

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**SÍNTESE DE CATALISADORES À BASE DE BISMUTO E SUAS APLICAÇÕES EM
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOB RADIAÇÃO VISÍVEL**

CAMILA SILVA RIBEIRO

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE DE CATALISADORES À BASE DE BISMUTO E SUAS APLICAÇÕES EM
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA SOB RADIAÇÃO VISÍVEL**

CAMILA SILVA RIBEIRO

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Marla Azário Lansarin

Co-orientador:

Prof. Dr. Celso Camilo Moro

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Síntese de catalisadores à base de bismuto e suas aplicações em fotocatalise heterogênea sob radiação visível*, elaborada por Camila Silva Ribeiro como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Elisa Barbosa Coutinho

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Martins Alves

Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

AGRADECIMENTOS

À Deus, que sempre guiou os meus passos.

Aos meus pais, por todo apoio, carinho e amor. Agradeço por acreditarem em mim e por estarem sempre ao meu lado, mesmo que à distância.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Capes e ao CNPQ pelo apoio financeiro sem o qual esse trabalho não seria realizado.

À minha orientadora, professora Marla, pela dedicação, paciência, ensinamentos e confiança. E por muitas vezes ser mais que uma orientadora.

Ao meu co-orientador, professor Celso, por toda a ajuda e ensinamentos.

Aos meus colegas de LARET pela amizade, pelas conversas, e por toda a ajuda nesses últimos dois anos. Sem vocês a realização deste trabalho seria bem mais difícil e menos alegre.

Aos meus amigos Adam, Andressa, José Eduardo, Juliano e Melissa por todos os cafés, happy hours, conversas, risadas e apoio. Muito obrigada por tornarem essa caminhada muito mais alegre e divertida.

Às minhas amigas, Maira, Isabela e Nágela, que apesar da distância, sempre se fizeram presentes, principalmente nos momentos mais difíceis.

Enfim, a todos, que de uma maneira ou outra, ajudaram-me a atingir mais esse objetivo.

“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido.

Agora é hora de compreender mais para temer menos”

Marie Curie

RESUMO

Neste trabalho foram empregados os métodos hidro e solvotérmico para sintetizar três diferentes catalisadores à base de bismuto (Bi_2WO_6 , BiOI e BiVO_4), visando aplicação em fotocatalise heterogênea sob radiação visível. Foram investigadas as influências do tempo de síntese, da calcinação, da adição de polivinilpirolidona (PVP) e do tipo de solvente usado durante a síntese sobre a morfologia, cristalinidade, área superficial específica e *band gap* das amostras. Os catalisadores foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de refletância difusa (ERD), difração de Raios-X (DRX) e adsorção de N_2 .

Para avaliar a atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas foram realizados experimentos em um reator batelada agitado, com o catalisador em suspensão e uma lâmpada de LED como fonte de radiação visível. As moléculas testes escolhidas foram o corante rodamina B, para determinação das amostras com maior atividade e, posteriormente, o fármaco prednisolona, sendo então estudados a influência da concentração de catalisador e do pH inicial do meio reacional.

Foram realizados, também, ensaios de toxicidade com o organismo *Lactuca sativa* – sementes de alface, para avaliar a toxicidade da prednisolona pura, da mistura água e catalisador de BiOI e das alíquotas provenientes da reação de degradação da prednisolona após diferentes tempos.

As amostras de Bi_2WO_6 apresentaram boa cristalinidade e semelhanças morfológicas apesar dos diferentes tratamentos. As amostras de BiOI , por sua vez, apresentaram diferenças significativas de morfologia, de microesferas para microplacas, quando foi feita a mudança de solvente e a amostra de BiVO_4 apresentou um formato de paralelepípedo. Nos testes fotocatalíticos com a rodamina B, o catalisador que se mostrou mais ativo foi o BiOI cuja síntese continha PVP e etilenoglicol ($k_{\text{ap}} = 0,0207 \text{ min}^{-1}$) e o BiVO_4 foi o que apresentou a menor atividade ($k_{\text{ap}} = 0,0013 \text{ min}^{-1}$). Na degradação da prednisolona, a maior taxa de degradação foi obtida com 1 g L^{-1} de catalisador e no pH natural do fármaco, 6,8. Os ensaios de toxicidade revelaram que nem a prednisolona nem a mistura água e catalisador são tóxicas para as sementes de alface, as alíquotas provenientes da reação, porém, tiveram um aumento de sua toxicidade com o aumento do tempo de reação.

Palavras-chave: catalisadores, bismuto, fotocatalise, radiação visível.

ABSTRACT

In this work, solvo and hydrothermal methods were applied to synthesize three types of bismuth catalysts (Bi_2WO_6 , BiOI and BiVO_4) aiming to the apply it in heterogeneous photocatalysis under visible light. Were investigated the influences of reaction time, calcination, addition of poly (vinyl pyrrolidone) (PVP) and the solvent type during synthesis on their morphology, crystallinity, surface area and band gap. The catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), X-ray powder diffraction (XRD) and nitrogen adsorption/desorption.

