



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

KARINE ALVES DE ALMEIDA

**NANOESTRUTURAS DE BiVO_4 OBTIDAS VIA MÉTODO
HIDROTÉRMICO DE MICRO-ONDAS E AVALIAÇÃO DA SUA
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

UBERLÂNDIA

2022

KARINE ALVES DE ALMEIDA

**NANOESTRUTURAS DE BiVO_4 OBTIDAS VIA MÉTODO
HIDROTÉRMICO DE MICRO-ONDAS E AVALIAÇÃO DA SUA
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Profa. Dra Renata Cristina de Lima.

UBERLÂNDIA

2022

KARINE ALVES DE ALMEIDA

**NANOESTRUTURAS DE BiVO_4 OBTIDAS VIA MÉTODO
HIDROTÉRMICO DE MICRO-ONDAS E AVALIAÇÃO DA SUA
ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Federal de Uberlândia
como requisito parcial para obtenção do
título de Bacharel em Química
Industrial.

Uberlândia, 19 de agosto de 2022

Profa. Dra. Renata Cristina de Lima
(Orientadora)

Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocinio
(Examinador)

Profa. Dra. Juliane Zacour Marinho
(Examinadora)

*Dedico este trabalho aos meus pais, por
todo apoio e incentivo para chegar aqui.*

“Os sonhos não determinam o lugar onde iremos chegar, mas produzem a força necessária para tirar-nos do lugar em que estamos.”

Augusto Cury

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a Nossa Senhora por iluminaram meus passos.

Agradeço a minha família, meus pais, Junior e Rosa, e a minha irmã Anna Luysa, por acreditarem em mim e fazerem com que isto pudesse ser possível mesmo com todas as dificuldades. Amo vocês.

Agradeço a minha orientadora, Profa. Dra. Renata, por todos esses anos de ensinamentos, conselhos, amizade e confiança.

Agradeço a todos os colegas de laboratório pelas experiências, conversas e momentos de descontração.

Ao Higor, pelo apoio e ajuda com o desenvolvimento dos testes fotocatalíticos.

Agradeço a minha amiga Milena, pelos conselhos, risadas e conhecimentos compartilhados. Obrigada por ser tão presente e companheira desde o primeiro semestre do curso. Agradeço também aos meninos que faziam parte do nosso grupinho, Igor e Paulo, pelas brigas, risadas e por fazerem a graduação ser mais leve.

Ao Léo, por ter sido tão importante nessa etapa final da graduação, por ter me incentivado e ouvido.

Aos meus amigos do trabalho, por todo companheirismo e apoio.

Aos professores e técnicos do Instituto de Química que contribuíram para minha formação.

Ao CNPq e a FAPEMIG pelas bolsas concedidas durante todos os anos de graduação.

RESUMO

No presente trabalho foram sintetizadas nanoestruturas de vanadato de bismuto (BiVO_4) por um método simples e eficiente, o método hidrotérmico de micro-ondas, em baixas temperaturas e curtos tempos de reação. Amostras tratadas durante 2, 4 e 8 minutos de aquecimento foram sintetizadas a uma temperatura de 120 °C. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e nos difratogramas obtidos pode-se observar a presença da estrutura monoclinica do material de interesse e o efeito do tempo de reação na formação da fase, indicando que a amostra obtida por 8 minutos de aquecimento não apresentou fases secundárias. A partir destes resultados, modificações na rede cristalina do material foram realizadas a partir da inserção de 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu^{2+} e as amostras foram caracterizadas estruturalmente por DRX e espectroscopia Raman, observando-se a formação da fase monoclinica do BiVO_4 e uma alta cristalinidade do material. Distorções pela adição dos íons Cu^{2+} na rede do BiVO_4 foram observadas pelos modos vibracionais obtidos por espectroscopia Raman. Por análise dos espectros de absorção na região do UV-vis pode-se observar bandas de absorção esperadas para este material e, a partir desses espectros, foi possível calcular os valores de *band gap* das amostras, sendo possível observar uma diminuição do *gap* com o aumento da quantidade de íons Cu^{2+} adicionados na rede do vanadato de bismuto, indicando que novos estados intermediários entre as bandas de valência e de condução foram gerados. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram a influência dos íons Cu^{2+} na morfologia e no tamanho das partículas. A amostra de BiVO_4 apresentou partículas com formato de placas e com a inserção dos íons Cu^{2+} a morfologia foi alterada para partículas mais aglomeradas e arredondadas. Os ensaios fotocatalíticos evidenciaram que o BiVO_4 é fotoativo, sendo que a amostra com 2,0% em mol de íons Cu^{2+} apresentou o melhor resultado para foto-oxidação do metanol ao longo do tempo. Este material também apresentou uma maior estabilidade como fotocatalisador, comparado com o material puro.

Palavras-chave: vanadato de bismuto; íons Cu^{2+} ; nanopartículas; fotocatalise.

ABSTRACT

In the present work, nanostructures of the bismuth vanadate (BiVO_4) were synthesized by a simple and efficient method, the microwave hydrothermal method, at low temperature and short reaction times. Samples were obtained with 2, 4 and 8 minutes of heating and 120°C . The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and the diffractograms showed the formation of monoclinic phase for material and the effect of reaction time, indicating that the sample with 8 minutes of heating didn't present any secondary phases. From these results, changes in the crystal lattice of the material were carried out from the insertion of 2.0 and 5.0 mol% Cu^{2+} ions and the samples were structural characterized by DRX and Raman spectroscopy, showing the monoclinic phase and high crystallinity of the material. Distortions by the addition of Cu^{2+} ions in the BiVO_4 crystal lattice were observed by vibration modes obtained by Raman spectroscopy. By analyzing the absorption spectra in the UV-vis region, it was possible to observe expected absorption bands for this material and, from these spectra, it was possible to calculate the *band gap* values of the samples, observing a decrease in the *gap* with the increase in the amount of Cu^{2+} ions added to the bismuth vanadate lattice, indicating that new intermediate states between the valence and conduction bands were generated. Scanning electron microscopy (SEM) images showed that the influence of Cu^{2+} ions on the morphology and size of the particles. The BiVO_4 sample showed plate-shaped particles and the morphology was changed to more agglomerated and rounded particles with the insertion of Cu^{2+} ions. The photocatalytic tests showed that the BiVO_4 is photoactive, and the sample with 2.0 mol% Cu^{2+} ions showed the best result for photo-oxidation of methanol over time. This material also showed greater stability as a photocatalyst compared to the pure material.

Keywords: bismuth vanadate; Cu^{2+} ions; nanoparticles; photocatalysis.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Nanomateriais	1
1.2. Vanadato de Bismuto (BiVO ₄)	1
1.3. Método hidrotérmico de micro-ondas.....	4
1.4. Fotocatálise	6
2. OBJETIVOS	8
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	9
3.1. Reagentes	9
3.2. Sistema hidrotérmico de micro-ondas.....	9
3.3. Síntese dos materiais	10
3.4. Técnicas de caracterização	12
3.4.1. Difração de raios X	12
3.4.2. Espectroscopia Raman	12
3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX)	12
3.4.4. Espectroscopia de refletância na região do ultravioleta e visível (UV-vis).....	13
3.5. Ensaio Fotocatalítico	13
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
4.1. Difração de raios X	15
4.2. Espectroscopia de espalhamento Raman	18
4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX).....	19
4.4. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis).....	21
4.5. Avaliação da Atividade Fotocatalítica	23
5. CONCLUSÕES.....	25
6. REFERÊNCIAS.....	27

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das bandas de energia dos materiais condutores, semicondutores e isolantes.....	2
Figura 2. Representação da estrutura tetragonal zircônia do BiVO_4	3
Figura 3. Representação da estrutura (a) tetragonal scheelita (ts) e (b) monoclinica scheelita (ms) do BiVO_4	3
Figura 4. Espectro eletromagnético.....	5
Figura 5. Processo de aquecimento dos métodos (a) hidrotérmico convencional e (b) hidrotérmico de micro-ondas.....	6
Figura 6. Representação esquemática do processo de fotocatalise em um semiconductor.....	7
Figura 7. (a) Sistema hidrotérmico de micro-ondas e (b) componentes e acessórios do reator, onde [1] parte superior do reator (manômetro e válvula de segurança), [2] reator de teflon, [3] copo de teflon, [4] borracha para vedação, [5] fita veda-rosca, [6] parafusos de encaixe e aterramento, [7] ferramentas para vedação do reator.....	10
Figura 8. Fluxograma da obtenção das amostras de BiVO_4 puro e modificado com íons Cu^{2+}	11
Figura 9. Reações de foto-oxidação do metanol e formação do DDL.....	14
Figura 10. Difratoformas de raios X das amostras de BiVO_4 com 2, 4 e 8 minutos de aquecimento por micro-ondas.....	15
Figura 11. Difratoformas das amostras de BiVO_4 com 8 minutos de aquecimento e modificadas com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu^{2+}	16
Figura 12. Região ampliada do plano (112) nos difratogramas de raios X para as amostras de BiVO_4 puro e modificado com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu^{2+}	17
Figura 13. Espectros Raman das amostras de BiVO_4 com 8 minutos de aquecimento e modificadas com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu^{2+}	18
Figura 14. Imagens de MEV e espectros de EDX das amostras de BiVO_4 (a) pura, (b) modificada com 2,0% em mol de íons Cu^{2+} e (c) modificada com 5,0% em mol de íons Cu^{2+}	20
Figura 15. Espectros de absorção na região do UV-vis para as amostras de BiVO_4 puro e modificada com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu^{2+}	21
Figura 16. Espectros de $(F(R) h\nu)^2$ em função da energia (eV) para as amostras de BiVO_4 puro e modificada com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu^{2+}	22

Figura 17. Concentração de metanal ao longo do tempo para as amostras de BiVO_4 puro e modificado com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu^{2+}	24
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes empregados na síntese dos compostos.....	9
Tabela 2. Condições experimentais empregadas durante o processo de síntese.....	11
Tabela 3. Valores de <i>band gap</i> das amostras de BiVO ₄ pura e modificada com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu ²⁺	23
Tabela 4. Porcentagem de conversão do metanol a HCHO.....	25

LISTA DE ABREVIACÕES

BV – Banda de valência

BC – Banda de condução

HM – Hidrotérmico de micro-ondas

HC – Hidrotérmico convencional

DRX – Difroo de raios X

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

EDX – Espectroscopia de raios X por dispersão de energia

UV-Vis – Ultravioleta e visível

1. INTRODUÇÃO

1.1. Nanomateriais

A nanotecnologia é baseada em materiais de dimensões nanométricas que tem atraído considerável interesse por causa de suas propriedades únicas (SALEH, 2020). Os nanomateriais podem ser definidos como materiais que possuem ao menos uma dimensão em tamanho nanométrico (10^{-9} m = 1 nm) e exibem uma maior quantidade de defeitos estruturais, apresentando novas propriedades. Estas novas propriedades os tornam promissores em função de suas aplicações na fabricação de catalisadores, sensores, células solares, pigmentos entre outros (FERREIRA; RANGEL, 2009; MAMALIS, 2007).

Os nanomateriais possibilitam a obtenção de produtos finais mais leves, eficientes, flexíveis e de baixo custo. Além disso, possibilita a miniaturização de dispositivos eletrônicos e a alteração das propriedades do material sem modificação em sua composição química, tornando seu uso vantajoso (GUSMÃO, 2016).

Todas as propriedades dos materiais manifestam-se a partir de um determinado tamanho. Com isso, é possível alterar as propriedades de um material apenas pelo controle do tamanho e morfologia de suas partículas com o método de síntese, preparando assim novos materiais, com novas propriedades e possibilidades de utilização, não observadas em tamanho micro ou macroscópico (KOLAHALAM *et al.*, 2019; ZARBIN, 2007).

