricas do titanato de bismuto, uma vez que esses dopantes afetam fortemente as interações da rede Bi-O.

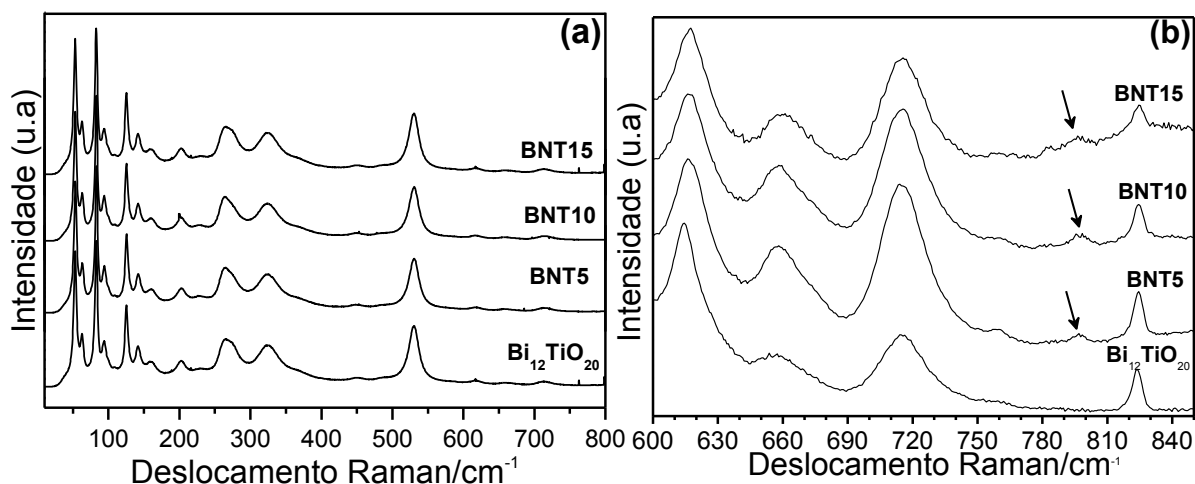


FIGURA 4.17 - Espectros Raman do material puro e dopado com nióbio na região de 10 cm^{-1} a 800 cm^{-1} (a) e na região 600 cm^{-1} a 850 cm^{-1} (b) utilizando um laser em $632,8 \text{ nm}$ em temperatura ambiente.

Na FIGURA 4.18 estão apresentados os espectros de infravermelho do material puro e dopado com nióbio. Observou-se que os espectros são similares, não havendo a presença de novas bandas após a dopagem do titanato de bismuto com nióbio. Os resultados obtidos indicaram a presença de quatro bandas entre 400 a 800 cm^{-1} em 468 , 531 , 597 e 669 cm^{-1} , que correspondem aos modos de vibração Bi-O e Ti-O, característicos da estrutura cúbica do titanato de bismuto.³⁸

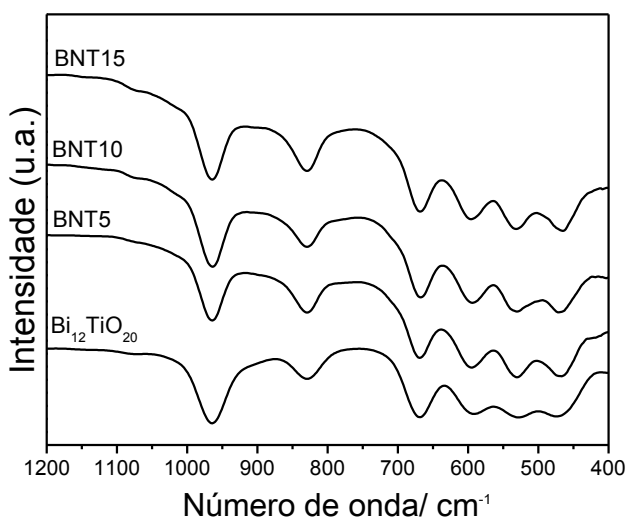


FIGURA 4.18 - Espectroscopia na região do infravermelho para o titanato de bismuto puro e dopado com nióbio.

Foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura para verificar a influência da dopagem com nióbio na morfologia dos materiais (FIGURA 4.19). As micrografias dos precipitados amorfos (AM5, AM10 e AM15) apresentaram pequenas partículas aglomeradas sem morfologias definidas juntamente com partículas esféricas relacionadas ao óxido de bismuto. Entretanto, com o tratamento térmico dos precipitados a 700 °C por 1 hora ocorre um processo de difusão entre as partículas formando um material parcialmente sinterizado. Observou-se que a variação da porcentagem de dopante na estrutura do titanato de bismuto não influenciou no aspecto morfológico final das partículas.

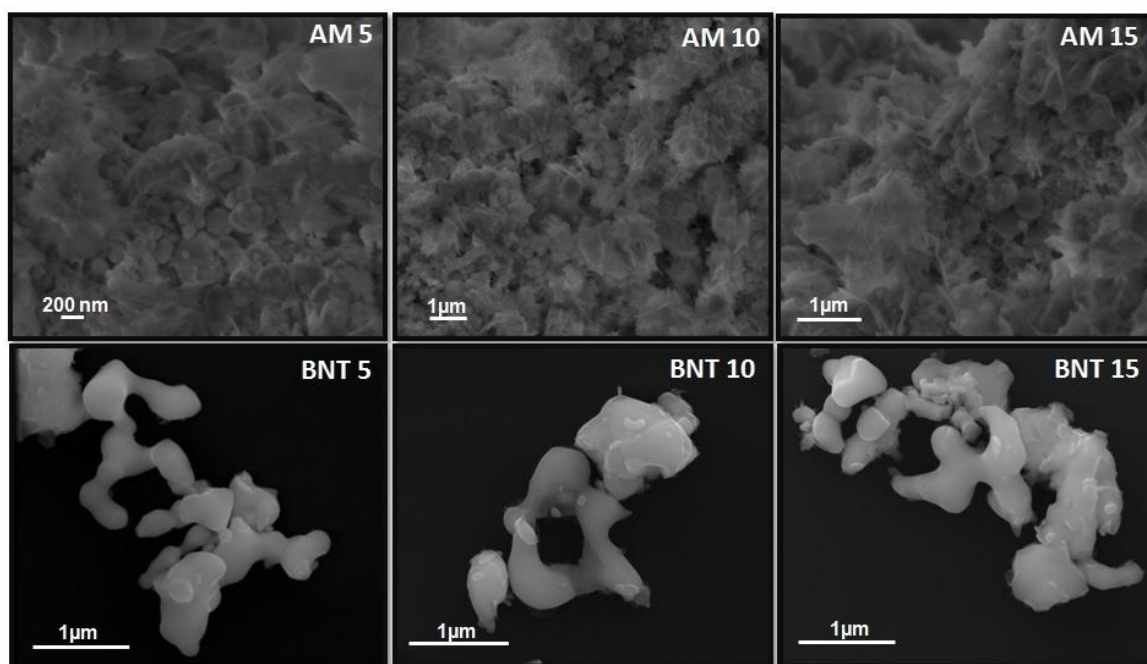


FIGURA 4.19 - Micrografias obtidas por MEV dos precipitados AM5, AM10 e AM15 e dos materiais BNT5, BNT10 e BNT15 calcinados a 700 °C por 1 hora.

Foi realizado um mapeamento dos elementos presentes nos materiais após a calcinação por dispersão de energia de raios X (EDS). A FIGURA 4.20 apresenta as imagens de MEV seguidas das imagens de mapeamento dos elementos presentes nos materiais dopados com nióbio e calcinados a 700 °C por 1 hora. As imagens mostram uma distribuição

homogênea dos elementos constituintes dos materiais (bismuto (amarelo), titânio (roxo) e nióbio (azul)), que indica que a dopagem com nióbio pode estar ocorrendo.

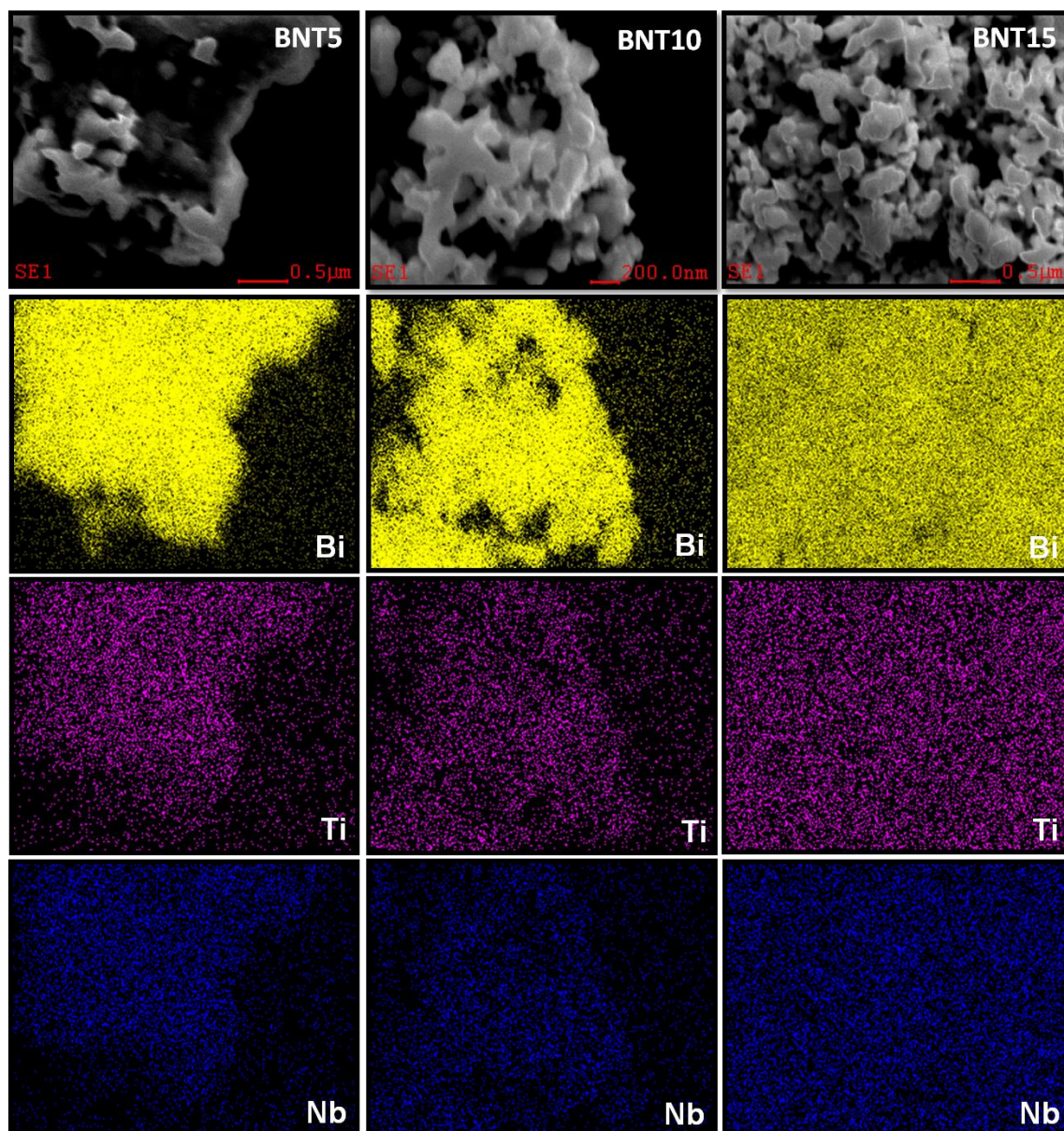


FIGURA 4.20 - Mapeamento por EDS dos elementos presentes no titanato de bismuto dopado com nióbio.

A composição química dos materiais dopados com nióbio foi determinada por fluorescência de raios X (FRX). Na TABELA 4.6 são apresentados os teores molares de nióbio obtidos em cada uma das amostras

analisadas. Os resultados obtidos foram próximos aos valores calculados para a síntese, ocorrendo uma pequena variação. Nesta mesma tabela estão apresentados os resultados de área superficial específica BET, no qual nenhuma modificação expressiva da área com a variação do teor de nióbio no material foi observada.

TABELA 4.6 - Resultados da análise química por FRX e da área superficial específica BET dos materiais dopados com nióbio calcinados a 700 °C por 1h.

Material	Calculado (mol)	FRX (mol)	Área BET (m²/g)
BNT5	0,05	0,033	2,87
BNT10	0,10	0,121	2,53
BNT15	0,15	0,146	3,05

As medidas de espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis foram realizadas nos pós de titanato de bismuto puro e dopados com nióbio afim de verificar a influência do nióbio na estrutura de banda do material. Observou-se nos espectros de reflectância que o $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ apresenta uma borda de absorção em 485 nm e que após a dopagem com nióbio ocorre um deslocamento das bordas de absorção para menores comprimentos de onda (FIGURA 4.21 (a)).

As energias do *band gap* dos materiais obtidas a partir das equações propostas por Wood e Tauc⁷⁴ mostram que os titanatos de bismuto dopado com nióbio apresentam um aumento da energia do *band gap* com o aumento da concentração do dopante, o que pode ser relacionado ao aumento da densidade eletrônica no material, conhecido como efeito Burstein-Moss (FIGURA 4.21 (b)).⁸² O efeito Burstein-Moss ocorre quando a concentração dos portadores de carga aumenta acima de um valor crítico, no qual a energia de Fermi move-se para a banda de condução, formando a “cauda da banda”, ocupando

completamente os estados abaixo da banda de condução, ocasionando um alargamento do *band gap* dos materiais.

