



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Física



Otimização da Síntese de Nanoplaquetas de Bi_2MoO_6 Visando o Aumento da Atividade Fotocatalítica para Degradação de Poluentes Orgânicos

FRANCIELLE RODRIGUES GOMES STELO ORUE

Campo Grande - MS

2019



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Física



Otimização da Síntese de Nanoplasmas de Bi_2MoO_6 Visando o Aumento da Atividade Fotocatalítica para Degradação de Poluentes Orgânicos

FRANCIELLE RODRIGUES GOMES STELO ORUE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Heberton Wender Luiz dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Julio Alberto Peres Ferencz Júnior

Campo Grande - MS

2019

Dedico a todos os amigos e professores que com alegria e dedicação comigo trabalharam e aos meus familiares pelo apoio; em especial aos meus pais Adalberto Stelo e Erenilda Stelo, meus irmãos Marcielli e Bruno Alencar, e meu marido David Orue.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por ter me guiado, me ajudado, e colocado pessoas auxiliadoras no meu caminho.

Agradeço ao meu orientador, Professor Doutor Heberton Wender, por todo empenho e sentido prático com que sempre me orientou neste trabalho e em todos aqueles que realizei durante minha jornada acadêmica, muito obrigada por sempre me motivar.

Meu agradecimento ao meu coorientador, Julio Ferencz, pelo tempo dedicado a mim nas elucidações necessárias durante a elaboração deste trabalho. Obrigada por sempre as fornecer com carinho e paciência.

Desejo igualmente agradecer a todos os meus amigos e colegas do laboratório de nanomateriais e nanotecnologia aplicada, especialmente ao Luiz Affonso, Marcio Fernandes, Kelly Faria, Luiz Gomes, Luiz Felipe, Adailton, Anilton e Natalya Kublik, cujo apoio e amizade estiveram presentes em todos os momentos.

Por último, quero agradecer à minha família, especialmente ao meu marido, pelo apoio incondicional que me deram na obtenção do título de mestre.

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhauer)

RESUMO

A fotocatalise heterogênea tem mostrado ser uma tecnologia sustentável e promissora para a degradação de compostos orgânicos usando materiais semicondutores e luz solar. A utilização do semicondutor Bi_2MoO_6 como fotocatalisador para degradação de compostos orgânicos poluentes utilizando irradiação solar tem sido bastante explorada nos últimos anos. Porém, diferentes métodos e parâmetros têm sido reportados em sua preparação, não existindo ainda uma elucidação das condições de preparo que otimizem suas propriedades fotocatalíticas. Neste trabalho, o Bi_2MoO_6 foi sintetizado em condições hidrotérmicas utilizando dois métodos diferentes: (i) solubilização direta dos precursores em água deionizada; (ii) solubilização dos precursores em meio ácido (utilizando HNO_3) e básico (utilizando NH_4OH). Após escolha do meio reacional, os materiais foram preparados utilizando diferentes tempos (70, 300, 900, 1200 min) e temperaturas (140, 160, 180, 200 °C) de tratamento hidrotérmico visando otimizar suas propriedades fotocatalíticas. As propriedades morfológicas, estruturais e eletrônicas dos materiais foram investigadas utilizando Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Óptica no UV-Vis por Refletância difusa (DRS) e Difração de Raios-X (DRX). Do ponto de vista morfológico, obteve-se nanoplacas de Bi_2MoO_6 com comprimentos variando entre 100 e 500 nm para todas as amostras sintetizadas. As nanoplacas apresentaram padrões cristalinos que foram indexados à fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$. O tamanho dos cristalitos foi estimado por meio da equação de Debye-Sherrer, corrigido o alargamento instrumental, e percebeu-se um crescimento do cristalito com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico, onde após 900 min o cristalito se aproximou de seu limite máximo de tamanho (39 nm), não mostrando variações significativas para maiores tempos reacionais. A obtenção da fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ foi confirmada também através das vibrações de estiramento simétrico e assimétrico dos octaedros de MoO_6 e vibrações de alongamento e flexão das camadas $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ observadas nos espectros Raman. Os resultados de DRS mostraram que não houve mudanças significativas na absorção e *band gap* dos materiais sintetizados utilizando os diferentes solventes ou parâmetros, tais como: tempo e temperatura de tratamento térmico. A atividade fotocatalítica das amostras de $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ foi estudada frente à degradação do corante azul de metileno (AM) sob luz solar simulada. A amostra sintetizada utilizando solubilização direta dos precursores em água deionizada exibiu melhor desempenho fotocatalítico na degradação do AM, quando comparada com a amostra sintetizada utilizando ácido nítrico e hidróxido de amônia na solubilização dos precursores, atingindo 60% de

remoção do AM em 120 min de exposição à irradiação solar. Para a variação de tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico, a amostra responsável pela maior atividade fotocatalítica foi aquela sintetizada à 180 °C por 300 min (W180/300), com aproximadamente 85% de degradação do corante AM em 120 min de irradiação solar. Os resultados de impedância eletroquímica e Mott-Schottky comprovaram a maior mobilidade eletrônica presente na amostra W180/300. O mecanismo fotocatalítico foi estudado pelo experimento de *scavengers* revelando que a fotodegradação do corante AM foi claramente inibida através do sequestro das espécies h^+ , radicais superóxidos e HO^{\bullet} , sendo a inibição majoritária proveniente dos h^+ e radicais superóxidos. Portanto, nanoplacas de γ - Bi_2MoO_6 obtidas em condições hidrotermais à 180 °C por 300 min, utilizando água deionizada como meio reacional, apresentaram propriedades fotocatalíticas melhoradas em comparação com as demais amostras.

Palavras-chave: Fotocatálise Heterogênea, Fotodegradação, Molibdato de Bismuto, Fotocatálise.

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis is a new sustainable and promising technique for degradation of organic compounds using sunlight. The use of Bi_2MoO_6 semiconductor as a photocatalyst is well-known, however, different parameters have been used in the synthesis of this semiconductor and no elucidation of the optimal preparation conditions for application in photodegradation of pollutants are showed. In this work, the photocatalytic semiconductor Bi_2MoO_6 was synthesized through a hydrothermal procedure using two different solvents: water or nitric acid and ammonium hydroxide. In order to improve its activity under simulated solar light irradiation, the temperature and annealing time were optimized during the hydrothermal synthesis. The morphological, structural and electronic properties of the materials were investigated using Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Optical Spectroscopy in UV-Vis by Diffuse Reflectance (DRS) and X-ray Diffraction (XRD). From the morphological point of view, Bi_2MoO_6 nanoplates with lengths ranging from 100 to 500 nm were obtained for all synthesized samples. The nanoplates presented crystalline patterns indexed to $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ phase. The crystallites sizes were estimated by means of the Debye-Scherrer equation, and a crystallite growth was observed with the increase of hydrothermal annealing time, where after 900 min the crystallite size approached its maximum limit (39 nm), showing no significant variations for longer reaction times. The $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ phase was also confirmed by the symmetrical and asymmetric stretching vibrations of the MoO_6 octahedra observed in the Raman spectra. The DRS results showed that there were no significant changes in absorption and band gap of the synthesized materials using the different solvents or parameters, such as: time and temperature of heat treatment. The photocatalytic activity of the $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ samples was studied against the degradation of the methylene blue dye (MB) under simulated solar irradiation. The sample synthesized using direct solubilization of precursors in deionized water exhibited better photocatalytic performance in MB degradation when compared to the sample synthesized using nitric acid and ammonium hydroxide in the solubilization of precursors, reaching 60% MB removal in 120 min of exposure to solar irradiation. For the hydrothermal annealing time and temperature variation, the sample responsible for the highest photocatalytic activity was the one synthesized at 180 °C for 300 min (W180/300), with approximately 85% degradation of the MB dye in 120 min of solar irradiation. The results of electrochemical impedance and Mott-Schottky evidenced the highest electronic mobility present in the W180/300 sample. The photocatalytic mechanism was

studied by using radical scavengers in the photocatalysis experiment, which revealed that the photodegradation of MB dye was clearly inhibited by the sequestration of h^+ , superoxide and HO^\bullet radicals, with the majority inhibition coming from h^+ and superoxide radicals. Therefore, nanoplates of $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ obtained at 180 °C for 300 min in hydrothermal conditions, using deionized water as the reaction medium, showed enhanced photocatalytic properties compared to the other samples.

Keywords: Photocatalysis Heterogeneous, Photodegradation, Bismuth Molybdate.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1: Mecanismo simplificado da fotocatalise heterogênea.</i>	12
<i>Figura 2: Diferentes morfologias encontradas nos compostos Bi_2WO_6, $(\text{BiO}_2)\text{CO}_3$ e BiVO_4 e seus respectivos valores de band gap.</i>	14
<i>Figura 3: Esquema das estruturas cristalinas (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (b) $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ e (c) $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ e as estruturas eletrônicas de (d) $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (e) $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ e (f) $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$.</i>	16
<i>Figura 4: Esquema das duas rotas de síntese hidrotérmica realizadas no preparo do Bi_2MoO_6.</i>	20
<i>Figura 5: Esquema ilustrativo das análises de Fotoeletroquímica.</i>	23
<i>Figura 6: Esquema de funcionamento de um difratograma de raios-X de geometria parafocal Bragg-Brentano.</i>	25
<i>Figura 7: Processo energético dos espalhamentos elástico e inelástico dos fótons.</i>	27
<i>Figura 9: Difratograma de raios -X para as amostras W180/1200 e A180/1200.</i>	34
<i>Figura 10: Refinamento Rietveld para as amostras W180/1200 e A180/1200.</i>	34
<i>Figura 11: Imagens de MEV para as diferentes rotas de síntese escolhidas na fabricação do Bi_2MoO_6. (A) W180/100 (B) A180/1200.</i>	36
<i>Figura 12: Espectro Raman para as diferentes rotas de síntese escolhidas na fabricação do Bi_2MoO_6.</i>	37
<i>Figura 13: Absorbância para as diferentes rotas de síntese escolhidas na fabricação do Bi_2MoO_6.</i>	39
<i>Figura 14: E_g para as diferentes rotas de síntese escolhidas na fabricação do Bi_2MoO_6.</i>	40
<i>Figura 15: Atividade fotocatalítica para as amostras W180/1200 e A180/1200.</i>	40
<i>Figura 16: Cinética de reação da atividade fotocatalítica para W180/1200 e A180/1200.</i>	42
<i>Figura 17: Impedância Eletroquímica para as amostras W180/1200 e A180/1200.</i>	43
<i>Figura 18: Gráficos de Mott-Schottky para os fotoanodos W180/1200 e A180/1200.</i>	44
<i>Figura 19: Difratograma de raios -X para a variação do tempo de tratamento térmico na W180/1200.</i>	46
<i>Figura 20: Refinamento Rietveld para a otimização de tempo de tratamento térmico do Bi_2MoO_6.</i>	47
<i>Figura 21: Crescimento do cristalito versus tempo de tratamento térmico.</i>	48
<i>Figura 22: Imagens de MEV para a variação do tempo de tratamento térmico realizado nas amostras: (A) W180/70; (B) W180/300; (C) W180/900 e (D) W180/1200.</i>	49

<i>Figura 23: Modelo de crescimento de nanoplacas de Bi₂MoO₆ proposto por Kongmark et al.</i>	50
<i>Figura 24: Espectro Raman para a variação de tempo de tratamento térmico da amostra W180/1200.</i>	51
<i>Figura 25: Absorbância para os diferentes tempos de tratamento térmico adotados na W180/1200.</i>	52
<i>Figura 26: Energia de band gap para os diferentes tempos de tratamento térmico na W180/1200.</i>	53
<i>Figura 27: Atividade fotocatalítica para degradação do AM para os diferentes tempos de tratamento térmico escolhidos para a W180/1200.</i>	53
<i>Figura 28: Gráfico da cinética de reação para a variação de tempo de tratamento térmico à 180°C.</i>	54
<i>Figura 29: Gráfico de Nyquist da impedância eletroquímica para as amostras sintetizadas utilizando diferentes tempos de tratamento térmico.</i>	55
<i>Figura 30: Gráficos de Mott-Schottky para a otimização do tempo de tratamento térmico do Bi₂MoO₆.</i>	57
<i>Figura 31: Difratoograma de raios X para a otimização de temperatura de tratamento térmico.</i>	58
<i>Figura 32: Refinamento Rietveld para a otimização da temperatura de tratamento térmico do Bi₂MoO₆.</i>	59
<i>Figura 33: Imagens de MEV para a otimização de temperatura de tratamento térmico do Bi₂MoO₆: (A) W140/300; (B) W160/200; (C) W180/300 e (D) W200/300.</i>	61
<i>Figura 34: Espectro Raman para as variações de temperatura adotadas na W180/1200 por 300 min de T.T.</i>	62
<i>Figura 35: Absorbância versus comprimento de onda para a variação de temperatura da W180/1200 sintetizada por 5h.</i>	63
<i>Figura 36: Energia de band gap para as diferentes temperaturas de tratamento térmico escolhidas para a W180/1200 por 5 h na fabricação do Bi₂MoO₆.</i>	64
<i>Figura 37: Atividade fotocatalítica para as diferentes temperaturas de T.T escolhidas para a W180/1200 sintetizada por 5h.</i>	64
<i>Figura 38: Gráfico da cinética de reação para a variação de temperatura de tratamento térmico por 300 min.</i>	65

<i>Figura 39: Impedância eletroquímica para a otimização de temperatura de tratamento térmico do Bi_2MoO_6.</i>	66
<i>Figura 40: Mott-Schottky para a otimização da temperatura de tratamento térmico para o Bi_2MoO_6.</i>	67
<i>Figura 41: Experimento de Scavengers realizado para a amostra W180/300.</i>	68
<i>Figura 42: Mecanismo fotocatalítico do Bi_2MoO_6 sintetizado a 180°C por 5h.</i>	69
<i>Figura 43: Distâncias interatômicas medidas em Angstroms das amostras: (A) CIF do Bi_2MoO_6 (ICSD 14266); (B) W180/1200; e (C) A180/1200.</i>	80
<i>Figura 44: Distâncias interatômicas das amostras: (A) W180/70; (B) W180/300; e (C) W180/900.</i>	82
<i>Figura 45: Distâncias interatômicas das amostras: (A) W140/300; (B) W160/300; e (C) W200/300.</i>	84

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Materiais utilizados na síntese e estudo fotocatalítico das nanoplacas de Bi₂MoO₆.</i>	18
<i>Tabela 2: Nomenclaturas dadas as amostras sintetizadas e suas condições de preparação.</i>	21
<i>Tabela 3: Esquema de coletas para análise de atividade fotocatalítica do Bi₂MoO₆.</i>	22
<i>Tabela 4: Dados coletados do refinamento Rietveld para as amostras W180/1200 e A180/1200.</i>	35
<i>Tabela 5: Posições dos picos Raman e seus respectivos FWHM.</i>	37
<i>Tabela 6: Valores de k encontrados e seus respectivos ajustes lineares.</i>	42
<i>Tabela 7: Valores de R_{ct} encontrados para as amostras W190/1200 e A180/1200.</i>	43
<i>Tabela 8: Dados de refinamento Rietveld dos materiais sintetizados com diferentes tempos de tratamento térmico.</i>	47
<i>Tabela 9: Posições dos picos Raman e seus respectivos valores de FWHM.</i>	51
<i>Tabela 10: Valores de k e seu respectivo ajuste linear para a otimização de tempo de tratamento térmico na amostra W180/1200.</i>	54
<i>Tabela 11: Valores de resistência de transferência de carga para a otimização do tempo de tratamento térmico.</i>	56
<i>Tabela 12: Dados do refinamento Rietveld para a otimização da temperatura de tratamento térmico do Bi₂MoO₆.</i>	59
<i>Tabela 13: Valores de FWHM calculados para as amostras W140/300, W160/300 e W200/300.</i>	62
<i>Tabela 14: Valores de k encontrados e seus respectivos ajustes lineares.</i>	65
<i>Tabela 15: Dados de Impedância eletroquímica para a otimização de temperatura de tratamento térmico para o Bi₂MoO₆.</i>	66
<i>Tabela 16: Posições atômicas (x, y e z) e fração de ocupação (frac.) encontradas através do refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra W180/1200.</i>	81
<i>Tabela 17: Posições atômicas (x, y e z) e fração de ocupação (frac.) encontradas através do refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra A180/1200.</i>	81
<i>Tabela 18: Posições atômicas (x, y e z) e fração de ocupação (frac.) encontradas através do refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra W180/70.</i>	83
<i>Tabela 19: Posições atômicas (x, y e z) e fração de ocupação (frac.) encontradas através do refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra W180/300.</i>	83

<i>Tabela 20: Posições atômicas (x, y e z) e fração de ocupação (frac.) encontradas através do refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra W180/900.</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 21: Posições atômicas (x, y e z) e fração de ocupação (frac.) encontradas através do refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra W140/300.</i>	<i>85</i>
<i>Tabela 22: Posições atômicas (x, y e z) e fração de ocupação (frac.) encontradas através do refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra W160/300.</i>	<i>85</i>
<i>Tabela 23: Posições atômicas (x, y e z) e fração de ocupação (frac.) encontradas através do refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra W200/300.</i>	<i>85</i>

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de Metileno
BC	Banda de Condução
BG	<i>Bandgap</i>
BV	Banda de Valência
BQ	Benzoquinona
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de Raios-X
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa (Do inglês: <i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>)
FWHM	Largura à Meia Altura (Do inglês: <i>Full Width at Half Maximum</i>)
INFI	Instituto de Física – UFMS
INQUI	Instituto de Química – UFMS
ITO	Óxido de Estanho-índio (Do inglês: <i>Indium-Tin-Oxide</i>)
K.M	Kubelka-Munk
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NHE	Eletrodo Normal de Hidrogênio (Do inglês: <i>Normal Hydrogen Electrode</i>)
OS	Oxalato de Sódio
POA	Processo Oxidativo Avançado
UFMS	Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
T.T.	Tratamento Térmico
UV	Ultravioleta
VASP	Viena ab Initio Simulation Pack

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES DE MEDIDA

A	Ampère
Cm	Centímetros
C	Celsius
eV	Elétron-volt
°	Graus
H	Horas
min	Minutos
mM	Milimolar
mL	Militros
mg	Miligramas
mg/L	Miligramas por litro
mTorr	Militorr
mA	Miliamperé
mV	Milivolts
μL	Microlitros
μs	Microsimemens
mW	Miliwatts
Nm	Nanômetros
Ω	Ohm
%	Porcentagem

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES DE MEDIDA	xv
1. INTRODUÇÃO	8
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.	10
2.2. FOTOCATALISADORES A BASE DE BISMUTO.....	13
2.3. MOLIBDATO DE BISMUTO (Bi_2MoO_6).....	15
2.4. O MÉTODO HIDROTÉRMICO.....	16
3. OBJETIVOS	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1. MATERIAIS UTILIZADOS	18
4.2. SÍNTESE DAS NANOPLACAS DE Bi_2MoO_6	19
4.2.1. ESTUDO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE	20
4.3. ANÁLISE DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	21
4.4. ANÁLISES FOTOELETROQUÍMICAS.....	22
4.5. AGENTES SEQUESTRADORES (<i>Scavengers</i>).....	23
5. CARACTERIZAÇÃO	24
5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	24
5.2. ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN.....	27
5.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-vis (DRS).....	28
5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	29

5.5.	IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	29
5.6.	MOTT-SCHOTTKY.....	31
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
6.1.	ROTAS DE SÍNTESE HIDROTÉRMICA	33
6.1.1.	ESTRUTURA CRISTALINA.....	33
6.1.2.	MORFOLOGIA.....	35
6.1.3.	ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN.....	36
6.1.4.	ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-Vis	38
6.1.5.	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	40
6.1.6.	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	42
6.1.7.	MOTT SCHOTTKY.....	44
6.2.	OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO	45
6.2.1.	ESTRUTURA CRISTALINA	45
6.2.2.	MORFOLOGIA.....	48
6.2.3.	ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN.....	50
6.2.4.	ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-Vis	52
6.2.5.	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	53
6.2.6.	IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	55
6.2.7.	MOTT-SCHOTTKY	56
6.3.	OTIMIZAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO	57
6.3.1.	ESTRUTURA CRISTALINA	58
6.3.2.	MORFOLOGIA.....	60
6.3.3.	ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN.....	61
6.3.4.	ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-vis	63
6.3.5.	ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	64
6.3.6.	IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	65
6.3.7.	MOTT SCHOTTKY.....	66

6.4. AGENTES SEQUESTRADORES	68
6.5. MECANISMO FOTOCATALÍTICO.....	68
7. CONCLUSÕES	71
8. REFERÊNCIAS	73
APÊNDICE I.....	80
APÊNDICE II	82
APÊNDICE III.....	84

1. INTRODUÇÃO

Um dos principais problemas enfrentados pela sociedade nos dias atuais é a poluição ambiental, principalmente quando se trata da poluição dos meios aquáticos devido à rejeitos tóxicos provenientes da indústria têxtil. Porém, nos últimos anos, notou-se um grande interesse na busca de soluções alternativas e eficazes para a destinação e/ou tratamento destes contaminantes gerados nos processos de produção, para diminuir o impacto ambiental dos mesmos. Desta forma, a implantação de processos mais adequados e novas tecnologias de tratamento tem chamado a atenção do setor industrial, dos órgãos de controle e fiscalização e da comunidade científica (FRIEDMANN; MENDIVE; BAHNEMANN, 2010).

Devido a sua reciclabilidade e, principalmente, ao uso de energia renovável, a fotocatalise heterogênea, classificada como um “Processo Oxidativo Avançado” (POA), tem sido amplamente explorada como um destes processos alternativos na degradação de poluentes orgânicos persistentes (POP’s), tais como corantes e pesticidas. De uma maneira simplista, este processo se baseia na ativação de um semicondutor através da irradiação com luz, interação esta capaz de promover a geração dos pares elétron-buraco que migram para superfície e interagem com as moléculas de água adsorvidas no mesmo. Nesta etapa, radicais de oxi-redução com potencial para degradar as moléculas poluentes são gerados e, como resultado, tem-se uma diminuição da concentração do corante presente no meio aquoso (CHANG et al., 2010a).

A capacidade de fotoinduzir estes portadores de carga está diretamente relacionada com a estrutura eletrônica dos materiais semicondutores, ou seja, suas bandas de energia e banda proibida (*band gap*), devendo ser esta última igual ou menor que a energia dos fótons incidentes. No entanto, a maioria dos semicondutores ou fotocatalisadores atualmente estudados possuem um *band gap* elevado, sendo fotoativos somente na região do ultravioleta, que representa uma parcela de apenas 3-5% do espectro solar. Por este motivo, faz-se necessário o estudo e desenvolvimento de catalisadores fotoativos sob irradiação de luz visível a fim de levar o processo de fotocatalise heterogênea a um patamar competitivo economicamente (DOERFFLER; HAUFFE, 1964).

Neste contexto, catalisadores à base de bismuto, tais como BiVO_4 (ZHAO et al., 2016b), Bi_2MoO_6 (YANG et al., 2018), Bi_2WO_6 (CHAIWICHIAN et al., 2014), entre outros, têm atraído grande interesse da comunidade científica, pois, além de terem um ótimo custo benefício, são relativamente fáceis de sintetizar e possuem valores de *band gap* na faixa de 2,5 – 3,3 eV, apropriados para uso em fotocatalise heterogênea.

Entre todos os semicondutores à base de bismuto citados, o molibdato de bismuto (Bi_2MoO_6) tem recebido destaque como fotocatalisador por apresentar estrutura cristalina em camadas, mais especificamente, contendo uma camada de MoO_6 entre duas camadas de Bi_2O_2 , sendo este tipo de estrutura benéfica para a transferência dos portadores de carga foto gerados (WANG et al., 2012). Assim, nos últimos anos, diversos estudos têm focado na otimização da cristalinidade, morfologia, aumento da área superficial e propriedades eletrônicas deste semicondutor, visando melhorar suas atividades fotocatalíticas, especialmente para degradação de POP's (KUDO; HIJII, 1999). Alguns grupos de pesquisa sintetizaram com sucesso amostras de Bi_2MoO_6 com diferentes morfologias por meio de diversos métodos físicos e químicos.

Huang e coautores, com a intenção de fornecer caminhos mais curtos para o transporte dos portadores de carga, sintetizaram nanofolhas finas de Bi_2MoO_6 com aproximadamente 1,6 nm de espessura através de um método hidrotérmico. A eficiência fotocatalítica foi analisada por meio da degradação do poluente fenol e os resultados obtidos foram 50% da diminuição da concentração do fenol na solução estudada após 120 min de irradiação de luz visível (HUANG et al., 2018).

Usando também um método simples de síntese hidrotérmica, J. Bai e coautores sintetizaram esferas mesoporosas de Bi_2MoO_6 . Eles obtiveram nanoesferas compostas de inúmeras nanofolhas 2D com espessura de cerca de 6 a 15 nm e um grande número de poros com tamanho inferior a 22 nm. Para avaliar a atividade fotocatalítica da estrutura, uma solução de tetraciclina (TC) foi utilizada. As nanoesferas mesoporosas exibiram 92% de remoção do TC em 90 min de exposição à luz solar simulada (BAI et al., 2017).

Zhang e coautores, utilizando o método de *electrospinning* acoplado a um processo de calcinação, sintetizaram nanotubos lisos com diâmetro de aproximadamente 800 nm antes da calcinação e nanotubos com superfície rugosa de 350 nm de diâmetro após a calcinação. Os ensaios fotocatalíticos foram realizados com o corante AM e mostraram uma fotodegradação de 85% em 4 h de irradiação solar (ZHANG et al., 2012).

Phuruangrat e coautores utilizaram o método hidrotérmico para estudar a atividade fotocatalítica de nanoplacas de Bi_2MoO_6 na degradação do corante rodamina B (RhB). Os produtos sintetizados apresentaram nanoplacas com comprimento de 200 nm a 500 nm e aproximadamente 20 nm de espessura. A eficiência de fotodegradação do RhB atingiu 90% em 120 min de exposição à luz visível (PHURUANGRAT et al., 2015).

Entre as várias estratégias de síntese utilizadas para o ajuste morfológico do Bi_2MoO_6 , o método hidrotérmico é considerado como principal meio para controlar o tamanho e forma

destes materiais. Isto se deve a sua metodologia simples, baixo custo e pressões elevadas, permitindo que o solvente se mantenha em estado líquido a temperaturas maiores que seu ponto de ebulição (DI PAOLA et al., 2012). Além disso, durante o processo hidrotérmico, o meio de solubilização pode desempenhar um papel importante na formação do material, assim como, a temperatura e tempo de tratamento térmico. Este método de síntese tem sido reportado pela literatura para obtenção da morfologia de nanoplacas de Bi_2MoO_6 , porém, diferentes metodologias hidrotérmicas têm sido utilizadas e poucas comparações foram feitas para explorar os efeitos destas diferentes rotas de preparação e correspondentes condições de síntese para o uso deste semiconductor na fotodegradação de poluentes orgânicos.

No entanto, é bem conhecido que as propriedades fotocatalíticas de um material estão intimamente relacionadas com a sua morfologia e estrutura cristalina, e que esta é geralmente determinada pelos métodos e condições de síntese da amostra. Portanto, é de importância fundamental e prática investigar os efeitos destas diferentes rotas e condições de síntese externa na morfologia e nas propriedades fotocatalíticas das nanoplacas de Bi_2MoO_6 .

Assim, o objetivo deste trabalho é investigar sistematicamente os efeitos das condições de síntese hidrotérmica na morfologia, estrutura cristalina, absorção óptica, *band gap* e, principalmente, na atividade fotocatalítica de nanoplacas de Bi_2MoO_6 . Para isso, duas metodologias foram consideradas: (i) solubilização direta dos precursores em água deionizada; (ii) solubilização dos precursores em meio ácido (utilizando HNO_3) e básico (utilizando NH_4OH). Os parâmetros temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico foram investigados quanto a seus efeitos na fotodegradação do corante azul de metileno, assim como na capacidade de cristalização, na morfologia e nas propriedades ópticas e eletrônicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.

O primeiro trabalho sobre fotocatalise heterogênea foi reportado na literatura em 1964 por Doerfler e Hauffe, contendo estudos sobre a oxidação do monóxido de carbono usando óxido de zinco como fotocatalisador sob irradiação de luz visível (DOERFFLER; HAUFFE, 1964). No entanto, o aumento significativo no interesse em fotocatalise tem sido relacionado com o trabalho desenvolvido por Fujishima e Honda, publicado em 1972, que descreve a fotoeletrolise da água sob irradiação mantendo um eletrodo de TiO_2 para conversão de energia solar (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Desde então, muitos esforços para a compreensão do

processo fotocatalítico foram estudados, especialmente com o fotocatalisador TiO_2 , usualmente empregado na degradação de poluentes orgânicos em água. (FRIEDMANN; MENDIVE; BAHNEMANN, 2010).

As reações de fotocatalise são determinadas principalmente por três processos: (i) geração de portadores de carga (elétrons e buracos) por meio da absorção de luz pelo fotocatalisador; (ii) separação e transporte dos portadores até a superfície do material; (iii) reações catalíticas heterogêneas na superfície do fotocatalisador. A soma e sinergia destes processos determinam a viabilidade e eficiência do sistema (SHI et al., 2017).