Dentre os materiais nanoestruturados, os óxidos metálicos semicondutores são de grande interesse, pois podem ser utilizados em diversos campos importantes de aplicação, incluindo aplicações catalíticas, magnéticas, mecânicas e biológicas (SILVA, 2019). O vanadato de bismuto, por exemplo, tem despertado atenção em diferentes setores tecnológicos devido à possibilidade de seu uso em dispositivos eletroquímicos, ópticos e eletrônicos produzidos em escala nanométrica.

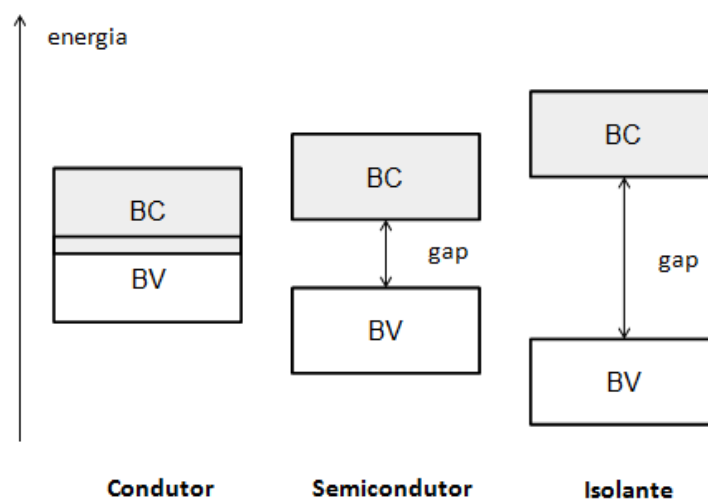
1.2. Vanadato de Bismuto (BiVO_4)

O vanadato de bismuto (BiVO_4) é um semicondutor do tipo n, de cor amarelada muito utilizado como pigmento em substituição ao sulfeto de cádmio e chumbo presente na maioria das tintas (ZHANG *et al.*, 2006). Também é aplicado como

eletrólito no estado sólido, em sensor de gás e eletrodo positivo em baterias de íons lítio recarregável (ZHU, GANGQIANG *et al.*, 2013). Atualmente, devido a sua capacidade de absorção na região do visível, o BiVO_4 é amplamente utilizado em processos fotocatalíticos como decomposição de corantes e produção de hidrogênio (SMILYK *et al.*, 2019).

A região de separação entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), chamada de *band gap*, do BiVO_4 é pequena, por isso é considerado um semicondutor e apresenta propriedades elétricas entre os materiais isolantes e condutores, como apresentado na Figura 1. Materiais isolantes possuem um *band gap* grande, sendo difícil que o elétron se promova da BV para a BC. Já os materiais condutores, esta região é suficientemente pequena, fazendo com que seja possível a existência de elétrons livres disponíveis para transporte de carga (BACCARO; GUTZ, 2018).

Figura 1. Representação das bandas de energia dos materiais condutores, semicondutores e isolantes.

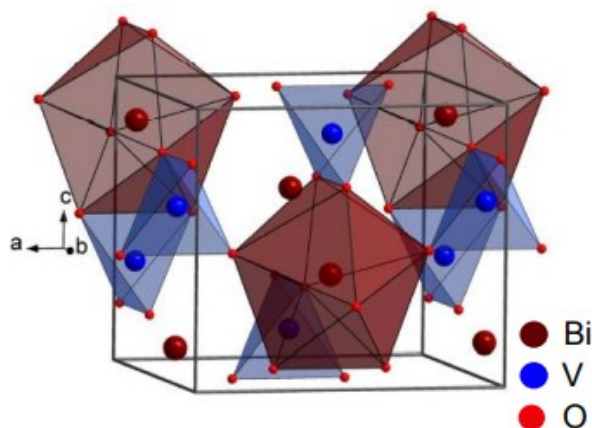


Fonte: A autora (2022).

O BiVO_4 possui basicamente três estruturas cristalinas, sendo duas estruturas tetragonais e uma estrutura monoclinica. A estrutura monoclinica é conhecida como scheelita e possui grupo espacial $I2/b$. As estruturas tetragonais são do tipo scheelita e zircônia com grupos espaciais de $I41/a$ e $I41/amd$, respectivamente (PARK *et al.*, 2013; NAGABHUSHANA *et al.*, 2015).

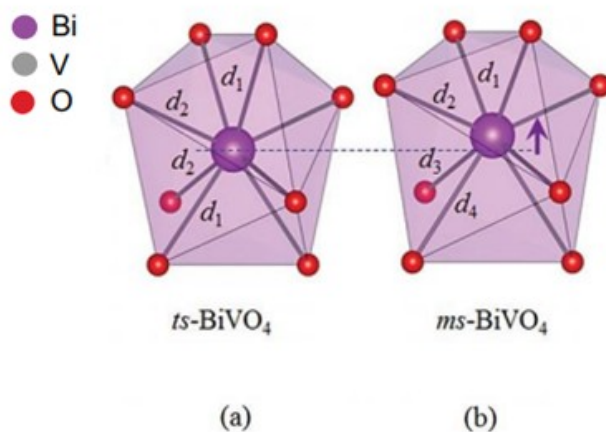
A estrutura tetragonal do tipo zircônia (Figura 2) possui *band gap* em torno de 2,9 eV, apresenta absorção de energia na região do ultravioleta a sua transição eletrônica ocorre do orbital 2p dos átomos de oxigênio (O) para o orbital 3d do vanádio (V). Já a estrutura monoclinica possui um *band gap* de aproximadamente 2,4 eV e absorve energia solar na faixa do visível e a transição eletrônica ocorre do orbital híbrido Bi 6s²-O 2p para o orbital 3d do V. A estrutura tetragonal do tipo scheelita também possui *band gap* na região do visível, porém possui atividade fotocatalítica inferior comparada com a estrutura monoclinica devido a falta de distorções (PARK *et al.*, 2013; ZHOU *et al.*, 2015; TOKUNAGA *et al.*, 2001). As estruturas scheelitas estão apresentadas na Figura 3.

Figura 2. Representação da estrutura tetragonal zircônia do BiVO₄.



Fonte: (EDUARDO, 2020).

Figura 3. Representação da estrutura (a) tetragonal scheelita (ts) e (b) monoclinica scheelita (ms) do BiVO₄.



Fonte: Adaptado de (EDUARDO, 2020).

As fases monoclinica e tetragonal scheelita se diferem somente por causa de uma pequena distorção causada pelas diferenças nos comprimentos das ligações Bi-O presente na fase monoclinica. Estas diferenças aumentam o tempo de separação do par elétron-buraco devido às regiões polarizadas que são criadas pelo momento de dipolo do material, uma vez que os íons Bi^{3+} competem em eletronegatividade com o oxigênio e o campo elétrico força os elétrons a se orientar. Por isso, a fase monoclinica apresenta maior atividade fotocatalítica, uma vez que diminui a taxa de recombinação elétron-buraco e ocorre um aumento no tempo de vida dos portadores de carga (KWEON; HWANG, 2013).

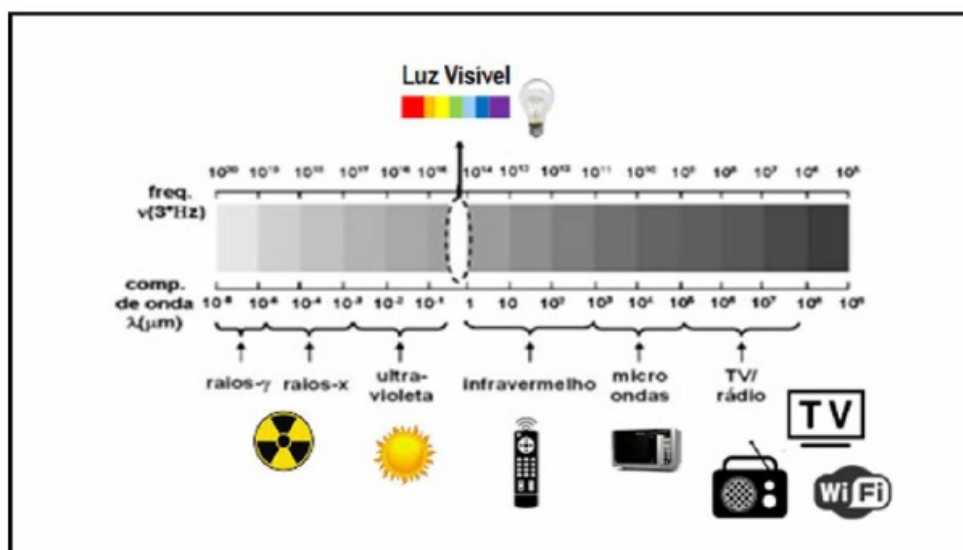
Apesar do BiVO_4 apresentar uma boa atividade fotocatalítica devido suas propriedades, ele possui algumas limitações como baixa mobilidade eletrônica e cinética lenta da reação de evolução do oxigênio (LEE *et al.*, 2019). Várias abordagens vêm sendo implementadas para melhorar a eficiência do material, incluindo dopagem, nanoestruturação e formação de heterojunções (MOHAMED *et al.*, 2020; ROHLOFF *et al.*, 2019).

Diversas metodologias são empregadas na síntese do BiVO_4 como método sol-gel (VIGNESH *et al.*, 2021), reação em estado sólido (WEI *et al.*, 2021), hidrotérmico convencional (ZOU *et al.*, 2021) e hidrotérmico de micro-ondas (KSHETRI *et al.*, 2020). O método hidrotérmico de micro-ondas tem ganhado destaque, pois permite a formação de materiais com diferentes morfologias, em baixas temperaturas e em curtos períodos de processamento (LEMOS *et al.*, 2017).

1.3. Método hidrotérmico de micro-ondas

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas não ionizantes, situadas na região do espectro eletromagnético entre o infravermelho e as ondas de rádio (Figura 4) e possuem frequência entre 0,3 e 300 GHz, o que corresponde a comprimentos de onda de 1 mm a 1 m (ZHU, YING JIE; CHEN, 2014).

Figura 4. Espectro eletromagnético.

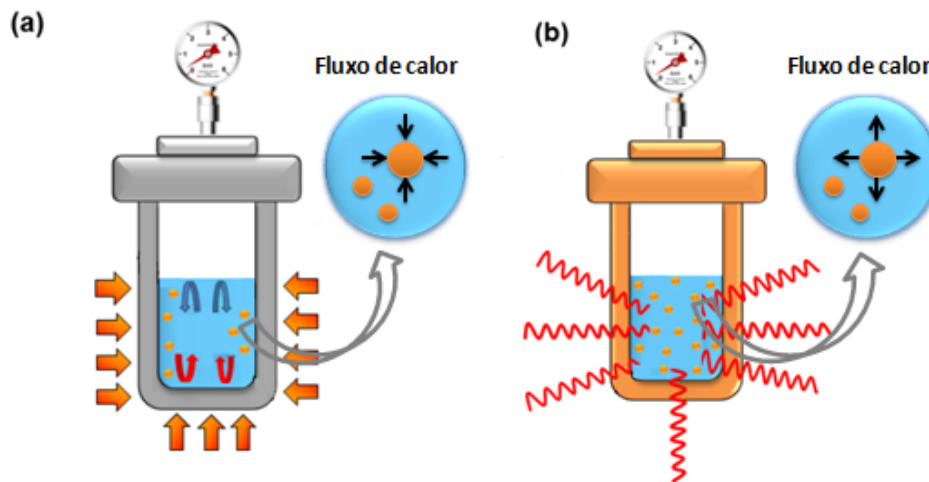


Fonte: (MARINHO, 2017).