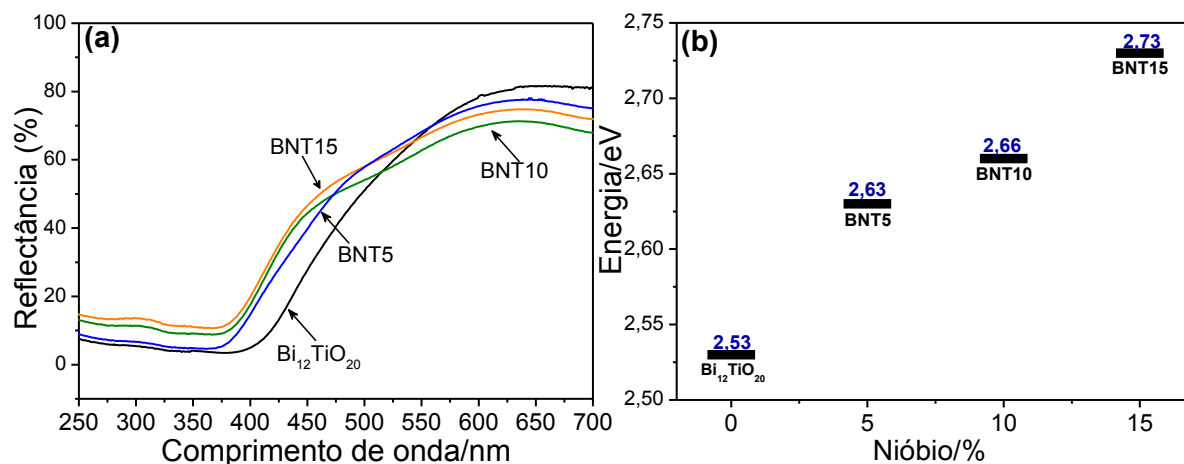


FIGURA 4.21 - Espectros de reflectância difusa UV-Vis (a) e os valores de energia do *band gap* (b) do material puro e dopado com nióbio.

A Figura 4.22 apresenta os espectros de FL do material puro e dopado com nióbio sob uma fonte de excitação de 350 nm a temperatura ambiente.

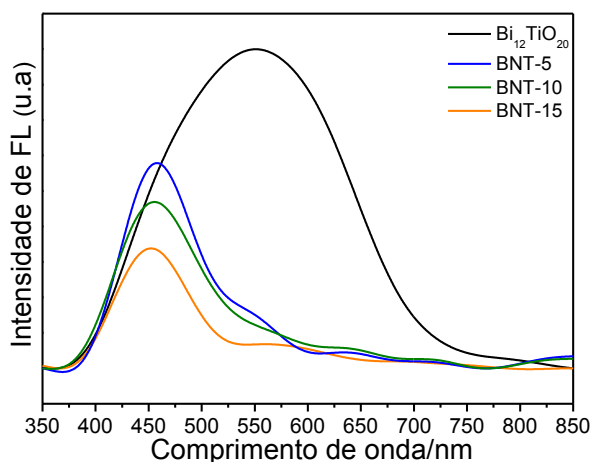


FIGURA 4.22 - Espectros de fotoemissão do titanato de bismuto puro e dopado com nióbio, calcinados a 700 °C por 1 hora.

O espectro do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ apresentou uma banda larga na faixa do espectro visível de 375 a 750 nm. Observou-se que após a dopagem com nióbio ocorre um deslocamento do pico de máximo de emissão para menores

comprimentos de onda (região do azul) e uma diminuição da intensidade das bandas com o aumento da concentração de dopante na estrutura do material. As bandas de emissão em aproximadamente 450 nm na região do azul estão relacionadas à presença de níveis intermediários no *band gap* denominados de buracos rasos e a diminuição da intensidade das bandas pode ser relacionada com uma maior quantidade de defeitos na estrutura como a formação de vacâncias.

4.2.2 - Avaliação da atividade fotocatalítica

Ensaio de adsorção foram realizados previamente para determinar o tempo necessário para que o sistema adsorção-desorção atinja o equilíbrio. A FIGURA 4.23 apresenta a cinética de descoloração da solução de RhB por meio do processo de adsorção sem a presença de radiação. A análise dos resultados mostrou uma descoloração de aproximadamente 6 % da solução após 210 minutos, atingindo o equilíbrio após 90 minutos de reação. Dessa forma, a solução de corante foi mantida previamente em agitação e sem a presença de luz por 90 minutos em todos os experimentos fotocatalíticos.

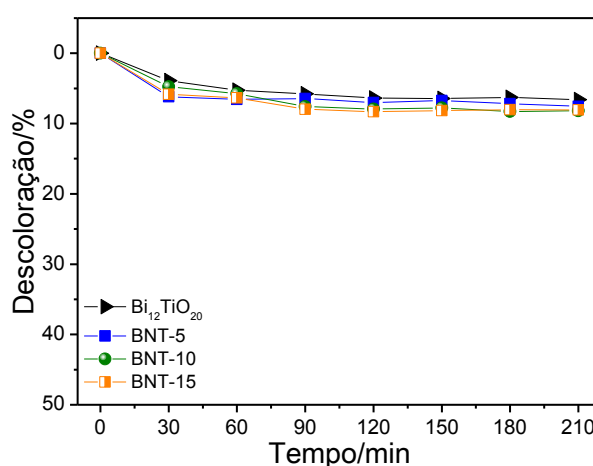


FIGURA 4.23 - Cinética de adsorção do corante rodamina b, com os materiais $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, BNT5, BNT10 e BNT15.

A FIGURA 4.24 apresenta o desempenho fotocatalítico do material puro e dopado com nióbio na degradação fotocatalítica da RhB. A partir dos gráficos de cinética de descoloração, nota-se que o BNT15 apresentou a melhor atividade fotocatalítica com 92% de descoloração da solução após 210 minutos de reação. A segunda melhor eficiência foi obtida com o BNT5, com uma resposta de 90% de descoloração sob radiação UV. Esta melhora na atividade fotocatalítica com os materiais dopados com nióbio pode estar relacionada com a formação de vacâncias na estrutura do titanato de bismuto, pois se o átomo dopante (Nb^{+5} neste caso) tem menos elétrons em sua camada de valência do que o átomo substituído (Ti^{4+}) ocorre a formação de vacâncias na estrutura do material que podem atuar como armadilhas para captura de elétrons diminuindo assim a recombinação e^-/h^+ .

Por outro lado, quando os testes fotocatalíticos foram realizados sob radiação visível, observou-se que a eficiência de descoloração da solução de RhB pelos materiais dopados foram menores do que o material não dopado, apresentando 23, 31 e 32% de descoloração após 210 minutos de reação com os materiais BNT5 BNT10 e BNT15, respectivamente. A redução na atividade fotocatalítica sob radiação visível pode ser relacionada ao aumento da energia do *band gap* dos materiais após a dopagem com nióbio, uma vez que a energia emitida pela lâmpada provavelmente não foi suficiente para formação do par e^-/h^+ .

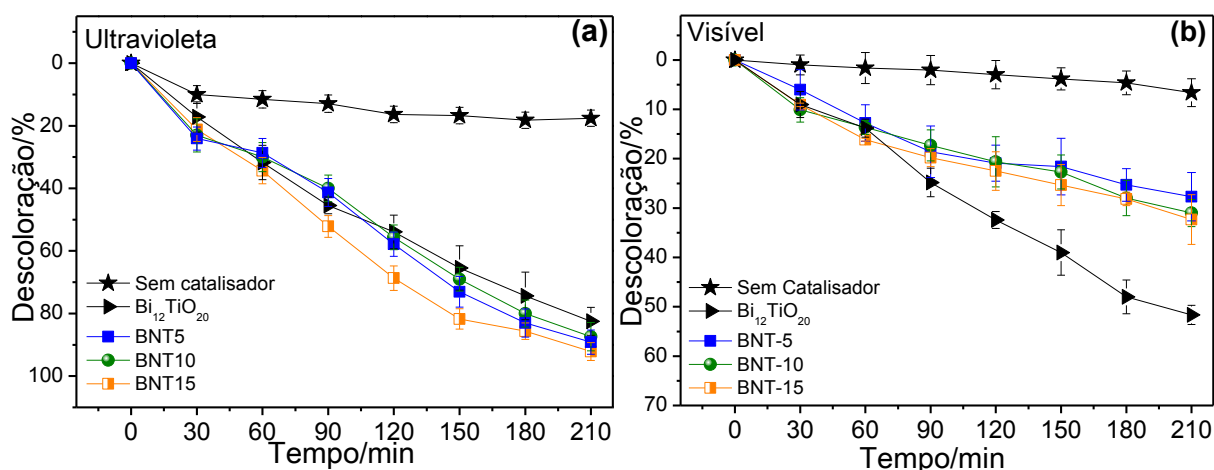


FIGURA 4.24 - Cinética de fotocatalise do titanato de bismuto puro e dopado com nióbio, sob radiação UV (a) e visível (b).

A partir da cinética de fotocatalise, a constante de velocidade (k) e os valores de R^2 foram obtidos a partir da equação 9 e são apresentados na TABELA 4.7. Dos coeficientes de correlação linear (R^2) é possível observar que houve um bom ajuste da equação 9 para todos os ensaios, confirmando que a reação de degradação da RhB ocorre de acordo com uma cinética de reação de pseudo-primeira ordem (FIGURA 4.25).

TABELA 4.7 - Constante de velocidade da cinética de fotocatalise.

Material	Ultravioleta			Visível		
	$k \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	Erro (10^{-4})	R^2	$k \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	Erro (10^{-4})	R^2
Bi₁₂TiO₂₀	8,10	±4,35	0,9913	3,58	±1,37	0,9898
BNT5	10,37	±9,89	0,9738	1,49	±1,36	0,9445
BNT10	9,31	±10,30	0,9655	1,62	±1,04	0,9713
BNT15	12,29	±7,59	0,9888	1,70	±1,37	0,9559

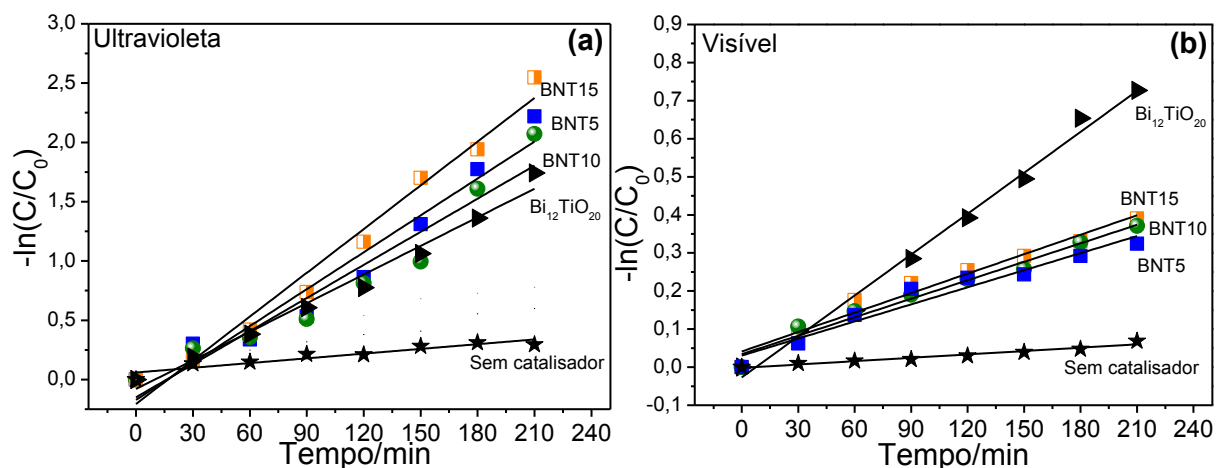


FIGURA 4.25 - Linearização da cinética de pseudo-primeira ordem do titanato de bismuto puro e dopado com nióbio, sob radiação UV (a) e visível (b).

4.3 - Síntese e caracterização do titanato de bismuto dopado com lantânio ($Bi_{12-x}La_xTiO_{20}$) e chumbo ($Bi_{12-x}Pb_xTiO_{20}$)

O titanato de bismuto foi dopado com lantânio e chumbo com a finalidade de substituir alguns íons bismuto na estrutura selenita (FIGURA 4.26) e verificar a sua influência nas propriedades eletrônicas e fotocatalíticas deste material.

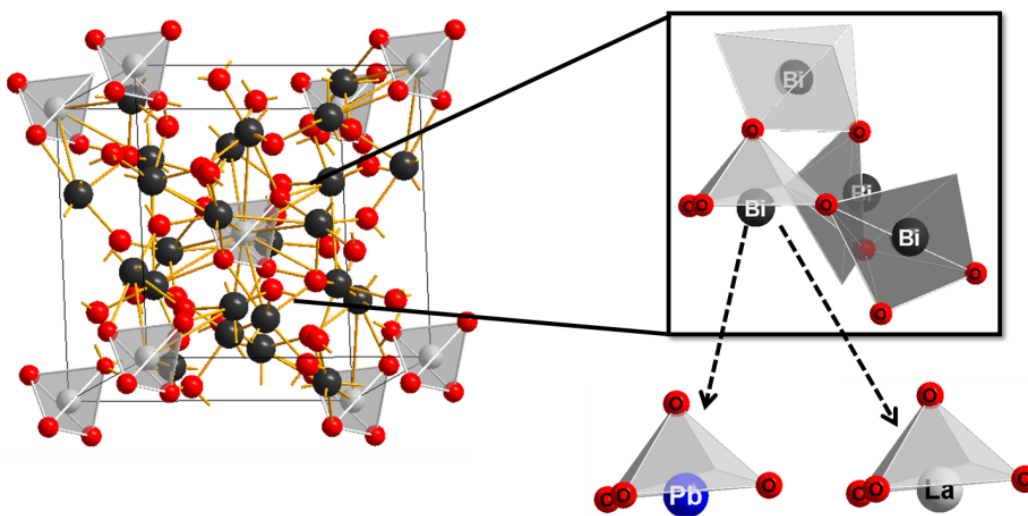


FIGURA 4.26 - Esquema representativo da inserção do lantânio e chumbo nos poliedros de bismuto presentes na estrutura selenita do titanato de bismuto.

4.3.1 - Caracterização dos materiais

Os precipitados foram submetidos à análise termogravimétrica para verificar o processo de decomposição térmica. A FIGURA 4.27 apresenta o perfil de perda de massa em função da temperatura para os materiais dopados com diferentes concentrações de lantânio e chumbo.