O processo fotocatalítico tem início com a absorção de fótons de energia maior ou igual à energia de *band gap* do material semiconductor. Nestas condições, a absorção do fóton gera a promoção de um elétron (e^-) para a banda de condução (BC) e a criação de um buraco (h^+) na banda de valência (BV), deixando o átomo em questão em um estado chamado “estado excitado”. Tem-se agora, na estrutura eletrônica do material, pares elétron-buraco, que se dissociam em elétrons livres na BC e buracos na BV. Estes portadores de carga podem: (i) se recombinar, com a dissipação da energia absorvida (a taxa de recombinação depende das propriedades do material em questão); (ii) ficarem aprisionados em estados de superfície metaestáveis, ou (iii) reagir com outras espécies de carga adsorvidas na superfície do material. Assim, a eficiência da reação fotocatalítica dependerá da faixa de comprimentos de onda que o material pode absorver para gerar pares elétron-buraco, da taxa de recombinação dos pares elétron-buraco, da energia das bandas de valência e banda de condução do material semiconductor e da capacidade da superfície do fotocatalisador em adsorver as moléculas do meio para que ocorra a reação (YI, 2016).

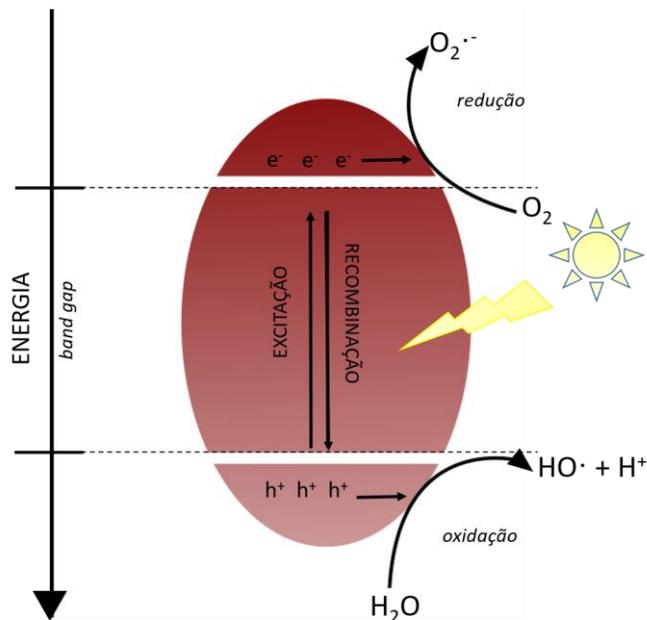
Em termos termodinâmicos, se as espécies adsorvidas possuírem potenciais de redução mais positivas que o potencial da BC do semiconductor, estas podem ser reduzidas pelos elétrons da BC; por outro lado, se possuírem potencial de oxidação mais negativo que o potencial da BV do semiconductor, podem ser oxidadas pelos buracos presentes nesta banda de energia. O potencial de redução representa a capacidade de uma espécie química em ganhar elétrons, enquanto o potencial de oxidação representa a capacidade de uma espécie em perder elétrons, portanto, espécies poluentes catiônicas possuem maior potencial para serem reduzidas e espécies poluentes aniônicas, maior potencial para serem oxidadas (ZHANG et al., 2010).

Assim, a absorção de fótons com energia superior à energia de *bandgap* resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com geração concomitante de uma lacuna h^+ na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais

suficientemente positivos para gerar radicais HO^\bullet capazes de fotoreduzirem os contaminantes. As espécies radiculares $\text{O}_2^{\bullet-}$, formadas a partir da interação dos elétrons com moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do semiconductor, podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico. A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/buraco (NOGUEIRA, 1998).

O mecanismo simplificado para a geração de radicais por fotocatalise está representado na **Figura 1**.

Figura 1: Mecanismo simplificado da fotocatalise heterogênea.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Existem diversos métodos para avaliar a atividade fotocatalítica de um material semiconductor, sendo a fotodegradação do corante AM amplamente utilizada (GUO et al., 2014; HOU et al., 2015; XIE et al., 2008). De fórmula molecular $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, o AM é um composto orgânico solúvel em água, que apresenta em 664 nm o pico de absorção óptica mais intenso de seu espectro. Adicionalmente, a intensidade de absorção no UV-vis decai proporcionalmente com a concentração do corante presente na solução, podendo-se comparar a intensidade de absorção do espectro com a concentração de AM presente na solução estudada, sendo assim, um ótimo composto para avaliação da atividade fotocatalítica em diversos materiais (YAGUB; SEN; ANG, 2012).

Os testes para a determinação da atividade fotocatalítica geralmente incluem experimentos preliminares de fotodegradação do corante na ausência de catalisador (fotólise) e um processo de adsorção do corante na superfície do catalisador. Na fotólise, avalia-se apenas a influência da luz ultravioleta sem a utilização do catalisador. Já na adsorção, avalia-se somente a influência do catalisador, sem a influência da luz (ZHANG et al., 2010).

Isto deve-se ao comportamento individual do corante já que este pode absorver uma quantidade significativa da radiação UV, resultando numa atividade fotocatalítica inerente ao próprio corante e não ao catalisador. Já o catalisador, dependendo de suas propriedades, pode adsorver o corante em sua superfície. A adsorção descreve o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido (corante) concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida (catalisador) por um tempo finito, processo este que pode ser confundido com a atividade fotocatalítica do catalisador (VIVIAN, 2007). Assim, faz-se necessária a utilização destes testes preliminares para avaliar a magnitude da contribuição da fotodegradação no processo de degradação do corante.

2.2. FOTOCATALISADORES A BASE DE BISMUTO

A utilização de fotocatalisadores a base de bismuto têm atraído atenção da comunidade científica, uma vez que a hibridização dos níveis O-2p e Bi-6s lhes proporciona valores de *band gap* na faixa de 2,5 a 3,0 eV, favorecendo as atividades de oxi-redução devido à posição das bandas (SHIMODAIRA et al., 2006). Neste tópico, será feita uma breve abordagem dos principais tipos de semicondutores baseados em bismuto e suas principais aplicações.

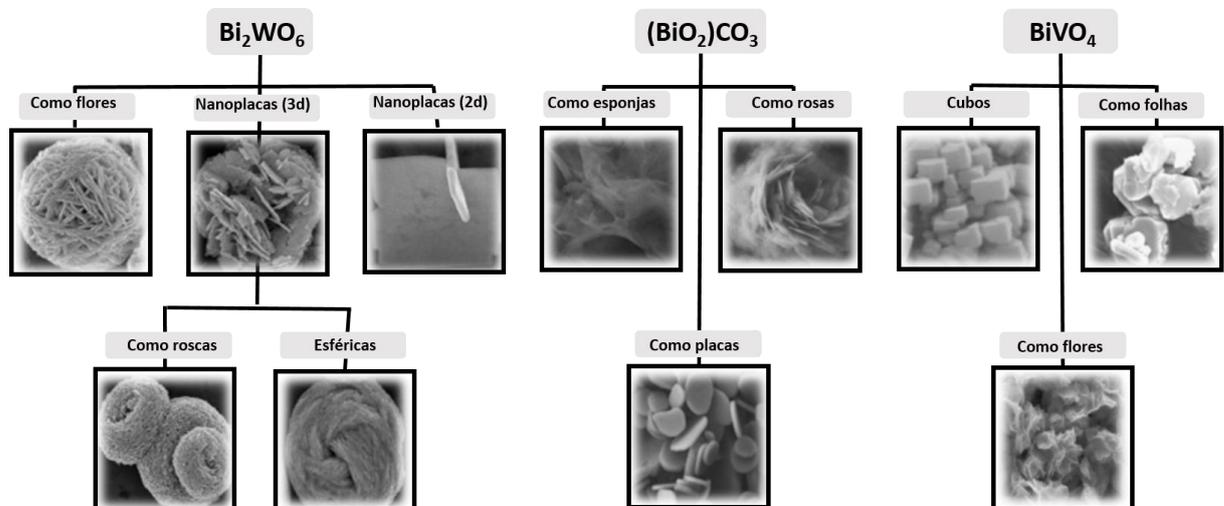
O Tungstato de Bismuto (Bi_2WO_6) é um dos mais simples óxidos pertencentes à família Aurivillius, cuja fórmula geral é dada por: $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Si}, \text{Bi}, \text{Na}, \text{K}$ e $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}$). O Bi_2WO_6 tem atraído grande interesse devido a sua ótima estabilidade, baixo custo e boa absorção UV-vis atribuída a seu valor de *band gap* de aproximadamente 2,7 eV (CHAIWICHIAN et al., 2014). A manipulação da morfologia deste material tem sido estudada a fim de melhorar suas propriedades fotocatalíticas, assim, semicondutores de Bi_2WO_6 com formato de flores (LI et al., 2017), placas (LAI et al., 2012) ou esferas (SIVAKUMAR NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2015), têm sido desenvolvidos e testados como fotocatalisadores.

Os oxi-halogenetos de bismuto (BiOX ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) constituem outra categoria de semicondutores de grande interesse na literatura. Estes materiais têm mostrado aplicações

promissoras na fabricação de vidros mistos oxi-halogenetos (BORO, [s.d.]) devido à suas propriedades ópticas, além de seu uso em produtos farmacêuticos, pigmentos e catalisadores (CHANG et al., 2010). Com valores de *band gap* na faixa de 2,8 à 3,3 eV, os compostos BiOX apresentam estrutura cristalina tetragonal, caracterizada por camadas de Bi_2O_2 intercaladas com camadas duplas de átomos de halogênios (ZHANG et al., 2008). O ajuste morfológico de nano/microestruturas de BiOX tem sido estudado a fim de impulsionar sua utilização como fotocatalisador (CHENG; HUANG; DAI, 2014).

Além destes, compostos baseados em BiVO_4 têm sido amplamente estudados e empregados para fornecer pigmentação amarelada em uso industrial, uma vez que são compostos inorgânicos livres de cádmio, chumbo e cromo. Além disso, o BiVO_4 exibe um *band gap* de 2,4 eV e propriedades de ferroelasticidade (NISHIKAWA et al., 2013). Dentre as possíveis estruturas cristalinas que este composto pode assumir, como zircônia tetragonal, scheelita tetragonal e scheelita monoclinica, a melhor atividade fotocatalítica tem sido reportada para a fase scheelita monoclinica (LI et al., 2013). Este composto pode assumir a morfologia de cubos (JIA et al., 2018), flores (JINHAI et al., 2016), folhas (ZHAO et al., 2016a), dentre outras, dependendo do método de síntese adotado. A *Figura 2* mostra diferentes morfologias encontradas para três tipos de semicondutores baseados em bismuto: Bi_2WO_6 , $(\text{BiO}_2)\text{CO}_3$ e BiVO_4 .

*Figura 2: Diferentes morfologias encontradas nos compostos Bi_2WO_6 , $(\text{BiO}_2)\text{CO}_3$ e BiVO_4 e seus respectivos valores de *band gap*.*



Fonte: Elaborado pelo autor. Imagens MEV: (IMANI; FARAJNEZHAD; TADJARODI, 2017; LI et al., 2008; SHI et al., 2017; TIAN et al., 2011; WANG et al., 2012; ZHANG et al., 2012; ZHAO et al., 2016a)

Devido sua ótima absorção UV-vis, baixa toxicidade e *bandgap* de 2,6 eV, outra classe de óxidos semicondutores baseados em bismuto, o Bi_2MoO_6 , tem atraído grande atenção da comunidade científica (LI; LI; WANG, 2009). Sua estrutura cristalina e propriedades eletrônicas serão explanadas com maiores detalhes na próxima sessão.

2.3. MOLIBDATO DE BISMUTO (Bi_2MoO_6)

A fórmula geral do molibdato de bismuto é $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$, onde $n = 3, 2$ ou 1 , com as fases correspondentes $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ e $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, respectivamente (YU; KUDO, 2005). A estrutura de fase $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ consiste numa scheelita imperfeita, onde, para cada três átomos de Bi existe uma vacância. Para a fase $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, tem-se a estrutura de fluorita defeituosa devido às vacâncias de metal presentes. A fase que usualmente apresenta atividade fotocatalítica é a fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, pertencente à família de óxidos Aurivillius dos óxidos de bismuto, com uma estrutura que consiste em camadas de peroviskita $(\text{MoO}_4)^{2-}$ entre camadas de óxido de bismuto $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ (BI et al., 2007). As diferenças de coordenação local em torno do molibdênio nessas fases fornecem características tetraédricas para α e β e octaédricas na fase γ (ZHANG et al., 2010).

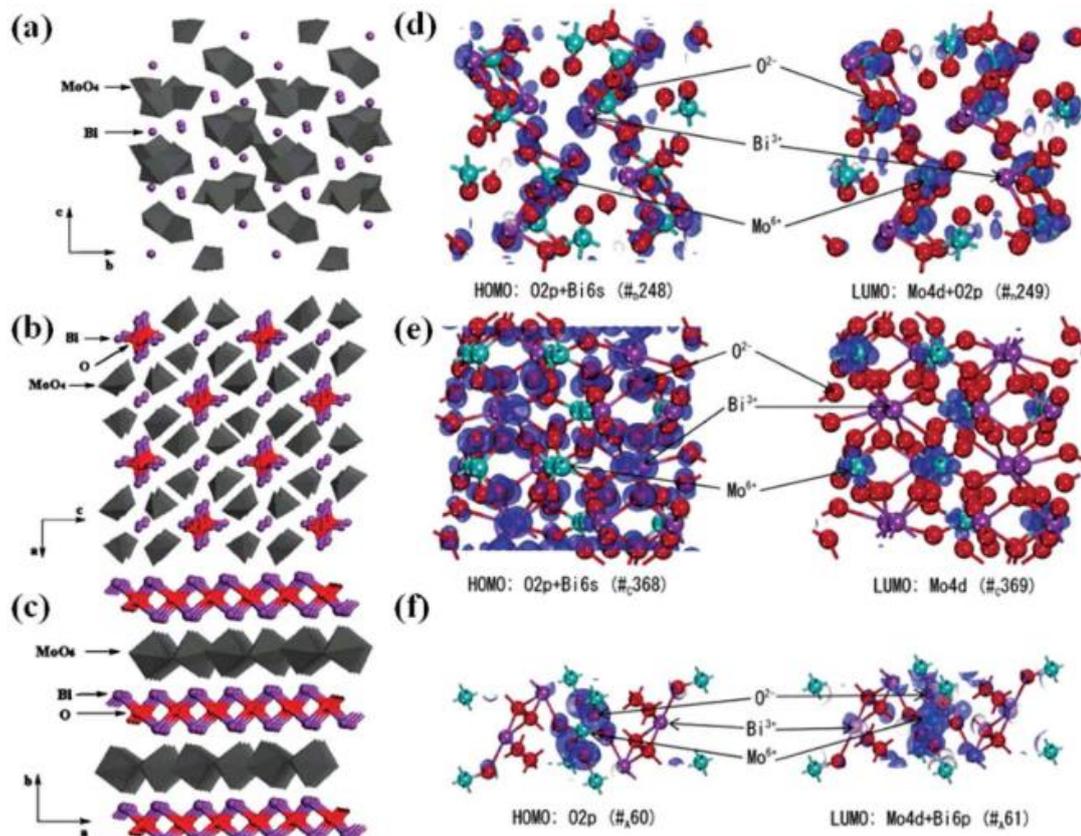
Diferenças estruturais relacionadas à temperatura também são observadas em três formas polimórficas do $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$. Tem-se a formação da fase γ para baixas temperaturas (140 a 200 °C), da fase I para temperaturas intermediárias (200 a 240 °C) e da fase γ' para altas temperaturas (acima de 240 °C) (SEARCH et al., 2002). A principal diferença dessas estruturas reside no fato da transição de γ para I ser reversível e a transição de I para γ' ser irreversível, o que fornece características estáveis para γ e γ' e metaestáveis para I (BUTTREY et al., 1994).

Para baixas temperaturas, é reportada a contribuição do octaedro MoO_6 distorcido na estrutura e, para temperaturas intermediárias e altas, a contribuição do tetraedro MoO_4 . Este último mostrou atividade fotocatalítica insignificante quando comparada aos molibdatos de bismuto que continham os octaedros MoO_6 distorcidos (ZHAO et al., 2009). Isso acontece devido à influência do octaedro MoO_6 distorcido na diferença de energia entre a BV e a BC, diminuindo a energia do *band gap* necessária para a excitação dos elétrons da BV do molibdato de bismuto (MA et al., 2012).

Para elucidação das propriedades eletrônicas e da estrutura de banda das fases $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ e $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, utiliza-se comumente a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Muitos pesquisadores mostraram que a BV do Bi_2MoO_6 é principalmente constituída de orbitais O 2p, enquanto a BC pelos orbitais Mo 4d e Bi 6p (PENG et al., 2017;

SHIMODAIRA et al., 2006). A transição da BV para a BC acontece pelos orbitais O 2p dos octaedros de MoO_6 para os orbitais Bi 6p, que são os principais responsáveis pela absorção da luz visível. As bandas de valência das fases α , β e γ sintetizadas em altas temperaturas consistem principalmente em orbitais O 2p. No entanto, os topos da BV para a fase γ em baixa temperatura consistem não apenas nos orbitais O 2p, mas também nos orbitais Bi 6s, o que resulta em uma melhor atividade no UV-vis (LAI et al., 2012). Na *Figura 3* temos as estruturas cristalinas encontradas para cada fase do $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$.

Figura 3: Esquema das estruturas cristalinas (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (b) $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ e (c) $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_6$ e as estruturas eletrônicas de (d) $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, (e) $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ e (f) $\gamma\text{-Bi}_2\text{Mo}_6$.



Fonte: (PENG et al., 2017).

2.4. O MÉTODO HIDROTÉRMICO

Recentemente, o estudo de materiais de dimensões nanométricas (ou nanomateriais) tem ganhado significativa importância devido as suas propriedades físico-químicas serem fortemente dependentes de suas dimensões e, muitas vezes, diferentes dos materiais de mesma composição em escalas de tamanho superiores (bulk). Além disso, os nanomateriais podem ter

suas propriedades alteradas devido às condições de síntese e ao processo de fabricação. A exploração de métodos de síntese e preparação de nanomateriais com formas e tamanhos controlados tem se destacado na área da ciência e tecnologia dos materiais (WU et al., 2017).

Dentre os métodos de síntese atualmente estudados, pode-se destacar o método de síntese hidrotérmica na fabricação de materiais micro e nanométricos. Este método tem demonstrado sucesso na preparação de sólidos importantes, tais como cristais microporosos, condutores superiônicos, óxidos cerâmicos, entre outros (ZHANG et al., 2009).

O método hidrotérmico é um procedimento de síntese em que se trabalha com pressões elevadas, permitindo que o solvente se mantenha em estado líquido a temperaturas maiores que seu ponto de ebulição. Isto leva a um aumento considerável da solubilidade do precursor e permite que a cristalização ocorra em temperaturas menores do que as típicas temperaturas de cristalização por calcinação (VO et al., 2017).

Este método também permite um melhor controle do processo de formação das partículas com pequenas variações nos principais parâmetros de síntese (temperatura e tempo de tratamento térmico, pH, concentração dos precursores, entre outros). Estes parâmetros podem causar mudanças substanciais na morfologia, tamanho, composição química, entre outras propriedades e características das nanoestruturas sintetizadas, além de ser um método de baixo custo, de simples execução e elevada reprodutibilidade (TIAN et al., 2011) (ZHANG; CHEN; JIAO, 2006).

3. OBJETIVOS

Objetivo geral:

Este trabalho tem como objetivo estudar duas metodologias de síntese hidrotérmica distintas para obtenção de nanoplacas de Bi_2MoO_6 , a fim de investigar sistematicamente os efeitos das condições de síntese deste material em suas propriedades fotocatalíticas. Além disso, os objetivos se estendem até a compreensão dos efeitos fundamentais dos parâmetros temperatura e tempo de tratamento hidrotérmico nas propriedades físicas e químicas das nanoplacas de Bi_2MoO_6 e, principalmente, estudo de sua atividade fotocatalítica frente à degradação do composto Azul de Metileno.

Objetivos específicos:

Como objetivos específicos, destacamos:

1. Comparar duas metodologias de síntese hidrotérmica: (i) solubilização direta dos precursores em água deionizada; (ii) solubilização dos precursores em meio ácido (utilizando HNO_3) e básico (utilizando NH_4OH).
2. Avaliar a influência do meio de solubilização na (i) cristalinidade; (ii) morfologia; (iii) absorção de luz (iv) estrutura eletrônica, transporte de carga (v) e, principalmente; (vi) atividade fotocatalítica das nanoplacas de Bi_2MoO_6 .
3. Avaliar os efeitos dos parâmetros: temperatura (140, 160, 180, 200 °C) e tempo (70, 300, 900, 1200 min) de tratamento hidrotérmico na (i) cristalinidade; (ii) morfologia; (iii) absorção de luz (iv) estrutura eletrônica; transporte de carga (v) e (vi) atividade fotocatalítica.
4. Determinar a melhor rota e os parâmetros de síntese para otimização do uso de nanoplacas de Bi_2MoO_6 na fotodegradação de poluentes orgânicos utilizando luz visível.
5. Discutir o mecanismo de fotodegradação do AM utilizando o Bi_2MoO_6 como fotocatalisador.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados na síntese das nanoplacas de Bi_2MoO_6 e para o estudo do mecanismo e atividade fotocatalítica estão enumerados na *Tabela 1*.

Tabela 1: Materiais utilizados na síntese e estudo fotocatalítico das nanoplacas de Bi_2MoO_6 .

Material	Fórmula Química	Marca/pureza
Nitrato de Bismuto	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, 98%
Molibdato de Sódio	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich, 99,5%
Ácido Nítrico	HNO_3	Isofar, 65%
Hidróxido de Amônia	NH_4OH	Dinâmica, 35,05%
Álcool Etilico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Dinâmica, 46,07%
Azul de Metileno	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	Vetec
Oxalato de Sódio	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-
Terc-Butanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Dinâmica, 72,12%
Benzoquinona	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	Sigma-Aldrich, 98%

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2. SÍNTESE DAS NANOPLACAS DE Bi_2MoO_6

Para o processo de síntese, foram escolhidos dois procedimentos reportados na literatura, os quais deram origem às amostras W180/1200¹ (utilizando água deionizada para solubilizar os reagentes) e A180/1200² (utilizando ácido nítrico e hidróxido de amônia para solubilizar o nitrato de bismuto e molibdato de sódio, respectivamente).

Para a síntese da amostra W180/1200, foram dissolvidos 1,06 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 0,26 g de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ diretamente em 38 mL de água destilada. A solução foi sonicada durante 30 min e após, colocada em agitação magnética por mais 30 min. O pH foi ajustado, ainda sob agitação magnética, para aproximadamente 5. Para o ajuste foram usados o ácido HNO_3 e a base NH_4OH (PHURUANGRAT et al., 2013).

A solução foi levada a um copo de teflon de capacidade volumétrica total de 110 mL dentro de uma autoclave de aço inox. Depois de devidamente fechado, a autoclave foi levada ao forno para tratamento térmico por 20 h a 180 °C com razão de aquecimento de 2 °C/min, partindo da temperatura ambiente. Após resfriamento natural, as amostras foram retiradas do forno e notou-se um precipitado amarelo formado no fundo do copo de teflon. Este precipitado foi lavado em água destilada por quatro vezes e uma vez em etanol, sempre sendo centrifugado durante 5 min a 7200 rpm entre as lavagens. Logo após, o material foi levado ao forno para secagem por 12 h a 80 °C, resultando em um rendimento de 96%.

A fim de comparar os resultados fotocatalíticos, um segundo método hidrotérmico reportado pela literatura utilizando a solubilização dos precursores em meio ácido e básico foi usado para a síntese da amostra A180/1200. Para o mesmo utilizou-se 4,28 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 22 mL de HNO_3 (2M) e 1,06 g de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em 22 mL de NH_4OH (4M). Em seguida, a solução básica foi submetida à agitação magnética e lentamente a solução ácida foi adicionada à mesma. Após completa adição, a solução final foi deixada em agitação magnética por 30 min e o pH foi ajustado para aproximadamente 5. Para o ajuste foram usados os mesmos solventes, HNO_3 e NH_4OH (LI; LI; WANG, 2009).

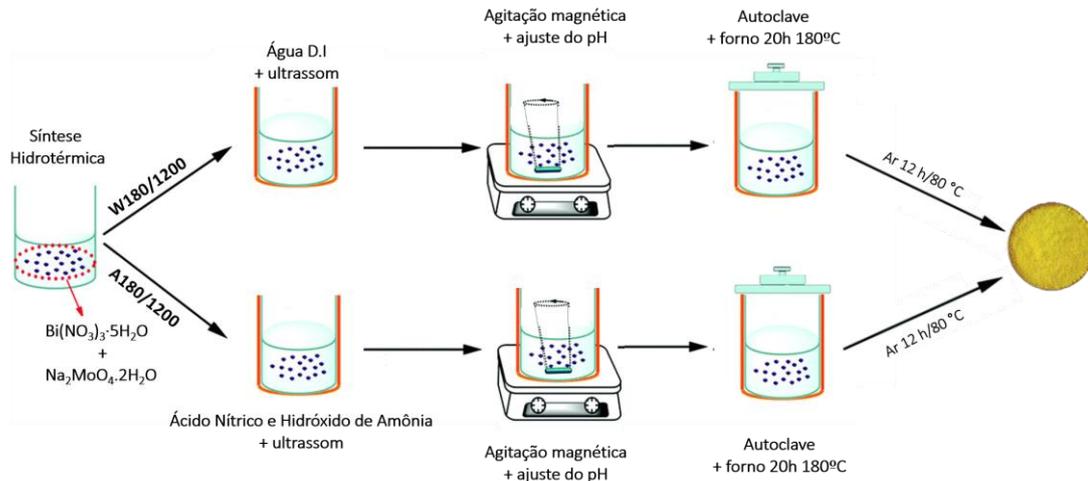
A solução foi então levada para o copo de teflon de volume de 110 mL e inserida em autoclave de aço inox. Depois de devidamente fechado, a autoclave foi levada ao forno por 20 h a 180 °C com razão de aquecimento de 2 °C/min. Imediatamente após este procedimento, o reator foi resfriado espontaneamente e novamente um precipitado amarelo foi observado no

¹ A letra W presente no nome da amostra W180/1200 faz uma referência a palavra “Water” ou água, traduzido do inglês.

² A letra A presente no nome da amostra A180/1200 faz uma referência a palavra “Acid” ou ácido, traduzido do inglês.

fundo do copo de teflon. As amostras foram lavadas em água destilada por quatro vezes e uma vez em etanol, com centrifugação entre outras lavagens. As amostras foram secas por 12 h a 80 °C e o rendimento final obtido foi de 94,72 %. Os dois métodos de síntese são exemplificados no diagrama da *Figura 4*.

Figura 4: Esquema das duas rotas de síntese hidrotérmica realizadas no preparo do Bi_2MoO_6 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir destes dois processos, foi proposta a variação dos parâmetros temperatura e tempo de tratamento térmico para o método que apresentou melhor atividade fotocatalítica na degradação do corante AM, originando assim as amostras W180/70, W180/300 e W180/900, (70, 300 e 900 min, respectivamente) para variação de tempo de tratamento térmico, e W140/300, W160/300 e W200/300 (140, 160 e 200 °C, respectivamente) para variação da temperatura de tratamento térmico. Isto é explicado mais detalhadamente na próxima sessão.

4.2.1. ESTUDO DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE

Após um estudo mais detalhado das sínteses apresentadas na sessão anterior, o método utilizado para a síntese da amostra W180/1200, foi escolhido como padrão para variação dos parâmetros temperatura e tempo. Primeiro, fixou-se a temperatura em 180 °C e estudou-se os diferentes tempos de reação hidrotérmica: 70, 300 e 900 min (que originaram as amostras W180/70, W180/300 e W180/900, respectivamente). Após averiguado o tempo de tratamento térmico que apresentou melhor atividade fotocatalítica, o tempo de 300 minutos foi escolhido para variação da temperatura a fim de otimizar ainda mais os parâmetros de síntese. As temperaturas exploradas foram 140 °C, 160 °C, 180 °C e 200 °C (que originaram as amostras

W140/300, W160/300, W180/300 e W200/300, respectivamente). A *Tabela 2* mostra com detalhes cada nomenclatura de todas as amostras sintetizadas neste trabalho, com seus respectivos solventes, temperaturas e tempos de tratamento térmico.

Tabela 2: Nomenclaturas dadas as amostras sintetizadas e suas condições de preparação.

Amostra	Solvente	Temperatura de T.T. (°C)	Tempo de T.T (min)
A180/1200	Ácido + Hidróxido	180	1200
W180/70	Água deionizada	180	70
W180/300	Água deionizada	180	300
W180/900	Água deionizada	180	900
W180/1200	Água deionizada	180	1200
W140/300	Água deionizada	140	300
W160/300	Água deionizada	160	300
W200/300	Água deionizada	200	300

Fonte: Elaborado pelo autor

4.3. ANÁLISE DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Foi realizado um estudo para testar o desempenho fotocatalítico das nanoplacas de Bi_2MoO_6 frente à fotodegradação do corante AM. Para o experimento de fotodegradação, foram utilizados 25 mL de uma solução com concentração de 20 mg/L do corante AM em um béquer de volume total de 50 mL, contendo 25 mg do fotocatalisador (ZHANG et al., 2008). A solução foi agitada por 30 min na ausência de luz para chegar ao equilíbrio de adsorção. Antes de ser submetido à agitação magnética, uma primeira alíquota foi coletada (-30 min) e após 30 minutos de agitação, foi feita a coleta (0 min). Somente após este processo as amostras foram irradiadas por um simulador solar equipado com uma lâmpada de Xe de 150 W de potência. O equipamento foi calibrado para corresponder a um Sol de potência irradiada (100 mW/cm^2) na superfície do líquido. Após isso, as alíquotas foram coletadas em intervalos de 20 min. Os tempos de coletas utilizados nos experimentos são exemplificados na *Tabela 3*.