A energia de micro-ondas associada ao processo hidrotérmico como fonte de aquecimento para obtenção de diversos materiais apresenta diversas vantagens sobre o método hidrotérmico convencional. O método hidrotérmico de micro-ondas (HM) possui aquecimento volumétrico rápido sem o processo de condução de calor, levando a um aquecimento uniforme, pode diminuir a temperatura de reação de síntese, obter produtos altamente cristalinos com alta pureza e morfologias de baixa agregação, além de possibilitar a preparação de materiais em curtos períodos de tempo, geralmente minutos, diferente dos métodos de síntese convencionais, que necessitam de horas ou até mesmo dias (MARINHO *et al.*, 2019; ROMEIRO *et al.*, 2017).

No sistema HM, o aquecimento ocorre no interior do material e dele é transferido para toda vizinhança, de forma direta e homogênea. Praticamente não existe gradiente de temperatura devido seu aquecimento direto, e por isso é possível observar uma nucleação homogênea e um crescimento uniforme de partículas. Diferente do método hidrotérmico convencional (HC), onde o solvente é aquecido por transmissão de calor, existindo um gradiente térmico (VOLANTI *et al.*, 2007). Na Figura 5 é ilustrado o processo de aquecimento via método hidrotérmico de micro-ondas e hidrotérmico convencional.

Figura 5. Processo de aquecimento dos métodos (a) hidrotérmico convencional e (b) hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: Adaptado de (SILVA, 2019).

No aquecimento convencional, ocorre o fornecimento de energia térmica para a superfície do material e posteriormente, essa energia é transferida para o interior do material por condução. Já o aquecimento por micro-ondas ocorre devido à presença de um campo elétrico e envolve a conversão de energia eletromagnética em energia térmica (FARAJI; ANI, 2014; YANG; PARK, 2019).

O aquecimento usando as micro-ondas se dá porque os materiais contêm cargas elétricas em movimentos, podendo ser moléculas polares ou íons condutores. As moléculas polares, com o campo elétrico alternado que muda rapidamente, tentam se orientar com o mesmo e o calor é gerado pela rotação, fricção e colisão das moléculas. Já os íons presentes em solução, também tentam se orientar com o campo elétrico mudando constantemente de direção e com isto, causa um aumento de temperatura local devido ao atrito e colisão (COLLINS, 2010; ZHU, YING JIE; CHEN, 2014).

1.4. Fotocatálise

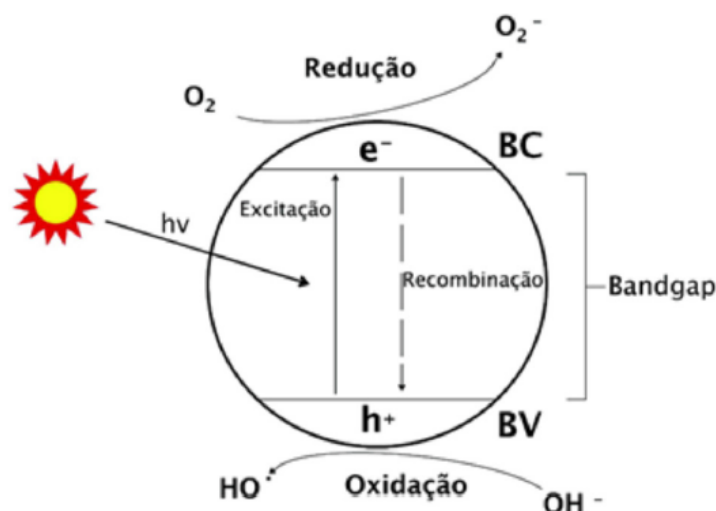
As demandas por fontes de energia continuam a aumentar com o desenvolvimento da tecnologia. O esgotamento dos combustíveis fósseis além de causar escassez de energia, também resulta em muitos problemas relacionados à poluição ambiental. Dessa forma, fontes de energia e tecnologias que não poluam o meio ambiente, sejam relativamente baratas e abundantes e possam fornecer à humanidade

energia sustentável por um longo período são necessários. Com isso, energia solar tem sido reconhecida como a fonte de energia mais promissora em virtude de sua abundância e sustentabilidade (BONDARCHUK *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2022).

Desde então, a fotocatalise atraiu enorme interesse e tem sido considerada uma das tecnologias mais promissoras para resolver os problemas energéticos e ambientais. A fotocatalise pode converter diretamente a energia solar em energia química e/ou elétrica útil em diferentes usos, como purificação do ar e da água, produção de hidrogênio a partir da separação fotocatalítica da água e para reações de foto-oxidação seletiva em compostos orgânicos (EL-ROZ *et al.*, 2015, 2017; SUN *et al.*, 2022).

Materiais semicondutores, principalmente óxidos metálicos, têm sido largamente estudados e utilizados como fotocatalisadores. O processo, representado na Figura 6, consiste na absorção de fótons com energia igual ou superior à energia de *band gap* do material. Com isso, ocorre a excitação de um elétron da BV para a BC e um buraco (h^+) é gerado na banda de valência. Esses buracos, juntamente com o elétron promovido formam o par elétron/buraco (e^-/h^+) que são os responsáveis pelas reações redox que ocorrem na superfície dos materiais. Na banda de condução, os elétrons fotoexcitados ficam disponíveis para promover reações de redução, enquanto os buracos na banda de valência promovem a oxidação. Os portadores de carga (e^-/h^+) podem recombinar liberando a energia absorvida como calor, serem aprisionados em estados metaestáveis ou reagir com espécies doadoras ou receptoras de elétrons (HOFFMANN *et al.*, 1995; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Figura 6. Representação esquemática do processo de fotocatalise em um semicondutor.



Fonte: (PANDOLI *et al.*, 2015)

Atualmente um dos catalisadores mais utilizados em fotodegradação de compostos orgânicos é o óxido de titânio (TiO_2), porém vários semicondutores podem atuar como catalisadores fotocatalíticos como por exemplo, óxido de zinco (ZnO) (NOREEN *et al.*, 2022), óxido de cério (CeO_2) (PAN *et al.*, 2022), óxido de magnésio (MgO) (VIJAYA SHANTHI *et al.*, 2022), vanadato de bismuto (BiVO_4) (KUMAR; VAISH, 2022), entre outros.

Uma das formas de monitorar a atividade fotocatalítica dos materiais é o ensaio de foto-oxidação do metanol (CH_3OH), que consiste na oxidação do metanol a metanal (HCHO) sob radiação visível e ultravioleta. O método de Nash é largamente utilizado, uma vez que ele determina por espectrometria do UV-Vis a concentração do metanal formado (PATROCINIO *et al.*, 2015; WHITBECK, 1983).

O HCHO é um intermediário na fabricação industrial e é utilizado em diversas indústrias, como resinas, polímeros, adesivos e tintas. Utilizar a fotocatalise para a conversão do metanol em formaldeído pode ser um processo promissor comparado com os métodos comerciais, uma vez que as condições de operações são temperatura e pressão ambientes, a fonte de energia é barata (luz/ sol) e os catalisadores também têm custos relativamente baixos (LI *et al.*, 2019).

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos:

- Sintetizar nanoestruturas de BiVO_4 pelo método hidrotérmico de micro-ondas e avaliar a influência dos tempos de reação.
- Estudar a influência dos íons Cu^{2+} na modificação da rede do BiVO_4 .
- Caracterizar as amostras obtidas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de refletância na região do Ultravioleta e visível (UV-vis).
- Estudar o desempenho fotocatalítico dos materiais, por meio de ensaios de foto-oxidação do metanol.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados para a síntese das amostras de vanadato de bismuto puro e modificado com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu^{2+} estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes empregados na síntese dos compostos.

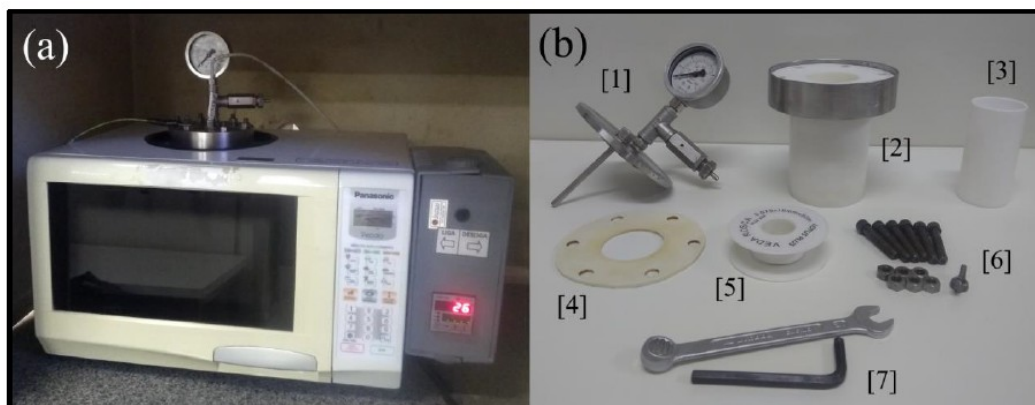
Reagente	Fórmula	Fabricante
Nitrato de bismuto pentahidratado	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
Metavanadato de amônio	NH_4VO_3	Sigma Aldrich
Ácido nítrico P.A	HNO_3	Synth
Hidróxido de sódio	NaOH	Quimex
Nitrato de cobre trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich

Fonte: A autora (2022).

3.2. Sistema hidrotérmico de micro-ondas

No presente trabalho, os materiais foram sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. O sistema utilizado está apresentado na Figura 7 e é uma adaptação de um forno micro-ondas doméstico (Panasonic - 2,45 GHz, 800W), cujo painel foi desativado e é comandado por um controlador de temperatura externo. A fim de se evitar danos ao equipamento que possam ser eventualmente causados por arcos voltaicos, todo o sistema foi aterrado. A célula reacional é constituída de politetrafluoretileno (Teflon), por ser inerte às espécies químicas utilizadas como precursores, resistente ao calor e bom isolante térmico (LONGO *et al.*, 2007).

Figura 7. (a) Sistema hidrotérmico de micro-ondas e (b) componentes e acessórios do reator, onde [1] parte superior do reator (manômetro e válvula de segurança), [2] reator de teflon, [3] copo de teflon, [4] borracha para vedação, [5] fita veda-rosca, [6] parafusos de encaixe e aterramento, [7] ferramentas para vedação do reator.



Fonte: (NONATO, 2019)

3.3. Síntese dos materiais

Neste trabalho foram sintetizadas nanoestruturas de BiVO_4 puras e modificadas com íons Cu^{2+} em diferentes proporções (2,0 e 5,0% em mol). O método utilizado para a obtenção dos materiais foi o método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Para a síntese do BiVO_4 puro, foram adicionados 1,23 mmols de nitrato de bismuto em 18,00 mL de água destilada e 2,00 mL de ácido nítrico, sob agitação constante. Em outro béquer, foram adicionadas a mesma quantidade de metavanadato de amônio e 20,00 mL de água destilada. Após a dissolução completa do sal, as soluções foram misturadas e permaneceram sob agitação por 1 h. Posteriormente, a mistura final foi transferida para um recipiente de teflon e colocada no reator hidrotérmico. Em seguida, o reator foi selado e submetido ao aquecimento hidrotérmico de micro-ondas.

As amostras modificadas com 2,0 e 5,0% em mol de Cu^{2+} foram obtidas pela adição estequiométrica de uma solução de nitrato de cobre a uma suspensão de BiVO_4 sintetizado com 8 minutos de aquecimento. A solução foi ajustada para pH 11 a partir da adição de solução aquosa de NaOH 3,00 mol L^{-1} . Posteriormente, foi realizado o tratamento das amostras sob condições hidrotérmicas, de acordo com o procedimento descrito anteriormente para as amostras de BiVO_4 .

A temperatura de síntese, o tempo de reação e a taxa de aquecimento utilizados estão apresentados na Tabela 2.