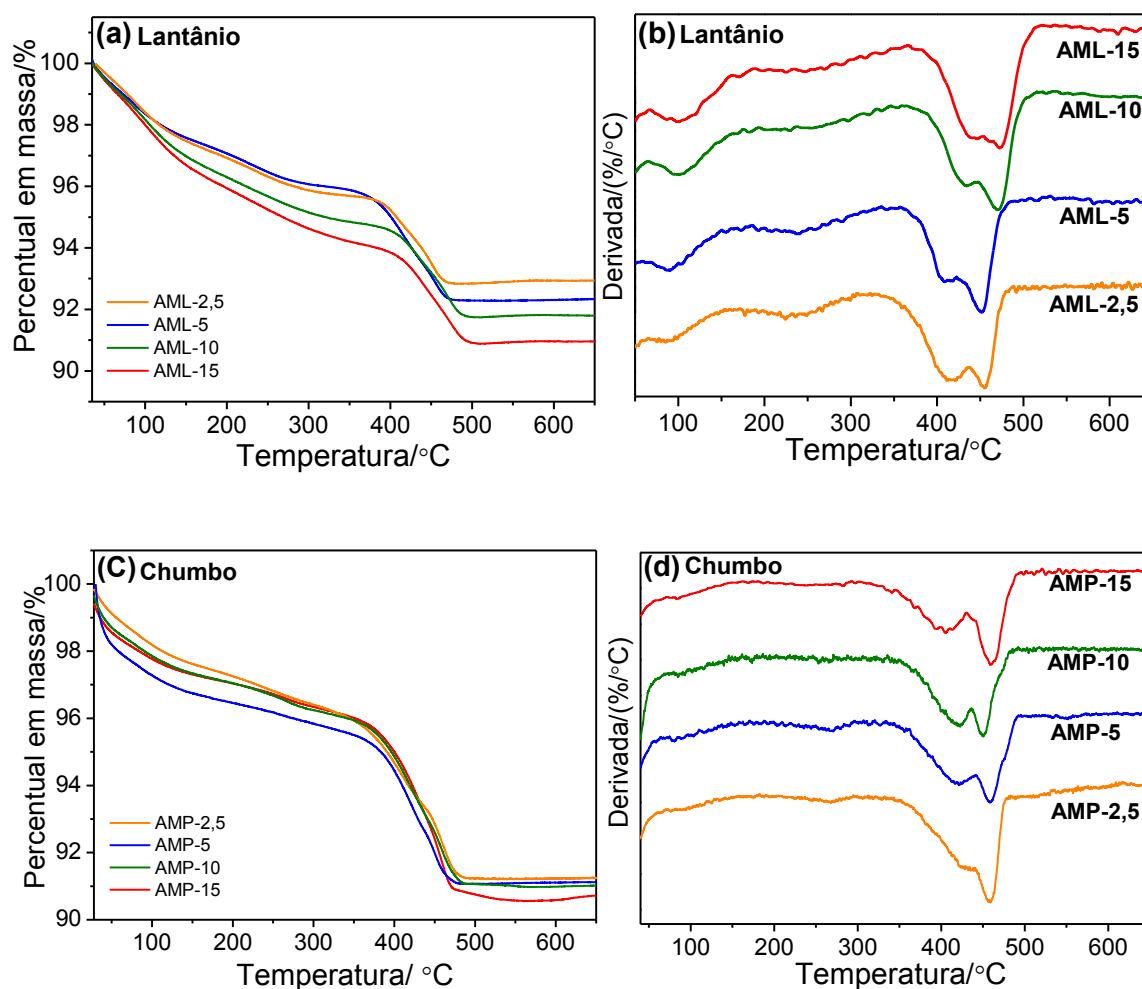


FIGURA 4.27 - Análise termogravimétrica do precipitado amorfo obtido com diferentes concentrações de lantânio (a) e chumbo (c) e a derivada da TGA (b) e (d) respectivamente.

Observou-se nas curvas de TGA que todos os materiais apresentaram uma perda de massa compreendida entre 25 e 400 °C que pode ser

explicada pela eliminação da água adsorvida, seguida da perda dos grupos peroxo superficial presentes no óxido de titânio. Entre 400 e 500 °C observou-se uma perda de massa de aproximadamente 5% que pode ser relacionada com saída de íons NO^{-3} , e a partir de 500 °C pode-se concluir que os materiais se mantiveram estáveis.

Para investigar o comportamento da adição de lantânio e do chumbo na estrutura do titanato de bismuto foram realizadas medidas de difração de raios X dos materiais calcinados a 700 °C por 1 hora. Os resultados experimentais obtidos foram comparados aos padrões de difração e indicaram a formação da fase selenita de estrutura cúbica do titanato de bismuto (PDF 34-0097) (FIGURA 4.28). Observou-se a fase selenita predominante em todas as composições, no entanto, os materiais dopados com 5, 10 e 15% de lantânio e 10 e 15 % chumbo exibiram uma fase secundária. Os picos marcados com o símbolo \blacklozenge estão relacionados a presença de Bi_2O_3 e $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ cristalino nos materiais dopados com lantânio.

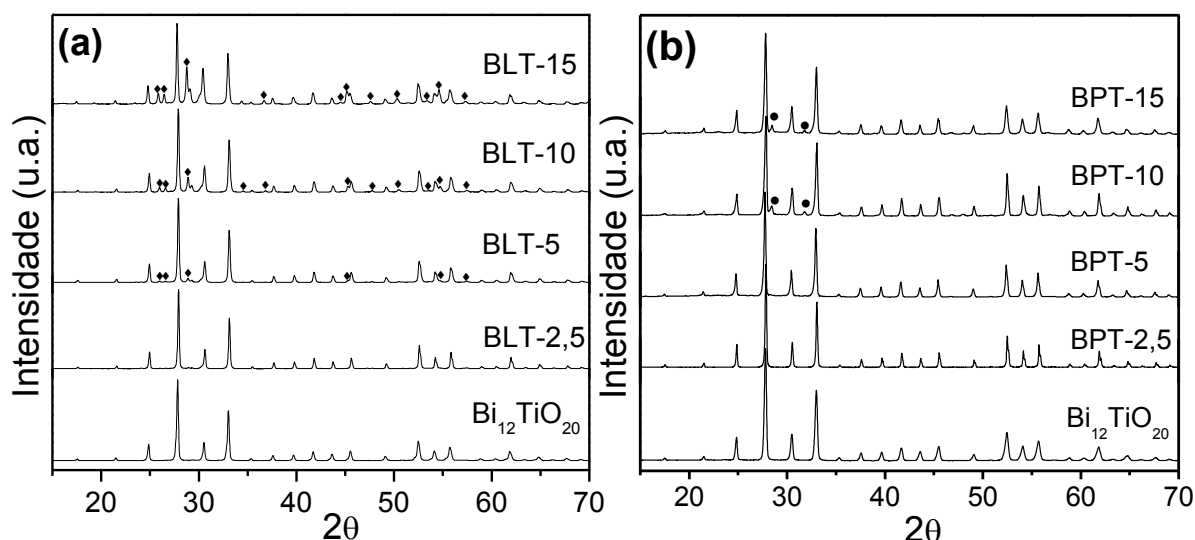


FIGURA 4.28 - Difratometria de raios X dos materiais dopados com lantânio (a) e chumbo (b) calcinados a 700 °C por 1 hora.

A FIGURA 4.29 apresenta os espectros Raman do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ dopado com lantânio e chumbo no intervalo de $10\text{-}800\text{ cm}^{-1}$. Os espectros dos materiais dopados foram semelhantes para todas as composições de lantânio e chumbo, apresentando 14 modos de vibração relacionados à estrutura selenita do titanato de bismuto, como apresentado anteriormente na TABELA 4.1. Entretanto, o material BPT15 apresentou uma variação nas bandas entre $110\text{-}170\text{ cm}^{-1}$ que pode estar relacionada com a presença da fase secundária.

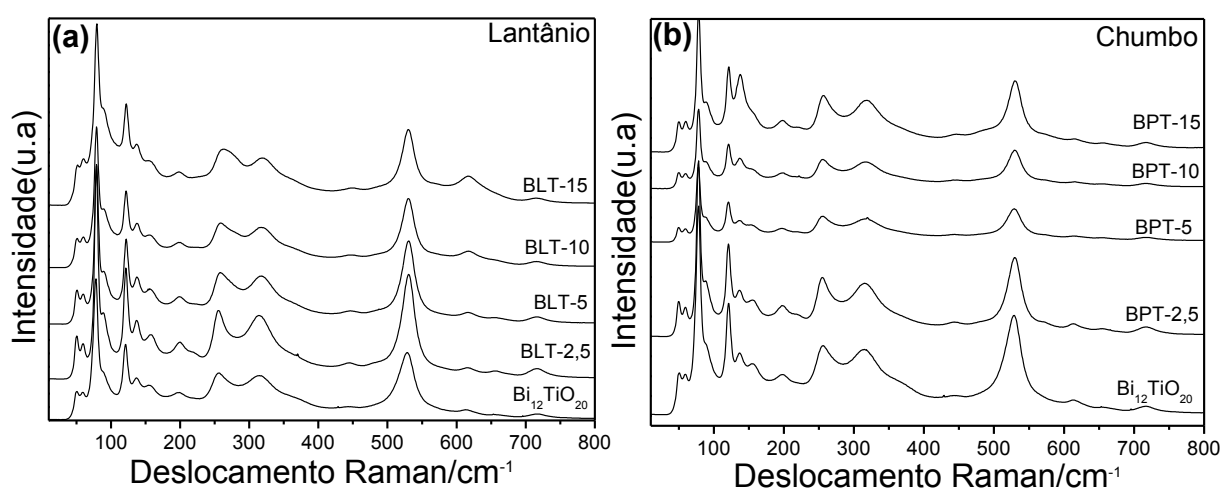


FIGURA 4.29 - Espectros Raman dos materiais dopados com lantânio (a) e chumbo (b) calcinados a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1h, utilizando um laser de 514 nm à temperatura ambiente.

Foram realizadas medidas de espectroscopia na região do infravermelho dos materiais dopados com lantânio e chumbo (FIGURA 4.30). Os resultados mostram a presença de uma banda larga dividida em quatro bandas em $467, 527, 594$ e 673 cm^{-1} , que correspondem aos modos de vibração Bi-O e Ti-O característicos da fase selenita do titanato de bismuto.³⁸ Observou-se que com o aumento da porcentagem de dopante, os espectros apresentaram bandas menos definidas, indicando um desalinhamento da estrutura cúbica da selenita.

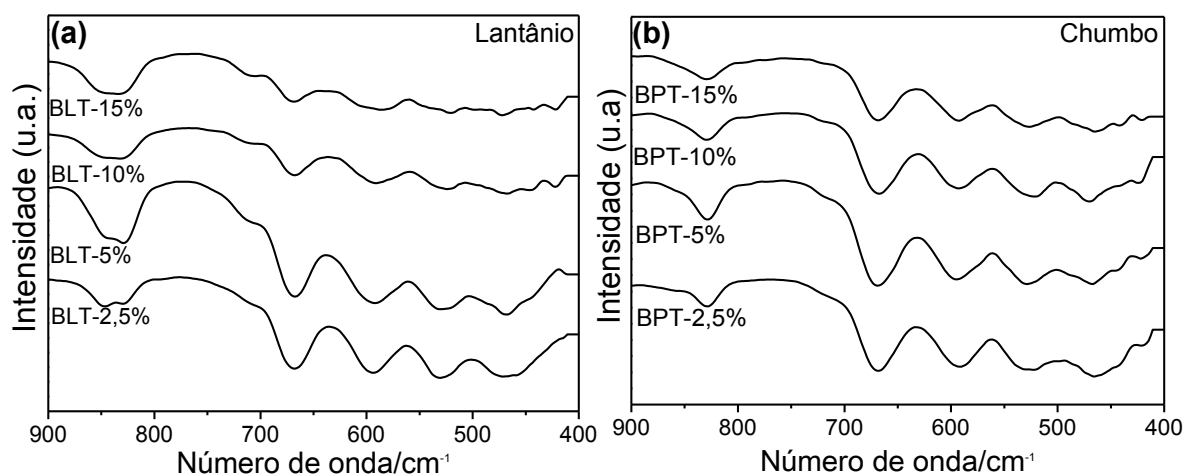


FIGURA 4.30 - Espectroscopia na região do infravermelho dos materiais dopados com lantânio (a) e chumbo (b) calcinados a 700 °C por 1 hora.

Para verificar o efeito da dopagem com lantânio na morfologia do titanato de bismuto, realizou-se a análise de microscopia eletrônica de varredura dos materiais calcinados a 700 °C por 1 hora (FIGURA 4.31). Observou-se que os materiais BLT2,5 e BLT5 apresentaram aglomerados de partículas sem uma morfologia definida parcialmente sinterizadas. Já os materiais BLT10 e BLT15 apresentaram partículas com um formato esférico juntamente com um aglomerado de partículas menores, o que sugere a presença do óxido de bismuto. Essas observações estão de acordo com o resultado obtido por DRX (FIGURA 4.28), onde se constatou a presença de fase secundária relacionada ao Bi_2O_3 cristalino.

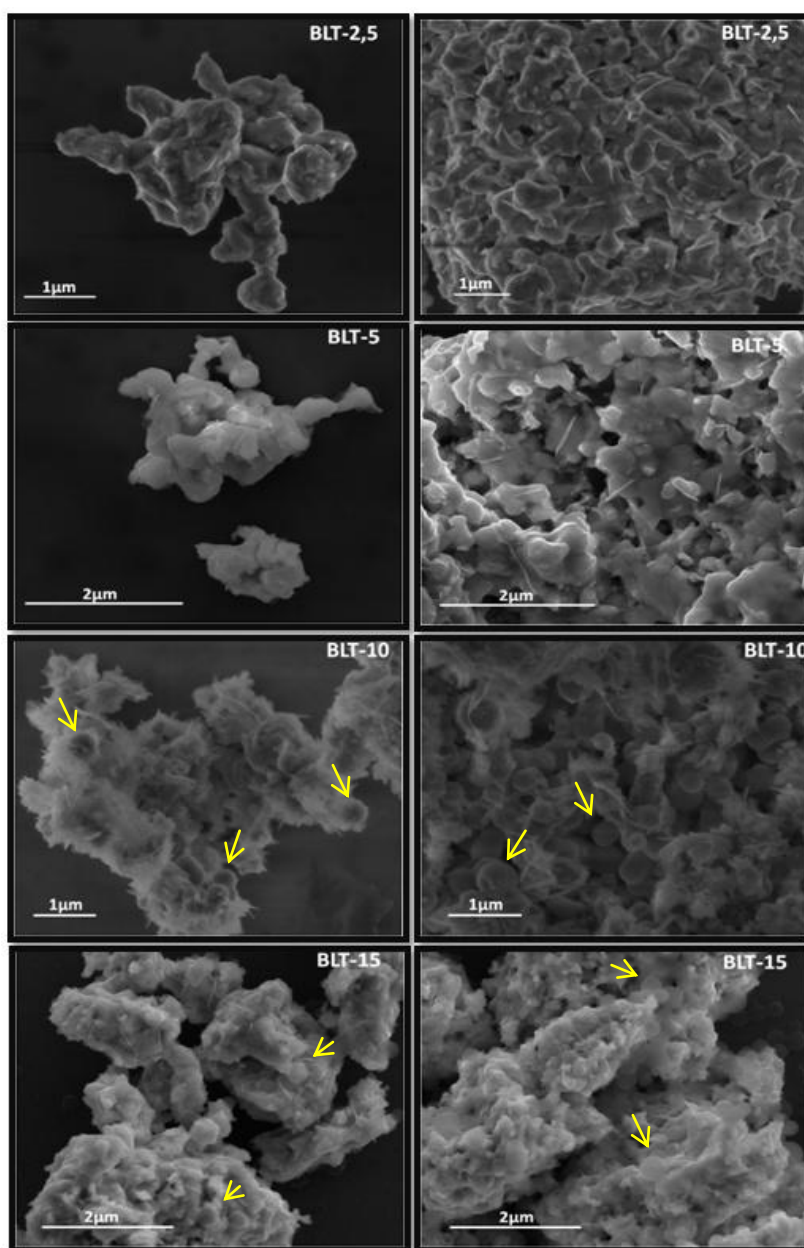


FIGURA 4.31 - Microscopia eletrônica de varredura dos materiais dopados com lantânio, calcinados a 700 °C por 1 hora.