Em todas as coletas, foram retiradas alíquotas de 300 μL de solução que, em seguida, foram centrifugadas à 7500 rpm durante 15 min, sob ausência de luz. A concentração relativa de AM foi determinada pelo monitoramento da absorção do pico máximo do espectro de absorção do mesmo centrado em 664 nm. Para isto, foi usado um espectrofotômetro UV-Vis (Quimis Q898DPT). A descoloração da solução de AM foi observada através do gráfico C/C_i versus tempo de irradiação, onde C é a concentração em um instante de tempo t e C_i a

concentração numa condição inicial (-30). Além disso, uma normalização do gráfico sem o processo de adsorção (0 min) foi utilizada para melhor comparação entre os processos puramente fotocatalíticos. Neste gráfico, os resultados foram apresentados como C/C_0 versus tempo de irradiação, onde C é a concentração em um instante de tempo t e C_0 a concentração na condição inicial ($t = 0$).

Tabela 3: Esquema de coletas para análise de atividade fotocatalítica do Bi_2MoO_6 .

Número da Coleta	Tempo de Agitação (min)	Tempo de exposição a luz solar simulada (min)
- 30	0	-
0	30	-
20	50	20
40	70	40
60	90	60
80	110	80
100	130	100
120	150	120

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para comparação dos resultados obtidos, foram realizados testes de adsorção (sem exposição à irradiação solar) com o objetivo de verificar possíveis reações não governadas pelo processo de absorção de fótons e, também, sem fotocatalisador (com exposição à luz, chamado fotólise) para estudar efeitos de degradação do AM devido exclusivamente ao processo de irradiação. Os testes foram realizados sempre nas mesmas condições para todos os parâmetros analisados.

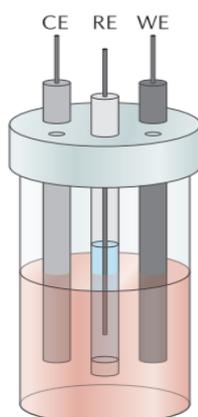
4.4. ANÁLISES FOTOELETROQUÍMICAS

Afim de elucidar as características eletrônicas dos materiais sintetizados, análises fotoeletroquímicas foram realizadas. Para as mesmas, substratos de vidro recobertos com ITO, de dimensões de 1 cm por 2 cm, foram cortados e lavados três vezes com água D.I., acetona e etanol, sucessivamente, sendo submetidos a tratamento ultrassônico durante 10 min em cada lavagem. Uma região de 1 cm por 1 cm foi demarcada previamente no ITO utilizando uma camada de Parafilm®, sendo a área restante separada para deposição do filme utilizando a técnica de *drop casting*. Para isso, 10 mg de amostra foram dispersados em 2 mL de água D.I. (5 mg/mL) e esta mistura foi submetida a tratamento ultrassônico por 15 min. Imediatamente após, 100 μ L da solução foram depositados na área demarcada do substrato. O eletrodo foi seco

espontaneamente e depois de removido o Parafilm®, levado ao forno para tratamento térmico a 300 °C durante 1,5 h sob atmosfera de argônio com razão de aquecimento de 5 °C/min. Após total resfriamento do forno, o eletrodo foi retirado e utilizou-se cola de silicone em parte da área que continha o Parafilm® a fim de isolar o substrato do contato direto com o eletrólito.

O sistema fotoeletroquímico contou com o eletrodo de Bi_2MoO_6 , chamado de eletrodo de trabalho (WE), um fio de platina como contra eletrodo (CE) e um eletrodo de Ag/AgCl (1M KCl) como eletrodo de referência (RE). O sistema foi irradiado por um simulador solar equipado com uma lâmpada de Xe de 150 W de potência, o mesmo utilizado nos testes de atividade fotocatalítica. O equipamento foi calibrado para corresponder a dois Sóis de potência irradiada ($200 \text{ mW}/\text{cm}^2$). Uma solução aquosa de Na_2SO_4 0,5 M foi empregada como eletrólito. A *Figura 5* ilustra o sistema utilizado para as análises fotoeletroquímicas.

Figura 5: Esquema ilustrativo das análises de Fotoeletroquímica.



Fonte: (LEE et al., 2017) modificado.

4.5. AGENTES SEQUESTRADORES (*Scavengers*)

Com o objetivo de elucidar o mecanismo envolvido no processo de degradação fotocatalítica, experimentos foram realizados na presença de alguns aditivos para verificar o efeito das diferentes espécies reativas na degradação fotocatalítica do AM. Três sequestradores de espécies fotoreativas foram adicionados na solução de AM, mais especificamente, 1 mM (0,0033 g) de oxalato de sódio (OS) como sequestrador de buracos (h^+) ou 1 mM (2 μL) de terc-butanol (t-BuOH) para radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$) ou 1 mM (0,0027 g) de benzoquinona (BQ) para radicais superóxidos ($\text{O}_2\cdot^-$). Os agentes sequestradores (*scavengers*) foram adicionados à solução preparada para o experimento de fotodegradação antes do processo de agitação

magnética (no tempo 0 min) antes da coleta e, após o experimento, as análises foram realizadas identicamente às feitas para o processo de fotodegradação (LIN et al., 2015).

5. CARACTERIZAÇÃO

5.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

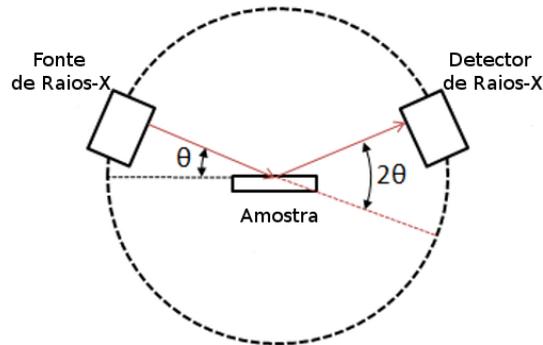
A difração de raios-X baseia-se no fenômeno de interação entre o feixe de raio-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material. Cada material irá apresentar padrões de difração de raios-X extremamente característicos, os quais podem ser utilizados na identificação de fases cristalinas existentes, assim como na determinação do grau de cristalinidade do material envolvido. Através desta técnica, é possível encontrar os parâmetros de célula unitária e estudar os materiais determinando a sua estrutura a nível atômico, além de auxiliar na identificação dos planos cristalográficos de compostos e possibilitar quantificar diversas propriedades estruturais, como tamanho do cristalito, entre outras (JU et al., 2016).

Quando se considera dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, a condição para que ocorra a difração de raios-X irá depender da diferença de caminho percorrida pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg (Eq. 1), onde: d é a distância interplanar; θ é o ângulo de difração; n é o número inteiro correspondente à ordem de difração; λ é o comprimento de onda dos raios-X incidentes.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 1})$$

Existem diferentes métodos e aplicações da difração de raios-X utilizados no estudo de materiais policristalinos, assim como, diferentes dispositivos dedicados ao estudo das estruturas cristalinas. Os difratômetros de raios-X disponíveis no mercado utilizam-se em sua maioria da geometria parafocal Bragg-Brentano, onde uma fonte de raios-X emite o feixe sob um ângulo θ em relação ao plano da amostra, que por sua vez, será difratado sob o mesmo ângulo θ , portanto, o ângulo entre o feixe incidente e o feixe refratado será de 2θ . O feixe difratado incidirá em um detector preso em um braço (difratômetro) que faz uma varredura dos ângulos nos quais ocorrem os máximos de intensidade de espalhamento. A *Figura 6* exemplifica este funcionamento.

Figura 6: Esquema de funcionamento de um difratograma de raios-X de geometria parafocal Bragg-Brentano.



Fonte: sites.ifi.unicamp.br (modificado)

A identificação do composto analisado ocorre através de padrões de difração, os quais são comparados com a amostra analisada. O tamanho dos cristalitos presentes no material pode ser estimado utilizando-se a equação de Debye-Scherrer Eq. 2:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq. 2})$$

onde: k é um fator de correção relacionado ao equipamento de medição utilizado (neste caso foi utilizado $k = 0,89$), λ é o comprimento de onda, β é a largura à meia altura do pico (FWHM) e θ é ângulo em graus deste mesmo pico. Para o cálculo do valor de D das amostras sintetizadas, foi utilizada uma média de todos os picos difratados pelas mesmas, subtraindo-se o alargamento instrumental adquirido pela medida de uma amostra padrão de Y_2O_3 (MCCRANIE et al., 2011), adquirida em parceria com o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Propriedades intrínsecas ao material em estudo como fatores instrumentais e geométricos, podem influenciar na posição, intensidade e perfil dos picos difratados. Estes aspectos possuem extrema relevância nas análises subsequentes uma vez que, a largura e a forma dos picos difratados por exemplo, estão diretamente relacionados com o tamanho do cristalito e possíveis distorções na rede. A intensidade da difração por sua vez, é altamente dependente da densidade eletrônica em um dado plano cristalino que contribui para uma melhor ou pior eficiência de espalhamento e a intensidade relativa dos picos que representam as fases minerais têm relação com a proporção das mesmas no material em estudo. Outro comportamento significativo que pode ser observado, é a modificação da linha de base

(*background*) dos difratogramas devido à presença de materiais amorfos na amostra (ANTONIASSI, 2010).

Sabendo-se da importância associada a esses fatores, foram desenvolvidos métodos quantitativos de fases por meio da difração de raios X, como o método do padrão interno, curvas de calibração e o refinamento de Rietveld. Estes métodos utilizam comparações com amostras de proporções conhecidas de fase, possibilitando uma quantificação de fases por difração de raios X. O método desenvolvido por Hugo Rietveld, se baseia na minimização da diferença entre um difratograma calculado e o experimental por meio do método de mínimos quadrados, permitindo assim, a obtenção de resultados quantitativos (HEWAT; DAVID; EIJCK, 2016).

A qualidade do refinamento é verificada por meio de indicadores estatísticos numéricos que são utilizados para aferir se o refinamento está sendo satisfatório. Os dois principais indicadores de confiabilidade são o indicador de residual minimizado R_{wp} (R ponderado), e o *Goodness-of-fit* representado matematicamente por:

$$GOF = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

onde R_{exp} é o resíduo teórico mínimo esperado pelo difratograma. Bons refinamentos fornecem valores de R_{wp} da ordem de 2 a 10%, porém, valores entre 10 e 20% são tipicamente encontrados e aceitáveis. Para o GOF um valor igual a 1 refere-se a um refinamento perfeito, na prática valores em torno de 5 são aceitáveis (BUTTREY et al., 1994).

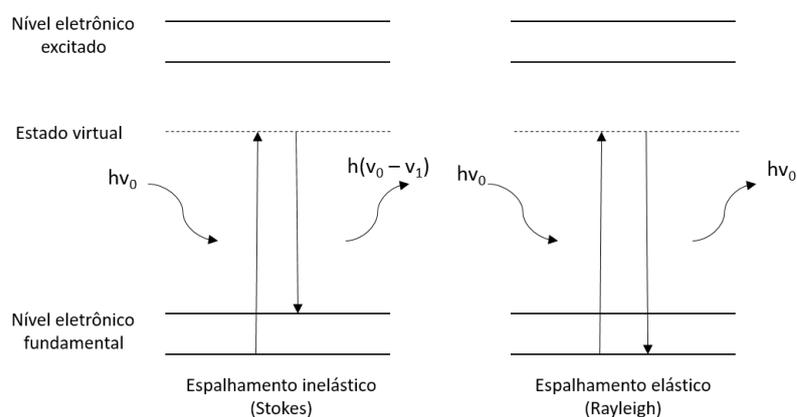
Para confirmar as propriedades cristalográficas dos materiais semicondutores sintetizados neste trabalho, utilizou-se a técnica de difração de raios-X através de um equipamento modelo D2 Phaser da marca Bruker, do Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (INQUI-UFMS). As medidas foram realizadas com radiação $\text{Cu K}\alpha$, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com espaçamento angular de $0,02^\circ$ e contagem de 5 segundos em cada passo. Também foi utilizado um difratômetro de raios X da marca Shimadzu e modelo XRD-6100, do Instituto Federal de Mato Grosso do Sul (IFMS) em Corumbá-MS. As medidas foram realizadas por meio de radiação $\text{Co K}\alpha$. A varredura dos ângulos de incidência, correspondem a $10^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$, com espaçamento angular de $0,02^\circ$ e contagem de 5 segundos em cada passo. Todos os dados coletados foram posteriormente analisados por meio de refinamento Rietveld para melhor análise das fases presentes, expansão e/ou contração da célula unitária, orientação preferencial, entre outros.

5.2. ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

Um espectro Raman mostra um conjunto de transições vibracionais da molécula. A obtenção deste espectro envolve o fenômeno de espalhamento inelástico de fótons, onde é considerada a participação de dois fótons; o fóton incidente e o fóton espalhado. Neste caso, a conservação de energia implica que a diferença de energia entre ambos seja igual à diferença de energia entre dois auto-estados moleculares como exemplificado na *Figura 7*. A espectroscopia Raman analisa as transições vibracionais apenas, que podem existir também entre estados rotacionais, eletrônicos, de spin, etc.

Quando levamos em conta as vibrações moleculares, os movimentos nucleares irão induzir flutuações na polarizabilidade com frequências que correspondem aos vários modos normais de vibração. A contribuição de estados eletrônicos excitados para a polarizabilidade de transição pode ser representada pela soma de vários termos, conhecidos como termos A, B e C de Albrecht. O termo mais importante para o cálculo da intensidade Raman é o termo A, também conhecido como termo de Franck-Condon, que é o responsável pela intensidade Raman de modos totalmente simétricos. Tais modos se destacam nos espectros Raman por serem em geral os que conduzem as bandas mais intensas (MACZKA et al., 2010).

Figura 7: Processo energético dos espalhamentos elástico e inelástico dos fótons.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para determinar os grupos moleculares presentes, os espectros Raman foram coletados em um equipamento da marca SCI APS modelo ADVANTAGE, do INFI-UFMS, operando a 100 mW com um laser de comprimento de onda de 532 nm.

5.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-vis (DRS)

A utilização da DRS torna-se de extrema relevância no cálculo do *band gap* (E_g) dos materiais semicondutores por apresentarem caracteristicamente um intervalo de banda energético necessário para que a excitação do elétron ocorra de forma eficiente da BV para a BC. A técnica consiste na interação da radiação eletromagnética com o material a ser analisado, abrangendo uma faixa de comprimentos de onda do ultravioleta (200 a 400 nm) ao visível (400 a 800 nm), no caso deste trabalho. A luz incidente é espalhada em diferentes direções ao colidir com a superfície da amostra, resultando em uma reflexão difusa. Com o uso de uma esfera integradora, concentra-se a luz refletida pela amostra num conjunto de detectores onde o sinal é adquirido e processado via software (BODIK et al., 2017).

Para determinar a energia de *band gap* do material, utiliza-se a expressão matemática: $(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$, ou representação de Tauc, onde α é o coeficiente de absorção, $(h\nu)$ é a energia dos fótons, A é uma constante de proporcionalidade e E_g é a energia do *band gap*. Na fórmula acima, n é uma constante que depende do tipo de transição que ocorre na região do E_g do material semicondutor envolvido, podendo ser indireta ($n = 2$), ou direta ($n = 1/2$). No caso do Bi_2MoO_6 , o valor de n é 2. (ZHANG et al., 2008).

A teoria Kubelka-Munk (K.M) é o modelo mais utilizado na interpretação dos dados obtidos a partir do espectro de refletância. Através dessa teoria consegue-se estimar o valor de *band gap* do material, plotando a raiz quadrada da função de K.M multiplicada pela energia de excitação do fóton emitido. A função de emissão de K.M é descrita pela Eq. 4, como:

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

onde: R é a refletância difusa da amostra; α é a constante de absorção aparente e s é o coeficiente aparente de espalhamento (SUDHAKAR REDDY et al., 2016). A função $F(R)$ de Kubelka-Munk é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção α utilizado na representação de Tauc, podendo-se relacionar ambas equações por meio deste coeficiente.

As medidas de DRS das amostras sintetizadas neste trabalho foram obtidas em um espectrômetro modelo LAMBDA 650 UV-Vis da marca PerkinElmer equipado com uma esfera integradora, localizado no Instituto de Química da UFMS (INQUI-UFMS).

5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de MEV foi utilizada para estudar as propriedades morfológicas dos nano/micromateriais sintetizados. O mecanismo de funcionamento de um MEV consiste na análise de dispersão dos elétrons secundários gerados através da incidência de um feixe primário de elétrons sobre uma amostra.

Tem-se em um equipamento de MEV, uma fonte de feixe de elétrons e lentes condensadoras direcionando o fluxo de elétrons para que ele possa atingir a superfície da amostra. Um detector capta as velocidades e formas específicas da dispersão destes elétrons, traduz em uma bobina e transmite para o computador para que se possa visualizar a amostra. Dependendo da deformidade da amostra, teremos um perfil de dispersão em decorrência da estrutura de sua superfície.

A morfologia e estrutura das amostras sintetizadas neste trabalho foi investigada através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca JEOL modelo JSM-6380LV do INFI-UFMS. Para as análises, as amostras foram dispersas em álcool isopropílico e depositadas numa placa de silício, que foi fixada sobre o suporte de amostra do microscópio. Foi depositada uma fina camada de ouro na superfície das amostras para melhorar a condutividade utilizando-se um equipamento de *Sputtering* do fabricante Denton Vacuum, modelo Desk III. A pressão de deposição foi de aproximadamente 180 mTorr com corrente de 30 mA e o tempo de deposição foi de 3 minutos.

5.5. IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é um método de análise bastante utilizado para caracterização de sistemas eletroquímicos. A impedância é definida como a descrição da Lei Ôhmica, onde o potencial (U) sobre um condutor metálico, é proporcional, em temperatura constante, ao fluxo elétrico de corrente através do condutor (I).

$$U \sim I \quad (\text{Eq. 5})$$

onde $I = \frac{U}{R}$ e $R = \frac{\Delta U}{\Delta I} = \text{constante}$. Esta constante é a constante de resistência elétrica (R) e a unidade utilizada é o Ohm = $\Omega = \text{V} \cdot \text{A}^{-1}$.

Para correntes alternadas, a lei Ôhmica e a lei de Kirchoff valem em análogo com a impedância sendo interpretada como um número complexo. Desta forma, ocorre uma diferença de fase entre a corrente e o potencial, sendo que no elemento indutivo a corrente se encontra

atrasada com relação ao potencial e no elemento capacitivo a corrente está adiantada com relação ao potencial. Matematicamente tem-se:

$$U(t) = Z.I(t) = |Z|. |I| \exp(\omega t - \varphi) \text{ ou} \quad (\text{Eq. 6})$$

$$u(t) = u_0(\cos \omega t) \quad (\text{Eq. 7})$$

$$i(t) = i_0(\cos \omega t + \varphi) \quad (\text{Eq. 8})$$

onde: u_0 corresponde à amplitude do potencial, i_0 a amplitude da corrente, ω a frequência angular ($\omega = 2\pi f$) e φ a diferença de fase entre a corrente $i(t)$ e o potencial $u(t)$. A relação do potencial $u(t)$ para uma medida de corrente $i(t)$ diz que:

$$Z(t) = \frac{u(t)}{i(t)} = \frac{u_0 \cos(\omega t)}{i_0 \cos(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t + \varphi)} \quad (\text{Eq. 9})$$

onde $Z_0 = u_0/i_0$. A impedância também pode ser escrita como uma relação de Euler:

$$\exp(j. \varphi) = \cos \varphi + j \sin \varphi \quad (\text{Eq. 10})$$

$$u(t) = u_0 \exp(j. \omega t) \quad (\text{Eq. 11})$$

$$i(t) = i_0 \exp(j. \omega t + j. \varphi) \quad (\text{Eq. 12})$$

Assim, a impedância pode ser representada por:

$$Z \frac{u(t)}{i(t)} = |Z| \exp(j\varphi) = |Z| \exp(\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (\text{Eq. 13})$$

Sendo complexa, a impedância pode ser representada por seus vetores e respectivas componentes reais e imaginárias:

$$Z = Z' + j.Z'' \quad (\text{Eq. 14})$$

A componente real corresponde a valores de resistência ôhmica, onde $Z' = R$, e a componente imaginária corresponde a valores de reatâncias indutivas e capacitivas, onde $Z'' = X$, portanto temos:

$$Z = R + jX = |Z| \exp(j\varphi) \quad (\text{Eq. 15})$$

onde:

$$R = |Z|\cos\varphi \quad \text{e} \quad (\text{Eq. 16})$$

$$X = |Z|\sin\varphi \quad (\text{Eq. 17})$$

A impedância $|Z|$ pode ser definida então:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (\text{Eq. 18})$$

e a diferença de fase como:

$$\varphi = \arctg \frac{X}{R} \quad (\text{Eq. 19})$$

O gráfico que representa a impedância é conhecido como gráfico de Nyquist, onde a parte real é representada no eixo x e a parte imaginária no eixo y (RODOLFO; SANTOS, 2007).

Neste trabalho, foram realizados ensaios de impedância eletroquímica em solução de Na_2SO_4 [0,5 M] utilizando um potenciostato da marca Corrtest modelo CS310 com amplitude de perturbação de 10 mV e frequência de 1000 Hz, localizado no Laboratório de Nanomateriais e Nanotecnologia Aplicada (LNNA) do Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (INFI-UFMS).

5.6. MOTT-SCHOTTKY

No método de Mott-Schottky, a capacitância da interface filme-eletrólito C_T é considerada como uma associação em série de dois capacitores. O primeiro sendo referente a capacitância da região de carga espacial do eletrodo C_{SC} , e a segundo sendo a capacitância referente a dupla camada de Helmholtz C_H .

Portanto, a capacitância equivalente do sistema poderá ser representada pela equação:

$$\left(\frac{1}{C_T}\right) = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (\text{Eq. 20})$$

Assumindo que C_H seja muito maior que C_{SC} , a capacitância de interface C_T medida experimentalmente é igual a C_{SC} . É por este motivo que a representação gráfica de $1/C_T^2$ em

função do potencial aplicado E permite determinar o comportamento semicondutor bem como a densidade eletrônica do eletrodo (SAMANTA; KHILARI; SRIVASTAVA, 2017).

De acordo com a relação de Mott-Schottky, a capacitância da região de carga espacial de um semicondutor tipo p ou n, é dada pela equação:

$$\frac{1}{C_T^2} = \frac{2}{(\epsilon\epsilon_0 e A^2 N_{Dopant})} \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (\text{Eq. 21})$$

onde C é a capacitância de carga espacial, ϵ significa a constante dielétrica inerente ao material, ϵ_0 é a constante de permissividade no vácuo ($8,85 \times 10^{-14}$ F.cm⁻²), e é a carga eletrônica ($1,602 \times 10^{-19}$ C), A refere-se a área de superfície geométrica do eletrodo e N_{Dopant} denota a densidade de portadores livres do semicondutor. Além disso, E , E_{fb} , k_B e T são potenciais aplicados, potencial de banda plana, constante de Boltzmann e temperatura, respectivamente (TANG et al., 2017).

Para um semicondutor tipo-p, a representação gráfica de $1/C_T^2$ em função do potencial E deve ser linear com inclinação negativa (inversamente proporcional a densidade de receptores), enquanto semicondutores tipo-n resultam em inclinações positivas (inversamente proporcional a densidade de doadores).

A densidade de doadores $N_{Dopant} = N_D$, no caso de um semicondutor tipo-n, como é o caso do Bi_2MoO_6 , pode ser calculada utilizando-se a inclinação da parte linear do gráfico de $1/C_T^2$ em função do potencial E aplicado a partir da seguinte equação:

$$N_D = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e A^2 s} \quad (\text{Eq. 22})$$

onde s é a inclinação do gráfico de Mott-Schottky. A partir do coeficiente linear (B) do gráfico de $1/C_T^2$ em função do potencial E aplicado, é possível calcular o potencial de banda plana do fotoeletrodo, conforme descrito na equação a seguir:

$$E_{fb} = -\frac{B}{s} - \frac{k_B T}{e} \quad (\text{Eq. 23})$$

Neste trabalho, medidas de gráficos de Mott-Schottky foram realizadas em solução Na_2SO_4 [0,5 M] utilizando um potenciostato da marca Corrtest modelo CS310 com frequência de 1000 Hz e a polarização foi aplicada em passos de 10 mV a partir de $-800 \text{ mV}_{\text{OCP}}$ até $600 \text{ mV}_{\text{OCP}}$. O equipamento está localizado no Laboratório de Nanomateriais e Nanotecnologia Aplicada (LNNA) do Instituto de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (INFI-UFMS).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

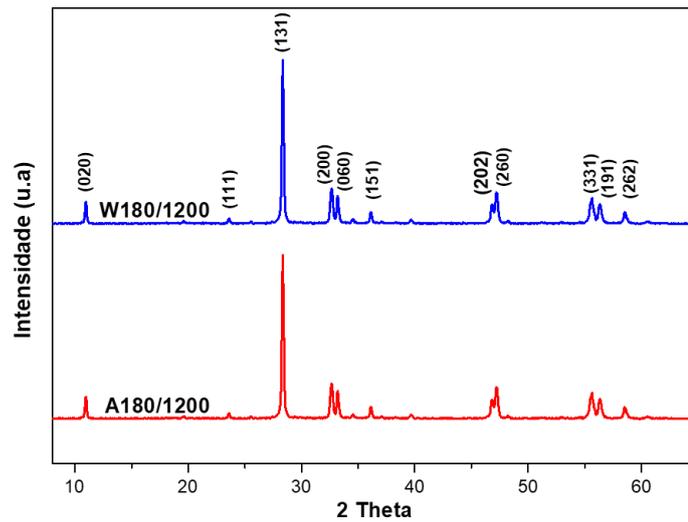
6.1. ROTAS DE SÍNTESE HIDROTÉRMICA

Primeiramente, foram escolhidos os dois métodos mais utilizados pela literatura para síntese hidrotérmica de nanoestruturas de Bi_2MoO_6 : (i) solubilização dos sais de partida diretamente em água deionizada e; (ii) em hidróxido de amônia e ácido nítrico. As características morfológicas, estruturais e ópticas foram estudadas em detalhes. As propriedades fotocatalíticas das amostras foram investigadas frente à fotodegradação do AM em meio aquoso.

6.1.1. ESTRUTURA CRISTALINA

A *Figura 8* mostra os padrões de DRX das amostras A180/1200 e W180/1200. Os picos de difração encontrados em ambas correspondem aos planos de difração (0 2 0), (1 1 1), (1 3 1), (2 0 0), (0 6 0), (1 5 1), (2 0 2), (2 6 0), (3 3 1), (1 9 1) e (2 6 2) que são característicos da fase ortorrômbica do Bi_2MoO_6 , em consistência com os valores apresentados pela literatura (JCPDS 76-2388) (ZHANG et al., 2018). Os difratogramas obtidos para as duas amostras apresentaram significativa semelhança nas intensidades relativas dos picos bem como na posição dos mesmos, o que confere uma similaridade da estrutura cristalina das mesmas. Não foram encontrados picos provenientes de outras fases nos difratogramas gerados, o que poderia ser um indício de impurezas adicionadas as amostras no processo de fabricação.

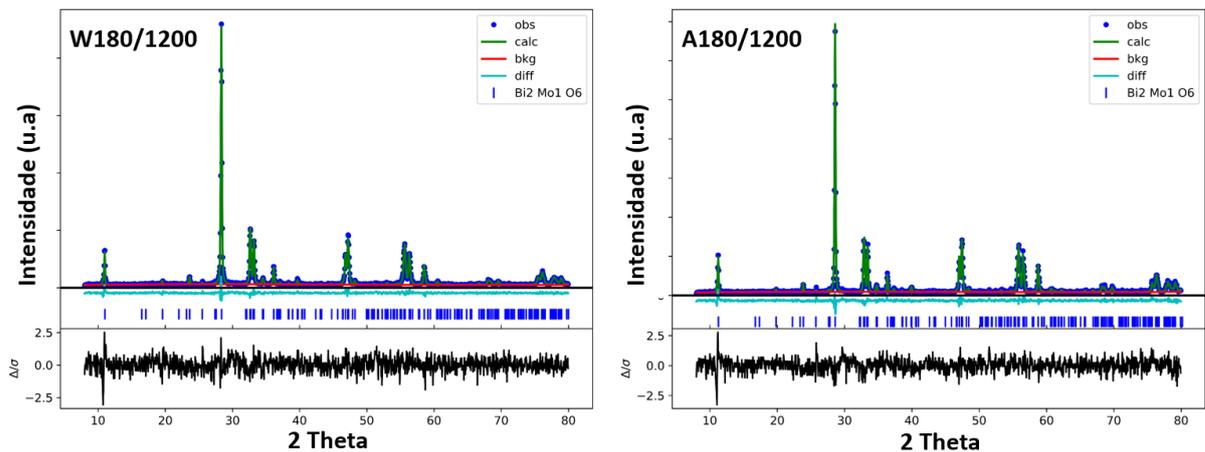
Figura 8: Difratoograma de raios -X para as amostras W180/1200 e A180/1200.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de se obter uma análise mais aprofundada das propriedades estruturais do material, o método de refinamento Rietveld foi utilizado. A Figura 9 ilustra os resultados obtidos considerando a fase ortorrômbica do Bi_2MoO_6 quantificada.