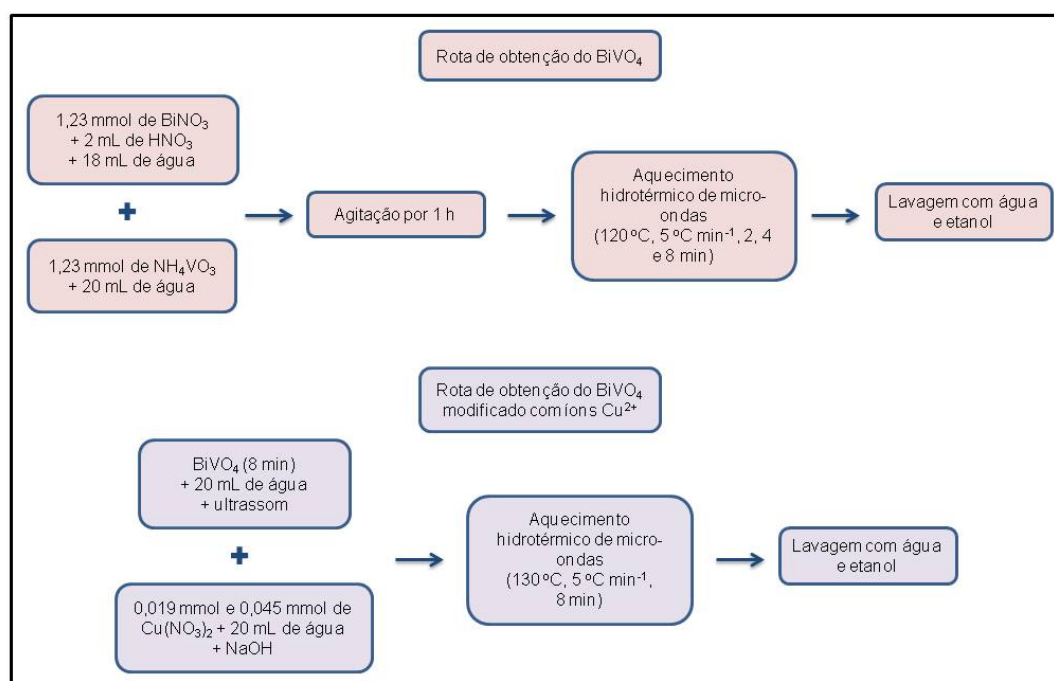
Tabela 2. Condições experimentais empregadas durante o processo de síntese.

Material	Tempo	Temperatura	Taxa de Aquecimento
BiVO₄	2 min	120 °C	5 °C min ⁻¹
	4 min		
	8 min		
2,0%Cu²⁺ - BiVO₄	8 min	130 °C	5 °C min ⁻¹
5,0%Cu²⁺ - BiVO₄	8 min		

Fonte: A autora (2022).

O precipitado amarelo obtido na síntese dos materiais puros e o precipitado amarronzado obtido na síntese dos materiais modificados foram centrifugados, lavados com água destilada e álcool etílico e secos em temperatura ambiente. Na Figura 8 é apresentado um fluxograma da síntese das amostras de BiVO₄ preparadas via método hidrotérmico de micro-ondas.

Figura 8. Fluxograma da obtenção das amostras de BiVO₄ puro e modificado com íons Cu²⁺.



Fonte: A autora (2022).

3.4. Técnicas de caracterização

3.4.1. Difração de raios X

Para obter informações sobre a estrutura, grau de cristalinidade e influência de íons cobre na rede do BiVO_4 , foram realizadas medidas de difratometria de raios X em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, do Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. A radiação usada foi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 40 kV e 30 mA em um intervalo de 10 a 80° no modo 2θ . Os difratogramas foram comparados com as fichas cristalográficas padrão JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.4.2. Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram utilizadas para caracterização dos modos vibracionais e banda característica das amostras e investigação do grau de desordem da rede cristalina a curto alcance. As medidas foram realizadas em um espectrômetro HORIBA - LabRAM HR Evolution, usando um laser de argônio ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Estas medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX)

A caracterização morfológica das partículas foi realizada por meio da obtenção de imagens de MEV utilizando um equipamento microscópio Veja 3 TESCAN operado a 20 kV usando um detector de elétrons secundários. A análise elementar foi realizada utilizando o EDX, sistema OXFORD *Instruments*. O equipamento utilizado está localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ) da Universidade Federal de Uberlândia.

3.4.4. Espectroscopia de reflectância na região do ultravioleta e visível (UV-vis)

As medidas de espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-vis) foram realizadas utilizando um equipamento da marca Shimadzu UV-2600 no modo de reflectância difusa, com comprimento de onda entre 200 e 800 nm. A partir dos espectros obtidos, foi possível realizar o cálculo do *band gap* das amostras analisadas. As medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Multifuncionais Nanoestruturados da Universidade Federal de São Carlos.

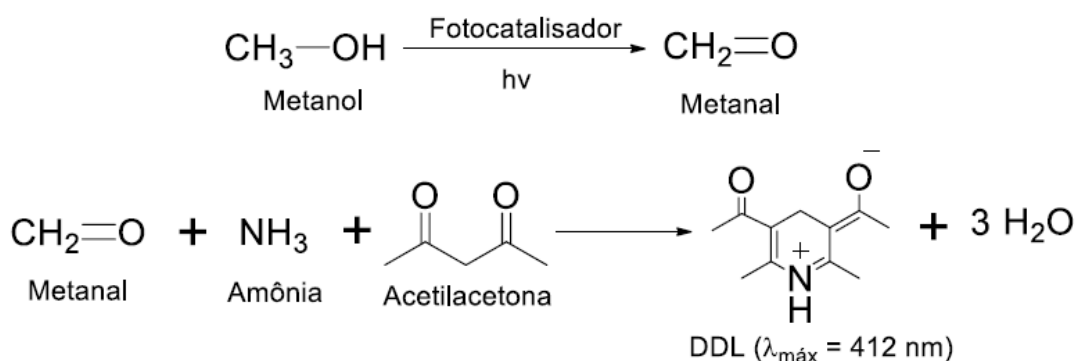
3.5. Ensaio Fotocatalítico

Os ensaios fotocatalíticos foram realizados para avaliar a atividade fotocatalítica das nanoestruturas do BiVO_4 puro e modificado frente a fotodegradação do metanol. O sistema foi montado utilizando um reator de borosilicato de 16 mL, conectado a um banho termostaticado ajustado em 25 °C e exposto à radiação proveniente de uma lâmpada de xenônio de 300W. As suspensões foram submetidas à agitação constante.

No reator foi adicionado 10 mL de uma solução 10% v/v de metanol e 5 mg do catalisador, a qual foi irradiada durante 3 horas, retirando-se alíquotas de 0,3 mL a cada hora. A atividade fotocatalítica foi avaliada por meio da concentração de metanol foto-oxidado a metanal, que foi quantificado pelo método de Nash para determinação da concentração de aldeídos por espectrometria (NASH, 1953).

Nesta metodologia, o metanal reage com amônia e acetilacetona presentes no reagente de Nash e produz o 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL) (Figura 9). O DDL possui um pico de absorção máximo em 412 nm ($\epsilon = 6620,3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) que possibilita o monitoramento de sua concentração com o tempo de reação.

Figura 9. Reações de foto-oxidação do metanol e formação do DDL.



Fonte: (NUNES, 2017)

O reagente de Nash foi preparado em um balão volumétrico de 10 mL em que foram adicionados 1,5 g de acetato de amônio dissolvidos em água, 0,02 mL de acetilacetona e 0,03 mL de ácido acético. O volume foi completado com água deionizada. Assim, para cada alíquota da solução irradiada, foram adicionados 0,3 mL do reagente de Nash e 2,4 mL de água deionizada. Estas soluções resultantes foram deixadas em repouso em frascos âmbar por pelo menos 6 horas.

Em seguida, as alíquotas tiveram suas absorbâncias medidas no comprimento de onda máximo de 412 nm (cubeta de quartzo 1 cm). A concentração de metanal formada [HCHO] é obtida utilizando a equação 1, em que $A_{412\text{nm}}$ é a absorbância medida em 412 nm, V_1 é o volume da alíquota da solução irradiada (0,3 ml) e V_2 o volume de água adicionado à alíquota (2,4 ml).

$$[\text{HCHO}] = \frac{A_{412\text{nm}}}{6620,3} \times \frac{(V_2 + 2V_1)}{V_1} \quad (1)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

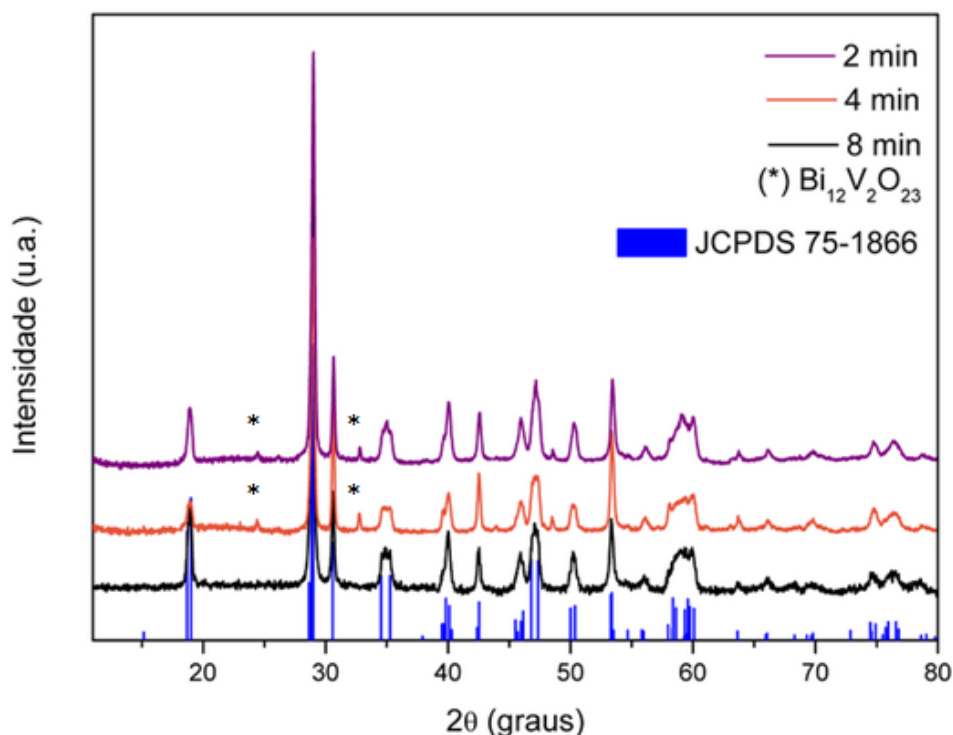
Nesta seção serão apresentadas e discutidas as caracterizações das amostras de vanadato de bismuto puro e modificadas com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu^{2+} . Serão apresentados os dados obtidos por difração de raios X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) e espectroscopia de reflectância na região do UV-vis. Ao final, serão discutidos os resultados dos ensaios de foto-oxidação do metanol.

4.1. Difração de raios X

Com o objetivo de investigar a estrutura cristalina das amostras de BiVO_4 , foi utilizada uma técnica de caracterização estrutural, a difração de raios X (DRX), amplamente utilizada para análise da ordem estrutural a longo alcance de óxidos metálicos no retículo cristalino. Na Figura 10 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras de BiVO_4 sintetizadas com 2, 4 e 8 minutos de aquecimento por micro-ondas.

Para todas as amostras foram observados picos de difração que podem ser indexados de acordo com a ficha cristalográfica padrão JCPDS n° 75-1866, correspondente à estrutura monoclinica do vanadato de bismuto.

Figura 10. Difratogramas de raios X das amostras de BiVO_4 obtidas após 2, 4 e 8 minutos de aquecimento por micro-ondas.