A FIGURA 4.32 apresenta as micrografias dos materiais dopados com diferentes concentrações de chumbo. As partículas não apresentaram forma definidas, ocorrendo apenas uma mudança morfológica com o aumento na concentração de íons de chumbo, no qual as amostras BPT10 e BPT15 apresentaram partículas parcialmente sinterizadas.

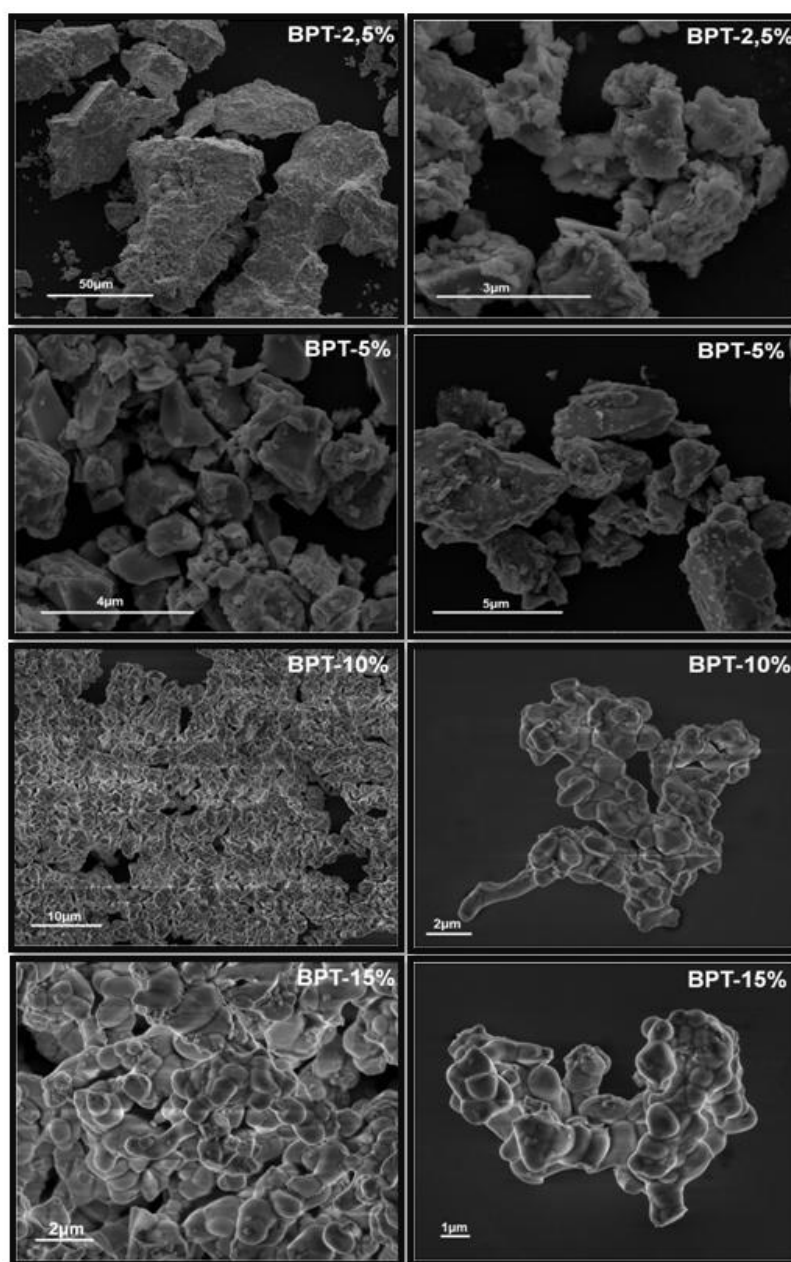


FIGURA 4.32 - Microscopia eletrônica de varredura dos materiais dopados com chumbo, calcinados a 700 °C por 1 hora.

As FIGURAS 4.33 e 4.34 apresentam as imagens de MEV seguidas das imagens de mapeamento dos elementos, bismuto (vermelho), titânio (azul), lantânio (verde) e chumbo (verde) obtidas dos materiais dopados com lantânio e chumbo. Através das imagens foi possível verificar uma boa dispersão dos elementos nos materiais BLT2,5 e BLT5 e em todos materiais dopados com

chumbo, evidenciando que o processo de dopagem está ocorrendo nestes materiais. Entretanto, as amostras BTL10 e BLT15 apresentaram partículas esféricas com alta concentração de bismuto relacionadas o óxido de bismuto.

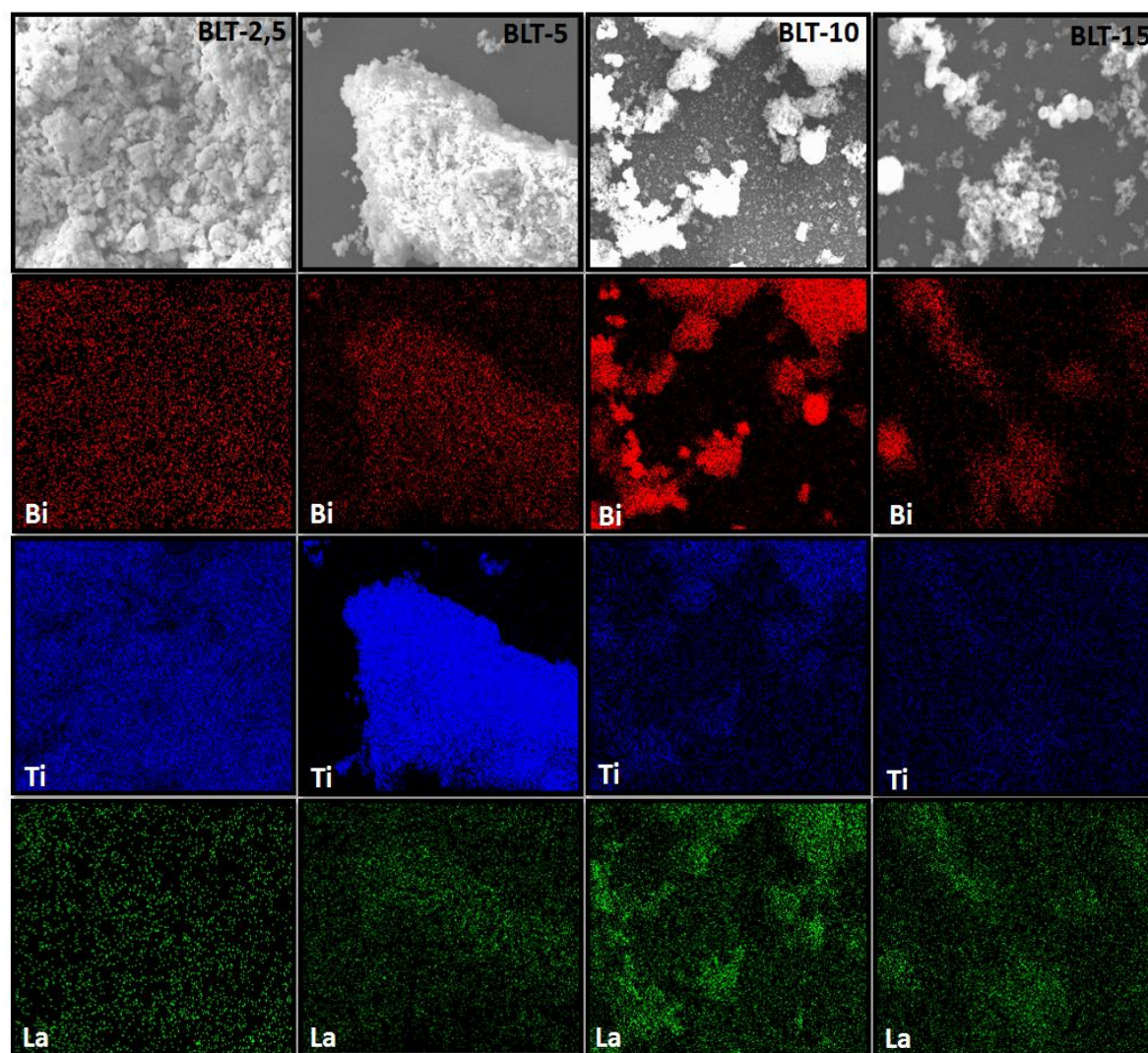


FIGURA 4.33 - Mapeamento por EDS dos elementos presentes no titanato de bismuto dopado com lantânio.

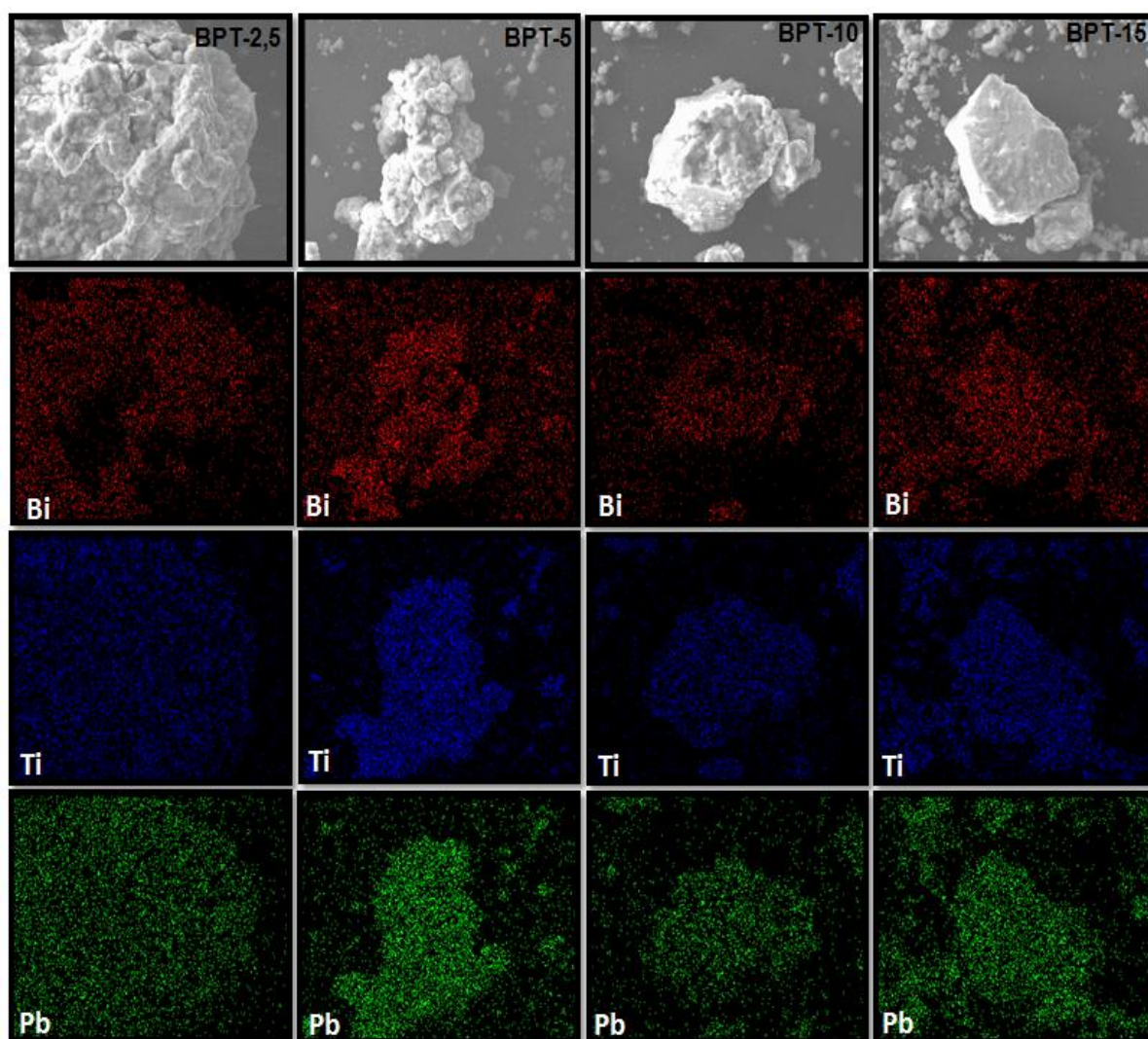


FIGURA 4.34 - Mapeamento por EDS dos elementos presentes no titanato de bismuto dopado com chumbo.

As composições dos materiais sintetizados foram determinadas a partir da análise de fluorescência de raios X. Os teores molares de lantânio e chumbo presentes nos materiais são apresentados na TABELA 4.8. Os resultados obtidos dos materiais dopados com chumbo foram próximos aos valores calculados para a síntese. Entretanto, os resultados obtidos dos materiais dopados com lantânio, apresentaram uma quantidade molar de lantânio superior ao calculado. Nesta mesma tabela estão apresentados os valores de área superficial específica BET. Observou-se que os materiais apresentaram baixa

área superficial, não ocorrendo nenhuma variação expressiva com as diferentes concentrações de dopantes.

TABELA 4.8 - Resultados da análise química por fluorescência de raios X e da área superficial específica BET dos materiais dopados com lantânio e chumbo ($\text{Bi}_{12-x}\text{La}_x\text{TiO}_{20}$ e $\text{Bi}_{12-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_{20}$) calcinados a 700 °C por 1 hora.