Figura 9: Refinamento Rietveld para as amostras W180/1200 e A180/1200.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados encontrados para o refinamento Rietveld realizado nas amostras estão expostos na Tabela 4. Os parâmetros de rede, assim como o volume da célula unitária, não apresentaram diferenças significativas, assumindo valores aproximados de $a = 5,50 \text{ \AA}$, $b = 16,22 \text{ \AA}$, $c = 5,48 \text{ \AA}$ e $V = 489,9 \text{ cm}^3$. O tamanho de cristalito das amostras foi estimado através da equação de Debye-Scherrer (Eq. 2) e os resultados mostram que a amostra W180/1200 contém

crystalitos com tamanho de aproximadamente 39 nm, enquanto a amostra A180/1200, crystalitos menores de aproximadamente 23 nm. Estes valores estão de acordo com aqueles encontrados por BI e co-autores em seu trabalho onde, para a fase ortorrômbica do Bi_2MoO_6 , os tamanhos dos crystalitos alcançaram valores aproximados de 16 ~ 35 nm (BI et al., 2007) . A diferença de tamanho do crystalito entre as amostras é um indicativo da utilização de energia requerida pelo sistema para que seja realizado trabalho. A amostra W180/1200, pelo tamanho ligeiramente maior de crystalito, demonstra um alcance maior do equilíbrio termodinâmico do sistema devido ao consumo dos reagentes e formação de produto (TEIXEIRA , LUCIANA; DE ANDRADE, 2017).

Tabela 4: Dados coletados do refinamento Rietveld para as amostras W180/1200 e A180/1200.

Amostra	R_{wp} (%)	GOF	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Tamanho do Crystalito (nm)
W180/1200	11,34	0,54	5,505	16,220	5,485	489,882	39
A180/1200	13,13	0,55	5,506	16,224	5,484	489,962	23

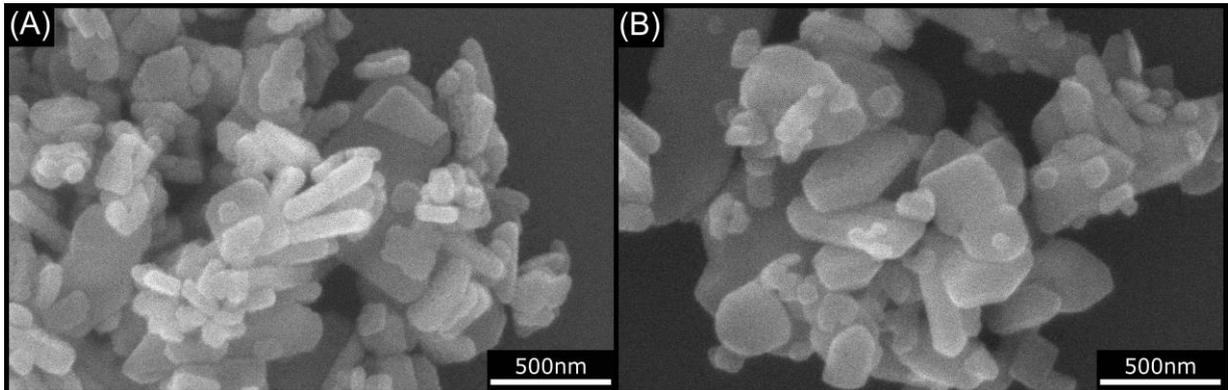
Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, as posições interatômicas foram refinadas por meio do *software* GSAS-II e o cálculo das distâncias interatômicas foi realizado com a ajuda do *software* Mercury. Os resultados encontram-se no Apêndice I. A amostra A180/1200 apresentou uma diminuição das distâncias de ligação além de diferenças no ângulo de ligação entre os átomos Mo-O e Bi-O. Por meio das análises feitas, também foi possível identificar vacâncias de oxigênio na célula unitária de ambas amostras, porém, estas vacâncias foram mais pronunciadas na amostra W180/1200.

6.1.2. MORFOLOGIA

As características morfológicas dos materiais sintetizados neste trabalho foram estudadas através da técnica de MEV. As imagens MEV das amostras W180/1200 e A180/1200 são apresentadas na *Figura 10*. Os resultados mostram que as morfologias de ambas as amostras são semelhantes, com a formação de nanoplacas irregulares e aglomeradas com tamanhos variando de 100 a 600 nm. Assim, percebe-se que os métodos de síntese investigados neste trabalho não influenciam de maneira significativa na morfologia final das amostras, resultando, em ambos os casos, na formação de nanoplacas com características bastante semelhantes.

Figura 10: Imagens de MEV para as diferentes rotas de síntese escolhidas na fabricação do Bi_2MoO_6 : (A) W180/100 (B) A180/1200.



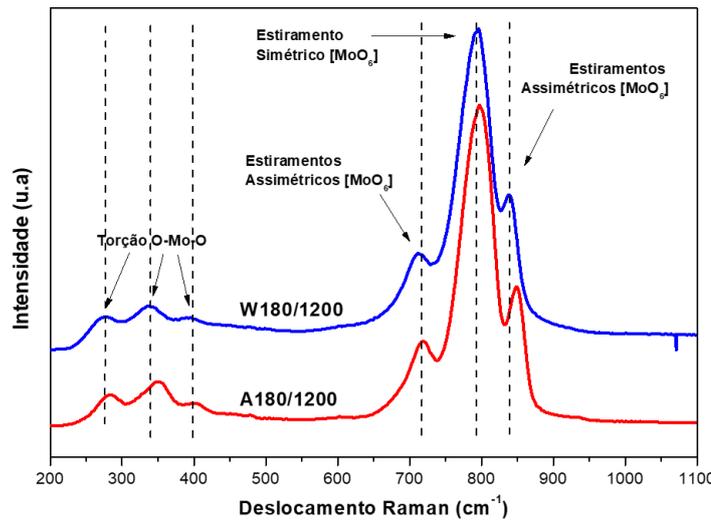
Fonte: Elaborado pelo autor.

6.1.3. ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

Existem apenas seis modos Raman ativos ($2A_{1g} + B_{1g} + 3E_g$) e nove modos IR ativos ($4A_{2u} + 5E_u$) para a estrutura ideal do Bi_2MoO_6 . Estes modos são agrupados em vibrações de estiramento simétricos e assimétricos dos octaedros MoO_6 ($A_{1g} + A_{2u} + E_u$), vibrações de flexão dos octaedros MoO_6 ($E_g + 2E_u + A_{2u} + B_{2u}$), vibrações de alongamento e flexão das camadas $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ ($B_{1g} + E_g + A_{2u} + E_u$), movimentos de translação de átomos Bi ($A_{1g} + E_g$) e vibrações envolvendo movimentos de translação de átomos Bi e Mo ($A_{2u} + E_u$) (YANG et al., 2018).

Devido à distorção ortorrômbica, todos os modos não degenerados e degenerados são divididos, incluindo a geração de novos modos no número de onda inferior. Assim, os modos gerais se tornam $26A_1 + 27A_2 + 26B_1 + 26B_2$. As regras de seleção estabelecem que os modos A_1 , B_1 e B_2 são Raman e IR ativos, mas os modos A_2 são apenas Raman ativos (MAŁCZKA et al., 2010). Conforme os resultados obtidos pelo espectro da Figura 11, percebe-se a presença das vibrações de estiramento simétrico e assimétrico dos octaedros distorcidos $[\text{MoO}_6]$ na região de 700 à 850 cm^{-1} e dobramentos angulares nas ligações O-Mo-O na região de 313 a 453 cm^{-1} (KONGMARK et al., 2012). Todos estes são modos vibracionais Raman permitidos para a molécula de Bi_2MoO_6 como citado anteriormente.

Figura 11: Espectro Raman para as diferentes rotas de síntese escolhidas na fabricação do Bi_2MoO_6 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com as análises feitas, percebe-se um deslocamento para números maiores de energia dos picos presentes nos espectros Raman da amostra A180/1200 com relação a amostra W180/1200. O cálculo de FWHM foi realizado a fim de analisar o alargamento dos picos que mostram diferenças estruturais entre as amostras, corroborando os resultados obtidos por refinamento Rietveld. Os deslocamentos encontrados, assim como os resultados de FWHM, estão expostos em detalhe na **Tabela 5**.

Tabela 5: Posições dos picos Raman e seus respectivos FWHM.

Amostra W180/1200			Amostra A180/1200			
ν (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	R (\AA)	ν (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	R (\AA)	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
278	22,10	2,303	284	23,45	2,292	6
348	33,51	2,194	366	38,11	2,170	18
395	19,02	2,133	399	26,75	2,128	4
712	20,77	1,849	719	20,77	1,844	7
796	54,47	1,795	797	58,82	1,795	1
839	10,60	1,770	849	14,33	1,764	10

Fonte: Elaborado pelo autor.

Vários fatores podem contribuir para as mudanças na posição e largura dos picos Raman. Alguns destes fatores são: (i) o confinamento do fônon; (ii) a tensão da rede; (iii) alargamento associado à distribuição de tamanho; (iv) vacâncias e variações no relaxamento do fônon com o tamanho da partícula (NAKAJIMA; YOSHIHARA; ISHIGAME, 1994) (RICHTER; WANG; LEY, 1981).

Além disso, relações empíricas têm sido recentemente encontradas entre as frequências de estiramento Raman e o comprimento das ligações metal-oxigênio para diferentes óxidos de metais de transição, incluindo ligações molibdênio-oxigênio, vanádio-oxigênio, nióbio-oxigênio, titânio-oxigênio e bismuto-oxigênio (HARDCASTLE; WACHS, 1991). Neste trabalho, a relação abaixo foi utilizada para o cálculo do comprimento de ligação a partir das frequências de vibração de estiramento Mo-O, vide *Tabela 5*:

$$R_{Mo-O} = 0,48239 \ln(32895/v) \quad (\text{Eq. 24})$$

onde v representa a frequência de vibração Raman em número de ondas e R é o comprimento de ligação Mo-O em angstroms. Assim, um deslocamento para números de onda maiores está relacionado a uma diminuição das distâncias de ligação Mo-O. Como observado anteriormente na seção 6.1.1, a amostra A180/1200 apresentou comprimentos de ligação Mo-O menores quando comparadas com os resultados da amostra W180/1200, exatamente como observado nos cálculos feitos a partir das frequências Raman (*Tabela 5*).

No entanto, a diminuição das distâncias interatômicas pode ainda estar associada à formação de cristalitos menores, devido à maior dispersão do momento dos fônons proveniente da pressão radial existente pela contração do volume das partículas. Esta dispersão do fônons pode levar a um deslocamento para comprimentos de onda maiores nos picos Raman (SPANIER et al., 2001). Como o tamanho de cristalito encontrado para a amostra A180/1200 foi menor do que aquele encontrado para a amostra W180/1200, ambos fatores podem estar contribuindo para o deslocamento em frequência vistos nos espectros Raman. Assim, o deslocamento observado é resultado tanto da diminuição do comprimento das ligações Mo-O quanto da diminuição do tamanho de cristalito.

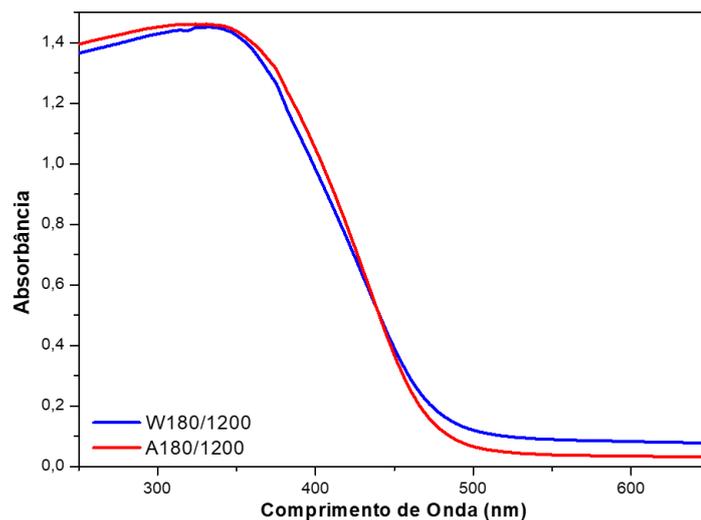
O alargamento encontrado nos picos da amostra A180/1200 era esperado devido ao menor tamanho de cristalito dessa amostra, pois, por meio da equação de Debye-Scherrer é fácil notar que cristalitos de tamanhos menores geram valores maiores de FWHM. Cristalitos menores também podem ocasionar um maior confinamento de fônons o que diminui a amplitude de vibração das moléculas e resulta em picos mais alargados.

6.1.4. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-Vis

A absorção óptica das amostras Bi_2MoO_6 foi medida por DRS. A *Figura 12* exibe o espectro de refletância difusa para as amostras W180/1200 e A180/1200. Como pode ser visto,

ambos métodos hidrotérmicos de síntese resultaram no Bi_2MoO_6 com fortes propriedades de absorção na região do UV, atingindo o máximo de absorção em ~ 340 nm de comprimento de onda, onde a absorção começa a diminuir quase que linearmente, comportamento característico da presença de um *band gap*, chegando a seu valor mínimo de absorção óptica após 550 nm. É possível observar ainda que a amostra W180/1200 apresenta uma maior absorção de fundo para comprimentos de onda maiores que 460 nm quando comparado com a amostra A180/1200. Isto é indicativo de uma maior densidade de vacâncias na estrutura dos nanocristais de Bi_2MoO_6 preparados hidrotermicamente após solubilização dos precursores $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e Na_2MoO_4 em água (CHEN et al., 2015; NURLAELA; ZIANI; TAKANABE, 2016; WANG et al., 2018). As vacâncias de oxigênio observadas na análise estrutural da amostra W180/1200 através do refinamento Rietveld corroboram este resultado. Essa maior absorção de luz pode ter efeitos positivos na atividade fotocatalítica do material, o que será investigado em detalhes mais adiante.

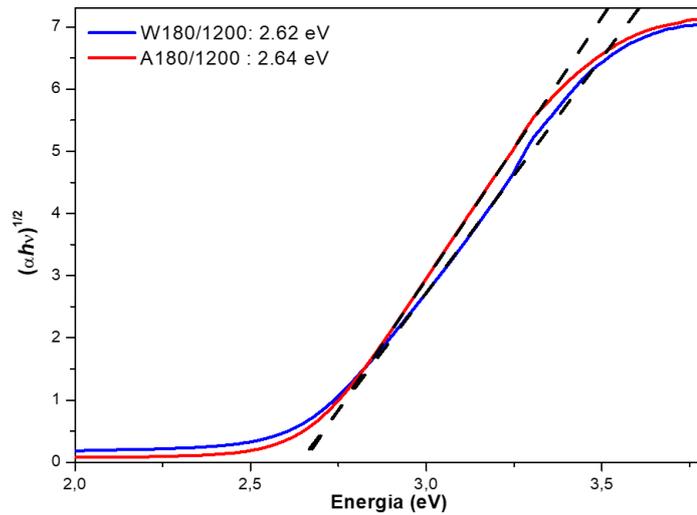
Figura 12: Absorbância para as diferentes rotas de síntese escolhidas na fabricação do Bi_2MoO_6 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

A *Figura 13* mostra a representação de T_{auc} para o caso de E_g indireto. Através do gráfico não foi possível observar diferenças significativas nos valores de E_g das duas amostras, assumindo valores de 2,62 eV e 2,64 eV para as amostras W180/1200 e A180/1200, respectivamente.

Figura 13: Gráfico de Tauc para as diferentes rotas de síntese escolhidas na fabricação do Bi_2MoO_6 .

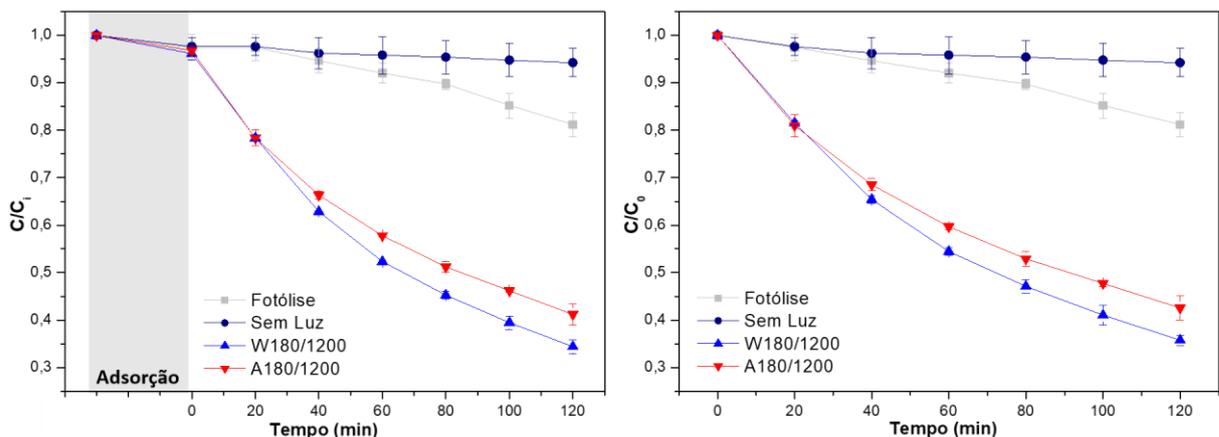


Fonte: Elaborado pelo autor.

6.1.5. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A Figura 14 mostra os resultados obtidos na fotodegradação do AM utilizando os primeiros fotocatalisadores de Bi_2MoO_6 sintetizados. Após 120 min de irradiação, a amostra W180/1200 exibiu atividade fotocatalítica cerca de 5% melhor quando comparada com a amostra A180/1200, resultando em 65% de degradação. Os testes realizados na ausência de catalisador, mantendo todas as demais condições inalteradas, não mostraram sinais de degradação do AM, indicando que os efeitos de autoabsorção são ínfimos. Além disso, os testes realizados nas mesmas condições, mas sem irradiação, mostraram apenas 5% de capacidade de

Figura 14: Atividade fotocatalítica para as amostras W180/1200 e A180/1200.



Fonte: Elaborado pelo autor

remoção do AM exclusivamente pelo processo de adsorção. Assim, tem-se que fotocatalisadores de Bi_2MoO_6 sintetizados neste trabalho mostraram ser extremamente eficientes para remoção do AM por fotodegradação utilizando luz solar simulada em condições de 1 Sol, ou seja, 100 mW/Cm^2 , indicando que estes são materiais promissores para aplicações práticas.

A fim de estudar a velocidade de degradação, a constante cinética k foi calculada. A lei da ação de massa é o centro da expressão das taxas de reação e se baseia no aumento proporcional da taxa de reação com a concentração. Matematicamente temos:

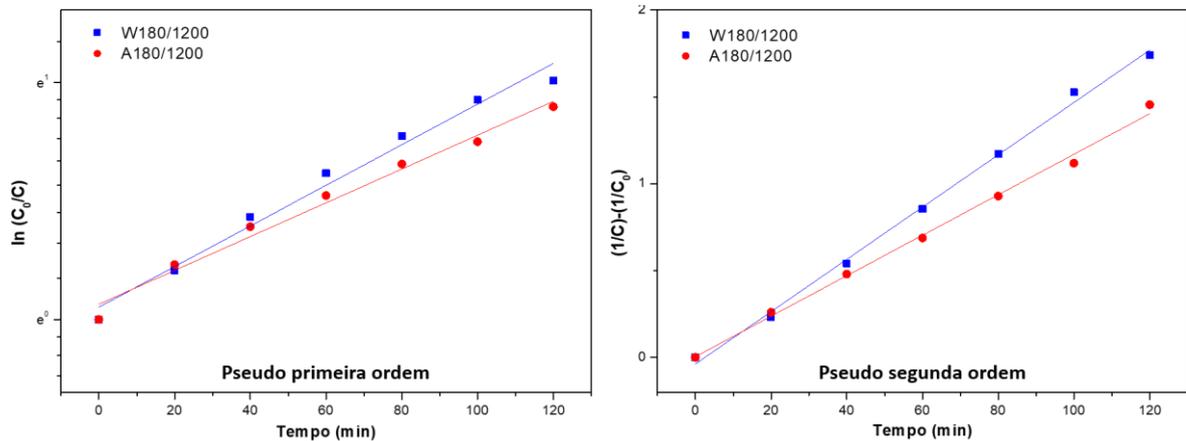
$$r = \left(-\frac{d[A]}{dt} \right) = k [\text{reagente}]^n \quad (\text{Eq. 27})$$

onde r refere-se a taxa de desaparecimento, A a molécula ou produto, k a taxa de reação e n a ordem da reação. O valor de n pode ser igual a 0, 1 ou 2 e têm-se para estes valores k de cinética de ordem zero, primeira e segunda ordem. O valor de k de cinética de ordem zero é tipicamente observado quando a taxa de uma reação não varia com a concentração, por outro lado, a taxa de reação de primeira ordem é observada para reações que dependem da concentração de um único reagente. Para segunda ordem, o valor de k torna-se extremamente dependente da concentração do catalisador (RAFAELA; BRAGA; KALIL, 2012).

Além disso, o termo *pseudo* é comumente utilizando para prefixar a ordem de uma reação. Isto deve-se ao fato de que, em sistemas fotocatalíticos, a concentração do catalisador permanece inalterada, de tal forma que, ao invés de uma reação de segunda ordem, observa-se uma reação de pseudo-primeira ordem, e assim sucessivamente (REA, [s.d.]).

A *Figura 15* apresenta os gráficos da cinética de fotodegradação para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, afim de analisar qual modelo tem o melhor ajuste para cada curva de fotodegradação tal que o valor da constante cinética da reação (k) possa ser calculado. Percebe-se que o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta um melhor ajuste para ambas amostras tendo em vista o menor valor do fator R do ajuste linear. Através da *Tabela 6*, é possível notar que a amostra W180/1200 apresenta maior valor de cinética de reação com $k = 0,01506 \text{ (s}^{-1}\text{/mol.dm}^{-3}\text{)}$.

Figura 15: Cinética de reação da atividade fotocatalítica para W180/1200 e A180/1200.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6: Valores de k encontrados e seus respectivos ajustes lineares.

Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
Amostra	k (s ⁻¹)	R ²	Amostra	k (s ⁻¹ /mol.dm ⁻³)	R ²
W180/1200	0,00857	0,97981	W180/1200	0,01506	0,99651
A180/1200	0,00714	0,98098	A180/1200	0,01165	0,99501

Fonte: Elaborado pelo autor.

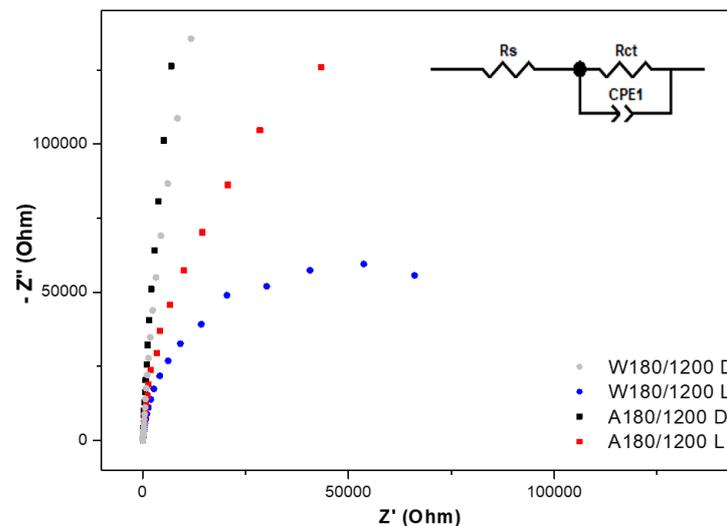
6.1.6. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

Para entender a melhor atividade fotocatalítica da amostra W180/1200, a cinética de transferência de carga da interface semiconductor/eletrólito foi analisada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A medição EIE para todos os fotoanodos foi conduzida sob iluminação (L) do simulador solar para compreender a migração dos portadores de carga do fotoanodo para o eletrólito e sob condições de escuro (D) para fins de comparação entre as medições. Os resultados experimentais presentes na *Figura 16* foram plotados em termos de um gráfico de impedância complexo, conhecido como gráfico de Nyquist.

O diâmetro do arco dos semicírculos está relacionado com a resistência de transferência de carga R_{ct} para a migração de cargas do eletrodo para o eletrólito. Com a ajuda do software *CorrTest for CS Electrochemical Workstation* versão 5.2, os valores de R_{ct} foram ajustados e calculados. Para o ajuste, foi utilizado um circuito equivalente formado pela resistência da solução R_s , R_{ct} e um elemento de fase constante CPE1. Um R_{ct} menor reflete uma melhor capacidade de transferência de carga do fotoanodo para o eletrólito e vice-versa (SAMANTA; KHILARI; SRIVASTAVA, 2017).

Por meio dos resultados obtidos, pode-se observar claramente que em condições de iluminação as áreas dos semicírculos formados pelos fotoânodos é menor, o que comprova a ativação dos semicondutores de Bi_2MoO_6 por irradiação UV-Vis inferindo maior mobilidade eletrônica destas amostras na presença de luz. Além disso, o fotoanodo formado pela amostra W180/1200 possui um semicírculo dominante com diâmetro menor. Este resultado infere uma melhor capacidade de transferência de carga da amostra W180/1200 em comparação à A180/1200. Esta melhor capacidade de transferência de carga é tipicamente atribuída à separação eficiente dos portadores de carga foto gerados e boa migração para o eletrodo e eletrólito.

Figura 16: Impedância Eletroquímica para as amostras W180/1200 e A180/1200.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma melhor transferência de h^+ para o eletrólito facilita a oxidação da água, e por consequência, a cinética do eletrodo. Os valores de R_{ct} encontrados estão expostos na Tabela 7. Percebe-se que o valor de R_{ct} obtido para a amostra W180/1200 sob irradiação é aproximadamente 3,4 vezes menor do que aquele obtido para a amostra A180/1200.

Tabela 7: Valores de R_{ct} encontrados para as amostras W180/1200 e A180/1200.

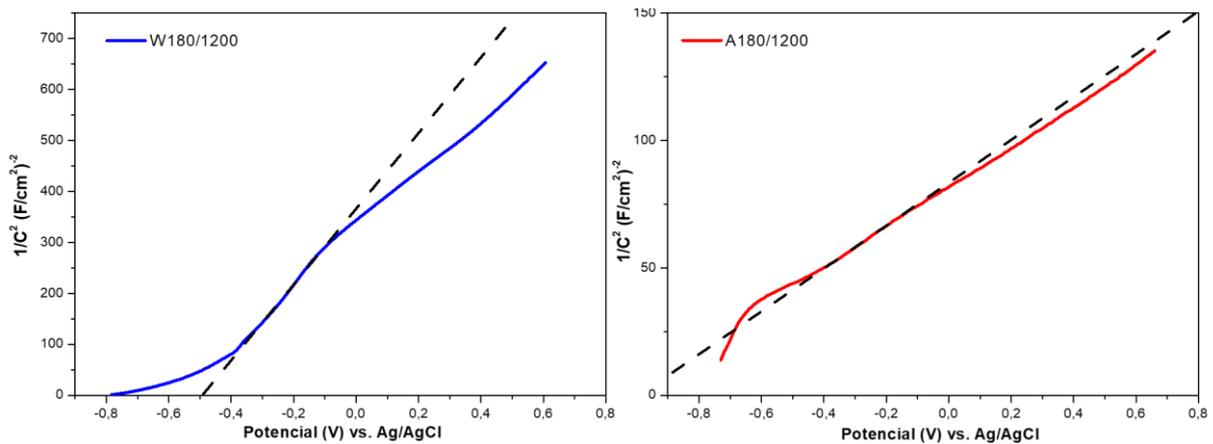
Amostra	R_{ct} (Ohm)
W180/1200 L	130
W180/1200 D	3930
A180/1200 L	440
A180/1200 D	10500

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.1.7. MOTT SCHOTTKY

Para entender as características eletrônicas das amostras, medidas de Mott-Schottky foram realizadas. A *Figura 17* representa os gráficos de Mott-Schottky para os fotoanodos W180/1200 e A180/1200. Através da linha de interseção com o eixo x do gráfico de $1/C^2$ vs. potencial aplicado, é possível calcular o potencial de banda plana E_{fb} da interface formada entre o fotocatalisador e o eletrólito, conforme visto na Eq. 23.

Figura 17: Gráficos de Mott-Schottky para os fotoanodos W180/1200 e A180/1200.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A inclinação positiva no gráfico de Mott-Schottky, comprova a natureza semicondutora tipo-n das amostras sintetizadas. Com a ajuda do software *CorrTest for CS Electrochemical Workstation* versão 5.2, os valores para E_{fb} e N_D foram calculados. Como resultado, obteve-se valores para E_{fb} de -0,47 V e -0,99 V vs. Ag/AgCl para as amostras W180/1200 e A180/1200, respectivamente. Convertidos para a escala normal de hidrogênio, estes valores são -0,27 V e -0,79 V, respectivamente. Como descrito em trabalhos anteriores, o potencial mínimo da BC de um material semicondutor tipo-n é próximo à E_{fb} , portanto, os valores calculados sugerem alto potencial de redução para reações fotocatalíticas por parte destes materiais. Além disso, o potencial da BV pode ser estimado pela fórmula empírica:

$$E_{BV} = E_{BC} + E_g \quad (\text{Eq. 28})$$

e os resultados obtidos para o potencial da BV das amostras W180/1200 e A180/1200 foram 2,35 V e 1,85 V vs. NHE, respectivamente. Para a amostra W180/1200 percebe-se um deslocamento das bandas para valores mais positivos de energia quando comparados com os

resultados anteriores. Este deslocamento pode ser explicado pela maior presença de vacâncias de oxigênio nesta amostra (XING et al., 2017). Para a densidade de doadores N_D , os valores encontrados foram de $1,94 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ e $3,26 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ para W180/1200 e A180/1200, respectivamente, mostrando que ambas as amostras possuem valores de N_D muito semelhantes.