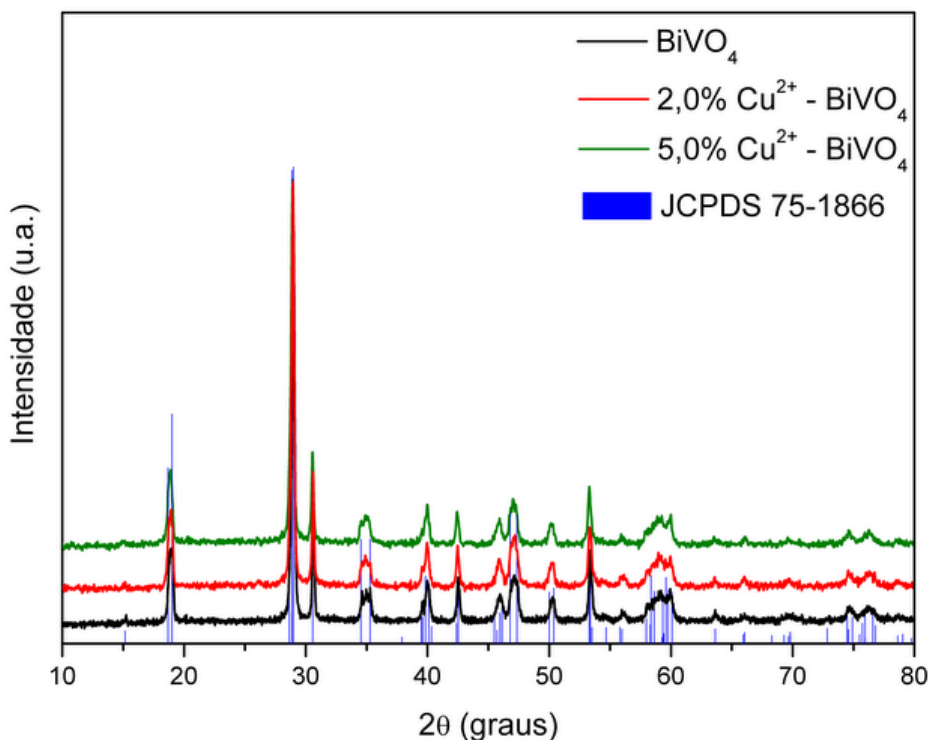
Fonte: A autora (2022).

Observa-se uma alta cristalinidade das amostras evidenciada pelos picos estreitos e bem definidos demonstrando que os materiais apresentam um alto grau de ordenamento estrutural a longo alcance. Entretanto, os tempos de síntese mais curtos, de

2 e 4 minutos, favoreceram também a formação de uma fase secundária, de acordo com a ficha cristalográfica padrão JCPDS n° 44-174, referente ao vanadato de bismuto não estequiométrico ($\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$), mostrando a importância do tempo de reação como parâmetro de síntese para a obtenção do BiVO_4 .

Com base nos difratogramas apresentados na Figura 10, as amostras obtidas após 8 minutos de tratamento hidrotérmico, pelos resultados de pureza e alta cristalinidade, foram empregadas na preparação de amostras de BiVO_4 modificadas com íons Cu^{2+} . Na Figura 11 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras de BiVO_4 pura e modificadas com 2,0 e 5,0% em mol de Cu^{2+} .

Figura 11. Difratogramas das amostras de BiVO_4 com 8 minutos de aquecimento e modificadas com 2,0 e 5,0% em mols de íons Cu^{2+} .



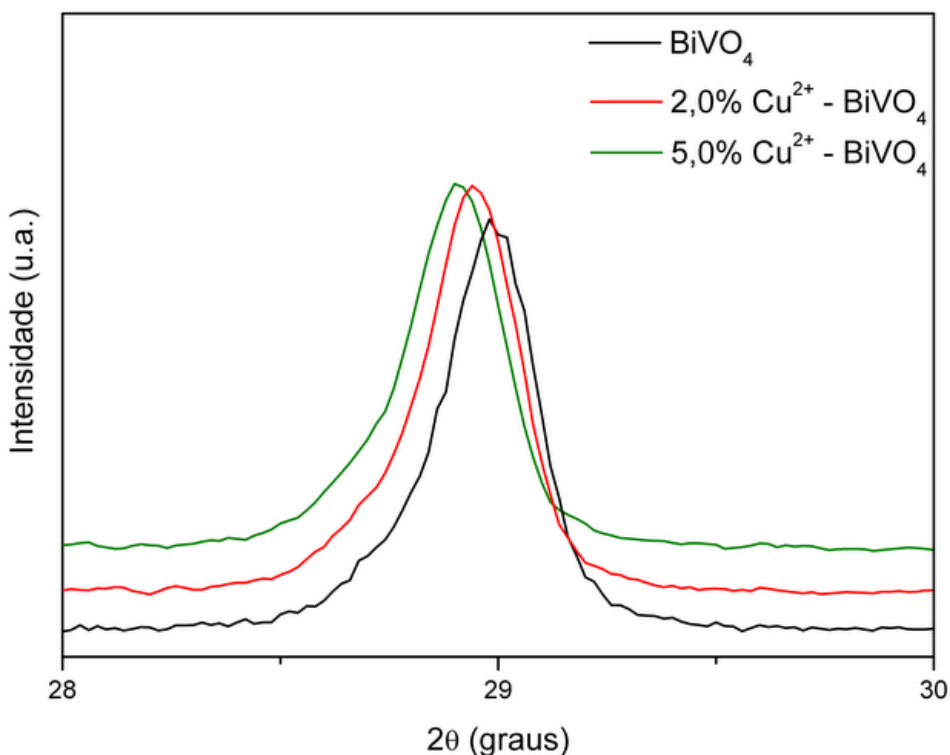
Fonte: A autora (2022).

Para todas as amostras apresentadas na Figura 11 foram observados picos de difração característicos da estrutura monoclinica do vanadato de bismuto, indexados com a ficha cristalográfica padrão JCPDS n° 75-1866. Picos estreitos e bem definidos, evidenciando a alta cristalinidade das amostras e o alto grau de ordenamento estrutural a longo alcance foram observados.

A partir da ampliação do pico de maior intensidade, Figura 12, referente ao plano cristalino hkl (112), observou-se um deslocamento dos valores de 2θ para menores ângulos em comparação à amostra pura. Este deslocamento pode ocorrer a partir de distorções estruturais devido à incorporação de íons Cu^{2+} em sítios cristalinos da estrutura de BiVO_4 (MERUPO *et al.*, 2015).

De acordo com a fórmula de difração de Bragg ($d(hkl) = \frac{\lambda}{(2 \sin \theta)}$), menores valores de θ resultam em maiores valores de d , implicando que os íons do metal de transição estão substituindo espécies carregadas com raios menores que o do Cu^{2+} . Analisando os tamanhos das espécies, o Cu^{2+} (0,72 nm) possivelmente está substituindo o V^{5+} (0,59 nm) (LI *et al.*, 2015; HE *et al.*, 2018).

Figura 12. Região ampliada do plano (112) nos difratogramas de raios X para as amostras de BiVO_4 puro e modificado com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu^{2+} .



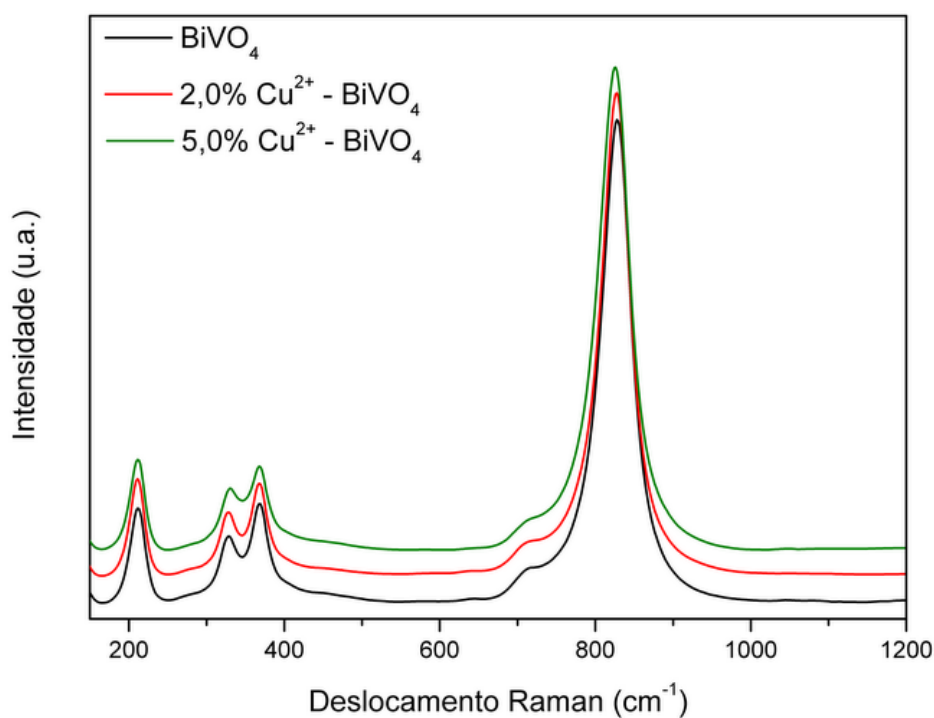
Fonte: A autora (2022).

4.2. Espectroscopia de espalhamento Raman

A fim de se identificar os modos vibracionais e se obter informações estruturais a curto alcance, com o objetivo de compreender os efeitos causados pela inserção dos íons Cu^{2+} na rede cristalina do BiVO_4 , foram realizadas medidas de espectroscopia Raman à temperatura ambiente. Os espectros Raman das amostras de vanadato de bismuto puro e modificados com íons Cu^{2+} estão apresentados na Figura 13.

Todas as amostras apresentaram seis bandas vibracionais em torno de 119, 203, 323, 362, 704 e 821 cm^{-1} , as quais são características do vanadato de bismuto. O pico intenso localizado em 821 cm^{-1} é atribuído ao estiramento simétrico do V-O, enquanto o ombro em 704 cm^{-1} é atribuído aos modos de estiramento assimétrico do V-O. As deformações simétricas e assimétricas do VO_4^{3-} são observadas em 362 e 323 cm^{-1} , respectivamente. Os picos localizados em 119 e 203 cm^{-1} correspondem às vibrações da rede (REGMI *et al.*, 2019). Em adição, também é possível perceber, pelo deslocamento dos modos vibracionais ativos no Raman, as distorções locais geradas pela adição de íons Cu^{2+} na estrutura do material.

Figura 13. Espectros Raman das amostras de BiVO_4 com 8 minutos de aquecimento e modificadas com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu^{2+} .



Fonte: A autora (2022).

O deslocamento do pico em 821 cm^{-1} para menores números de onda está relacionado com uma deformação fraca do tetraedro VO_4 , resultando em deficiência de oxigênio. Essa distorção estrutural induz um campo elétrico interno que atribui à separação dos pares elétron-buraco, um dos fatores importantes para o aumento da atividade fotocatalítica no BiVO_4 (REGMI *et al.*, 2019).