Material	Calculado (mol)	FRX (mol)	Área m^2/g	Material	Calculado (mol)	FRX (mol)	Área m^2/g
BLT-2,5	0,30	0,65	2,10	BPT-2,5	0,30	0,43	1,14
BLT-5	0,60	0,92	3,31	BPT-5	0,60	0,68	3,07
BLT-10	1,20	1,49	8,03	BPT-10	1,20	1,31	2,15
BLT-15	1,50	2,15	1,89	BPT-15	1,50	1,37	2,45

Medidas de espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis foram realizadas nos pós de titanatos de bismuto puro e dopados com lantânio e chumbo para verificar a influência desses elementos na estrutura eletrônica dos materiais. Observou-se que após a dopagem ocorreu um deslocamento das bordas de absorção para maiores comprimentos de onda (FIGURA 4.35 (a) e (c)).

Nas FIGURAS 4.35 (c) e 4.35 (d) são apresentados os valores de energia dos *band gap* para os diferentes materiais. Observou-se que, em relação ao titanato de bismuto puro, os valores encontrados para todos os materiais dopados foram menores. Este efeito pode ser explicado pela sobreposição das funções de onda dos elétrons ligados aos dopantes. Esta energia de sobreposição obriga a formação de uma banda de energia, em vez de um nível discreto, diminuindo a energia do *band gap* dos materiais.

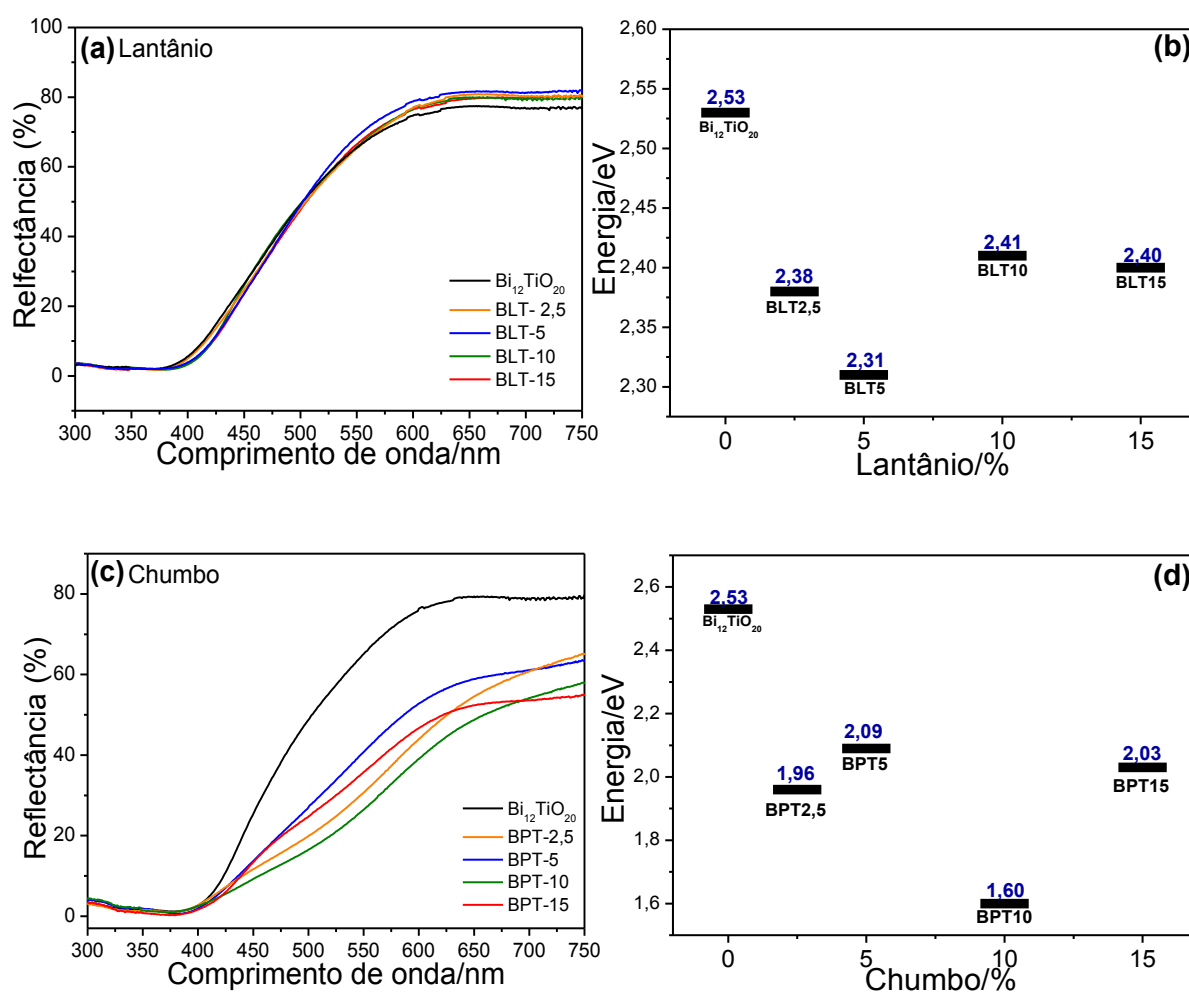


FIGURA 4.35 - Espectros de reflectância difusa UV-Vis dos materiais dopados com lantânio (a) e chumbo (c) e seus respectivos gráficos de valores de energia do *band gap* (b) e (d).

Foi realizado um estudo do comportamento ótico dos materiais dopados com chumbo e lantânio a partir das medidas de FL. A FIGURA 4.36 apresenta os espectros de FL à temperatura ambiente dos pós dopados com lantânio e chumbo calcinados a 700 °C por 1 hora.

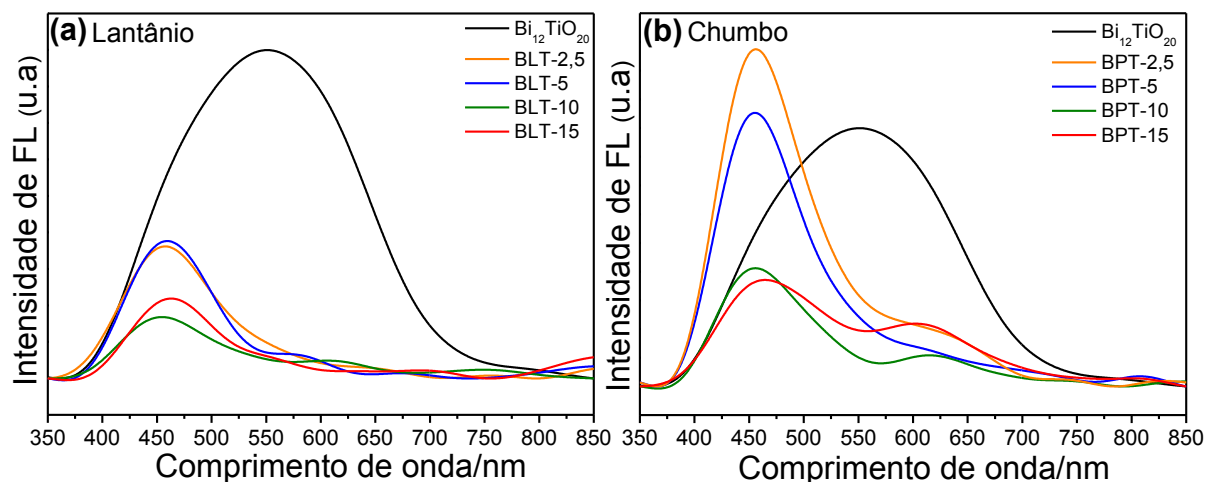


FIGURA 4.36 - Espectros de fotoemissão dos materiais dopados com lantânio (a) e chumbo (b) calcinados a 700 °C por 1 hora.

O espectro do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ apresentou uma banda larga na região do visível de 375 a 750 nm. Observou-se que após a dopagem com lantânio e chumbo ocorre um deslocamento do pico de máximo de emissão para menores comprimentos de onda (região do azul). No entanto, os materiais BPT10 e BPT15 apresentaram duas bandas de emissão que são relacionados à de níveis no *band gap* dos materiais. As bandas de emissão em aproximadamente 450 nm na região do azul estão relacionadas aos níveis intermediários denominados de buracos profundos, enquanto a banda de emissão em aproximadamente 625 nm na região do amarelo é relacionada aos níveis denominados de buracos rasos.

4.3.2 - Avaliação da atividade fotocatalítica

A FIGURA 4.37 apresenta a cinética de adsorção da RhB com os materiais dopados com lantânio e chumbo sem a presença de radiação. A análise dos resultados mostra que ocorreu aproximadamente 7% de descoloração da solução após 210 minutos, no qual o equilíbrio foi atingido com 90 minutos de reação.

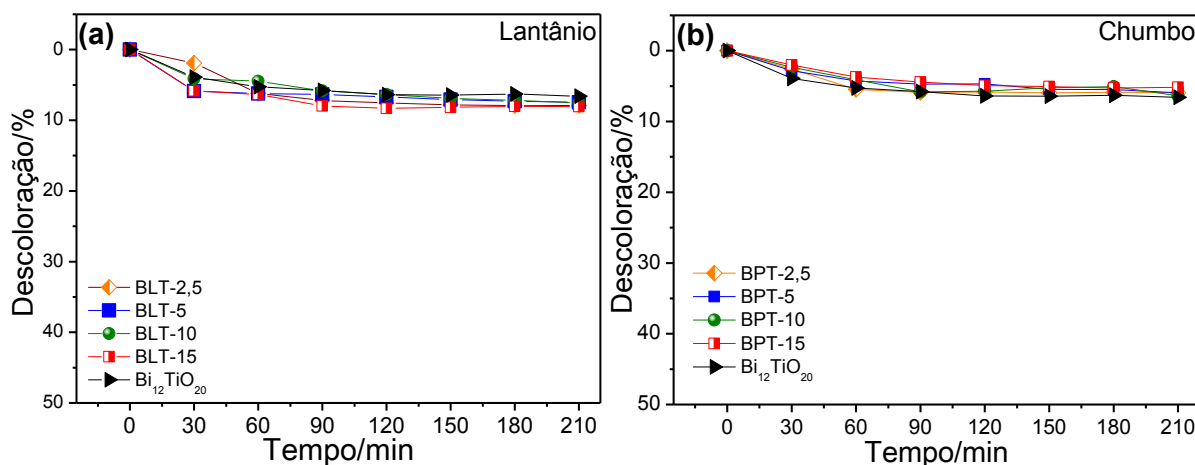


FIGURA 4.37 - Cinética de adsorção do corante rodamina b, com os materiais dopados com lantânio (a) e chumbo (b) calcinados a 700 °C por 1 hora.

A atividade fotocatalítica do titanato de bismuto dopado com lantânio e chumbo obtido pelo método OPM foi avaliado na capacidade de descoloração da solução de RhB sob radiação UV e visível (FIGURA 4.38). Os materiais dopados com lantânio apresentaram uma maior atividade quando comparado com os materiais dopados com chumbo, apresentando 83% de descoloração da solução com 210 minutos de reação com o material BLT15 sob radiação UV. No entanto, os materiais dopados com chumbo não apresentaram boa atividade fotocatalítica sob radiação UV, apresentando apenas 50, 46, 43 e 42% de descoloração da solução com 210 minutos para os materiais BPT2,5, BPT5, BPT10 e BPT15 respectivamente. A redução na atividade fotocatalítica pode estar relacionada à diminuição da energia do *band gap* desses materiais, modificando os potenciais redoxes das BC e BV do semicondutor, no qual o potencial do buraco (h^+) na BC, gerado na transferência do elétron não seja suficiente para geração dos radicais $\cdot\text{OH}$ através da oxidação da água.

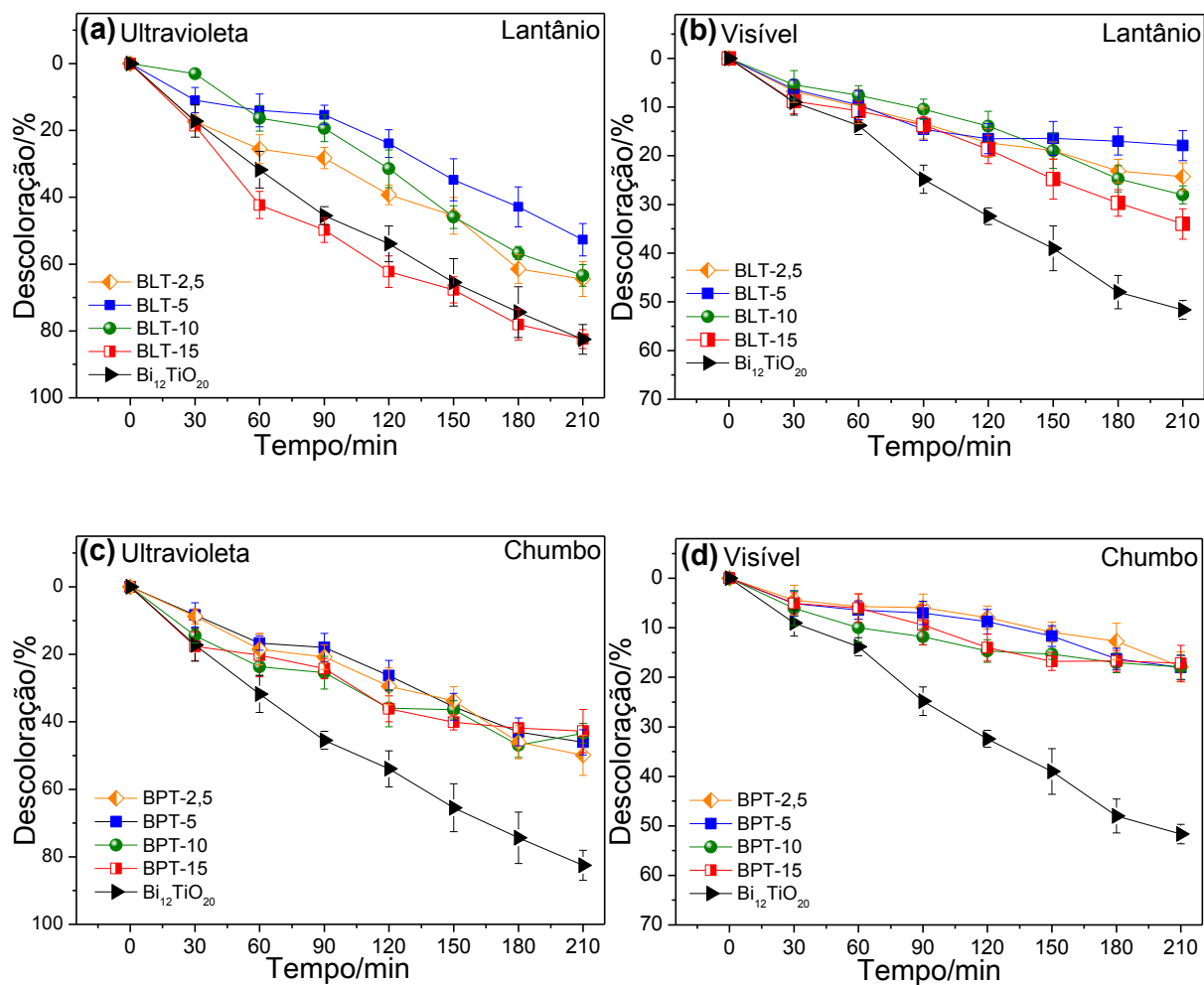


FIGURA 4.38 - Cinética de fotocatalise do titanato de bismuto dopado com lantânio sob radiação UV (a) e visível (b) e dopado com chumbo sob radiação UV (c) e visível (d).