To evaluate photocatalytic activity of the synthesized samples, experiments were carried out in a stirred batch reactor, with the catalyst in suspension and a LED lamp as a source of visible light. The test molecules chosen were the rhodamine B dye for determination of the samples with higher activity and subsequently the drug prednisolone, and then was studied the effect of catalyst concentration and initial pH of the reaction medium.

Toxicity tests were also performed with organism *Lactuca sativa* – lettuce seeds, to the toxicity of pure prednisolone, water and BiOI catalyst mixture and aliquots from prednisolone degradation after different reaction times.

As a result, the Bi_2WO_6 samples presented good crystallinity and morphological similarities despite having undergone different treatments. The BiOI catalysts presented a significant difference in morphology, microspheres to microplates, when changed the solvent, while the BiVO_4 sample presented a parallelepiped shape. In the photocatalytic tests with rhodamine B, the catalyst with the highest activity was BiOI, containing PVP and ethylene glycol ($k_{\text{ap}} = 0.0207 \text{ min}^{-1}$) in its synthesis, and the BiVO_4 was the catalyst with the lowest activity ($k_{\text{ap}} = 0.0013 \text{ min}^{-1}$). In the prednisolone degradation, the highest degradation rate was obtained with 1 g L^{-1} of catalyst and natural pH of the drug, 6.8. The toxicity tests showed that neither prednisolone nor water and catalyst mixture are toxic to lettuce seeds, aliquots from reaction, however, had an increase in their toxicity with increasing reaction time.

Keywords: catalysts, bismuth, photocatalysis, visible radiation

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Mecanismo simplificado para a fotoexcitação de um semiconductor.	20
Figura 2.2 - Diversas morfologias de catalisadores de Bi_2WO_6 encontrados na literatura.....	25
Figura 2.3 - Diferentes morfologias de catalisadores de BiOI encontrados na literatura.	29
Figura 2.4 - Diferentes morfologias de catalisadores de BiVO_4	32
Figura 2.5 - Estrutura molecular da rodamina B.....	36
Figura 2.6 - Estrutura molecular da prednisolona.....	37
Figura 3.1 - Esquema do aparato experimental utilizado nos experimentos fotocatalíticos....	43
Figura 3.2 - Esquematização da correção do efeito da evaporação do solvente (valores hipotéticos e desenho fora de proporção).	47
Figura 3.3 - Imagens de ensaios de toxicidade utilizando sementes de alface.	51
Figura 4.1 - Imagens MEV das amostras de Bi_2WO_6 após (a) 8 horas (b) 16 horas (c) 24 horas e (d) 48 horas de autoclave; (e) após calcinação a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.....	52
Figura 4.2 - Imagens MEV das amostras de Bi_2WO_6 após 16 horas de autoclave: (a) sem adição e (b) com adição de PVP na síntese.....	53
Figura 4.3 - Mecanismo de formação da microesfera de Bi_2WO_6	54
Figura 4.4 - Imagens MEV das amostras de BiOI : (a) EG sem PVP; (b) EG com PVP; (c) Água.....	54
Figura 4.5 - Imagens MEV da amostra de BiVO_4	55
Figura 4.6 - Mecanismo de formação dos paralelepípedos de BiVO_4	55
Figura 4.7 - Análise de DRX da amostra de Bi_2WO_6 após 16 horas de autoclave.	56
Figura 4.8 - Análise de DRX da amostra de BiOI	57
Figura 4.9 - Análise de DRX da amostra de BiVO_4	58
Figura 4.10 - (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e (b) Distribuição do tamanho de poros para diferentes amostras de Bi_2WO_6	59
Figura 4.11 - a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e (b) Distribuição do tamanho de poros para as amostras de BiOI	60
Figura 4.12 - (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e (b) Distribuição do tamanho de poros da amostra de BiVO_4	61
Figura 4.13 - Correlação entre área superficial específica e % de degradação de diferentes compostos para catalisadores de bismuto.	62
Figura 4.14 - Curvas de absorção UV-visível para diferentes amostras de Bi_2WO_6	63