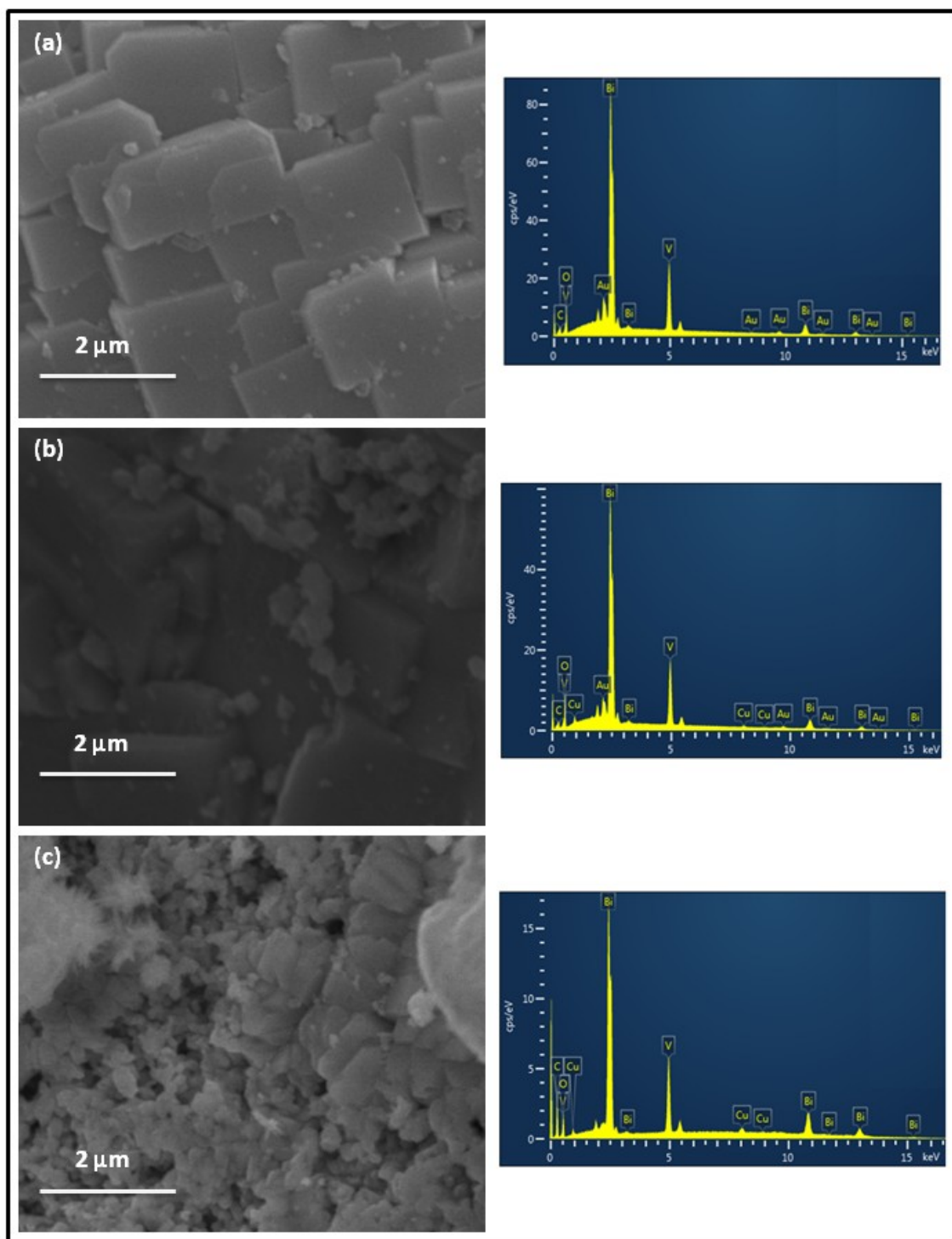
4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas com a finalidade de investigar informações sobre a estrutura e morfologia das amostras sintetizadas. Os espectros de raios X por dispersão de energia indicam a composição elementar das amostras, sugerindo a pureza das mesmas. Na Figura 14 são apresentadas as imagens de MEV e os espectros de EDX das amostras de BiVO_4 .

De acordo com os espectros de EDX, observa-se a presença dos elementos Bi, V, O. O Cu é observado nas amostras de BiVO_4 modificadas. O pico de carbono (C) observado nos espectros pode estar relacionado a contaminação devido à exposição da amostra ao ambiente, já o pico de ouro (Au) observado em alguns espectros, é proveniente do detector.

Analisando as imagens de MEV, observa-se que as amostras de BiVO_4 são constituídas de partículas em forma de placas empilhadas e algumas partículas arredondadas na superfície destas placas. A incorporação dos íons Cu^{2+} alterou a morfologia do material sendo possível observar a influência da inserção destes íons na no tamanho das partículas. À medida que se aumentou a quantidade de íons Cu^{2+} , a morfologia foi alterada significativamente em relação à morfologia do material puro. A amostra com 2,0% em mol de íons Cu^{2+} é constituída de placas, no entanto, com uma maior quantidade de partículas arredondadas na superfície, que podem gerar mais sítios de adsorção e reação e serem fatores-chave nas reações fotocatalíticas (CHEN, 2016). Já a amostra com 5,0% em mol de íons Cu^{2+} apresentou partículas menores e mais aglomeradas com um arredondamento nas placas.

Figura 14. Imagens de MEV e espectros de EDX das amostras de BiVO_4 (a) pura, (b) modificada com 2,0% em mol de íons Cu^{2+} e (c) modificada com 5,0% em mol de íons Cu^{2+} .

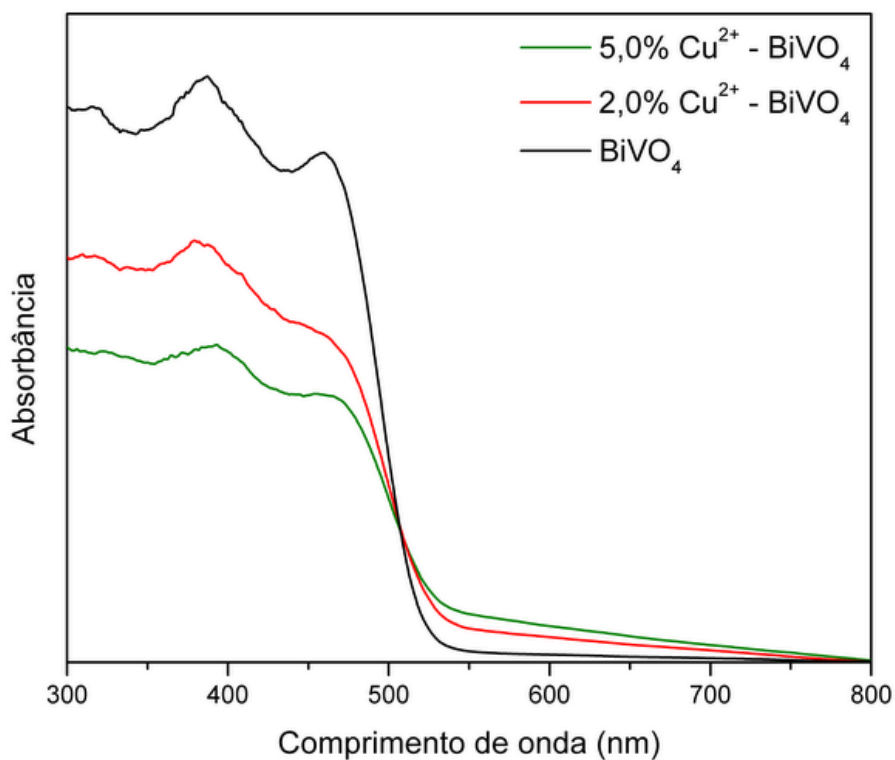


Fonte: A Autora (2022).

4.4. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis)

As medidas de espectroscopia na região do UV-vis foram realizadas com o intuito de estudar as propriedades ópticas e calcular os valores de energia de *band gap* (E_{gap}) das amostras. Os espectros de absorção na região do UV-vis para as amostras de BiVO_4 puro e modificada com íons Cu^{2+} estão apresentados na Figura 15.

Figura 15. Espectros de absorção na região do UV-vis para as amostras de BiVO_4 puro e modificada com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu^{2+} .



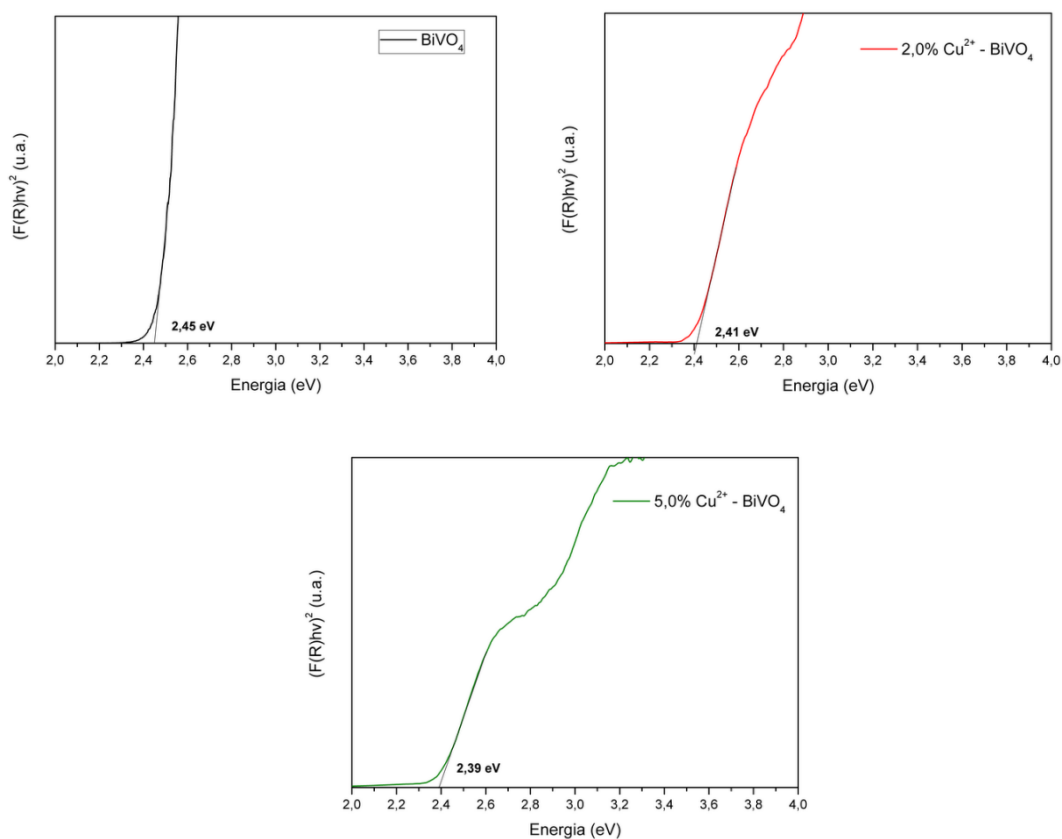
Fonte: A Autora (2022).

Todas as amostras apresentaram bandas de absorção características do BiVO_4 . A absorção com máximo em aproximadamente 400 nm é atribuída a transferência de carga do orbital 2p preenchido do oxigênio na BV para o orbital 3d vazio do vanádio na BC. A absorção com máximo em 480 nm é atribuída a transição eletrônica do orbital 6s do bismuto na BV para o orbital 3d vazio do vanádio na BC (LAI *et al.*, 2014).

Bandas de absorção do Cu^{2+} não foram observadas provavelmente pela baixa concentração de íons incorporados na rede do vanadato, mesmo estas amostras apresentando cor amarronzada causada pela presença dos íons Cu^{2+} .

Os valores de *band gap* direto (REGMI *et al.*, 2019), apresentados na Tabela 3, foram calculados utilizando o método de Kubelka-Munk, onde os dados obtidos nas medidas de reflectância difusa foram convertidos para $(F(R) hv)^2$ em função da energia (eV) e foi realizado um ajuste linear e extrapolação da parte linear da curva, como apresentado na Figura 16.

Figura 16. Espectros de $(F(R) hv)^2$ em função da energia (eV) para as amostras de BiVO_4 puro e modificada com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu^{2+} .



Fonte: A Autora (2022).

Tabela 3. Valores de *band gap* das amostras de BiVO₄ pura e modificada com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu²⁺.