A partir da cinética de fotocatalise, a constante de velocidade (k) e os valores de R^2 foram obtidos a partir da equação 9 e são apresentados na TABELA 4.9. Foi possível verificar que os dados obtidos, para todos os ensaios, se ajustaram a equação 9, confirmando que a reação de degradação da RhB ocorre de acordo com cinética de pseudo-primeira ordem.

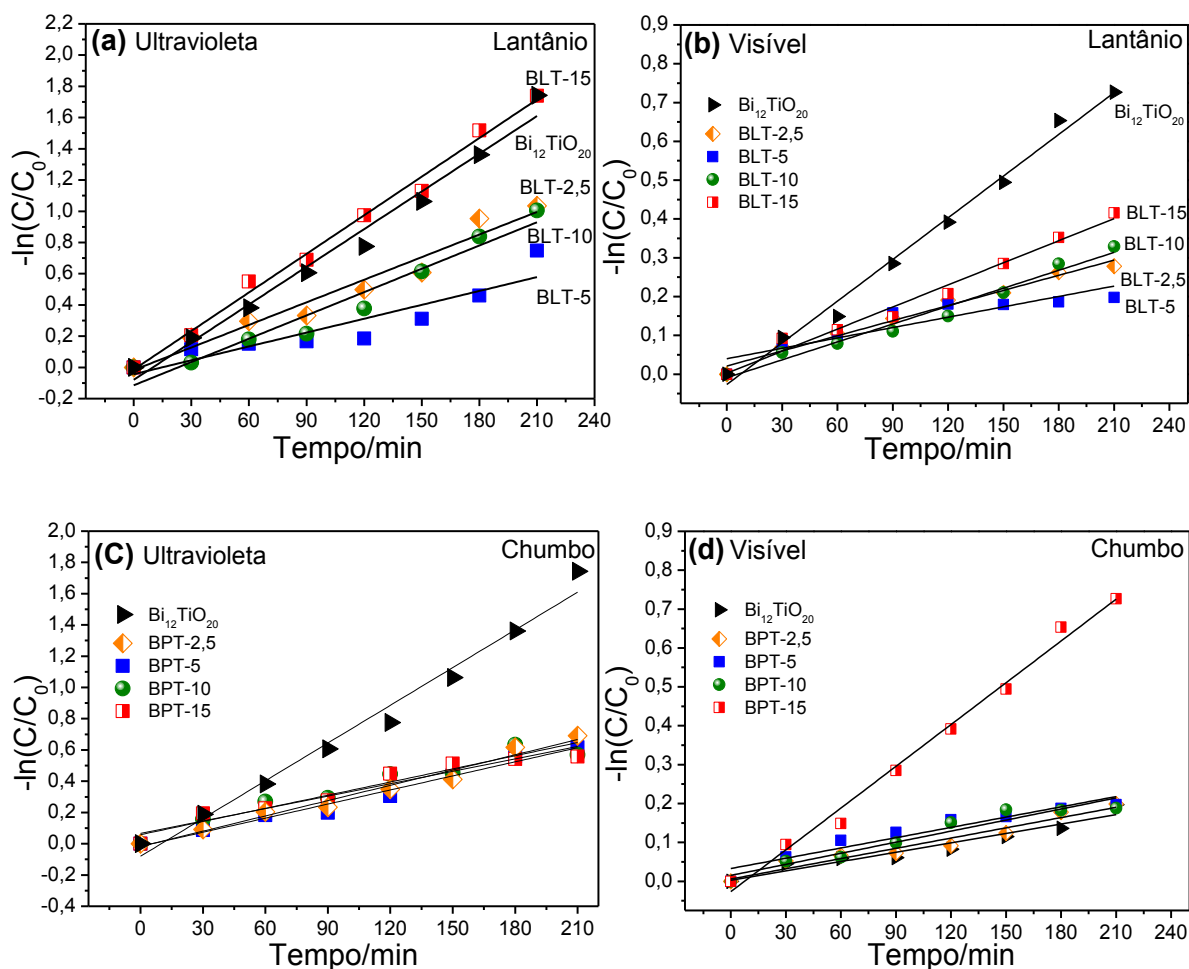


FIGURA 4.39 - Linearização da cinética de pseudo-primeira ordem do titanato de bismuto dopado com lantânio sob radiação UV (a) e visível (b) e dopado com chumbo sob radiação UV (c) e visível (d).

TABELA 4.9 - Constante de velocidade da cinética de fotocatalise.

Material	Ultravioleta			Visível		
	$k \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	Erro (10^{-4})	R^2	$k \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	Erro (10^{-4})	R^2
Bi₁₂TiO₂₀	8,05	±4,35	0,9913	3,58	±1,37	0,9898
BLT 2,5	4,82	±2,87	0,9915	1,30	±0,71	0,9793
BLT 5	2,96	±5,31	0,8109	0,89	±1,52	0,8257
BLT 10	4,97	±4,55	0,9441	1,54	±0,95	0,9736
BLT 15	8,24	±2,87	0,9915	1,90	±1,06	0,9784
BPT 2,5	3,26	±2,09	0,9719	0,80	±0,87	0,9233
BPT 5	3,00	±1,73	0,9771	0,88	±0,80	0,9440
BPT 10	2,81	±2,98	0,9262	0,88	±1,04	0,9087
BPT 15	2,65	±2,83	0,9251	0,95	±0,99	0,9271

4.4 - Estudo da reatividade dos pós precursores obtidos pela rota OPM

Por meio dos resultados obtidos a partir da síntese dos titanatos de bismuto pela rota OPM, observou-se que os precipitados precursores apresentavam dois tipos de partículas em sua composição, que foram relacionados ao $\text{Ti}(\text{OH})_4$ e ao Bi_2O_3 . Portanto, para melhor entendimento do processo de síntese, o $\text{Ti}(\text{OH})_4$ obtido através da síntese OPM, que foi denominado de $\text{TiO}_2\text{-OPM}$, foi estudado. A obtenção do $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ foi realizada seguindo o mesmo princípio da hidrólise do peroxo-complexo, por meio da formação da água pela oxidação do H_2O_2 . No entanto, em vez do processo de oxidação do H_2O_2 ocorrer através de uma reação redox, foi realizado o aquecimento da solução do peroxo-complexo de titânio, levando à decomposição do peróxido de hidrogênio e a formação de O_2 e H_2O , provocando a hidrólise do peroxo-complexo e a consequente formação do precipitado.

O precipitado ($\text{TiO}_2\text{-OPM}$) formado apresentou uma coloração amarela, o que pode estar relacionado com a presença de grupos peroxos na superfície do material, formados pelo excesso de peróxido de hidrogênio no meio reacional (FIGURA 4.40). A formação desses grupos na superfície de alguns metais de transição dos grupos V e VI é bastante conhecida, principalmente em reações em meio homogêneo.^{83,84}

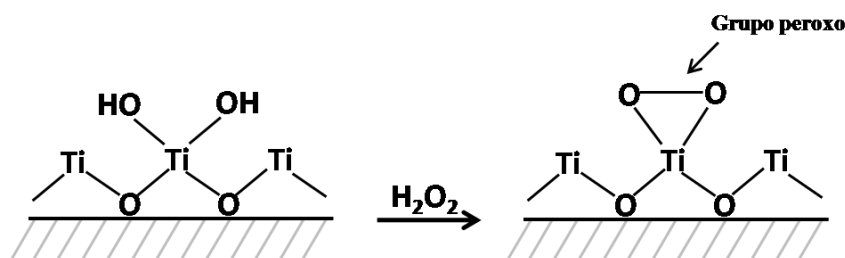


FIGURA 4.40 - Esquema simplificado da formação do grupo peroxo na superfície do óxido de titânio amorfo.

4.4.1 - Caracterização dos materiais

O TiO₂-OPM foi caracterizado por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para obtenção de informações sobre as espécies formadas superficialmente. A técnica de XPS permite monitorar a energia de ligação do elétron em sítios com alguns nanômetros da superfície dos materiais, de onde algumas informações sobre a composição e estruturas químicas da superfície podem ser inferidas.

O espectro de XPS na região O1s do TiO₂-OPM apresentou dois picos, um centrado em 529,9 eV e um outro com maior energia de ligação em 532,1 eV. Vários estudos mostram que o pico com energia de ligação 529,9 eV é referente à ânions oxigênio (Ti-O) e o pico em 532,9 eV pode ser atribuído aos grupos peroxo na superfície do óxido do titânio.⁸⁵

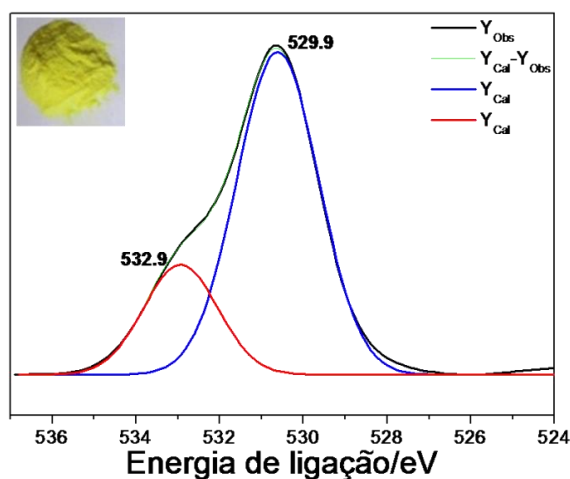


FIGURA 4.41 - Espectro XPS na região O1s do TiO₂-OPM (*inset* no gráfico a fotografia do material).

Para avaliar a estabilidade térmica do TiO₂-OPM foi realizada a análise termogravimétrica (FIGURA 4.42). O resultado de TGA indica que o material sofre uma perda de massa em dois estágios, sendo que a primeira perda de 28% ocorre entre 25-275 °C e pode ser atribuída à eliminação de água e dos

grupos peroxos presentes na superfície do material. A segunda perda de massa de 24% que ocorre entre 275-300 °C está associada à eliminação de moléculas de água e formação do óxido de titânio.

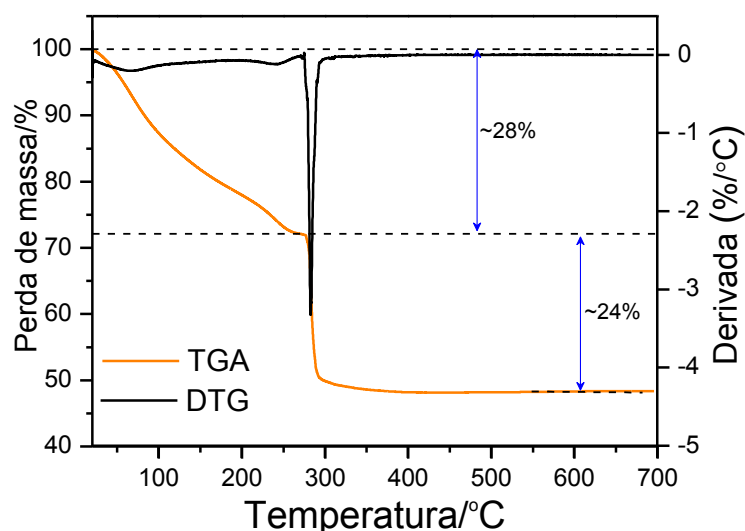


FIGURA 4.42 - Análise termogravimétrica e a derivada da TGA do $\text{TiO}_2\text{-OPM}$, realizada em atmosfera de ar sintético.

Espectros Raman na região entre 800 e 1000 cm^{-1} foram obtidos para o material $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ e para o $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ calcinado em diferentes temperaturas (FIGURA 4.43). No espectro do $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ verificou-se a presença de uma banda larga entre $880\text{-}940\text{ cm}^{-1}$, relacionada à vibração de alongamento O-O, típico dos grupos peroxo sobre a superfície de óxido de titânio como relatado por ZOU et al.⁸⁵ Observou-se que com o aumento da temperatura de calcinação provoca uma redução na quantidade dos grupos peroxo na superfície do material até 250 °C , e que a partir desta temperatura não ocorre mais a presença desta banda entre $880\text{-}940\text{ cm}^{-1}$, mostrando a completa eliminação dos grupos na superfície do material.

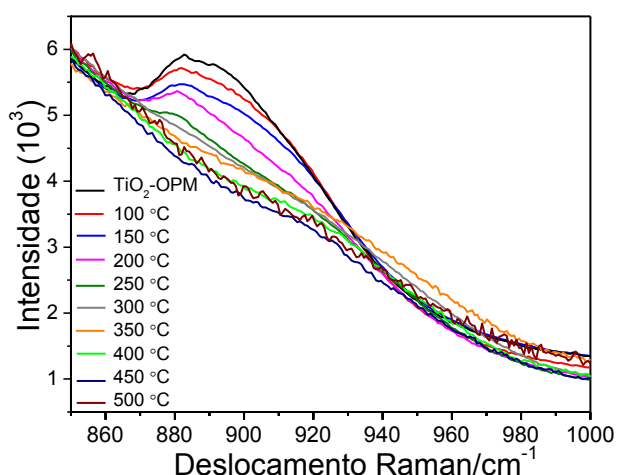


FIGURA 4.43 - Espectro Raman do TiO_2 -OPM e deste calcinado em diferentes temperaturas por 5 minutos em um aparelho de DSC com fluxo de ar sintético.

Uma das hipóteses que explicam a elevada reatividade dos pós sintetizados pela rota OPM está relacionada com a presença dos grupos peroxos na superfície do óxido de titânio amorfo formado durante o processo de síntese.

A fim de confirmar esta hipótese, foi realizada uma reação no estado sólido entre Bi_2O_3 comercial com três tipos diferentes de dióxido de titânio: o dióxido de titânio comercial que foi denominado de TiO_2 -COM, o TiO_2 -OPM e o terceiro obtido através da redução da superfície do TiO_2 -OPM para eliminação dos grupos peroxo superficiais denominado de TiO_2 -RED. Este tratamento consistiu em uma calcinação do material a 250 °C por 30 minutos sob atmosfera de hidrogênio.