Pelos benefícios encontrados na facilidade de preparo, propriedades ópticas e principalmente melhor atividade fotocatalítica, a síntese adotada para obtenção da amostra W180/1200 foi escolhida como rota padrão para variação dos parâmetros do tratamento hidrotérmico, ou seja, tempo e temperatura.

6.2. OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE TRATAMENTO TÉRMICO

Os tempos de tratamento térmico escolhidos para otimização da amostra W180/1200 foram: 70, 300 e 900 min. O tempo de 70 min foi associado ao início da formação de fase fluorita do Bi_2MoO_6 sendo, por este motivo, o tempo escolhido para início da análise (PENG et al., 2017). Todos os tempos foram variados utilizando a temperatura adotada na síntese padrão (180 °C).

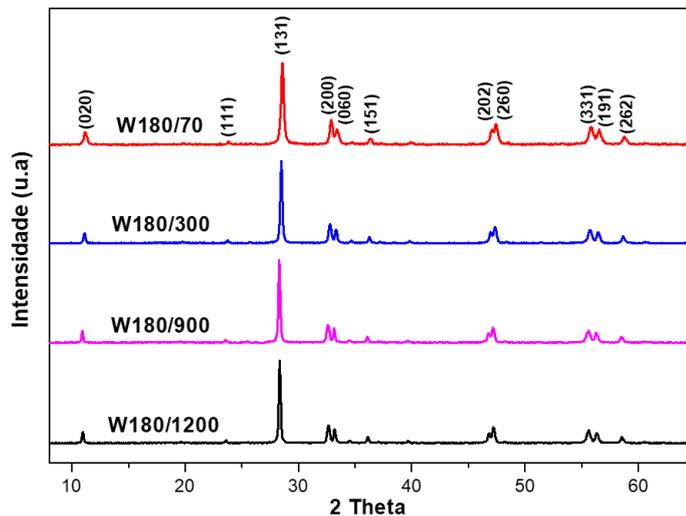
6.2.1. ESTRUTURA CRISTALINA

A *Figura 18* apresenta os padrões de DRX das amostras obtidas após 70, 300 e 900 min de reação hidrotérmica. É possível notar que todas as amostras apresentam os mesmos picos de difração característicos da fase ortorrômbica para o Bi_2MoO_6 . A amostra sintetizada por 70 min apresentou um pequeno alargamento dos picos correspondentes aos planos (0 2 0), (2 0 2) e (2 6 0). Novamente o método de refinamento Rietveld foi utilizado por meio do *software* GSAS-II e o cálculo das distâncias interatômicas foi realizado com a ajuda do *software* Mercury a fim de se obter uma análise mais aprofundada das propriedades estruturais dos materiais, para determinar uma possível influência destes fatores no alargamento dos picos. Os resultados encontram-se no Apêndice II. É possível notar, que a amostra W180/70 apresentou uma diminuição nas distâncias de ligação entre os átomos Mo-O e Bi-O, além de imperfeições microestruturais nos ângulos de ligação entre estes mesmos átomos e vacâncias de oxigênio em sua estrutura.

Kongmark e co-autores, discutiram em seu trabalho a presença de uma fase cristalina intermediária após 70 min de síntese hidrotérmica dos precursores referente a uma fluorita defeituosa (Bi_2O_3). Após este tempo, tem-se a formação da fase pura ortorrômbica do Bi_2MoO_6 (KONGMARK et al., 2012). Este resultado infere menor nível de cristalinidade para este tempo

de tratamento térmico devido as imperfeições microestruturais existentes. Estas imperfeições podem gerar cristalitos de tamanhos menores e um alargamento nos picos difratados. O difratograma da amostra padrão escolhida (1200 min) foi apresentado juntamente aos demais para fins de comparação da estrutura cristalina.

Figura 18: Difratograma de raios -X para a variação do tempo de tratamento térmico na W180/1200.

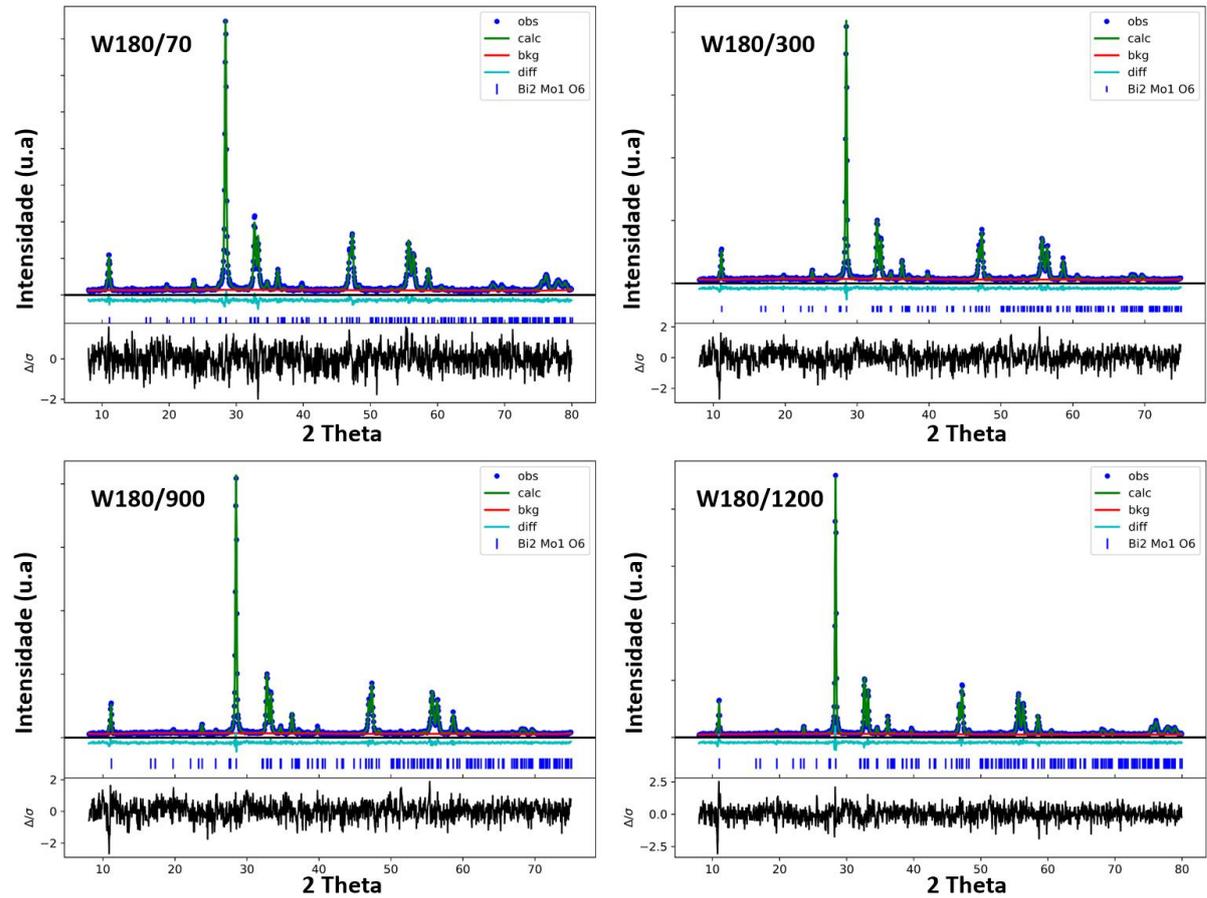


Fonte: Elaborado pelo autor.

A *Figura 19* ilustra os resultados obtidos considerando a fase ortorrômbica do Bi₂MoO₆ como modelo teórico para os difratogramas.

Os resultados encontrados para o refinamento Rietveld realizados estão expostos na *Tabela 8*. Os parâmetros de rede, assim como o volume da célula unitária, não apresentaram diferenças significativas, assumindo valores aproximados de $a = 5,50 \text{ \AA}$, $b = 16,22 \text{ \AA}$, $c = 5,48 \text{ \AA}$, e volume da ordem de 490 cm^3 . O tamanho de cristalito das amostras foi estimado através da equação de Debye-Scherrer (Eq. 2), descontando os efeitos de alargamento instrumental através do refinamento do Y₂O₃ padrão. Os resultados comprovam a influência do tempo de síntese no crescimento do cristalito, sendo que para o tempo de 70 min, o cristalito resultou em tamanho significativamente menor do que para os demais tempos. Para tempos maiores do que 900 min de tratamento térmico, o cristalito se aproximou de seu limite máximo, não mostrando variações significativas após este período.

Figura 19: Refinamento Rietveld para a otimização de tempo de tratamento térmico do Bi_2MoO_6 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

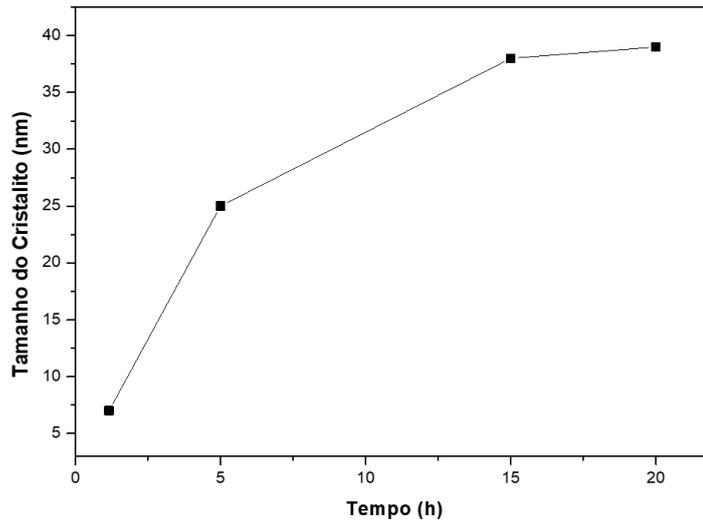
Tabela 8: Dados de refinamento Rietveld dos materiais sintetizados com diferentes tempos de tratamento térmico.

Amostra	R_{wp} (%)	GOF	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Tamanho do Cristalito (nm)
W180/70	11,98	0,62	5,503	16,228	5,489	490,296	07
W180/300	10,96	0,55	5,506	16,228	5,486	490,223	25
W180/900	10,85	0,53	5,509	16,225	5,488	490,596	38
W180/1200	11,34	0,54	5,505	16,220	5,485	489,882	39

Fonte: Elaborado pelo autor.

O perfil da curva do gráfico da **Figura 20** mostra a influência do tamanho do cristalito pelo tempo de síntese.

Figura 20: Crescimento do cristalito versus tempo de tratamento térmico.



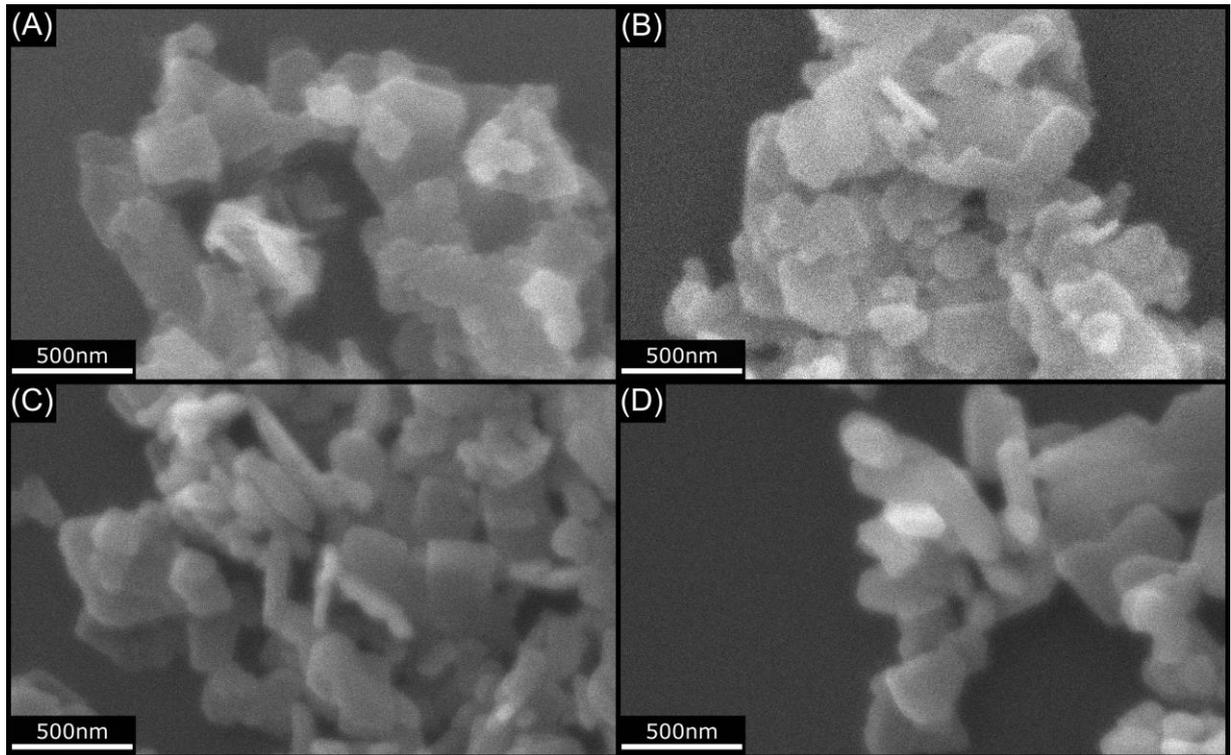
Fonte: Elaborado pelo autor.

6.2.2. MORFOLOGIA

A Figura 21 mostra imagens de MEV para as amostras obtidas a 180 °C durante 70, 300, 900 e 1200 min de tratamento térmico. Nota-se que as nanoplacas foram formadas desde o início da reação e que, qualitativamente, o tempo exerceu forte influência sobre o crescimento delas, resultando em placas mais finas para tempos mais curtos e mais espessas para tempos mais longos.

Um modelo de crescimento proposto por Kongmark e co-autores sugere a formação de partículas esféricas após 30 min de reação, e então, após 70 min de reação, estas partículas se aglomeram formando partículas semelhantes a placas de Bi_2MoO_6 . Além disso, por meio de análise cinética, foi proposto um cenário experimental de formação do Bi_2MoO_6 (Figura 22) onde uma estrutura de fluorita distorcida (Bi_2O_3), na qual as espécies MoO_4 são distribuídas aleatoriamente, forma-se no estágio inicial da reação como pequenas tiras, servindo então como suporte para a camada de fluorita Bi_2O_2 . Assim, inferiu-se que a formação das placas aconteceu, portanto, como um crescimento entre camadas de Bi_2O_2 e MoO_4 (PENG et al., 2017).

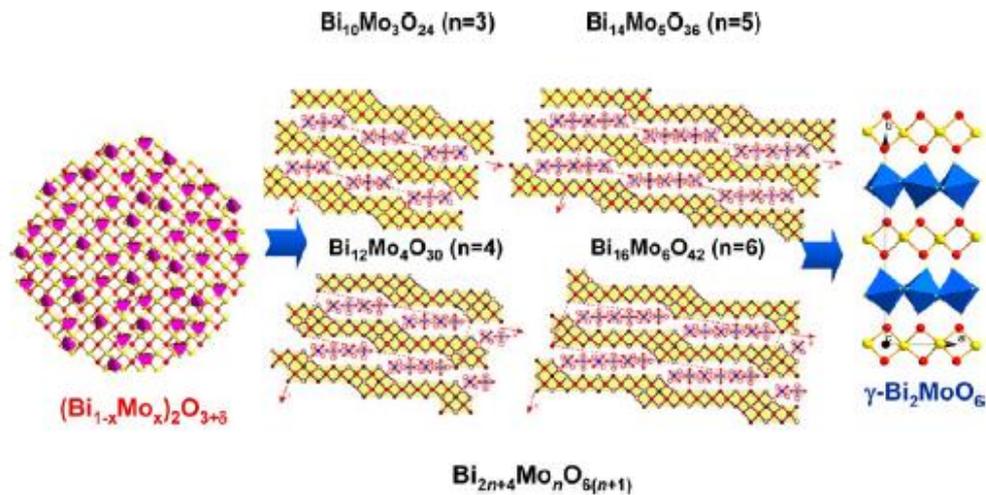
Figura 21: Imagens de MEV para a variação do tempo de tratamento térmico realizado nas amostras: (A) W180/70; (B) W180/300; (C) W180/900 e (D) W180/1200



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos pelas imagens de MEV neste trabalho seguem o modelo proposto na literatura, onde placas mais finas de Bi_2MoO_6 foram encontradas para tempos menores, sugerindo a existência do intercrescimento entre camadas como proposto por Kongmark. A amostra W180/70 (70 min de tratamento térmico), como mencionado no tópico anterior, produziu cristalitos significativamente menores, além de deformações nos ângulos e distâncias de ligação metal-oxigênio. Pode-se inferir que este tempo de tratamento térmico é insuficiente para o empilhamento das camadas e para a completa formação da fase pura do Bi_2MoO_6 , tendo em vista a má formação das fluoritas de Bi-O. A partir de 300 min de tratamento térmico, percebe-se a formação de nanoplacas mais definidas e com pequeno aumento em sua espessura, o que corrobora mais uma vez, com o modelo de crescimento por empilhamento de camadas.

Figura 22: Modelo de crescimento de nanoplacas de Bi_2MoO_6 proposto por Kongmark et al.



Fonte: (KONGMARK et al., 2012).

6.2.3. ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

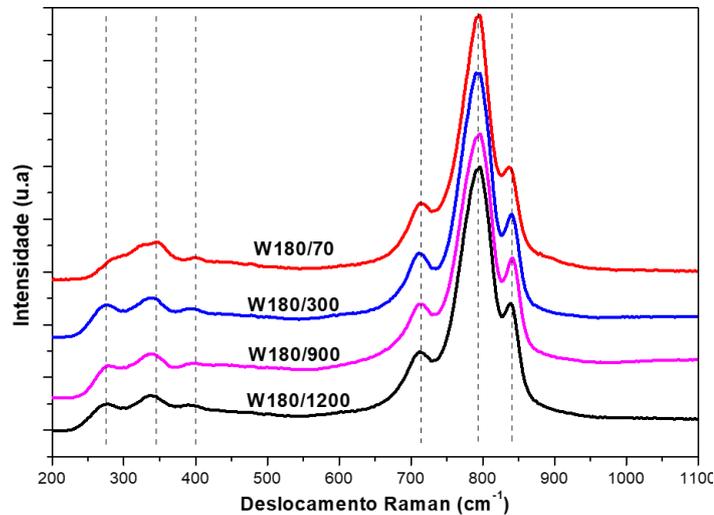
Para os espectros relacionados à variação de tempo (*Figura 23*), nota-se os mesmos modos vibracionais presentes em todos os intervalos de número de ondas citados na sessão 6.1.3. Utilizando como espectro padrão a amostra W180/1200, percebe-se que, no caso da amostra W180/70, os modos relacionados as vibrações de dobra das ligações O-Mo-O no intervalo de 280 a 400 cm^{-1} estão consideravelmente alargados. O cálculo de FWHM foi realizado a fim de quantificar esse alargamento. Os valores estão apresentados na *Tabela 9*.

Este alargamento pode ser relacionado ao menor tamanho destas partículas que, como já citado anteriormente, produz um forte confinamento de fônons resultando num alargamento e diminuição da amplitude dos picos vibracionais. Além disso, os resultados anteriormente apresentados mostram que para este tempo de tratamento térmico têm-se a presença de vacâncias de oxigênio na célula unitária, assim como imperfeições estruturais da mesma, o que gera um alargamento nos picos analisados devido a densidade de vacâncias e menor cristalinidade (SPANIER et al., 2001).

Percebe-se ainda um deslocamento para números de onda maiores nos espectros da amostra W180/70 com relação aos demais espectros. Como citado anteriormente, isto está relacionado a uma diminuição das distâncias de ligação Mo-O. Como observado na seção 6.2.1, a amostra W180/70 apresentou comprimentos de ligação Mo-O menores quando comparadas com os resultados das demais amostras, exatamente como observado nos cálculos feitos a partir

das frequências de vibração Raman. As distâncias foram calculadas por meio da Eq. 24 e os valores encontrados estão expostos na *Tabela 9*.

Figura 23: Espectro Raman para a variação de tempo de tratamento térmico da amostra W180/1200.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9: Posições dos picos Raman e seus respectivos valores de FWHM.

Amostra W180/70				Amostra W180/300			Amostra W180/900		
ν (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	R (Å)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	ν (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	R (Å)	ν (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	R (Å)
283	30,390	2,294	5	278	22,329	2,302	278	22,178	2,302
376	40,120	2,156	10	366	33,469	2,170	366	36,094	2,170
398	20,906	2,129	3	395	19,664	2,133	395	19,276	2,133
712	20,654	1,848	0	712	20,754	1,848	712	20,408	1,848
796	54,570	1,795	0	796	54,954	1,795	796	54,476	1,795
839	10,342	1,769	0	839	10,126	1,769	839	10,329	1,769

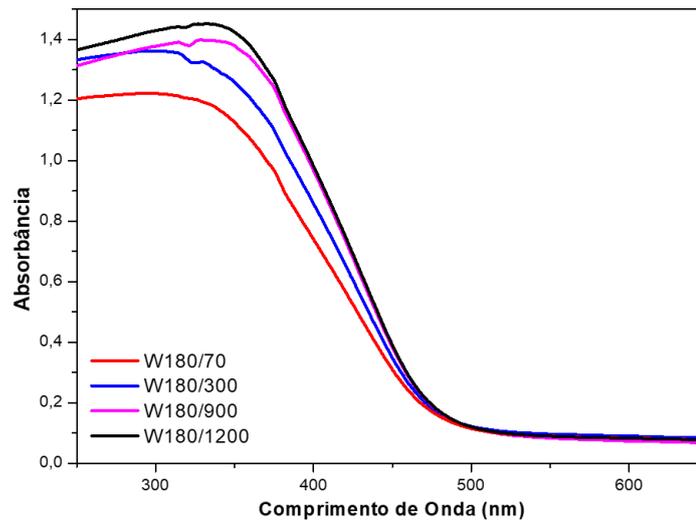
Fonte: Elaborado pelo autor.

No entanto, a diminuição das distâncias interatômicas pode ainda estar associada à formação de cristalitos menores com citado anteriormente, que pode gerar uma maior dispersão do momento dos fônons levando a um deslocamento para comprimentos de onda maiores nos picos Raman (SPANIER et al., 2001). Como o tamanho de cristalito encontrado para a amostra W180/70 foi menor do que aquele encontrado para as demais amostras, ambos fatores podem estar contribuindo para o deslocamento em frequência vistos nos espectros Raman. Assim, o deslocamento observado é resultado tanto da diminuição do comprimento das ligações Mo-O quanto da diminuição do tamanho de cristalito. Os demais espectros não mostraram diferenças de deslocamento, intensidade ou alargamento dos picos com relação a W180/1200.

6.2.4. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-Vis

A *Figura 24* apresenta os espectros de absorção óptica das amostras de Bi_2MoO_6 para os diferentes tempos de tratamento hidrotérmico escolhidos. Pelo gráfico, vemos que a absorção máxima ocorre para o comprimento de onda de 350 nm e sua intensidade segue a ordem decrescente de tempo de tratamento térmico (1200, 900, 300 e 70 min), mostrando que a absorção máxima é influenciada pelo tempo de tratamento térmico. Portanto, quanto maior o tempo de tratamento hidrotérmico, maior a absorção máxima de luz.

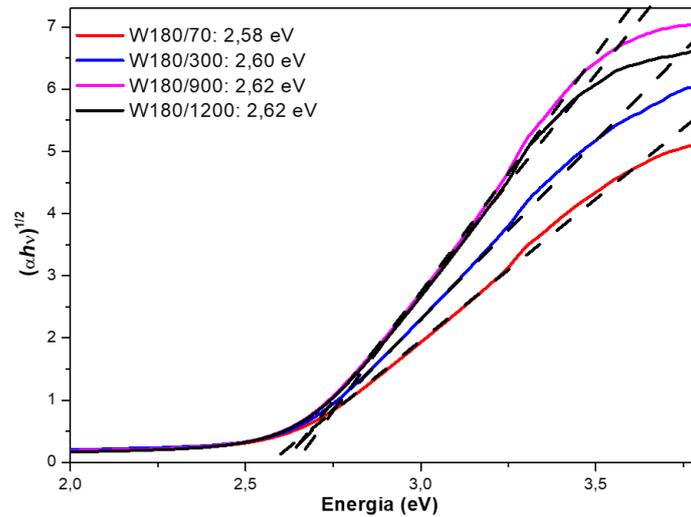
Figura 24: Absorbância para os diferentes tempos de tratamento térmico adotados na W180/1200.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através do gráfico apresentado na *Figura 25* pode-se observar que apesar dos valores de *band gap* apresentam um pequeno aumento com o aumento no tempo de tratamento térmico, sendo 2,58 eV – 70 min, 2,60 eV – 300 min, 2,62 eV – 900 min e 2,62 eV – 1200 min, respectivamente, esta variação não é significativa. Assim, pode-se inferir que o tempo de tratamento térmico não influencia significativamente no valor de *band gap* dos materiais sintetizados.

Figura 25: Gráfico de Tauc para os diferentes tempos de tratamento térmico na W180/1200.

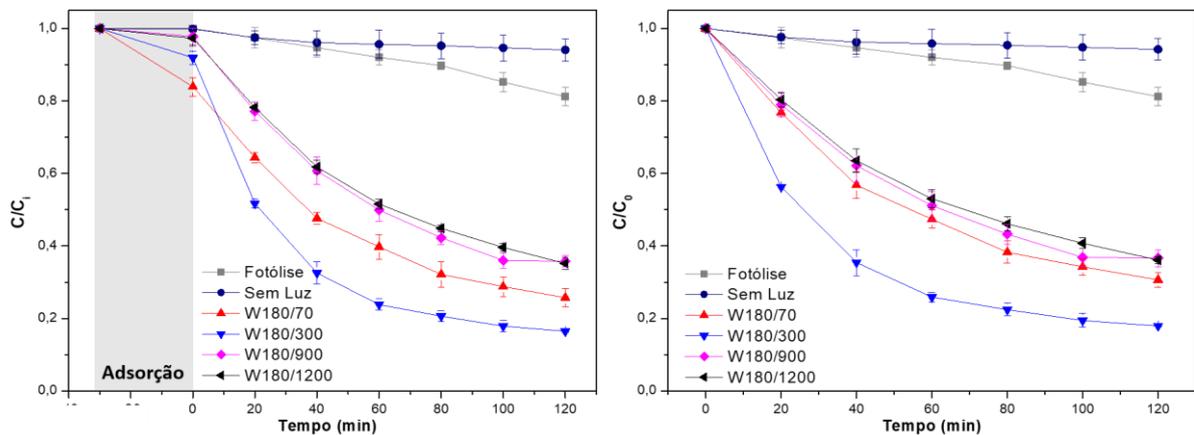


Fonte: Elaborado pelo autor.

6.2.5. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Na Figura 26, dois gráficos foram construídos após os experimentos de fotodegradação do AM utilizando luz solar simulada. No primeiro, levou-se em conta a adsorção do AM na superfície do catalisador durante os primeiros 30 minutos de reação no escuro (parte sombreada). Observa-se que quanto menor o tempo de tratamento térmico maior é a capacidade de adsorção do corante AM, o que é uma consequência do menor tamanho de cristalito e, portanto, maior área superficial. É possível notar que as amostras obtidas para os

Figura 26: Atividade fotocatalítica para degradação do AM para os diferentes tempos de tratamento térmico escolhidos para a W180/1200.



Fonte: Elaborado pelo autor.

tempos de tratamento térmico de 900 e 1200 min mostraram atividade fotocatalítica bastante semelhante, o que pode ser consequência do fato dessas amostras terem apresentado praticamente o mesmo tamanho de cristalito. A amostra responsável pela melhor atividade fotocatalítica foi aquela sintetizada por 300 min resultando em quase 85 % de degradação do AM após 120 minutos de irradiação em condições de 1 Sol.

A atividade fotocatalítica mudou significativamente com o tempo de tratamento térmico, mostrando que através da otimização deste parâmetro para 300 min, foi possível atingir uma melhora de aproximadamente 20% no resultado final de fotodegradação do corante AM.