Amostra	E_{gap} / eV
BiVO ₄ puro	2,45
2,0% Cu ²⁺ - BiVO ₄	2,41
5,0% Cu ²⁺ - BiVO ₄	2,39

Fonte: A Autora (2022).

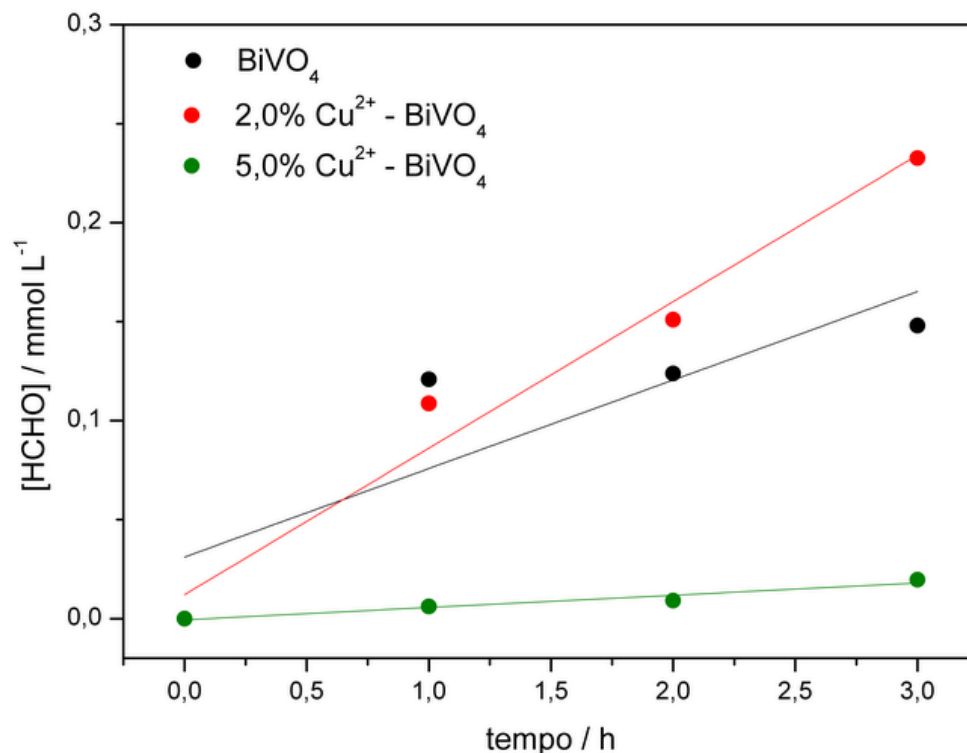
Os valores de E_{gap} calculados para as amostras estão próximos do valor teórico de 2,4 eV para o BiVO₄ (DABODIYA *et al.*, 2019). Observa-se uma diminuição da E_{gap} para menores valores quando as amostras foram modificadas com íons Cu²⁺, indicando um deslocamento nos potenciais da banda de valência e banda de condução (HE *et al.*, 2018).

MAHESKUMAR *et al.* (2021) citam que a incorporação dos íons Cu²⁺ geram diferentes tipos de defeitos e isto ocorre porque a energia de *band gap* pode variar dependendo de alguns fatores, como vacâncias de oxigênio, tamanho do cristal, defeitos no material preparado, dentre outros.

4.5. Avaliação da Atividade Fotocatalítica

A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada através da foto-oxidação do metanol e os resultados, que mostram a produção do metanal ao longo do tempo, estão apresentados na Figura 17.

Figura 17. Concentração de metanal ao longo do tempo para as amostras de BiVO_4 puro e modificado com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu^{2+} .



Fonte: A autora (2022).

Analisando os resultados obtidos, observa-se que a amostra com 2,0% em mol de íons Cu^{2+} apresentou o melhor resultado ao longo do tempo, mostrando que a modificação do material com estes íons desempenhou um papel importante na atividade fotocatalítica do material. Isto se deve ao fato dos íons Cu^{2+} reduzirem a recombinação de pares elétron/buraco foto-gerados, aumentando os sítios de aprisionamento de portadores e prolongando o tempo de vida dos portadores de carga (WANG *et al.*, 2017; XING *et al.*, 2016).

Pelas regressões lineares apresentadas na Figura 17, observa-se que a amostra de BiVO_4 pura apresentou o melhor resultado para foto-oxidação do metanol na primeira hora, no entanto, a oxidação do metanol praticamente continuou a mesma no restante do tempo. Para a amostra com 2,0% em mol de íons Cu^{2+} houve um crescimento linear, indicando que os íons Cu^{2+} aumentaram a foto-estabilidade do material, ou seja, o catalisador se tornou mais estável.

O processo fotocatalítico acontece quando o catalisador é ativado pela luz visível e os elétrons que passam para a banda de condução são capturados pelo O_2

adsorvido na superfície, enquanto os buracos fotoogerados podem reagir com H_2O e OH^- para gerar radicais hidroxila como agentes oxidantes fortes. Estes radicais ou os buracos podem atacar diretamente o metanol. Além disso, os elétrons na banda de condução podem ser capturados pelas espécies Cu^{2+} e V^{4+} , levando a uma melhor eficiência de separação de portadores de carga fotoogerados, e como resultado, mais elétrons de buracos podem ser promovidos e participar do processo fotocatalítico (WANG *et al.*, 2017).

Na Tabela 4 é mostrada a porcentagem de conversão do metanol a metanal de cada amostra. Pelos valores obtidos, a amostra modificada com 2,0% de íons Cu^{2+} apresentou uma velocidade de conversão de 63,8% maior que a amostra pura, ou seja, os íons Cu^{2+} , nas condições empregadas, aumentaram consideravelmente a atividade fotocatalítica do material.

Tabela 4. Porcentagem de conversão do metanol a HCHO.

Amostra	Conversão do metanol (%)
BiVO_4	0,59
2,0% Cu^{2+} - BiVO_4	0,94
5,0% Cu^{2+} - BiVO_4	0,08

Fonte: A Autora (2022).

Por outro lado, a amostra com 5,0% de Cu^{2+} apresentou o resultado menos eficiente, indicando que a quantidade de íons adicionados na rede do BiVO_4 é importante para o presente estudo. CHEN (2016) e CHEN *et al.* (2021) relataram em seus trabalhos que íons Cu^{2+} em excesso podem cobrir os sítios de absorção na superfície do BiVO_4 e também, atuar como centros de recombinação de elétrons e buracos fotoinduzidos, resultando na diminuição da atividade fotocatalítica. Isto pode ser um indicativo que exista uma quantidade destes íons adequada para a melhora das propriedades do material (XING *et al.*, 2016).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidas estruturas de vanadato de bismuto (BiVO_4) puras e modificadas com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu^{2+} , com elevado grau de cristalinidade

e organização estrutural a longo alcance. O método de síntese utilizado, hidrotérmico de micro-ondas, fornece uma nucleação homogênea das partículas à baixa temperatura e curtos tempos de aquecimento.

Os resultados de DRX indicaram que todas as amostras apresentaram elevada cristalinidade e picos de difração que podem ser indexados com a fase monoclinica do BiVO_4 . As amostras sintetizadas durante 2 e 4 minutos apresentaram a fase secundária referente ao $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$. As amostras modificadas com íons Cu^{2+} apresentaram um deslocamento dos picos, indicando a provável substituição dos íons Bi^{3+} .

Pela análise dos espectros Raman foi possível observar que todas as amostras apresentaram os modos vibracionais que caracterizam o vanadato de bismuto monoclinico. Além disso, também apresentou as distorções locais geradas pela adição de íons Cu^{2+} na estrutura do material.

As morfologias das amostras de BiVO_4 puro e modificado com 2,0 e 5,0% em mol de íons Cu^{2+} foram analisadas por imagens de MEV e observou-se a influência dos íons nas morfologias obtidas. Maior quantidade de íons Cu^{2+} levou a uma maior alteração de morfologia, de placas para aglomerados arredondados, e uma diminuição no tamanho das partículas.

Os espectros de absorção na região do UV-Vis apresentaram bandas esperadas para amostras de BiVO_4 e os valores de *band gap* obtidos a partir dos espectros estão de acordo com o valor encontrado na literatura. A inserção de íons Cu^{2+} levou a uma diminuição desses valores.

A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada pela foto-oxidação do metanol a metanal e mostrou que o material é fotoativo. Além disso, a amostra com 2,0% em mol de íons Cu^{2+} apresentou uma taxa de conversão de 63,8% maior que a amostra pura. Isto se deve ao fato dos íons reduzirem a recombinação de pares elétron/buraco e prolongarem o tempo de vida dos portadores de carga.

6. REFERÊNCIAS

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Photoelectrocatalysis on semiconductors: From the fundamentals to its conformation at the nanoscale level. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170174>.

BONDARCHUK, A. N.; CORRALES-MENDOZA, I.; AGUILAR-MARTÍNEZ, J. A.; TOMÁS, S. A.; GÓMEZ-CAICEROS, D. A.; HERNÁNDEZ-MÉNDEZ, A. MARKEN, F. A BiVO₄ photoanode grown on porous and conductive SnO₂ ceramics for water splitting driven by solar energy. **Ceramics International**, v. 46, n. 7, p. 9040–9049, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.152>.

CHEN, L.; LEI, J.; TIAN, L.; DENG, K.; CHENG, G. One-pot in situ fabrication of Cu-coupled rugby-shaped BiVO₄ nanosolid for enhancing photocatalytic activity with SPR effect via ultrasonic hydrothermal strategy. **Ceramics International**, v. 47, n. 16, p. 23001–23013, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.014>.

CHEN, P. A promising strategy to fabricate the Cu/BiVO₄ photocatalysts and their enhanced visible-light-driven photocatalytic activities. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 3, p. 2394–2403, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-015-4037-5>.

COLLINS, M. J. Future trends in microwave synthesis. **Future Medicinal Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 151–155, 2010. DOI: <https://doi.org/10.4155/fmc.09.133>.

DABODIYA, T. S.; SELVARASU, P.; MURUGAN, A. V. Tetragonal to Monoclinic Crystalline Phases Change of BiVO₄ via Microwave-Hydrothermal Reaction: In Correlation with Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 8, p. 5096–5110, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00193>.

EDUARDO, A. C. **Estudo da eficiência fotocatalítica de heteroestruturas de BiVO₄/CePO₄**. 2020. 152 f. Dissertação (Doutorado em Ciências Exatas e Tecnológicas) - Universidade Federal de Catalão, Catalão, 2020.

EL-ROZ, M.; LAKISS, L.; TELEGEIEV, I.; LEBEDEV, O. I.; BAZIN, P.; VICENTE, A.; FERNANDEZ, C. VALTCHEV, V. High-Visible-Light Photoactivity of Plasma-Promoted Vanadium Clusters on Nanozeolites for Partial Photooxidation of Methanol. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 21, p. 17846–17855, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b02161>.

EL-ROZ, M.; BAZIN, P.; DATURI, M.; THIBAUT-STARYK, F. On the mechanism of methanol photooxidation to methylformate and carbon dioxide on TiO₂: An operando-FTIR study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 17, p. 11277–11283, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CP00726G>.

FARAJI, S.; ANI, F. N. Microwave-assisted synthesis of metal oxide/hydroxide composite electrodes for high power supercapacitors - A review. **Journal of Power Sources**, v. 263, p. 338–360, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.144>.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700033>.

GUSMÃO, L. A. **Atividade antimicrobiana de nanoestruturas de ZnO e ZnO/Ag sintetizadas pelo método hidrotérmico de micro-ondas**. 2016. 54 f. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

HE, B.; LI, Z.; ZHAO, D.; LIU, H.; ZHONG, Y.; NING, J.; ZHANG, Z.; WANG, Y.; HU, Y. Fabrication of porous Cu-doped BiVO₄ nanotubes as efficient oxygen-evolving photocatalysts. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 6, p. 2589–2599, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b00281>.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.