Para confirmar a eliminação do grupo peroxo da superfície do material foi realizado a análise de XPS na região do O1s do material TiO_2 -RED. O espectro de XPS apresentou duas bandas em 529,1 e em 531,7 eV que são relacionados ao Ti-O e Ti-OH respectivamente, não ocorrendo a presença da banda em 532,9 eV relacionado ao grupo peroxo como foi observado anteriormente no material TiO_2 -OPM.⁸⁵

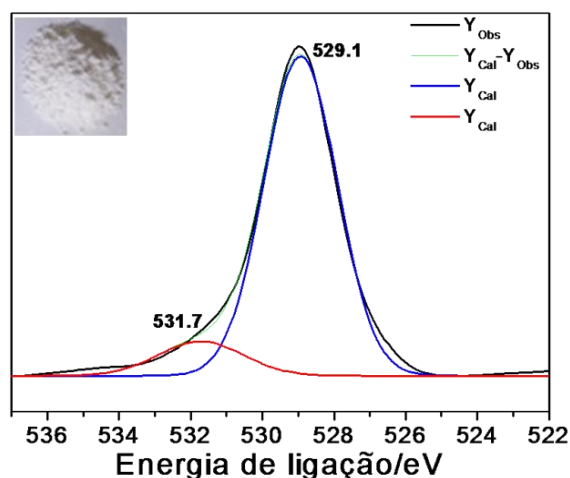


FIGURA 4.44 - Espectro de XPS na região O1s do pó TiO_2 -RED (*inset* no gráfico a fotografia do material).

Por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e por difração de raios X, foram realizadas as análises morfológicas e estruturais dos dióxidos de titânio. Observou-se nos difratogramas (Figura 4.45) que os materiais TiO_2 -OPM e TiO_2 -RED apresentaram perfis de difração típicos de materiais com baixa cristalinidade, não ocorrendo modificação na estrutura do material tratado termicamente a $250\text{ }^\circ\text{C}$, entretanto, o material TiO_2 -COM apresentou fase cristalina referente a fase anatase do dióxido de titânio (PDF 21-1272).

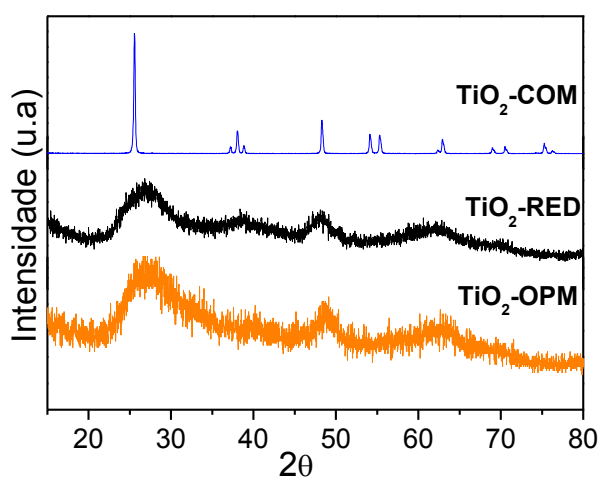


FIGURA 4.45 - Difratograma de raios X obtidos para os materiais TiO_2 -COM, TiO_2 -OPM e TiO_2 -RED.

Nas micrografias do TiO_2 -OPM e TiO_2 -RED foi possível observar a presença de aglomerados irregulares de nanopartículas sem morfologia definida, no entanto, o material TiO_2 -COM apresentou aglomerados de partículas esféricas com tamanho médio de partícula de 175 nm.

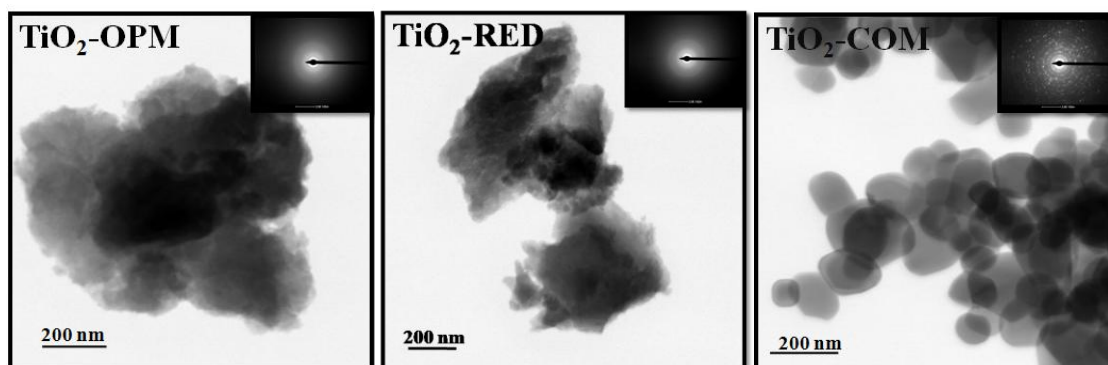


FIGURA 4.46 - Imagem de TEM dos materiais TiO_2 -OPM, TiO_2 -RED e TiO_2 -COM, e *inset* sua respectiva difração de elétrons.

Os três percussores de titânio foram misturados estequiometricamente com o Bi_2O_3 e colocado em um moinho de bola durante 24 horas para homogeneização. Após esta etapa os pós foram calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora para obtenção da fase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Na FIGURA 4.46 estão apresentadas as análises de DRX dos materiais após a calcinação. Observou-se que os materiais BT-COM e BT-RED no qual foi utilizado o precursor TiO_2 -COM e TiO_2 -RED apresentaram picos de difração referente à estrutura selenita do titanato de bismuto juntamente com a formação de outras fases secundárias não identificadas. Entretanto, quando utilizou-se o precursor TiO_2 -OPM ocorreu a formação de uma fase única relacionada à estrutura selenita do titanato de bismuto, confirmando assim, a hipótese da elevada reatividade do grupo peroxo presente na superfície do dióxido de titânio.

Estes grupos são removidos durante o processo de cristalização, gerando um aumento da pressão de oxigênio local, o que facilita a formação do produto final em temperaturas menores de calcinação.

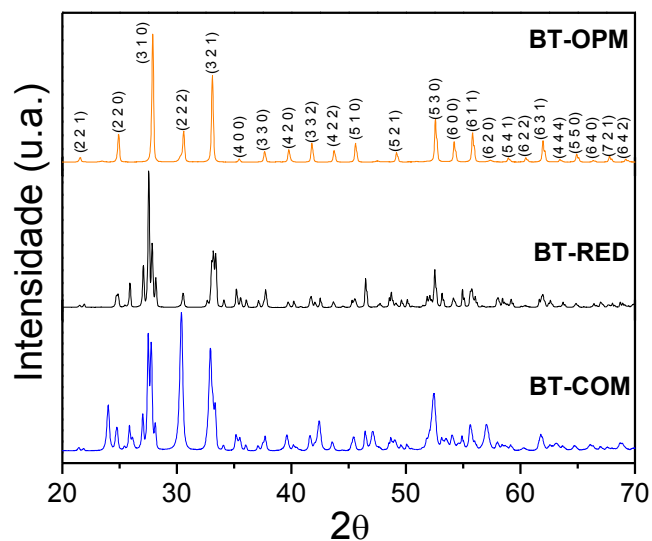


FIGURA 4.47 - Difratoograma de raios X dos materiais obtidos pela reação no estado sólido, com três diferentes precursores de TiO_2 , calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h.

5 - CONCLUSÃO

O titanato de bismuto foi sintetizado com sucesso pelo método OPM com diferentes razões molares de Bi:Ti. Verificou-se que o tratamento térmico a 500 °C por 1 hora do precipitado foi o suficiente para obtenção da fase selenita ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$). A boa atividade fotocatalítica observada para o material $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ calcinado a 400 e 500 °C foi confirmada pela completa descoloração da solução de RhB com 210 minutos de reação sob radiação UV. A temperatura de calcinação influenciou a atividade fotocatalítica dos materiais, relacionada à coalescência parcial das partículas e à diminuição dos defeitos na estrutura do material. A formação da fase de perovskita ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) ocorreu a 500 °C, entretanto, somente a 900 °C foi observado apenas picos de difração correspondentes à fase cristalina $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. O material $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ calcinado a 900 °C mostrou a melhor atividade catalítica, alcançando 98% de descoloração da solução do corante. Os resultados quanto à obtenção do titanato de bismuto dopados com nióbio, lantânio e chumbo, mostraram que a inserção de diferentes íons na estrutura do titanato de bismuto com fase selenita altera de maneiras diferentes as estruturas de banda dos materiais. Com relação a fotodegradação do corante RhB o titanato de bismuto dopado com nióbio mostrou uma melhor atividade entre os materiais dopados, apresentando aproximadamente 90% de descoloração da solução com 210 minutos de reação com o material BNT15 sob radiação UV. Porém, os materiais dopados com chumbo apresentaram uma diminuição na atividade fotocatalítica alcançando somente 50% de descoloração da solução com 210 minutos de reação para todas as composições sob radiação UV. Este efeito de redução pode ser relacionado com a modificação das estruturas de bandas desses semicondutores dificultando a geração do radical hidroxila que é o maior responsável pela degradação dos compostos orgânicos. Por meio do estudo da rota OPM para a síntese do titanato de bismuto observou-se que a elevada reatividade dos pós obtidos por esta rota é relacionada à

formação de grupos peroxos na superfície do dióxido de titânio, que gera um ambiente favorável a cristalização do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ com baixas temperaturas de calcinação. Os resultados apresentados neste trabalho sugerem que o uso da rota OPM é promissor para síntese de materiais cerâmicos com estruturas mais complexas, utilizando baixas temperaturas de calcinação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KUNZ, A. & PERALTA-ZAMOURA, P. "Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis". *Quím. Nova*, **25** (1): 78, 2002.
2. AMAT, A. M.; ARQUES, A.; MIRANDA, M. A. & LOPEZ, F. "Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry". *Chemosphere*, **60** (8): 1111, 2005.
3. CHAN, P. Y.; GAMAL EL-DIN, M. & BOLTON, J. R. "A solar-driven UV/Chlorine advanced oxidation process". *Water Res.*, **46** (17): 5672, 2012.
4. KATSONI, A.; GOMES, H. T.; PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; FARIA, J. L.; FIGUEIREDO, J. L.; MANTZAVINOS, D. & SILVA, A. M. T. "Degradation of trinitrophenol by sequential catalytic wet air oxidation and solar TiO₂ photocatalysis". *Chem. Eng. J.*, **172** (2-3): 634, 2011.
5. AFFAM, A. C. & CHAUDHURI, M. "Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis". *J. Environ. Manage.*, **130**:160, 2013.
6. PRIETO, O.; FERMOSO, J.; NUÑEZ, Y.; DEL VALLE, J. L. & IRUSTA, R. "Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂". *Sol. Energy*, **79** (4): 376, 2005.
7. NAKATA, K. & FUJISHIMA, A. "TiO₂ photocatalysis: Design and applications". *J. Photoch. Photobio.*, **13** (3): 169, 2012.
8. PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H. & DIONYSIOU, D. D. "A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications". *Appl. Catal. B*, **125**: 331, 2012.
9. ZHU, X.; ZHANG, J. & CHEN, F. "Study on visible light photocatalytic activity and mechanism of spherical Bi₁₂TiO₂₀ nanoparticles prepared by low-power hydrothermal method". *Appl. Catal. B*, **102** (1-2): 316, 2011.
10. ZHU, X.; ZHANG, J. & CHEN, F. "Hydrothermal synthesis of nanostructures Bi₁₂TiO₂₀ and their photocatalytic activity on acid orange 7 under visible light". *Chemosphere*, **78** (11): 1350, 2010.

11. ASAI, T.; CAMARGO, E. R.; KAKIHANA, M. & OSADA, M. "A novel aqueous solution route to the low-temperature synthesis of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ by use of water-soluble Bi and Nb complexes". *J. Alloy. Compd.*, **309** (1-2): 113, 2000.
12. KIDCHOB, T.; MALFATTI, L.; MARONGIU, D.; ENZO, S. & INNOCENZI, P. "Sol-Gel Processing of $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ Films with Photocatalytic Activity". *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** (9): 2897, 2010.
13. XU, X. H.; WANG, M.; HOU, Y.; YAO, W. F.; WANG, D. & WANG, H. "Preparation and characterization of Bi-doped TiO_2 photocatalyst". *J. Mater. Sci. Lett.*, **21** (21): 1655, 2002.
14. PARK, J.-H.; BAE, J.-S.; CHOI, B.-C. & JEONG, J.-H. "Effect of Nb doping of ferroelectric properties of $\text{Bi}_{3.25}\text{La}_{0.75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics". *J. Appl. Phys.*, **97** (6): 064110, 2005.
15. HECTOR, A. L. & WIGGIN, S. B. "Synthesis and structural study of stoichiometric $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlore". *J. Sol. State Chem.*, **177** (1): 139, 2004.
16. HENDERSON, S. J.; SHEBANOVA, O.; HECTOR, A. L.; MCMILLAN, P. F. & WELLER, M. T. "Structural Variations in Pyrochlore-Structured $\text{Bi}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Bi}_2\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ Solid Solutions as a Function of Composition and Temperature by Neutron and X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy". *Chem. Mater.*, **19** (7): 1712, 2007.
17. HOU, J.; QU, Y.; KRSMANOVIC, D. & KUMAR, R. V. "Peroxide-based route assisted with inverse microemulsion process to well-dispersed $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanocrystals". *J. Nano. Res.*, **12** (5): 1797, 2009.
18. CAMARGO, E. R.; DANCINI, M. G. & KAKIHANA, M. "The oxidant peroxy method (OPM) as a new alternative for the synthesis of lead-based and bismuth-based oxides". *J. Mater. Res.*, **29** (01): 131, 2014.
19. CAMARGO, E. R. & KAKIHANA, M. "Peroxide-Based Route Free from Halides for the Synthesis of Lead Titanate Powder". *Chem. Mater.*, **13** (4): 1181, 2001.
20. TENGVALL, P.; VIKINGE, T. P.; LUNDSTRÖM, I. & LIEDBERG, B. "FT-Raman Spectroscopic Studies of the Degradation of Titanium Peroxy Gels Made from Metallic Titanium and Hydrogen Peroxide". *J. Colloid Interface Sci.*, **160** (1): 10, 1993.