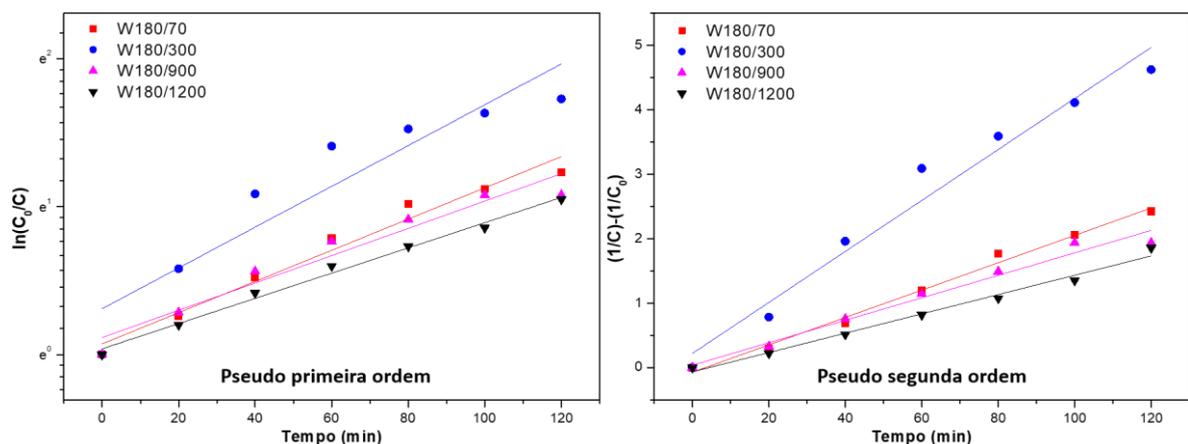
As constantes cinéticas de reação (k) foram calculadas através do gráfico da *Figura 27* e estão expostas na *Tabela 10*. Novamente, foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem no intuito de analisar qual modelo tem o melhor ajuste para cada curva de fotodegradação. Percebe-se que o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta um melhor ajuste para as amostras sintetizadas por 70, 300, 900 e 1200 min. A amostra que apresentou maior cinética de reação com valor de $k = 0,03958 \text{ s}^{-1}/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ foi aquela sintetizada por 300 min de tratamento térmico.

Tabela 10: Valores de k e seu respectivo ajuste linear para a otimização de tempo de tratamento térmico na amostra W180/1200.

Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
Amostra	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	R^2	Amostra	$k \text{ (s}^{-1}/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{)}$	R^2
W180/70	0,01055	0,96717	W180/70	0,02123	0,99058
W180/300	0,01379	0,85544	W180/300	0,03958	0,96446
W180/900	0,00923	0,93490	W180/900	0,01743	0,97449
W180/1200	0,00853	0,99018	W180/1200	0,01506	0,99651

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27: Gráfico da cinética de reação para a variação de tempo de tratamento térmico à 180°C.

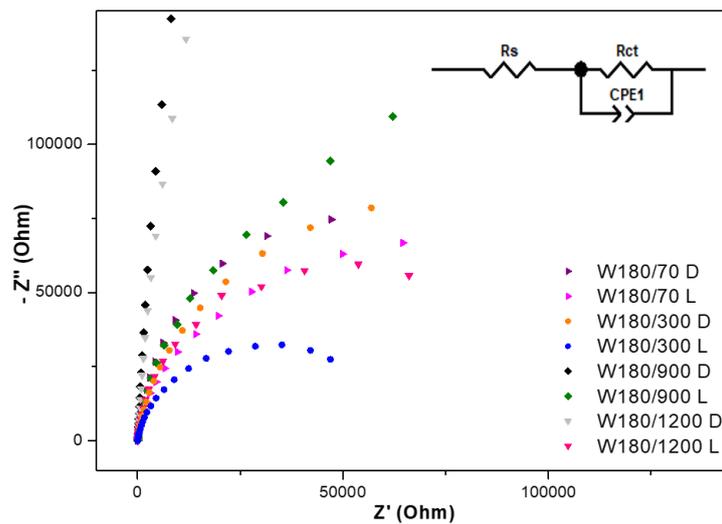


Fonte: Elaborado pelo autor.

6.2.6. IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

As propriedades de transferência de carga foram analisadas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A medição EIE para todos os fotoanodos foi conduzida sob condições de iluminação (L) para compreender a migração dos portadores de carga do fotoanodo para o eletrólito e sob condições de escuro (D) para fins de comparação entre as medições. Os resultados experimentais estão presentes na *Figura 28*.

Figura 28: Gráfico de Nyquist da impedância eletroquímica para as amostras sintetizadas utilizando diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O diâmetro do arco dos semicírculos representa a resistência de transferência de carga R_{ct} para a migração de carga do eletrodo para o eletrólito. Com a ajuda do software *CorrTest for CS Electrochemical Workstation* versão 5.2, os valores de R_{ct} foram ajustados e calculados. O circuito equivalente utilizado para o ajuste é formado pela resistência da solução R_s , R_{ct} e um elemento de fase constante CPE1. Como resultado, o fotoanodo formado pela amostra W180/300 possui um semicírculo dominante com diâmetro menor. Este resultado corrobora melhor capacidade de transferência de carga da amostra W180/300 em comparação as outras amostras. Novamente, esta melhor capacidade de transferência de carga é tipicamente atribuída à separação eficiente dos portadores de carga fotogerados e boa migração para o eletrodo e eletrólito. Os valores de R_{ct} encontrados estão expostos na *Tabela 11*.

Tabela 11: Valores de resistência de transferência de carga para a otimização do tempo de tratamento térmico.

Amostra	R_{ct} (Ohm)
W180/70 L	131
W180/70 D	250
W180/300 L	74
W180/300 D	450
W180/900 L	1000
W180/900 D	1060
W180/1200 L	130
W180/1200 D	3930
A180/1200 L	440
A180/1200 D	10500

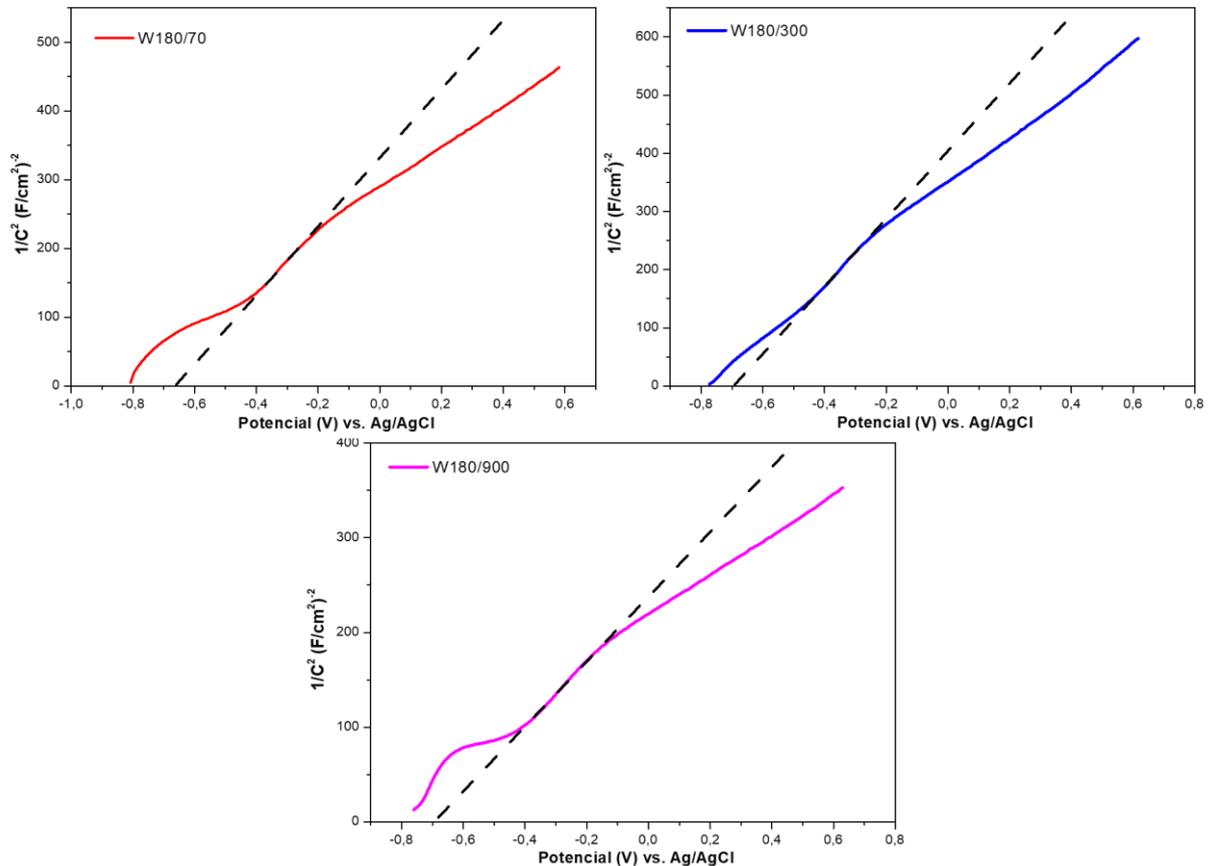
Fonte: Elaborado pelo autor.

6.2.7. MOTT-SCHOTTKY

Para entender as características eletrônicas da heterojunção semicondutor/eletrólito, foram realizadas as análises de Mott-Schottky. A *Figura 29* representa os gráficos de Mott-Schottky para os fotoanodos W180/70, W180/300, W180/900 e W180/1200.

Com a ajuda do software *CorrTest for CS Electrochemical Workstation* versão 5.2, os valores para E_{fb} e N_D foram calculados. A inclinação positiva no gráfico de Mott-Schottky comprova a natureza semicondutora tipo-n das amostras sintetizadas. Obteve-se valores para E_{fb} de -0,66 V, -0,67 V, -0,67 V vs. Ag/AgCl, o equivalente a -0,46 V, -0,47 V e -0,47 V vs. NHE para as amostras W180/70, W180/300, W180/900, respectivamente. Estes valores sugerem que os materiais produzidos possuem alto potencial de redução para reações fotocatalíticas. O potencial da BV foi estimado por meio da Eq. 28 e os valores obtidos foram 2,12 V, 2,13 V e 2,13 V vs. NHE. Para a densidade de doadores N_D , os valores encontrados foram de $3,48 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $4,14 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ e $3,54 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, para as amostras W180/70, W180/300, W180/900, respectivamente. Assim, apesar de possuírem as energias de BC e BV semelhantes, a amostra W180/300 mostrou uma densidade de portadores de carga aprox. 15% maior que da amostra W180/900.

Figura 29: Gráficos de Mott-Schottky para a otimização do tempo de tratamento térmico do Bi_2MoO_6 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela atividade fotocatalítica melhorada, a síntese utilizando apenas água D.I por 300 min foi escolhida como padrão para estudo da influência da temperatura na atividade fotocatalítica do Bi_2MoO_6 .

6.3. OTIMIZAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO

A temperatura de T.T para a reação hidrotérmica é um fator predominante que pode afetar a estrutura e morfologia do material (PENG et al., 2017). Geralmente, a temperatura usada numa reação hidrotérmica está abaixo de 200 °C, como é o caso da síntese de nanoestruturas de Bi_2MoO_6 para obtenção de morfologia de nanoplacas e boa cristalinidade (XIE et al., 2008). Além disso, como descrito na sessão 2.3, a fase γ só ocorre para temperaturas na faixa de 140-200 °C.

Com base nestas informações, um estudo da temperatura de T.T no crescimento das nanoplacas foi realizado. Para isso, foi escolhido o tempo de síntese daquela amostra que

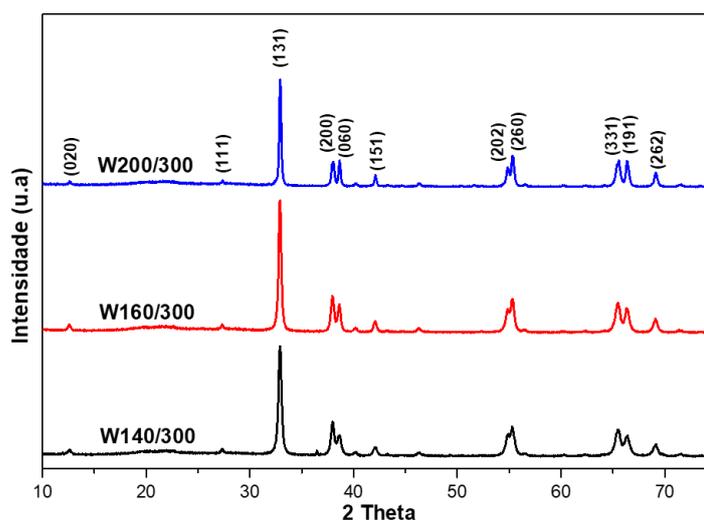
apresentou um melhor desempenho fotocatalítico, ou seja, com 300 min de patamar. As temperaturas de T.T escolhidas para otimização foram: 140, 160, 180 e 200 °C.

6.3.1. ESTRUTURA CRISTALINA

A *Figura 30* apresenta os padrões de DRX das amostras obtidas a 140, 160 e 200 °C por 300 min de reação hidrotérmica. É possível notar que todas as amostras apresentam os mesmos picos de difração característicos da fase ortorrômbica para o Bi_2MoO_6 . O pico (0 6 0), (2 0 2) e (1 9 1) apresentaram um pequeno aumento de intensidade conforme o aumento da temperatura de tratamento térmico. O aumento da temperatura pode ter causado uma direção preferencial na estrutura cristalina resultando em picos mais intensos, contudo, o material formado ainda corresponde a fase ortorrômbica do Bi_2MoO_6 .

Zhang et. al em seu estudo sobre a síntese controlada do Bi_2MoO_6 analisaram a relação entre os picos difratados e o crescimento do cristal. Como resultado, obtiveram que uma direção preferencial para o Bi_2MoO_6 em sua fase ortorrômbica está relacionado com o crescimento anisotrópico dos cristalitos devido a sua estrutura de placas (ZHANG et al., 2010).

Figura 30: Difratoograma de raios X para a otimização de temperatura de tratamento térmico.

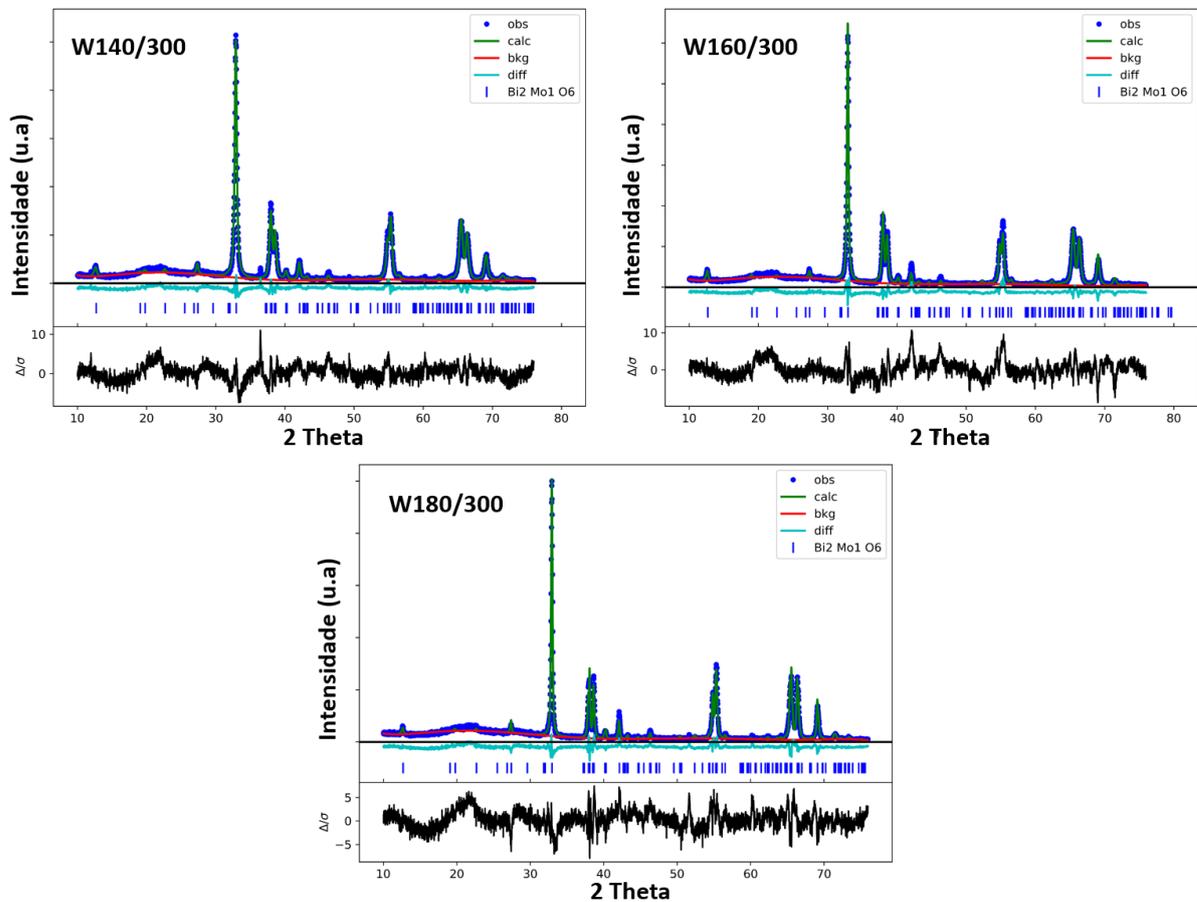


Fonte: Elaborado pelo autor.

Novamente o método de refinamento Rietveld foi utilizado por meio do *software* GSAS-II e o cálculo das distâncias interatômicas foi realizado com a ajuda do *software* Mercury a fim de se obter uma análise mais aprofundada das propriedades estruturais dos materiais. Os resultados encontram-se no Apêndice III. É possível notar que as amostras W140/300 e W200/300 apresentaram diferenças nos comprimentos de ligação assim como nos ângulos de

ligação entre os átomos Mo-O, causando imperfeições estruturais em sua célula unitária. A *Figura 31* ilustra os resultados obtidos considerando a fase ortorrômbica do Bi_2MoO_6 como modelo teórico para os difratogramas.

Figura 31: Refinamento Rietveld para a otimização da temperatura de tratamento térmico do Bi_2MoO_6 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados encontrados para o refinamento Rietveld realizado nas amostras estão expostos na *Tabela 12*. Os parâmetros de rede, assim como o volume da célula unitária, apresentaram uma contração de tamanho com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Tabela 12: Dados do refinamento Rietveld para a otimização da temperatura de tratamento térmico do Bi_2MoO_6 .

Amostra	R_{wp} (%)	GOF	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Tamanho do Cristalito (nm)
W140/300	12,30	1,93	5,510	16,238	5,489	491,194	23
W160/300	14,95	2,33	5,508	16,235	5,490	490,986	25
W200/300	14,63	2,03	5,506	16,221	5,485	489,924	41

Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim como feito na análise do tempo de tratamento térmico, o tamanho de cristalito das amostras obtidas em diferentes temperaturas foi estimado através da equação de Debye-Scherrer (Eq. 2). Os resultados mostram que a temperatura de tratamento térmico exerce influência significativa no crescimento do cristalito das amostras sendo que, para temperaturas menores, cristalitos menores de aproximadamente 23 a 25 nm foram formados e, para temperaturas maiores, cristalitos de aproximadamente 41 nm foram formados.

Beale et. al estudaram a influência da temperatura de tratamento térmico na síntese hidrotérmica de nanoplacas de Bi_2MoO_6 . Seus resultados mostram que este parâmetro exerce uma importante influência na taxa de nucleação, onde temperaturas na faixa de 140 a 160 °C apresentaram uma nucleação lenta e isto pode proporcionar, dependendo do tempo de reação, uma maior cristalinidade em materiais sintetizados com estas temperaturas de reação (BEALE; SANKAR, 2003). Li e co-autores estudaram a influência de temperaturas de 100 a 240 °C na síntese hidrotérmica. Neste trabalho, mostrou-se novamente uma influência da temperatura na taxa de nucleação, comprovando que para temperaturas acima de 180 °C a nucleação acontece mais rapidamente e, como consequência, pode-se encontrar cristalitos e grãos de tamanhos maiores, porém, com menor grau de cristalinidade (LI; CHEN; XUE, 2013).

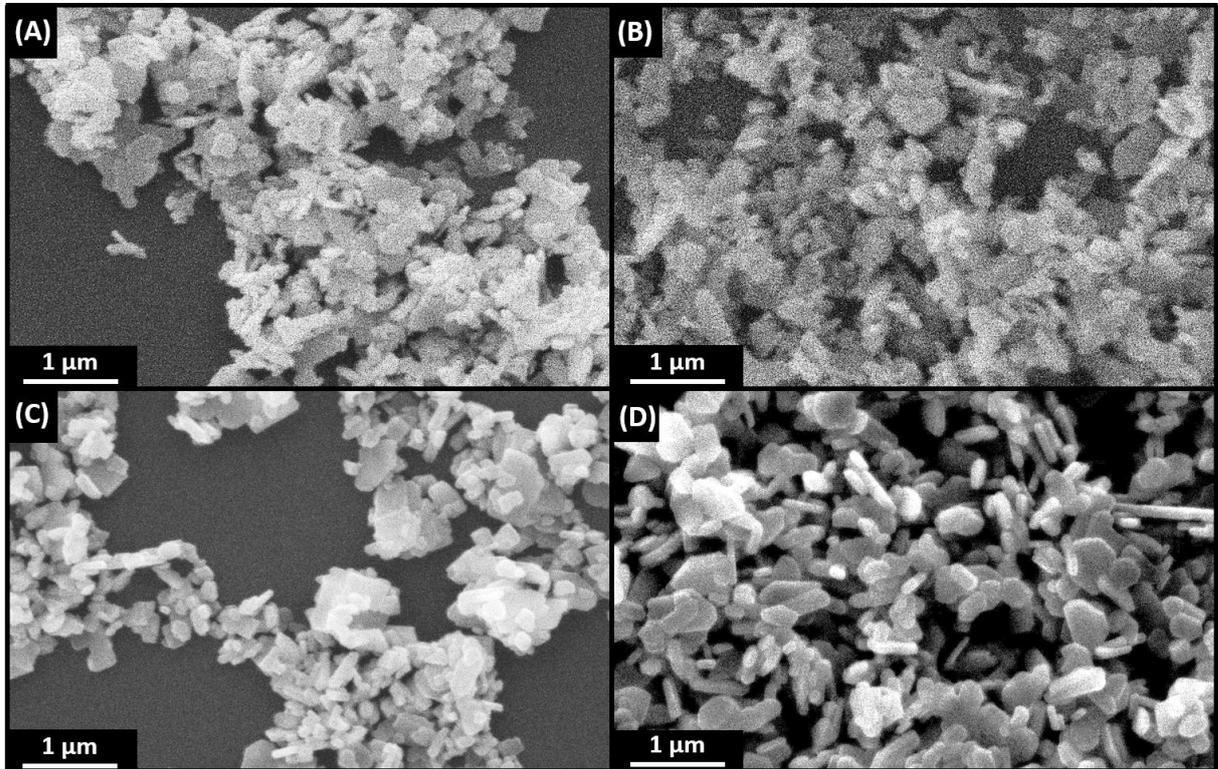
Os resultados aqui obtidos corroboram com os estudos de Li onde a influência da temperatura no tamanho do cristalito pode ser observada, conferindo tamanhos maiores de cristalito para a temperatura de 180 °C devido a uma maior taxa de nucleação. Contudo, pode-se observar imperfeições estruturais em sua célula unitária. No entanto, também foram observadas imperfeições estruturais na amostra W140/300, sendo este um indicativo de que a temperatura de 140 °C é insuficiente para a formação da estrutura cristalina esperada, o que diverge dos resultados encontrados por Beale que sugerem maior cristalinidade em materiais sintetizados com estas temperaturas de reação.

6.3.2. MORFOLOGIA

A *Figura 32* mostra imagens obtidas por MEV contendo as características morfológicas das amostras obtidas utilizando diferentes temperaturas durante o processo de síntese hidrotérmica. Percebe-se, já para a temperatura de 140 °C, o início da formação de nanoplacas mas, também, a presença de algumas regiões maiores e de forma indefinida indicando que as nanoplacas não foram completamente formadas. Para a temperatura de 160 °C já é possível notar uma maior população de nanoplacas de formato bem definido. Somente

para as temperaturas de 180 e 200 °C pode-se observar a completa formação das nanoplacas que se tornaram mais espessas e definidas à medida que a temperatura de síntese aumentou.

Figura 32: Imagens de MEV para a otimização de temperatura de tratamento térmico do Bi_2MoO_6 : (A) W140/300; (B) W160/200; (C) W180/300 e (D) W200/300.



Fonte: Elaborado pelo autor.

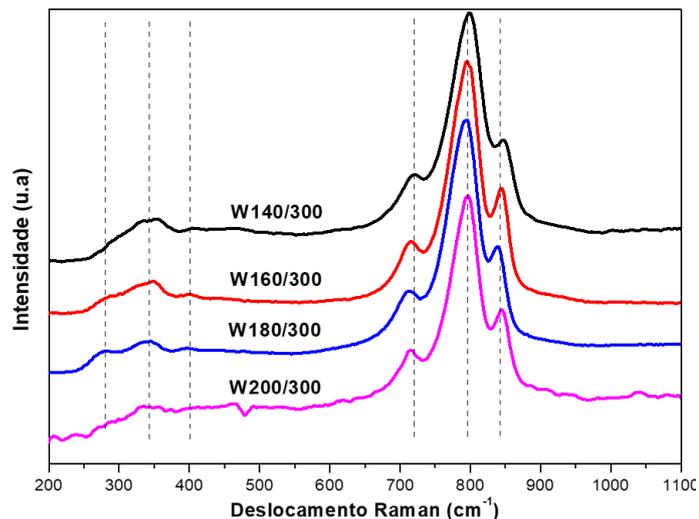
Estas imagens confirmam que a temperatura de tratamento térmico exerce importante influência no crescimento do material, que se dá por empilhamento de camadas (KONGMARK et al., 2012). Como discutido anteriormente, pode-se hipotetizar que a taxa de nucleação influencia a morfologia dos materiais sintetizados, onde para temperaturas muito baixas, a nucleação acontece de forma lenta e as nanoplacas não conseguem se formar. Já altas temperaturas, favorecem uma nucleação rápida, ajudando na formação de nanoplacas mais espessas e definidas (LI; CHEN; XUE, 2013).

6.3.3. ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

A *Figura 33* mostra os espectros Raman das amostras obtidas utilizando diferentes temperaturas de tratamento térmico após 300 min. Utilizando como espectro padrão o resultado da amostra W180/300, percebe-se um grande alargamento dos picos vibracionais O-Mo-O para

as amostras W140/300 e W160/300, além da ausência dos picos em 278 cm^{-1} e 395 cm^{-1} . Para a amostra W200/300 observa-se a ausência não só dos picos em 278 cm^{-1} e 395 cm^{-1} , como também do pico em 366 cm^{-1} . Como explicado anteriormente, o alargamento encontrado nos picos era esperado devido as imperfeições estruturais presentes na célula unitária observadas por refinamento Rietveld e as mudanças no ângulo de ligação entre os átomos nestes materiais.

Figura 33: Espectro Raman para as variações de temperatura adotadas na W180/1200 por 300 min de T.T.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O alargamento foi quantificado por meio do cálculo de FWHM e os resultados estão expostos na Tabela 13.

Tabela 13: Valores de FWHM calculados para as amostras W140/300, W160/300 e W200/300.

Amostra W140/300			Amostra W160/300			Amostra W200/300		
ν (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	R (Å)	ν (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	R (Å)	ν (cm ⁻¹)	FWHM (cm ⁻¹)	R (Å)
278	-	2,302	278	22,765	2,302	278	-	2,302
366	59,170	2,170	366	50,130	2,170	366	-	2,170
395	-	2,133	395	-	2,133	395	-	2,133
712	21,100	1,848	712	21,870	1,848	712	21,920	1,848
796	58,890	1,795	796	58,160	1,795	796	58,890	1,795
839	10,560	1,769	839	10,250	1,769	839	10,260	1,769

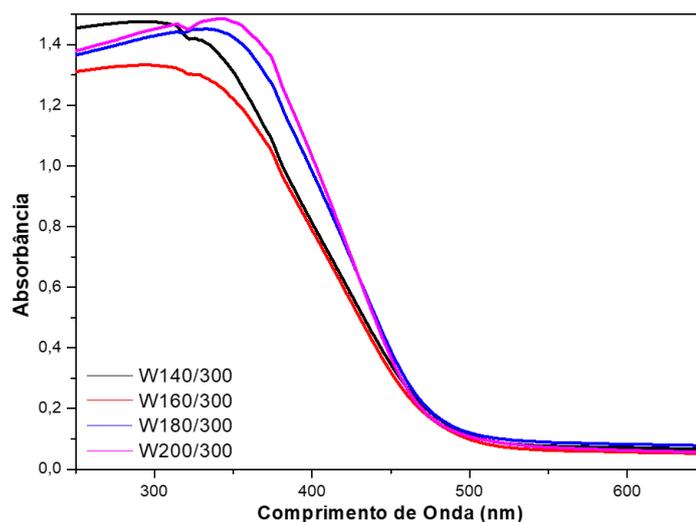
Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, não foram encontrados deslocamentos para valores maiores ou menores de energia nos picos dos espectros Raman, assim, como esperado, os valores calculados para as distâncias de ligação Mo-O por meio da Eq. 24 foram semelhantes.

6.3.4. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA UV-vis

A *Figura 34* mostra os espectros de absorção UV-Vis para as amostras sintetizadas com variação de temperatura por 300 min. A amostra que apresentou maior capacidade de absorção de luz para valores menores de energia foi aquela sintetizada a 200 °C com pico máximo de absorção na região de 360 nm e a menor absorção na região do UV foi encontrada para a temperatura de 160 °C.