KOLAHALAM, L. A.; VISWANATH, I. V. K.; DIWAKAR, B. S.; GOVINDH, B. REDDY, V.; MURTHY, Y. L. N. Review on nanomaterials: Synthesis and applications. **Materials Today: Proceedings**, v. 18, p. 2182–2190, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.371>.

KSHETRI, Y. K.; REGMI, C.; DHAKAL, D. R.; KIM, T-H.; LIM, S. H. KIM, H-S.; LEE, S. W. Microwave hydrothermal synthesis and upconversion properties of BiVO₄ nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 31, n. 24, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab78ae>.

KUMAR, M.; VAISH, R. Photocatalytic dye degradation using BiVO₄ –paint composite coatings . **Materials Advances**, v. 3, p. 5796–5806, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2MA00316C>.

KWEON, K. E.; HWANG, G. S. Structural phase-dependent hole localization and transport in bismuth vanadate. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 87, n. 20, p. 1–6, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.205202>.

LAI, H. F.; CHEN, C. C.; CHANG, Y. K.; LU, C. S.; WU, R. J. Efficient photocatalytic degradation of thiobencarb over BiVO₄ driven by visible light: Parameter and reaction pathway investigations. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 78–86, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.10.049>.

LEE, J. M.; BAEK, J. H.; GILL, T. M.; SHI, X.; LEE, S.; CHO, I. S.; JUNG, H. S.; ZHENG, X. A Zn:BiVO₄/Mo:BiVO₄ homojunction as an efficient photoanode for photoelectrochemical water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 15, p. 9019–9024, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9TA00205G>.

LEMOES, S. C. S.; ROMEIRO, F. C.; PAULA, L. F.; GONÇALVES, R. F.; MOURA, A. P.; FERRER, M. M.; LONGO, E.; PATROCÍNIO, A. O. T.; LIMA, R. C. Effect of Er³⁺ ions on the phase formation and properties of In₂O₃ nanostructures crystallized upon microwave heating. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 249, p. 58–63, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.02.011>.

- LI, D.; WANG, W.; JIANG, D.; ZHENG, Y.; LI, X. Surfactant-free hydrothermal fabrication of monoclinic BiVO₄ photocatalyst with oxygen vacancies by copper doping. **RSC Advances**, v. 5, n. 19, p. 14374–14381, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA14318C>.
- LI, Z.; IVANENKO, A.; MENG, X.; ZHANG, Z. Photocatalytic oxidation of methanol to formaldehyde on bismuth-based semiconductors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 380, p. 120822, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120822>.
- MAHESKUMAR, V.; JIANG, Z.; LIN, Y.; VIDHYA, B.; SASIKUMAR, S. Synergistic effect of Ag and Cu co-doping on the structural, optical, and photocatalytic performance of BiVO₄. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 19, p. 23811–23824, 2021. DOI: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-331079/v1>.
- MAMALIS, A. G. Recent advances in nanotechnology. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 181, p. 52–58, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.03.052>.
- MARINHO, J. Z.; PAULA, L. F.; LONGO, E.; PATROCINIO, A. O. T.; LIMA, R. C. Effect of Gd³⁺ doping on structural and photocatalytic properties of ZnO obtained by facile microwave-hydrothermal method. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 4, p. 1–13, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0359-x>.
- MARINHO, J. Z. **Influência dos íons Ce⁴⁺, Sm³⁺ e Gd³⁺ nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas do óxido de zinco**. 2017. 162 f. Dissertação (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.
- MERUPO, V. I.; VELUMANI, S.; ORDON, K.; ERRIEN, N.; SZADE, J.; KASSIBA, A. H. Structural and optical characterization of ball-milled copper-doped bismuth vanadium oxide (BiVO₄). **CrystEngComm**, v. 17, n. 17, p. 3366–3375, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CE00173K>.
- MOHAMED, N. A.; SAFAEI, J.; ISMAIL, A. F.; KHALID, M. N.; JAILANI, M. F. A. M.; NOH, M. F. M.; ARZAEI, N. A.; ZHOU, D.; SAGU, J. S.; TERIDI, M. A.M. Boosting photocatalytic activities of BiVO₄ by creation of g-C₃N₄/ZnO@BiVO₄ Heterojunction. **Materials Research Bulletin**, v. 125, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110779>.
- NAGABHUSHANA, G. P.; TAVAKOLI, A. H.; NAVROTSKY, A. Energetics of bismuth vanadate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 225, p. 187–192, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.12.030>.
- NASH, T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. **The Biochemical journal**, v. 55, n. 3, p. 416–421, 1953. DOI: <https://doi.org/10.1042/bj0550416>.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1998. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000100011>.

NONATO, M. A. R. **Estudo da influência dos íons terras raras Er³⁺, Eu³⁺ E Pr³⁺ nas propriedades fotoluminescentes e eletroquímicas do CeO₂**. 2019. 148 f. Dissertação (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

NOREEN, S.; ZAFAR, S.; BIBI, I.; AMAMI, M.; RAZA, M. A. S.; ALSHAMMARI, F. H.; ELQAHTANI, Z. M.; BASHA, B. I.; ALWADAI, N.; NAZIR, A. KHAN, M. I.; IQBAL, M. ZnO, Al/ZnO and W/Ag/ZnO nanocomposite and their comparative photocatalytic and adsorptive removal for Turquoise Blue Dye. **Ceramics International**, v. 48, n. 9, p. 12170–12183, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.078>.

NUNES, B. N. **Preparação e avaliação fotocatalítica de hexaniobatos lamelares e seus filmes finos obtidos por Layer-by-Layer**. 2017. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

PAN, J.; WANG, S.; CHEN, A.; CHEN, Y.; WANG, M.; CHEN, Y. Visible-light-active mesoporous ceria (CeO₂) nanospheres for improved photocatalytic performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 898, p. 162895, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162895>.

PANDOLI, O.; ROSSO, T.; SANTOS, V. M.; REZENDE, R. S.; MARINKOVIC, B. A. Prototyping of photocatalytic microreactor and testing of photodegradation of organic dye. **Química Nova**, v. 38, n. 6, p. 859–863, 2015. DOI: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150079>.

PARK, Y.; MC DONALD, K. J.; CHOI, K. S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2321–2337, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CS35260E>.

PATROCINIO, A. O. T.; SCHNEIDER, J.; FRANÇA, M. D.; SANTOS, L. M.; CAIXETA, B. P.; MACHADO, A. E. H.; BAHNEMANN, D. W. Charge carrier dynamics and photocatalytic behavior of TiO₂ nanopowders submitted to hydrothermal or conventional heat treatment. **RSC Advances**, v. 5, n. 86, p. 70536–70545, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5RA13291F>.

REGMI, C.; KSHETRI, Y. K.; PANDEY, R. P.; KIM, T. H.; GYAWALI, G.; LEE, S. W. Understanding the multifunctionality in Cu-doped BiVO₄ semiconductor photocatalyst. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 75, p. 84–97, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.005>.

ROHLOFF, M.; ANKE, B.; KASIAN, O.; ZHANG, S.; LERCH, M.; SCHEU, C.; FISCHER, A. Enhanced Photoelectrochemical Water Oxidation Performance by Fluorine Incorporation in BiVO₄ and Mo:BiVO₄ Thin Film Photoanodes. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 18, p. 16430–16442, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16617>.

ROMEIRO, F. C.; RODRIGUES, M. A.; SILVA, L. A. J.; CATTO, A. C.; SILVA, L. F.; LONGO, E.; NOSSOL, E.; LIMA, R. C. rGO-ZnO nanocomposites for high electrocatalytic effect on water oxidation obtained by microwave-hydrothermal method. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 743–751, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.221>.

SALEH, T. A. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. **Environmental Technology and Innovation**, v. 20, p. 101067, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101067>.

SILVA, B. G. C. **Obtenção de α -Fe₂O₃ e α -Fe₂O₃/MWCNTs nanoestruturados e avaliação das suas propriedades eletroquímicas**. 2019. 79 f. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

SMILYK, V. O.; FOMANYUK, S. S.; KOLBASOV, G. Y.; RUSSETSKYI, I. A.; VOROBETS, V. S. Electrodeposition, optical and photoelectrochemical properties of BiVO₄ and BiVO₄/WO₃ films. **Research on Chemical Intermediates**, v. 45, n. 8, p. 4149–4161, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03897-y>.

SUN, X.; JIANG, S.; HUANG, H.; LI, H.; JIA, B.; MA, T. Solar Energy Catalysis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 61, P. 1-18, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202204880>.

TOKUNAGA, S.; KATO, H.; KUDO, A. Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO₄ with scheelite structure and their photocatalytic properties. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 12, p. 4624–4628, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm0103390>.

VIGNESH, R.; MATHY, V. P. B.; GEETHA, G. V.; SIVAKUMAR, R.; SANJEEVIRAJA, C. Temperature induced thermochromism of m-BiVO₄ thin films prepared by sol-gel spin coating technique. **Materials Letters**, v. 285, p. 129200, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129200>.

SHANTHI, R. V.; KAYALVIZHI, R.; ABEL, M. J.; NEYVASAGAM, K. Optical, structural and photocatalytic properties of rare earth element Gd³⁺ doped MgO nanocrystals. **Chemical Physics Letters**, v. 792, p. 139384, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139384>.

VOLANTI, D. P., CAVALCANTE, L. S., KEYSON, D., LIMA, R. C., MOURA, A. P., MOREIRA, M. L., GODINHO, M., LONGO, E., VARELA, J. A. Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas. **Metalurgia e Materiais**, v. 63, p. 352–357, 2007.

WANG, M.; GUO, P.; CHAI, T.; XIE, Y.; HAN, J.; YOU, M.; WANG, Y.; ZHU, T. Effects of Cu dopants on the structures and photocatalytic performance of cocoon-like Cu-BiVO₄ prepared via ethylene glycol solvothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 8–14, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.198>.

WEI, Z.; ZHU, Y.; GUO, W.; LIU, J.; JIANG, Z.; SHANGGUAN, W. Enhanced photocatalytic overall water splitting via MOF-derived tetragonal BiVO₄-based solid solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 414, p. 129811-129823, 2021.

WHITBECK, Michael. Photo-oxidation of methanol. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 17, n. 1, p. 121–126, 1983. DOI: [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(83\)90016-1](https://doi.org/10.1016/0004-6981(83)90016-1).

XING, Y.; WANG, J.; CHEN, L.; WANG, A.; LI, F.; WANG, C.; ZHONG, E. Synthesis and characterization of Cu–BiVO₄/MCM-41 composite catalysts with enhanced visible light photocatalytic activities. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 8, p. 8633–8640, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4883-9>.

YANG, G.; PARK, S. J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. **Materials**, v. 12, n. 7, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma12071177>.

ZARBIN, Aldo J G. Química De (Nano)Materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.

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. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp056367d>.

ZHOU, D.; LI, W. B.; XI, H. H.; PANG, L. X.; PANG, G. S. Phase composition, crystal structure, infrared reflectivity and microwave dielectric properties of temperature stable composite ceramics (scheelite and zircon-type) in BiVO₄-YVO₄ system. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 11, p. 2582–2588, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TC02728K>.

ZHU, G.; HOJAMBERDIEV, M.; QUE, W.; LIU, P. Hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of porous peanut-like BiVO₄ and BiVO₄/Fe₃O₄ submicron structures. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 9163–9172, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.017>.

ZHU, Y. J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 12, p. 6462–6555, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr400366s>.

ZOU, Y.; LU, M.; JIANG, Z.; XU, L.; LIU, C.; ZHANG, L.; CHEN, Y. Hydrothermal synthesis of Zn-doped BiVO₄ with mixed crystal phase for enhanced photocatalytic activity. **Optical Materials**, v. 119, p. 111398, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111398>.