21. CAMARGO, E. R.; LONGO, E.; LEITE, E. R. & MASTELARO, V. R. "Phase evolution of lead titanate from its amorphous precursor synthesized by the OPM wet-chemical route". *J. Solid State Chem.*, **177** (6): 1994, 2004.
22. GAO, Y.; MASUDA, Y.; SEO, W.-S.; OHTA, H. & KOUMOTO, K. "TiO₂ nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution". *Ceram. Int.*, **30** (7): 1365, 2004.
23. WANG, Z.; HU, X. & HELMERSSON, U. "Peroxo sol-gel preparation: photochromic/electrochromic properties of Mo-Ti oxide gels and thin films". *J. Mater. Chem.*, **10** (10): 2396, 2000.
24. YAMANAKA, K.; OAKAMOTO, H.; KIDOU, H. & KUDO, T. "Peroxtungstic acid coated films for electrochromic display devices". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**: 1420, 1986.
25. CAMARGO, E. R.; POPA, M.; FRANTTI, J. & KAKIHANA, M. "Wet-Chemical Route for the Preparation of Lead Zirconate: An Amorphous Carbon- and Halide-Free Precursor Synthesized by the Hydrogen Peroxide Based Route". *Chem. Mater.*, **13** (11): 3943, 2001.
26. FU, H.; PAN, C.; YAO, W. & ZHU, Y. "Visible-Light-Induced Degradation of Rhodamine B by Nanosized Bi₂WO₆". *J. Phys. Chem. B*, **109** (47): 22432, 2005.
27. ZHANG, L.; WANG, W.; ZHOU, L. & XU, H. "Bi₂WO₆ nano- and microstructures: shape control and associated visible-light-driven photocatalytic activities". *Small*, **3** (9): 1618, 2007.
28. TOKUNAGA, S.; KATO, H. & KUDO, A. "Selective Preparation of Monoclinic and Tetragonal BiVO₄ with Scheelite Structure and Their Photocatalytic Properties". *Chem. Mater.*, **13** (12): 4624, 2001.
29. KOHTANI, S.; HIRO, J.; YAMAMOTO, N.; KUDO, A.; TOKUMURA, K. & NAKAGAKI, R. "Adsorptive and photocatalytic properties of Ag-loaded BiVO₄ on the degradation of 4-n-alkylphenols under visible light irradiation". *Catal. Commun.*, **6** (3): 185, 2005.
30. KAKO, T.; ZOU, Z.; KATAGIRI, M. & YE, J. "Decomposition of Organic Compounds over NaBiO₃ under Visible Light Irradiation". *Chem. Mater.*, **19** (2): 198, 2006.

31. YAO, W. F.; WANG, H.; XU, X. H.; SHANG, S. X.; HOU, Y.; ZHANG, Y. & WANG, M. "Synthesis and photocatalytic property of bismuth titanate $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ". *Mater. Lett.*, **57** (13-14): 1899, 2003.
32. YAO, W. "Preparation and photocatalytic property of La (Fe)-doped bismuth titanate". *Appl. Catal. A*, **251** (2): 235, 2003.
33. XIE, L.; MA, J.; TIAN, H.; ZHOU, J.; ZHAO, Z.; WU, P.; HU, Y.; WANG, Y.; TAO, J. & ZHU, X. "Isopropanol-assisted hydrothermal synthesis of bismuth titanate nanophotocatalysts". *Mater. Lett.*, **60** (2): 284, 2006.
34. ZHANG, H.; LÜ, M.; LIU, S.; XIU, Z.; ZHOU, G.; ZHOU, Y.; QIU, Z.; ZHANG, A. & MA, Q. "Preparation and photocatalytic properties of sillenite $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ films". *Surf. Coat. Technol.*, **202** (20): 4930, 2008.
35. YAO, W. F.; WANG, H.; XU, X. H.; YANG, X. N.; ZHANG, Y.; ZHOU, J. T.; LIU, Y. H.; SHANG, S. X. & WANG, M. "Photocatalytic property of Zn-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ". *J. Mater. Sci. Lett.*, **22** (14): 989, 2003.
36. LANFREDI, S.; CARVALHO, J. F. & HERNANDES, A. C. "Electric and dielectric properties of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ single crystals". *J. Appl. Phys.*, **88** (1): 283, 2000.
37. MURUGESAN, S.; SMITH, Y. R. & SUBRAMANIAN, V. "Hydrothermal Synthesis of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Nanostructures Using Anodized TiO_2 Nanotubes and Its Application in Photovoltaics". *J. Phys. Chem. Lett.*, **1** (10): 1631, 2010.
38. CARVALHO, J. F.; FRANCO, R. W. A.; MAGON, C. J.; NUNES, L. A. O. & HERNANDES, A. C. "Optical and magnetic characterization of pure and vanadium-doped $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ sillenite crystals". *Opt. Mater.*, **13** (3): 333, 1999.
39. ZHU, X.; ZHANG, J. & CHEN, F. "Study on visible light photocatalytic activity and mechanism of spherical $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ nanoparticles prepared by low-power hydrothermal method". *Appl. Catal. B*, **102** (1-2): 316, 2011.
40. ZHANG, H.; LÜ, M.; LIU, S.; WANG, L.; XIU, Z.; ZHOU, Y.; QIU, Z.; ZHANG, A. & MA, Q. "Preparation and photocatalytic property of perovskite $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films". *Mater. Chem. Phys.*, **114** (2-3): 716, 2009.
41. OLIVEIRA, R. C.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; AGUIAR, E. C.; ESPINOSA, J. W. M.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S. & LONGO, E.

"Synthesis and photoluminescence behavior of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders obtained by the complex polymerization method". *J. Alloy. Compd.*, **478** (1-2): 661, 2009.

42. CUMMINS, S. E. & CROSS, L. E. "Electrical and Optical Properties of Ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Single Crystals". *J. Appl. Phys.*, **39** (5): 2268, 1968.

43. GOLDA, R. A.; MARIKANI, A. & PADIYAN, D. P. "Mechanical synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanopowders". *Ceram. Int.*, **37** (8): 3731, 2011.

44. WATANABE, T.; FUNAKUBO, H.; OSADA, M.; NOGUCHI, Y. & MIYAYAMA, M. "Effect of cosubstitution of La and V in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on the low-temperature deposition". *Appl. Phys. Lett.*, **80** (1): 100, 2002.

45. YAO, W. F.; XU, X. H.; WANG, H.; ZHOU, J. T.; YANG, X. N.; ZHANG, Y.; SHANG, S. X. & HUANG, B. B. "Photocatalytic property of perovskite bismuth titanate". *Appl. Catal. B*, **52** (2): 109, 2004.

46. KUDO, A. & HIJII, S. " H_2 or O_2 evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts consisting of Bi^{3+} with $6s^2$ configuration and d^0 transition metal ions". *Chem. Lett.*, **10** 1103, 1999.

47. CALLISTER, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 7^a ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007, p. 589.

48. FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A. & SAMBRANO, J. R. "Determinação de diagrama de bandas de energia e da borda de absorção em SnO_2 , depositado via sol-gel, sobre quartzo". *Cerâmica*, **55** 88, 2009.

49. SZE, S. M. & NG, K. K. *Physics of Semiconductor Devices*; 3^a ed. New York, John Wiley & Sons, 2006, p. 832.

50. NOGUEIRA, R. F. P. & JARDIM, W. F. "A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental". *Quím. Nova*, **21** 69, 1998.

51. PRIMO, A. & GARCÍA, H. In *New and Future Developments in Catalysis*. Amsterdam, Elsevier, 2013, p. 145.

52. COTTON, A. F.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. & BOCHMANN, M. *Advanced Inorganic Chemistry*; 6^a ed. New York, John Wiley and Sons, 1999, p. 1376.

53. RESENDE, S. m. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. 2^a ed. São Paulo, Editora Livraria da física:, 2004, cap. 5.
54. MARSCHALL, R. & WANG, L. "Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis". *Catalysis Today*, **225** (0): 111, 2014.
55. HENDERSON, M. A. "A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis". *Surf. Sci. Rep.*, **66** (6-7): 185, 2011.
56. CARDOSO, F. P.; NOGUEIRA, A. E.; PATRÍCIO, P. S. O. & OLIVEIRA, L. C. A. "The effect of tungsten doping on catalytic properties of niobium oxide". *J. Braz. Chem. Soc.*, **23** (4): 702, 2012.
57. ECKENFELDER, W. W.; BOWERS, A. R. & ROTH, J. A. *Chemical oxidation: technologies for nineties*. Vol. 4, Lancaster, Tchnomic. 1991, p.221.
58. GOUVÊA, C. A. K.; WYPYCH, F.; MORAES, S. G.; DURÁN, N.; NAGATA, N. & PERALTA-ZAMORA, P. "Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution". *Chemosphere*, **40** (4): 433, 2000.
59. PREETHI, V. & KANMANI, S. "Photocatalytic hydrogen production". *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **16** (3): 561, 2013.
60. ZALESKA, A.; NISCHK, M. & CYBULA, A. In *New and Future Developments in Catalysis*. Amsterdam, Elsevier, 2013, p. 63.
61. OHTANI, B. "Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense". *J. Photoch. Photobio. C*, **11** (4): 157, 2010.
62. GRATZEL, M. "Photoelectrochemical cells". *Nature*, **414** 338, 2001.
63. LARSON, A. C. & VON DREELE, R. B. *General Structure Analysis System (GSAS)*. Los Alamos, Los Alamos National Laboratory. 2004, p. 1-224.
64. YU, D.; CAI, R. & LIU, Z. "Studies on the photodegradation of Rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide". *Spectrochim Acta A*, **60** (7): 1617, 2004.
65. KAKIHANA, M. "Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides". *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **6** (1): 7, 1996.
66. GONÇALVES, M. D. *Perovskitas Baseadas no PZT e PLZT Sintetizadas Usando o Método dos Complexos Oxidantes de Peróxido (OPM)*. São Carlos,

Programa de Pós-Graduação em Química-UFSCar, 2011. Dissertação de mestrado, 81p.

67. MIHAILOVA, B.; BOGACHEV, G.; MARINOVA, V. & KONSTANTINOV, L. "Raman spectroscopy study of sillenites. II. Effect of doping on Raman spectra of $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ". *J. Phys. Chem. Sol.*, **60** (11): 1829, 1999.
68. DU, Y. L.; CHEN, G. & ZHANG, M. S. "Grain size effects in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanocrystals investigated by Raman spectroscopy". *Sol. State Commun.*, **132** (3-4): 175, 2004.
69. KOJIMA, S.; IMAIZUMI, R.; HAMAZAKI, S. & TAKASHIGE, M. "Raman Scattering Study of Bismuth Layer-Structure Ferroelectrics". *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33** (9S): 5559, 1994.
70. KAN, Y.; WANG, P.; LI, Y.; CHENG, Y.-B. & YAN, D. "Low-temperature sintering of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ derived from a co-precipitation method". *Mater. Lett.*, **56** (6): 910, 2002.
71. CHEN, D. & JIAO, X. "Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ powders from different precursors". *Mater. Res. Bull.*, **36** (1-2): 355, 2001.
72. PINTO, A. H.; SOUZA, F. L.; LONGO, E.; LEITE, E. R. & CAMARGO, E. R. "Structural and dielectric characterization of praseodymium-modified lead titanate ceramics synthesized by the OPM route". *Mater. Chem. Phys.*, **130** (1-2): 259, 2011.
73. MERKA, O.; BAHNEMANN, D. W. & WARK, M. "Photocatalytic hydrogen production with non-stoichiometric pyrochlore bismuth titanate". *Catal. Today*, **225** (0): 102, 2014.
74. JOSHI, G. P.; SAXENA, N. S.; MANGAL, R.; MISHRA, A. & SHARMA, T. P. "Band gap determination of Ni-Zn ferrites". *Bull. Mater. Sci.*, **26** (4): 387, 2003.
75. ROUT, S. K.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; BADAPANDA, T.; PANIGRAHI, S.; SIU LI, M. & LONGO, E. "Photoluminescence property of powders prepared by solid state reaction and polymeric precursor method". *Phys. Condensed Matter*, **404** (20): 3341, 2009.

76. CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P. & MOTHEO, A. J. "Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis". *Quím. Nova*, **29** (5): 983, 2006.
77. TRISTÃO, J. C.; MAGALHÃES, F.; CORIO, P. & SANSIVIERO, M. T. C. "Electronic characterization and photocatalytic properties of CdS/TiO₂ semiconductor composite". *J. Photoch. Photobio. A*, **181** (2-3): 152, 2006.
78. BERSANI, D.; ANTONIOLI, G.; LOTTICI, P. P. & LOPEZ, T. "Raman study of nanosized titania prepared by sol-gel route". *J. Non-Cryst. Solids*, **232-234** (0): 175, 1998.
79. ZHANG, J.; LI, M.; FENG, Z.; CHEN, J. & LI, C. "UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk". *J. Phys. Chem. B*, **110** (2): 927, 2006.
80. SARIN, V. A.; RIDER, E. E.; KANEPIT, V. N.; BYDANOV, N. N.; VOLKOV, V. V.; KARGIN, Y. F. & SKORIKOV, V. M. "Neutron structural investigation of single crystal of bismuth titanate Bi₁₂TiO₂₀". *Kristallografiya*, **34**: 628, 1989.
81. HERVOCHES, C. H. & LIGHTFOOT, P. "A Variable-Temperature Powder Neutron Diffraction Study of Ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂". *Chem. Mater.*, **11** (11): 3359, 1999.
82. BURSTEIN, E. "Anomalous Optical Absorption Limit in InSb". *Phys. Rev.*, **93** (3): 632, 1954.
83. ESTEVES, A.; OLIVEIRA, L. C. A.; RAMALHO, T. C.; GONCALVES, M.; ANASTACIO, A. S. & CARVALHO, H. W. P. "New materials based on modified synthetic Nb₂O₅ as photocatalyst for oxidation of organic contaminants". *Catal. Commun.*, **10** (3): 330, 2008.
84. BAYOT, D.; DEGAND, M.; TINANT, B. & DEVILLERS, M. "Spectroscopic and structural characterizations of water-soluble peroxo complexes of niobium(V) with N-containing heterocyclic ligands". *Inorg. Chim. Acta*, **359** (5): 1390, 2006.
85. ZOU, J.; GAO, J. & XIE, F. "An amorphous TiO₂ sol sensitized with H₂O₂ with the enhancement of photocatalytic activity". *J. Alloy. Compd.*, **497** (1-2): 420, 2010.