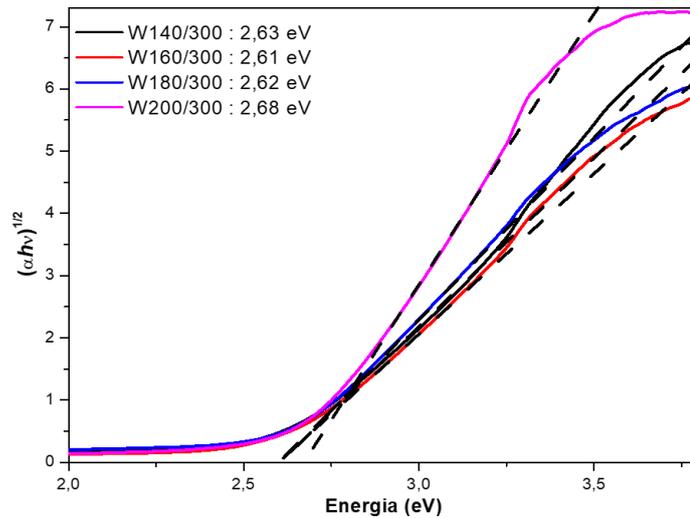
Figura 34: Absorbância versus comprimento de onda para a variação de temperatura da W180/1200 sintetizada por 5h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na *Figura 35* observa-se que os valores de E_g apresentam um pequeno aumento para a maior temperatura adotada. Os valores encontrados foram, 2,63 eV – 140 °C, 2,61 eV – 160 °C, 2,62 eV – 180 °C e 2,68 eV – 200 °C. Considerando o erro da medida associado que, com exceção da W200/300 que apresentou *band gap* ~2,7 eV, as demais não mostraram diferenças significativas nos valores de *band gap* que se manteve em ~2,6 eV. Comparando com os resultados obtidos anteriormente, têm-se para W200/300 o máximo de absorção para ~360 nm, o que infere uma maior absorção de luz para menores comprimentos de onda.

Figura 35: Gráfico de Tauc para as diferentes temperaturas de tratamento térmico escolhidas para a W180/1200 por 5 h na fabricação do Bi_2MoO_6 .

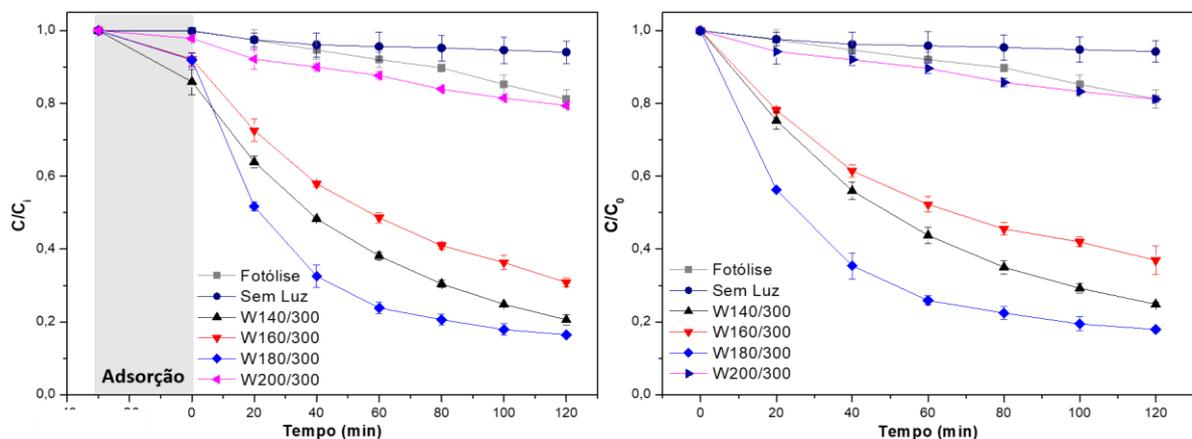


Fonte: Elaborado pelo autor.

6.3.5. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A Figura 36 mostra em detalhe a fotodegradação do AM frente a presença do catalisador Bi_2MoO_6 sintetizado com diferentes temperaturas de reação escolhidas para o tempo de 300 min na síntese hidrotérmica padrão adotada. Observa-se que para temperaturas menores ou maiores que 180 °C, a atividade fotocatalítica das amostras para fotodegradação do AM diminuiu consideravelmente quando comparada com o caso de W180/300. Em suma, é possível

Figura 36: Atividade fotocatalítica para as diferentes temperaturas de T.T escolhidas para a W180/1200 sintetizada por 5h.



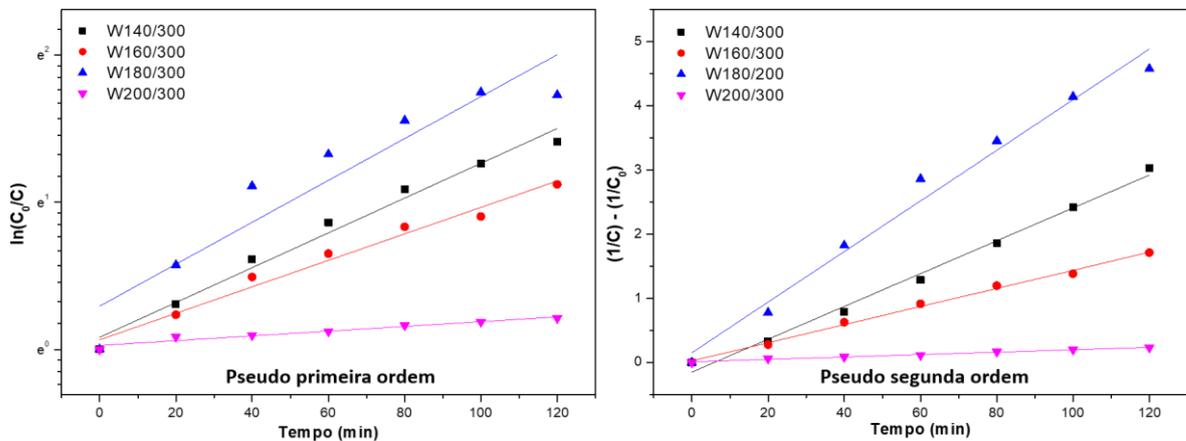
Fonte: Elaborado pelo autor.

concluir que as melhores condições encontradas neste trabalho para a síntese hidrotérmica de nanoplacas do molibdato de bismuto, visando otimizar a atividade fotocatalítica do material para fotodegradação do AM são 5 h de tratamento térmico a uma temperatura de 180 °C.

A constante cinética de reação (k) calculada através do gráfico da *Figura 37* reafirma este resultado, onde a amostra sintetizada por 5 h à 180 °C apresentou a maior constante cinética de reação com valor de $k = 0,03946 \text{ s}^{-1}/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem afim de analisar qual modelo tem o melhor ajuste para cada curva de fotodegradação. Os ajustes estão expostos na *Tabela 14*. Percebe-se que o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta um melhor ajuste para todas as variações de temperatura.

Figura 37: Gráfico da cinética de reação para a variação de temperatura de tratamento térmico por 300 min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 14: Valores de k encontrados e seus respectivos ajustes lineares.

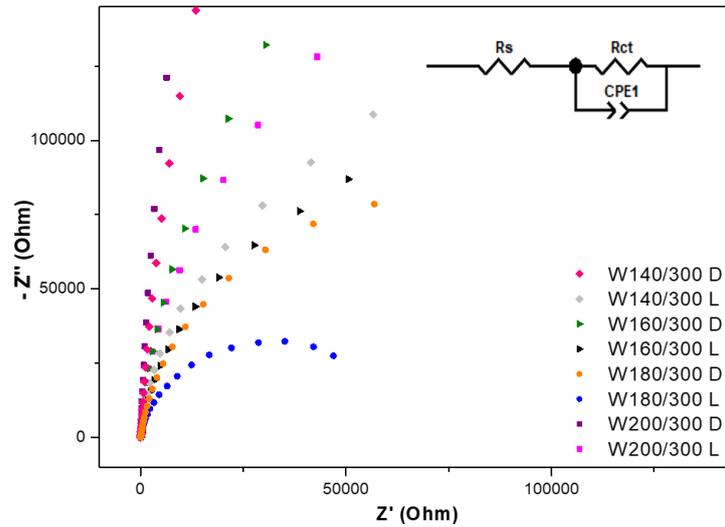
Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
Amostras	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	R^2	Amostras	$k \text{ (s}^{-1}/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{)}$	R^2
W140/300	0,01182	0,97981	W140/300	0,02561	0,99106
W160/300	0,00899	0,9772	W160/300	0,01412	0,99511
W180/300	0,01423	0,87264	W180/300	0,03946	0,98014
W200/300	0,00162	0,93877	W200/300	0,00188	0,98834

Fonte: Elaborado pelo autor.

6.3.6. IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Os resultados experimentais presentes na *Figura 38* foram plotados em termos de gráfico Nyquist.

Figura 38: Impedância eletroquímica para a otimização de temperatura de tratamento térmico do Bi_2MoO_6 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser visto, o fotoanodo formado pela amostra W180/300 possui um semicírculo dominante com menor diâmetro quando comparado às demais condições estudadas. Este resultado sugere a melhor capacidade de transferência de carga de W180/300 em comparação as outras amostras, resultado da melhor separação dos portadores de carga fotogerados e migração para a interface eletrodo/eletrólito. Os valores de R_{ct} encontrados estão expostos na *Tabela 15*.

Tabela 15: Dados de Impedância eletroquímica para a otimização de temperatura de tratamento térmico para o Bi_2MoO_6 .

Amostra	R_{ct} (Ohm)
W140/300 L	1000
W140/300 D	10000
W160/300 L	213
W160/300 D	803
W180/300 L	74
W180/300 D	450
W200/300 L	547
W200/300 D	838

Fonte: Elaborado pelo autor.

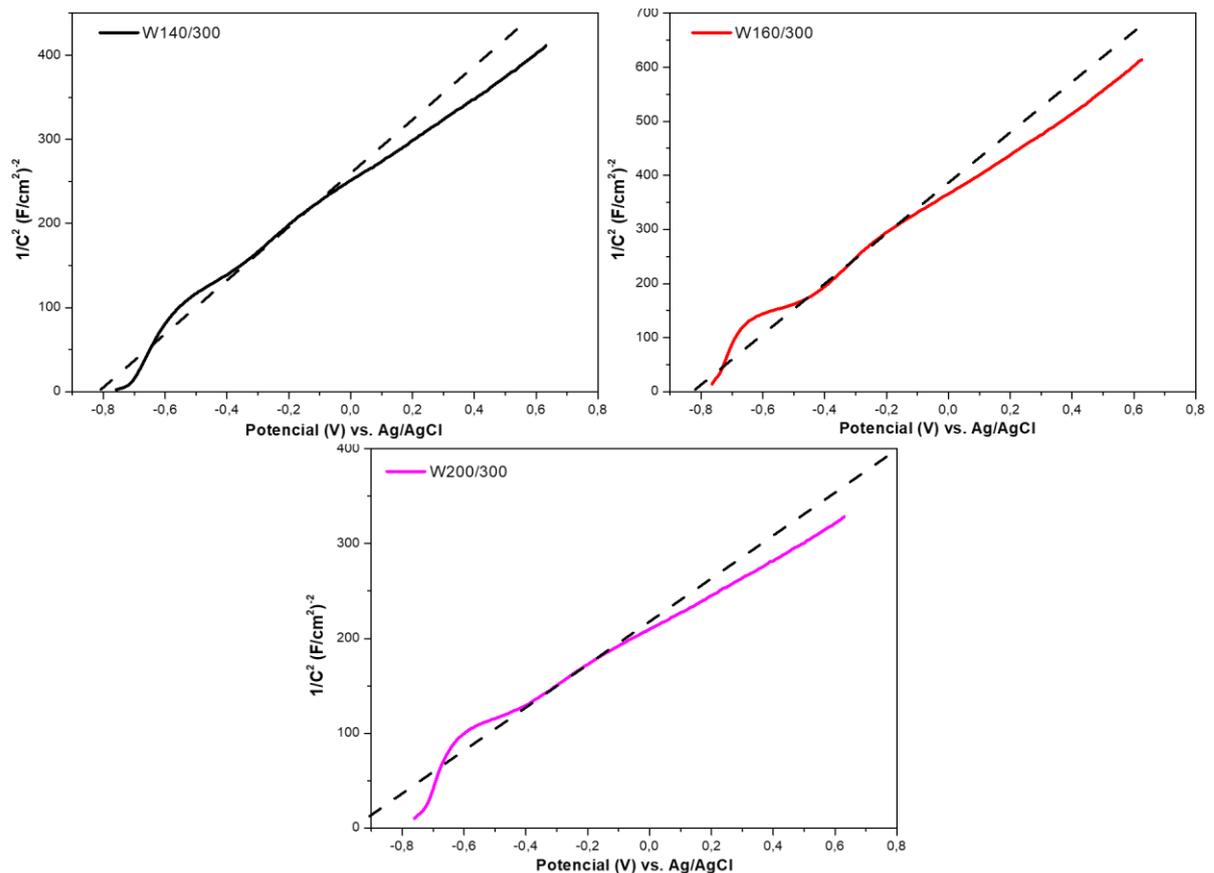
6.3.7. MOTT SCHOTTKY

A *Figura 39* representa os gráficos de Mott-Schottky para os fotoanodos W140/300, W160/300, W180/300 e W200/300. A linha de interseção em x de $1/C_2$ vs. potencial aplicado,

refere-se ao potencial de banda plana E_{fb} da heterojunção formada entre fotocatalisador e eletrólito.

Com a ajuda do software *CorrTest for CS Electrochemical Workstation* versão 5.2, os valores para E_{fb} e N_D foram calculados. Como resultado obteve-se valores para E_{fb} de -0,87 V, -0,76 V e -0,97 V vs. Ag/AgCl para as amostras W140/300, W160/300 e W200/300 respectivamente. Estes valores convertidos para a escala normal de hidrogênio são -0,67 V, -0,56 V e -0,77 V, respectivamente. Novamente, os valores calculados sugerem alto potencial de redução para reações fotocatalíticas por parte destes materiais. O potencial da BV estimado pela Eq. 28 assumiu valores de 1,96 V, 2,05 V e 1,91 V vs. NHE para as amostras W140/300, W160/300 e W200/300, respectivamente. Percebe-se um deslocamento do potencial da BV para valores mais positivos de energia na amostra W160/300. Novamente, este deslocamento pode ser explicado pela presença de vacâncias de oxigênio nesta amostra. Para a densidade de doadores N_D , os valores encontrados foram de $3,72 \cdot 10^{22}$ A/cm³, $3,22 \cdot 10^{22}$ A/cm³ e $4,98 \cdot 10^{22}$ A/cm³ para W140/300, W160/300 e W200/300, respectivamente.

Figura 39: Mott-Schottky para a otimização da temperatura de tratamento térmico para o Bi_2MoO_6 .

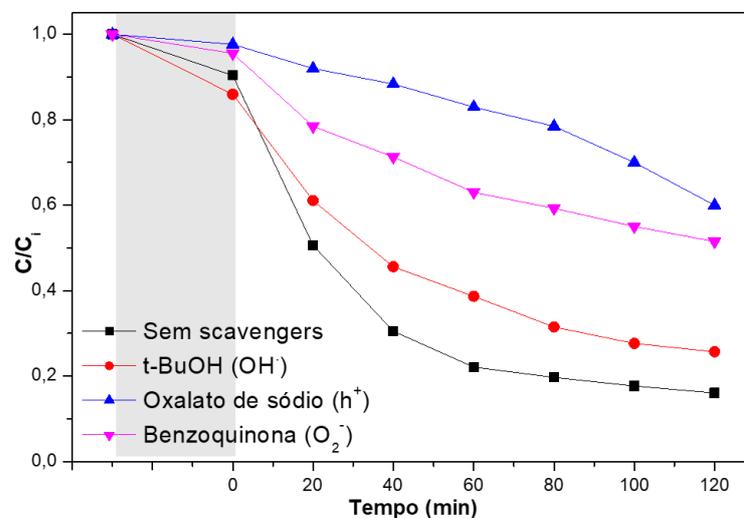


Fonte: Elaborado pelo autor.

6.4. AGENTES SEQUESTRADORES

Para investigar o mecanismo fotocatalítico das nanoplacas de Bi_2MoO_6 e encontrar as principais espécies ativas na fotodegradação do AM, o experimento foi repetido com adição de alguns agentes sequestradores de radicais (*scavengers*). Este teste foi realizado utilizando a amostra que apresentou a melhor atividade fotocatalítica (W180/300). Como mostrado na *Figura 40*, as eficiências de remoção do corante AM foram claramente inibidas após adição dos três sequestradores, sugerindo que os h^+ e os radicais $\cdot\text{O}_2^-$ e OH^\cdot foram gerados durante a degradação fotocatalítica do AM e participam diretamente do processo. Os resultados obtidos demonstraram que os h^+ são os principais responsáveis pela degradação do corante AM, seguido pelo radical superóxido e, por último, pelos radicais hidroxila.

Figura 40: Experimento de Scavengers realizado para a amostra W180/300.

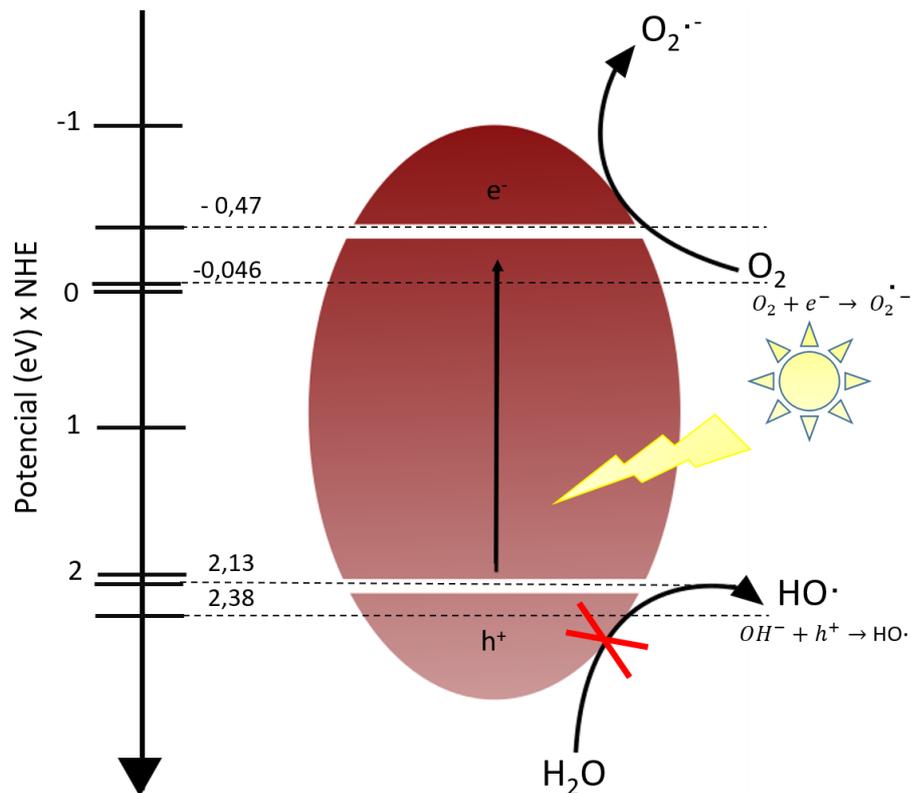


Fonte: Elaborado pelo autor.

6.5. MECANISMO FOTOCATALÍTICO

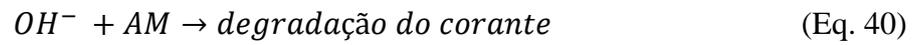
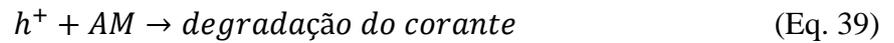
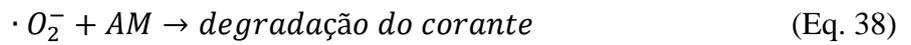
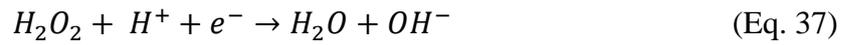
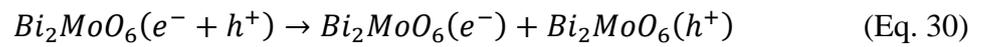
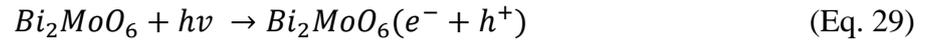
Na *Figura 41* estão esquematizados os potenciais para geração dos radicais $\text{O}_2^{\cdot-}$ (igual ou mais negativo que $-0,046 \text{ V} \times \text{NHE}$) e HO^\cdot (igual ou mais positivo que $2,38 \text{ V} \times \text{NHE}$) (LAI et al., 2012), assim como os potenciais das bandas de valência e condução da amostra que apresentou a melhor atividade fotocatalítica na degradação do corante AM.

Figura 41: Mecanismo fotocatalítico do Bi_2MoO_6 sintetizado a 180°C por 300 min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nota-se que o Bi_2MoO_6 apresenta grande potencial de geração de radicais superóxidos, pois o mínimo de sua banda de condução está localizado em -0,47 eV, sendo este mais negativo que o potencial necessário para formação de radicais superóxidos. O máximo da banda de valência, por sua vez, encontra-se numa faixa de potencial considerada insuficiente para a geração direta dos radicais hidroxila, portanto, a pequena contribuição HO^\cdot encontrada nos experimentos de *scavengers* deve advir de reações secundárias inerentes da hidrólise da molécula de água protonada (H_2O^*) (Eq. 10), ou de interações de troca da molécula de O_2 com átomos de H^+ (Eq. 11 e 12), formando OH^- (Eq. 13), cujo potencial de redução é de valor igual ou maior que 1,14 eV (WEN et al., 2017). Portanto, este material possui o potencial necessário para geração destas espécies. É bem conhecido que a redução das moléculas poluentes não acontece unicamente através da geração destes radicais, mas também, através de sua oxidação direta pelos próprios buracos. Portanto, o mecanismo fotocatalítico das nanoplaquetas de Bi_2MoO_6 acontece principalmente através dos buracos presentes na BV, da geração de radicais superóxidos na BC e, minoritariamente, por espécies OH^- , como mostrado nas equações abaixo onde SC foi usado como abreviação para o semicondutor.



7. CONCLUSÕES

Nanoestruturas de Bi_2MoO_6 com morfologia típica de nanoplacas foram sintetizadas por duas rotas hidrotérmicas diferentes, utilizando solubilização direta dos precursores em água deionizada ou hidróxido de amônio e ácido nítrico. As análises dos resultados mostram que a amostra sintetizada com solubilização direta em água deionizada possui atividade fotocatalítica superior, por isso a mesma foi escolhida como padrão para variação dos parâmetros temperatura e tempo de tratamento térmico. Com o estudo do tempo e temperatura de T.T nesta síntese, observou-se que após 70 min formam-se nanoplacas de Bi_2MoO_6 permanecendo até 20 horas de T.T. A temperatura de tratamento térmico também exerceu influência no crescimento das nanoplacas sendo que para as temperaturas de 140 °C e 160 °C tem-se nanoplacas mais finas e indefinidas.

Os espectros DRX e Raman mostraram que, para todos os parâmetros variados, o material produzido ainda é o Bi_2MoO_6 , embora esses parâmetros influenciem no alargamento e definição dos picos encontrados. Os espectros de UV-vis mostram que as amostras apresentam fortes propriedades de absorção na região UV-vis, e que os parâmetros variados não influenciam significativamente no valor de *band gap* das amostras sintetizadas, sendo este valor mantido em aproximadamente 2,6 eV.

A amostra que apresentou a melhor atividade fotocatalítica foi a sintetizada por 300 min à 180 °C pelo método hidrotérmico, utilizando solvente água deionizada, demonstrando que a mesma é capaz de degradar 85 % do AM em solução após 120 minutos de irradiação em condições de 1 Sol. Além disso, foi determinada a constante cinética de reação com valor de $k=0,03946 \text{ s}^{-1}/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, o que representa 55% de melhora em relação à síntese padrão W180/1200. Através dos resultados de Impedância Eletroquímica e Mott-Schottky, comprovou-se a maior separação e melhor capacidade de transferência de carga da amostra W180/300, o que explica seu melhor desempenho na atividade fotocatalítica.

Para estudo do mecanismo fotocatalítico, foi realizado o experimento de *scavengers*, e a fotodegradação do corante AM foi claramente inibida na presença dos três sequestradores, mas principalmente na presença de sequestradores de h^+ e $\text{O}_2^{\cdot -}$, sugerindo que estes são os participantes majoritários nos processos de redução e oxidação das moléculas poluentes, com HO^{\cdot} sendo gerado por uma reação secundária de interação de troca da molécula de O_2 com átomos de H^+ . Isto foi confirmado pelo cálculo das posições de BV e BC, onde a BC mostrou potencial necessário para geração de radicais superóxidos, e BV não mostrou potencial

necessário para geração de radicais hidroxila, sendo que o processo de redução foi atribuído aos buracos gerados.

O presente estudo abrirá grandes oportunidades para a síntese de espécies Bi_2MoO_6 com aplicações fotocatalíticas melhoradas, estendendo-se às sínteses controladas de outros óxidos metálicos multicomponentes.

8. REFERÊNCIAS

- ANTONIASSI, V. I. A difração de raios x com o método de rietveld aplicada a bauxitas de porto trombetas, pa. 2010.
- BAI, J. et al. 3D Bi₂MoO₆ hollow mesoporous nanostructures with high photodegradation for tetracycline. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 240, p. 91–95, 2017.
- BEALE, A. M.; SANKAR, G. In situ study of the formation of crystalline bismuth molybdate materials under hydrothermal conditions. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 1, p. 146–153, 2003.
- BI, J. et al. Simple solvothermal routes to synthesize nanocrystalline Bi₂MoO₆ photocatalysts with different morphologies. **Acta Materialia**, v. 55, n. 14, p. 4699–4705, 2007.
- BODIK, M. et al. Fast low-temperature plasma reduction of monolayer graphene oxide at atmospheric pressure. **Nanotechnology**, v. 28, n. 14, 2017.
- BORO, M. O. À. B. D. E. Caracterização das propriedades físico-químicas de vidros mistos oxi-halogenetos à base de boro. n. 67, [s.d.].
- BUTTREY, D. J. et al. **Structural refinement of the high temperature form of bi₂moo₆** *Journal of Solid State Chemistry*, 1994.
- CHAIWICHIAN, S. et al. Highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity of Bi₂WO₆/BiVO₄ heterojunction photocatalysts. **Materials Research Bulletin**, v. 54, p. 28–33, 2014.
- CHANG, X. et al. Photocatalytic decomposition of 4-t-octylphenol over NaBiO₃ driven by visible light: Catalytic kinetics and corrosion products characterization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1–3, p. 765–772, 2010a.
- CHANG, X. et al. BiOX (X = Cl, Br, I) photocatalysts prepared using NaBiO₃ as the Bi source: Characterization and catalytic performance. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 5, p. 460–464, 2010b.
- CHEN, S. et al. Interface engineering of a CoO_x/Ta₃N₅ photocatalyst for unprecedented water oxidation performance under visible-light- Irradiation. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 10, p. 3047–3051, 2015.
- CHENG, H.; HUANG, B.; DAI, Y. Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications. **Nanoscale**, v. 6, n. 4, p. 2009–2026, 2014.

DI PAOLA, A. et al. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 3–29, 2012.

DOERFFLER, W.; HAUFFE, K. Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces. **Journal of Catalysis**, v. 3, n. 2, p. 171–178, 1964.

FRIEDMANN, D.; MENDIVE, C.; BAHNEMANN, D. TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3–4, p. 398–406, 2010.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

GUO, W. et al. Different Surfactants-Assisted Hydrothermal Fabrication and Photocatalytic Properties of Bi₂MoO₆ for Methylene Blue Degradation under Simulated Sunlight Irradiation. **Journal of Chemistry**, v. 2014, p. 2–7, 2014.

HARDCASTLE, F. D.; WACHS, I. E. Molecular structure of molybdenum oxide in bismuth molybdates by Raman spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 26, p. 10763–10772, 1991.

HEWAT, A.; DAVID, I. F.; EIJCK, L. VAN. obituary Hugo Rietveld (1932 – 2016). p. 1394–1395, 2016.

HOU, L. et al. Template-free solvothermal fabrication of hollow Bi₂MoO₆ microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 159, p. 35–38, 2015.

HUANG, Y. et al. Ultrathin Bi₂MoO₆ Nanosheets for Photocatalysis: Performance Enhancement by Atomic Interfacial Engineering. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 26, p. 7423–7428, 2018.

IMANI, M.; FARAJNEZHAD, M.; TADJARODI, A. 3D hierarchical flower-like nanostructure of Bi₂MoO₆: Mechanochemical synthesis, the effect of synthesis parameters and photocatalytic activity. **Materials Research Bulletin**, v. 87, p. 92–101, 2017.

JIA, Y. et al. Hierarchical nanosheet-based Bi₂MoO₆ microboxes for efficient photocatalytic performance. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 16, p. 5542–5547, 2018.

JINHAI, L. et al. Hydrothermal synthesis of novel flower-like BiVO₄/Bi₂Ti₂O₇ with superior photocatalytic activity toward tetracycline removal. **Applied Catalysis A: General**, v. 524, p.

105–114, 2016.

JU, P. et al. Controllable one-pot synthesis of a nest-like $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{BiVO}_4$ composite with enhanced photocatalytic antifouling performance under visible light irradiation. **Dalton Trans.**, v. 45, n. 11, p. 4588–4602, 2016.

KONGMARK, C. et al. A comprehensive scenario of the crystal growth of $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ catalyst during hydrothermal synthesis. **Crystal Growth and Design**, v. 12, n. 12, p. 5994–6003, 2012.

KUDO, A.; HIJII, S. **H₂ or O₂ Evolution from Aqueous Solutions on Layered Oxide Photocatalysts Consisting of Bi³⁺ with 6s² Configuration and d⁰ Transition Metal Ions** *Chemistry Letters*, 1999.

LAI, K. et al. Effects of oxygen vacancy and N-doping on the electronic and photocatalytic properties of Bi_2MO_6 (M=Mo, W). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 187, p. 103–108, 2012.

LEE, K. J. et al. Electrochemical and spectroscopic methods for evaluating molecular electrocatalysts. **Nature Reviews Chemistry**, v. 1, n. 0039, 2017.

LI, H. et al. Preparation, characterization and photocatalytic properties of nanoplate Bi_2MoO_6 catalysts. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 22, p. 7026–7034, 2008.

LI, H. H.; LI, K. W.; WANG, H. Hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of bismuth molybdate materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 116, n. 1, p. 134–142, 2009.

LI, R. et al. Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO_4 . **Nature Communications**, v. 4, p. 1432, 5 fev. 2013.

LI, S. et al. Facile synthesis of flower-like $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 501, p. 156–163, 2017.

LI, Z.-Q.; CHEN, X.-T.; XUE, Z.-L. Bi_2MoO_6 microstructures: controllable synthesis, growth mechanism, and visible-light-driven photocatalytic activities. **CrystEngComm**, v. 15, n. 3, p. 498–508, 2013.

LIN, X. et al. A Z-scheme visible-light-driven $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ photocatalyst: Synthesis and enhanced photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 5, n. 127, p. 104815–104821, 2015.

MA, X. et al. A Strategy of Enhancing the Photoactivity of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ via Doping of Nonmetal

Elements: A First-Principles Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 44, p. 23485–23493, 8 nov. 2012.

MACZKA, M. et al. Pressure-induced phase transitions in ferroelectric Bi₂MoO₆- A Raman scattering study. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 22, n. 1, 2010.

MACZKA, M. et al. Synthesis and phonon properties of nanosized aurivillius phase of Bi₂MoO₆. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, n. 10, p. 1289–1296, 2010.

MCCRANIE, K. D. et al. <No Title>. **Journal of Strategic Studies**, v. 34, n. 2, p. 281–293, 2011.

NAKAJIMA, A.; YOSHIHARA, A.; ISHIGAME, M. Defect-induced Raman spectra in doped CeO₂. **Physical Review B**, v. 50, n. 18, p. 13297–13307, 1994.

NISHIKAWA, M. et al. Enhanced photocatalytic activity of BiVO₄ by co-grafting of metal ions and combining with CuBi₂O₄. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 262, n. JUNE 2013, p. 52–56, 2013.

NOGUEIRA, R. F. P. A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL Raquel F. P. Nogueira e Wilson F. Jardim. v. 2, n. 1, p. 69–72, 1998.

NURLAELA, E.; ZIANI, A.; TAKANABE, K. Tantalum nitride for photocatalytic water splitting: concept and applications. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 5, n. 4, p. 18, 2016.

PENG, Y. et al. Structure Tuning of Bi₂MoO₆ and Their Enhanced Visible Light Photocatalytic Performances. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 8436, n. June, p. 1–26, 2017.

PHURUANGRAT, A. et al. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Bi₂MoO₆ Nanoplates and Their Photocatalytic Activities. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1–8, 2013.

PHURUANGRAT, A. et al. Hydrothermal Synthesis of Bi₂MoO₆ Visible-Light-Driven Photocatalyst. v. 2015, 2015.

RAFAELA, A.; BRAGA, C.; KALIL, S. J. Caracterização cinética e termodinâmica de β-galactosidase de *Kluyveromyces marxianus* CCT 7082 fracionada com sulfato de amônio Kinetics and thermodynamic characterization of β-galactosidase from. p. 41–49, 2012.

REA, O. D. E. Interpretação Molecular das Equações Cinéticas. p. 13–23, [s.d.].

RICHTER, H.; WANG, Z. P.; LEY, L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. **Solid State Communications**, v. 39, n. 5, p. 625–629, 1981.

RODOLFO, A.; SANTOS, D. O. S. São Paulo 2007. 2007.

SAMANTA, S.; KHILARI, S.; SRIVASTAVA, R. Stimulating the Visible-Light Catalytic Activity of Bi₂MoO₆ Nanoplates by Embedding Carbon Dots for the Efficient Oxidation, Cascade Reaction, and Photoelectrochemical O₂ Evolution. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 1, p. 426–441, 2017.

SEARCH, H. et al. transformations of γ -Bi₂MoO₆. **Online**, v. 4001, 2002.

SHI, C. et al. The controllable fabrication of a novel hierarchical nanosheet-assembled Bi₂MoO₆ hollow micronbox with ultra-high surface area for excellent solar to chemical energy conversion. **RSC Adv.**, v. 7, n. 79, p. 50040–50043, 2017.

SHIMODAIRA, Y. et al. Photophysical Properties and Photocatalytic Activities of Bismuth Molybdates under Visible Light Irradiation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 36, p. 17790–17797, 2006.

SIVAKUMAR NATARAJAN, T.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Synthesis of homogeneous sphere-like Bi₂WO₆ nanostructure by silica protected calcination with high visible-light-driven photocatalytic activity under direct sunlight. **CrystEngComm**, v. 17, n. 5, p. 1037–1049, 2015.

SPANIER, J. E. et al. Size-dependent properties of (formula presented) nanoparticles as studied by Raman scattering. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 64, n. 24, p. 1–8, 2001.

SUDHAKAR REDDY, C. H. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue and methyl violet using cation doped (Sn²⁺ and Ag⁺) barium tellurite phosphate, Ba₂TeO(PO₄)₂. **Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry**, v. 55A, n. 1, p. 9–15, 2016.

TANG, D. et al. Enhanced Photoelectrochemical Performance of Porous Bi₂MoO₆ Photoanode by an Electrochemical Treatment. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 164, n. 6, p. H299–H306, 2017.

TEIXEIRA, LUCIANA; DE ANDRADE, E. I Congresso Mineiro de Engenharia e Tecnologia. n. November 2015, 2017.

TIAN, G. et al. Facile solvothermal synthesis of hierarchical flower-like Bi₂MoO₆ hollow spheres as high performance visible-light driven photocatalysts. **Journal of Materials**

Chemistry, v. 21, n. 3, p. 887–892, 2011.

VIVIAN, G. T Rifloxysulfuron -S Odium. p. 97–109, 2007.

VO, T.-G. et al. Solvent-engineering assisted synthesis and characterization of BiVO₄ photoanode for boosting the efficiency of photoelectrochemical water splitting. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 166, n. March, p. 212–221, jul. 2017.

WANG, S. F. et al. Synthesis of γ -Bi₂MoO₆ Spheres and their Photocatalytic Activities for Degradation of Rhodamine B. **Advanced Materials Research**, v. 476–478, p. 988–993, 2012.

WANG, Z. et al. Overall water splitting by Ta₃N₅nanorod single crystals grown on the edges of KTaO₃particles. **Nature Catalysis**, v. 1, n. October, 2018.

WEN, J. et al. A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 391, p. 72–123, jan. 2017.

WU, A. et al. **Sequential two-step hydrothermal growth of MoS₂/CdS core-shell heterojunctions for efficient visible light-driven photocatalytic H₂ evolution****Applied Catalysis B: Environmental**, 2017.

XIE, H. et al. Microwave hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of γ -Bi₂MoO₆ nanoplates. **Materials Chemistry and Physics**, v. 110, n. 2–3, p. 332–336, 2008.

XING, Y. et al. Steering photoinduced charge kinetics: Via anionic group doping in Bi₂MoO₆ for efficient photocatalytic removal of water organic pollutants. **RSC Advances**, v. 7, n. 57, p. 35883–35896, 2017.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; ANG, H. M. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of methylene blue adsorption by pine tree leaves. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 8, p. 5267–5282, 2012.

YANG, Z. et al. Controllable synthesis of Bi₂MoO₆nanosheets and their facet-dependent visible-light-driven photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 505–514, 2018.

YI, W. Controllable Growth of Bi₂MoO₆ Nanoplates by Citric Acid Assisted Hydrothermal Process and. v. 06042, p. 0–6, 2016.

YU, J.; KUDO, A. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Property of 2-Dimensional Bismuth Molybdate Nanoplates. **Chemistry Letters**, v. 34, n. 11, p. 1528–1529, 2005.

ZHANG, A. et al. Effects of pH on hydrothermal synthesis and characterization of visible-light-driven BiVO₄ photocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 304, n. 1–2, p. 28–32, 2009.

ZHANG, L. et al. Controllable synthesis of Bi₂MoO₆ and effect of morphology and variation in local structure on photocatalytic activities. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 3–4, p. 138–146, 2010.

ZHANG, L. et al. Synthesis and photocatalytic properties of Bi₂MoO₆ nanoparticles prepared via a water-in-oil microemulsion method. **Ferroelectrics**, v. 530, n. 1, p. 17–24, 2018.

ZHANG, L.; CHEN, D.; JIAO, X. Monoclinic structured BiVO₄ nanosheets: Hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 6, p. 2668–2673, 2006.

ZHANG, M. et al. Bi₂MoO₆ microtubes: Controlled fabrication by using electrospun polyacrylonitrile microfibers as template and their enhanced visible light photocatalytic activity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 225–226, p. 155–163, 2012.

ZHANG, X. et al. Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) nanoplate microspheres. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 3, p. 747–753, 2008.

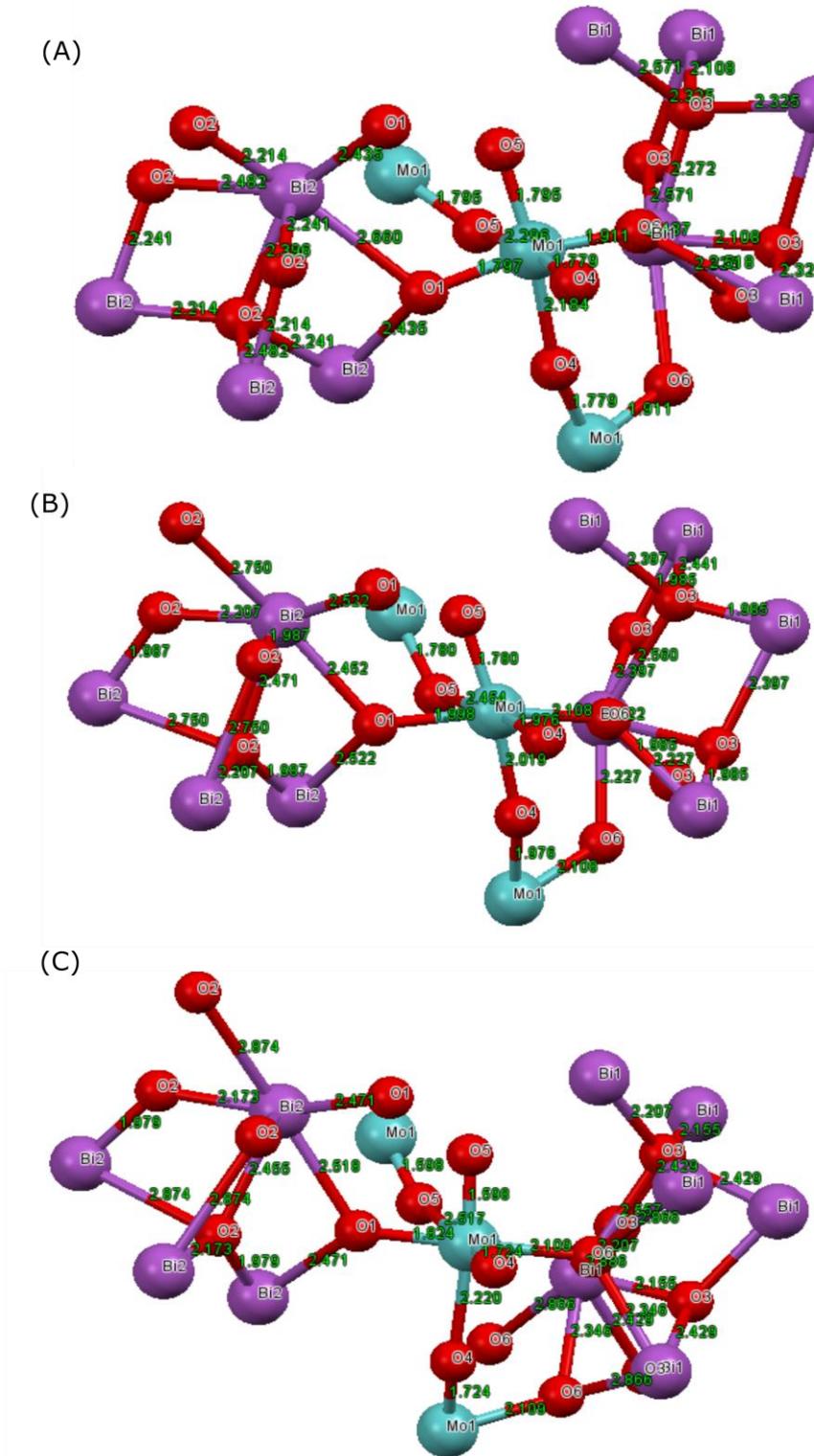
ZHAO, G. et al. Synthesis of monoclinic sheet-like BiVO₄ with preferentially exposed (040) facets as a new yellow-green pigment. **Dyes and Pigments**, v. 134, p. 91–98, 2016a.

ZHAO, W. et al. Fabrication of a novel p-n heterojunction photocatalyst n-BiVO₄@p-MoS₂ with core-shell structure and its excellent visible-light photocatalytic reduction and oxidation activities. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 185, p. 242–252, 2016b.

ZHAO, X. et al. Synthesis and photoelectrochemical properties of thin bismuth molybdates film with various crystal phases. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 20, p. 5813–5818, 2009.

APÊNDICE I

Figura 42: Distâncias interatômicas medidas em Angstroms das amostras: (A) CIF do Bi_2MoO_6 (ICSD 14266); (B) W180/1200; e (C) A180/1200.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 16: Posições atômicas (x, y e z) e fração de ocupação (frac.) encontradas através do refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra W180/1200.

AMOSTRA W180/1200					
Átomo	Tipo	x	y	z	Frac.%
Bi1	Bi ⁺³	0,51184	0,42055	1,03765	1,000
Bi2	Bi ⁺³	0,48787	0,07851	1,02519	0,993
Mo1	Mo ⁺⁶	0,00122	0,25395	0,00480	1,000
O1	O ⁻²	0,09057	0,13998	0,11633	1,000
O2	O ⁻²	0,17403	1,01288	0,27042	1,000
O3	O ⁻²	0,22815	0,51203	0,23410	0,939
O4	O ⁻²	0,69013	0,25477	0,19590	1,000
O5	O ⁻²	0,18794	0,24939	0,40831	0,839
O6	O ⁻²	0,60918	0,37507	0,59505	0,971

Fonte: Elaborado pelo autor.

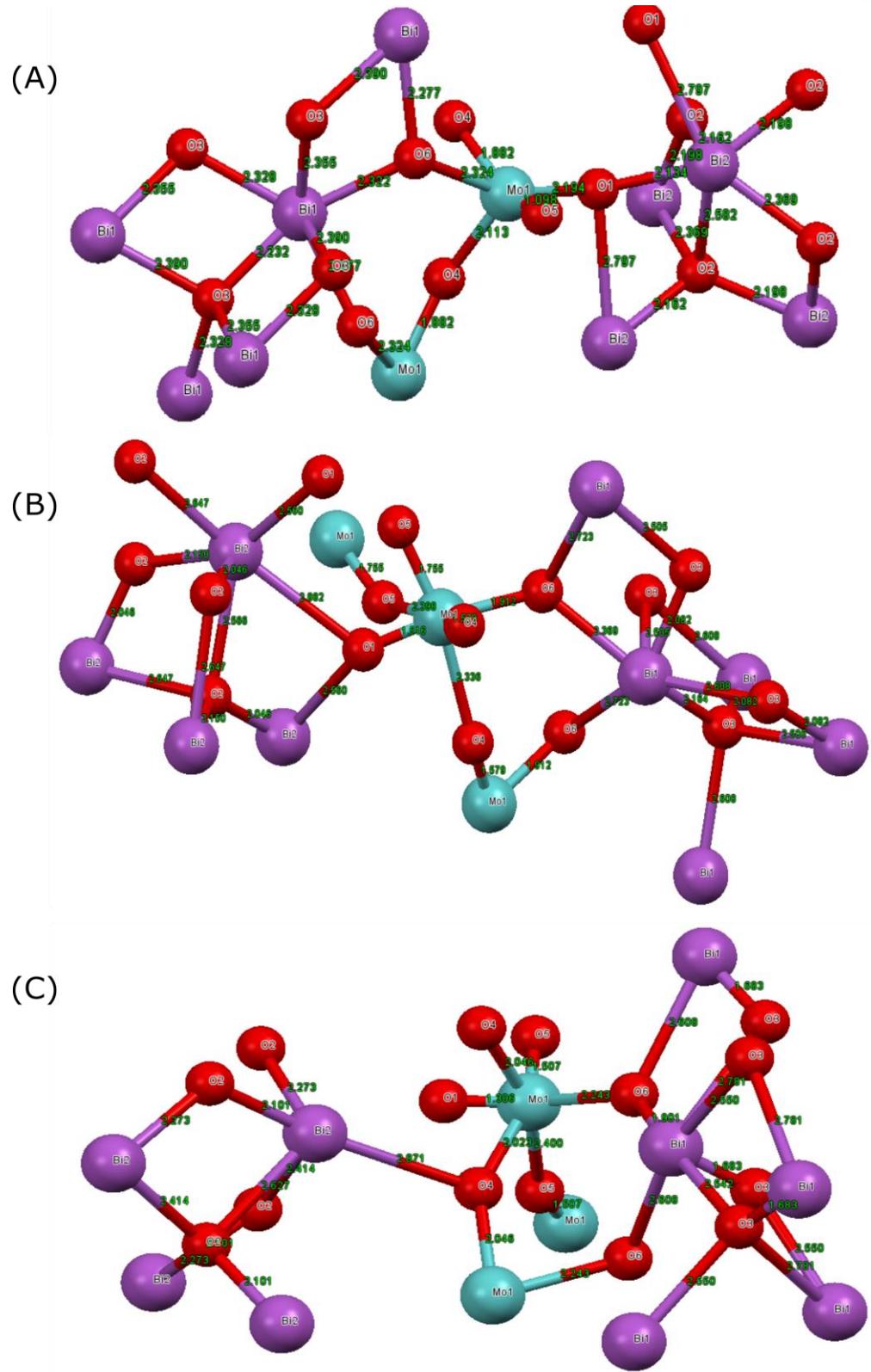
Tabela 17: Posições atômicas (x, y e z) e fração de ocupação (frac.) encontradas através do refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra A180/1200.

AMOSTRA A180/1200					
Átomo	Tipo	x	y	z	Frac. %
Bi1	Bi ⁺³	0,50986	0,42115	0,99979	0,9764
Bi2	Bi ⁺³	0,49219	0,07824	0,99574	1,0000
Mo1	Mo ⁺⁶	0,01000	0,24761	0,01000	1,0000
O1	O ⁻²	0,10029	0,14687	0,10160	1,0000
O2	O ⁻²	0,16096	1,01571	0,22251	1,0000
O3	O ⁻²	0,29528	0,50255	0,24509	0,9898
O4	O ⁻²	0,66390	0,23462	0,22597	0,9651
O5	O ⁻²	0,24206	0,25218	0,37777	0,9494
O6	O ⁻²	0,58654	0,37479	0,50126	1,0000

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE II

Figura 43: Distâncias interatômicas das amostras: (A) W180/70; (B) W180/300; e (C) W180/900.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 18: Posições atômicas (x , y e z) e fração de ocupação (frac.) encontradas através do refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra W180/70.

AMOSTRA W180/70					
Átomo	Tipo	x	y	z	Frac. %
Bi1	Bi ⁺³	0,51278	0,42214	1,01350	1,0000
Bi2	Bi ⁺³	0,48849	0,07701	0,99270	0,9917
Mo1	Mo ⁺⁶	0,00112	0,24707	0,01513	1,0000
O1	O ⁻²	0,11879	0,11847	0,01000	0,9782
O2	O ⁻²	0,22923	0,99343	0,29034	0,9666
O3	O ⁻²	0,25857	0,49377	0,25504	0,8922
O4	O ⁻²	0,68556	0,23224	0,23779	1,0000
O5	O ⁻²	0,34030	0,26628	0,62393	0,8872
O6	O ⁻²	0,59771	0,37927	0,39824	0,9576

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 19: Posições atômicas (x , y e z) e fração de ocupação (frac.) encontradas através do refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra W180/300.

AMOSTRA W180/300					
Átomo	Tipo	x	y	z	Frac. %
Bi1	Bi ⁺³	0,51165	0,42181	1,0000	0,9946
Bi2	Bi ⁺³	0,48570	0,07876	0,99294	1,0000
Mo1	Mo ⁺⁶	0,00862	0,24909	0,00919	1,0000
O1	O ⁻²	0,04650	0,16503	0,08913	1,0000
O2	O ⁻²	0,17613	0,99846	0,25866	1,0000
O3	O ⁻²	0,32273	0,50011	0,24665	0,8656
O4	O ⁻²	0,64694	0,23850	0,24209	1,0000
O5	O ⁻²	0,22139	0,24058	0,38182	0,8557
O6	O ⁻²	0,60598	0,36361	0,46969	1,0000

Fonte: Elaborado pelo autor.

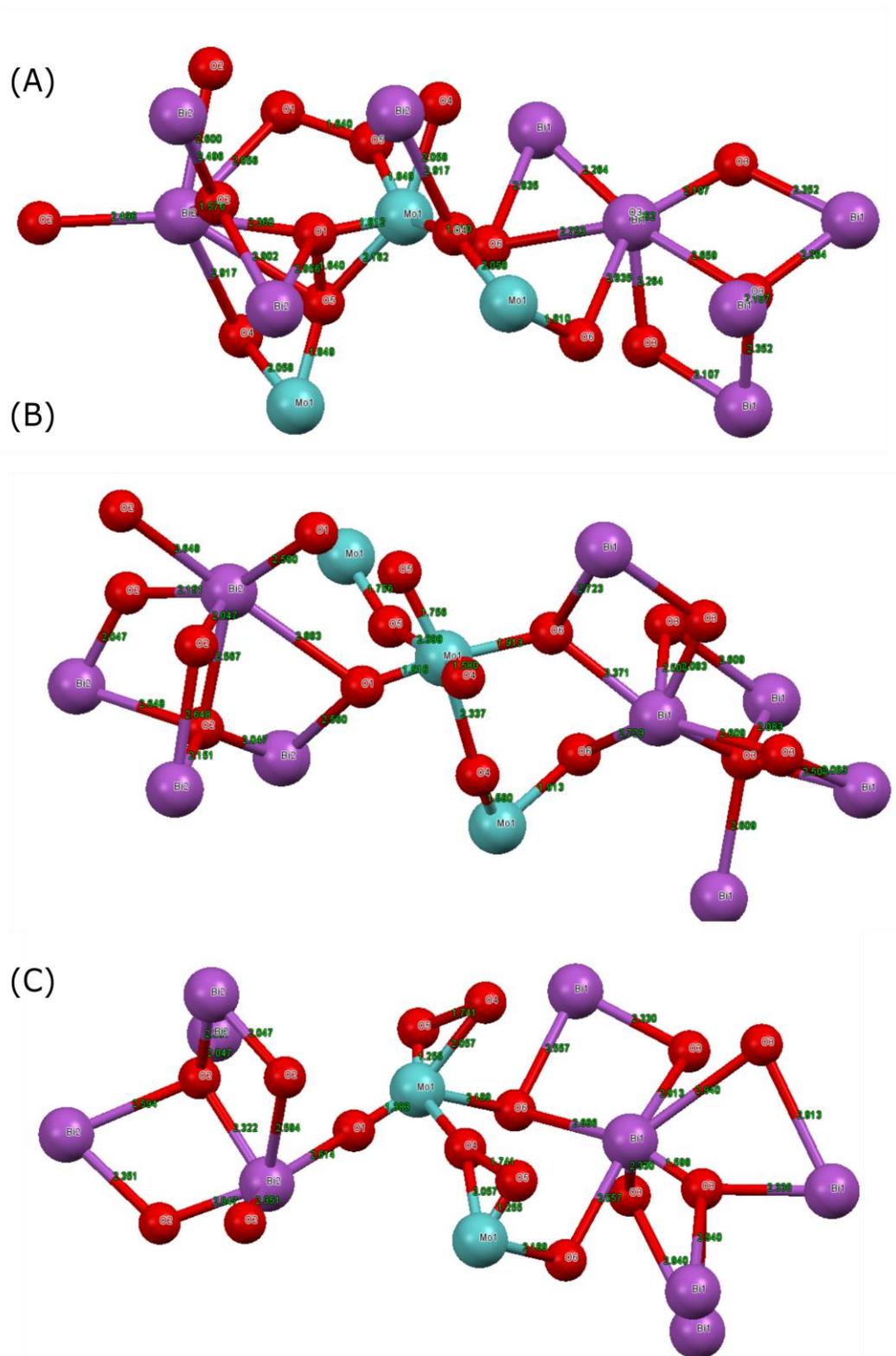
Tabela 20: Posições atômicas (x , y e z) e fração de ocupação (frac.) encontradas através do refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra W180/900.

AMOSTRA W180/900					
Átomo	Tipo	x	y	z	Frac. %
Bi1	Bi ⁺³	0,51397	0,42091	0,98585	1,0000
Bi2	Bi ⁺³	0,48797	0,07882	0,99167	0,9889
Mo1	Mo ⁺⁶	0,01436	0,24928	0,01688	0,9800
O1	O ⁻²	0,07663	0,14805	0,10000	1,0000
O2	O ⁻²	0,26954	0,99790	0,15970	1,0000
O3	O ⁻²	0,10000	0,56785	0,06985	1,0000
O4	O ⁻²	0,73660	0,23175	0,20033	1,0000
O5	O ⁻²	0,10000	0,1000	0,10000	1,0000
O6	O ⁻²	0,74250	0,35054	0,34810	1,0000

Fonte: Elaborado pelo autor.

APÊNDICE III

Figura 44: Distâncias interatômicas das amostras: (A) W140/300; (B) W160/300; e (C) W200/300.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 21: Posições atômicas (x, y e z) e fração de ocupação (frac.) encontradas através do refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra W140/300.

AMOSTRA W140/300					
Átomo	Tipo	x	y	z	Frac. %
Bi1	Bi ⁺³	0,51404	0,42260	1,11495	0,8740
Bi2	Bi ⁺³	0,48373	0,07723	1,11842	1,0000
Mo1	Mo ⁺⁶	0,10000	0,25213	0,13169	0,8981
O1	O ⁻²	0,12644	0,15648	0,01000	1,0000
O2	O ⁻²	0,23264	1,00697	0,31542	1,0000
O3	O ⁻²	0,28298	0,47736	0,39242	1,0000
O4	O ⁻²	0,66260	0,23893	0,26438	1,0000
O5	O ⁻²	0,32216	0,22400	0,26880	1,0000
O6	O ⁻²	0,49122	0,36390	0,60713	1,0000

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 22: Posições atômicas (x, y e z) e fração de ocupação (frac.) encontradas através do refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra W160/300.

AMOSTRA W160/300					
Átomo	Tipo	x	y	z	Frac. %
Bi1	Bi ⁺³	0,50828	0,41977	0,97765	1,0000
Bi2	Bi ⁺³	0,47942	0,07638	0,98862	0,9930
Mo1	Mo ⁺⁶	0,01641	0,24886	0,02703	1,0000
O1	O ⁻²	0,23246	0,22517	0,19235	1,0000
O2	O ⁻²	0,62856	0,96739	0,20312	1,0000
O3	O ⁻²	0,64029	0,60376	1,00727	1,0000
O4	O ⁻²	0,51454	0,36200	0,36672	1,0000
O5	O ⁻²	0,30083	0,10000	1,25973	0,8390
O6	O ⁻²	0,76290	0,26095	1,18279	0,9710

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 23: Posições atômicas (x, y e z) e fração de ocupação (frac.) encontradas através do refinamento Rietveld do padrão de difração da amostra W200/300.

AMOSTRA W200/300					
Átomo	Tipo	x	y	z	Frac. %
Bi1	Bi ⁺³	0,50955	0,42091	1,00189	0,9478
Bi2	Bi ⁺³	0,48332	0,07814	0,99842	0,9426
Mo1	Mo ⁺⁶	0,00716	0,24744	0,01375	1,0000
O1	O ⁻²	0,14905	0,19823	0,19789	1,0000
O2	O ⁻²	0,25410	1,00628	0,21085	1,0000
O3	O ⁻²	0,33497	0,47789	0,07454	1,0000
O4	O ⁻²	0,70653	0,24727	0,15218	1,0000
O5	O ⁻²	0,36079	0,24622	0,27511	0,9382
O6	O ⁻²	0,52308	0,37624	0,45465	1,0000

Fonte: Elaborado pelo autor.