Figura 4.15 - Curvas de absorção UV-visível para diferentes amostras de BiOI.....	64
Figura 4.16 - Curva de absorção UV-visível para amostra de BiVO ₄	64
Figura 4.17 - Tentativa de correlação entre band gap e % de degradação de diferentes compostos para catalisadores de bismuto.....	65
Figura 4.18 - Degradação de RB por radiação visível na ausência de catalisador.....	66
Figura 4.19 - Adsorção de rodamina B sobre a superfície de diferentes catalisadores.....	67
Figura 4.20 - Efeito da concentração de catalisador na degradação da rodamina B.....	68
Figura 4.21 - Degradação fotocatalítica de RB com Bi ₂ WO ₆ , sob radiação visível, na ausência e presença de catalisadores com diferentes tempos de reação.....	69
Figura 4.22 - Degradação fotocatalítica de RB, sob radiação visível, na ausência e presença de catalisadores de Bi ₂ WO ₆ com e sem a adição de PVP.....	70
Figura 4.23 - Degradação fotocatalítica de RB com Bi ₂ WO ₆ , sob radiação visível, na ausência e presença de catalisadores com diferentes tratamentos.....	70
Figura 4.24 - Degradação fotocatalítica de RB com BiOI, sob radiação visível, na ausência e presença de catalisadores com diferentes tratamentos.....	71
Figura 4.25 - Degradação fotocatalítica de RB, sob radiação visível, na ausência e presença do catalisador de BiVO ₄ (C _{cat} = 1,0 g L ⁻¹ , C _{RB} = 25 mg L ⁻¹ , T = 30 °C e 600 W m ⁻²).....	72
Figura 4.26 - Cinética de pseudoprimeira ordem para degradação fotocatalítica da rodamina B (C _{cat} = 1,0 g L ⁻¹ , C _{RB} = 25/50 mg L ⁻¹ , T = 30 °C e 600 W m ⁻²).....	73
Figura 4.27 - Correlação entre a área superficial e a constante cinética para os catalisadores de bismuto e o TiO ₂	74
Figura 4.28 - Tentativa de correlação entre band gap e a constante cinética para os catalisadores de bismuto e o TiO ₂	74
Figura 4.29 - Cromatograma da solução aquosa de prednisolona 20 mg L ⁻¹	75
Figura 4.30 - Curva de calibração da concentração de prednisolona.....	76
Figura 4.31 - Teste para a determinação do aumento na concentração de prednisolona devido à evaporação (C _{PL} = 20 ppm, pH = 6,8 e T = 30 °C).....	76
Figura 4.32 - Degradação da prednisolona por radiação visível na ausência de catalisador....	77
Figura 4.33 - Adsorção de prednisolona sobre a superfície de diferentes catalisadores.....	78
Figura 4.34 - Comparação entre catalisadores de bismuto na degradação da prednisolona sob radiação visível (C _{PL} = 20 mg L ⁻¹ , C _{cat} = 1 g L ⁻¹ , pH = 6,8, T = 30 °C e 600 W m ⁻²).....	79
Figura 4.35 - Efeito da concentração do catalisador na degradação da prednisolona.....	80
Figura 4.36 - Efeito do pH inicial sobre a degradação fotocatalítica da prednisolona.....	80

Figura 4.37 - Cromatogramas dos ensaios de degradação fotocatalítica da prednisolona utilizando BiOI como catalisador.	81
Figura 4.38 - Inibição da germinação de sementes de alface na presença de diferentes soluções: (1) prednisolona 20 mg L ⁻¹ , (2) água + BiOI, (3) alíquota após 90 minutos de reação e (4) alíquota após 180 minutos de reação.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - pH, morfologia, band gap de amostras de Bi_2WO_6 e redução fotocatalítica da rodamina B ($C_{\text{cat}} = 2,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ e 500 W).	24
Tabela 2.2 - Área superficial específica, volume específico, band gap de BiOX e redução fotocatalítica do alaranjado de metila ($C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{AM}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e 500 W).	26
Tabela 2.3 - Área superficial específica, band gap dos catalisadores de BiOX e constante cinética da RB e TC ($C_{\text{cat}} = 0,4 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 15 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{TC}} = 40 \text{ mg L}^{-1}$ e 500 W).	26
Tabela 2.4 - Área superficial específica, Band Gap do BiOBr e redução fotocatalítica do alaranjado de metila ($C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{AM}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e 200 mW cm^{-2}).	27
Tabela 2.5 - Área superficial específica, band gap, diâmetro dos poros do BiOI e $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ e redução fotocatalítica do alaranjado de metila ($C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{PTBP}} = 60 \text{ mg L}^{-1}$ e 1000 W).	28
Tabela 2.6 - Band gap do BiVO_4 e redução fotocatalítica do azul de metileno	30
Tabela 2.7 - Efeito do pH na morfologia e band gap do BiVO_4 e redução fotocatalítica do azul de metileno ($C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{AzM}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e 1000 W m^{-2}).	31
Tabela 2.8 - Band Gap e morfologia dos catalisadores de BiVO_4 e redução fotocatalítica da rodamina B ($C_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ e radiação solar).	32
Tabela 2.9 - Morfologia, tamanho médio e adsorção no escuro dos catalisadores e redução fotocatalítica do azul de metileno ($C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{AzM}} = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e 500 W).	34
Tabela 2.10 - Área superficial específica, volume específico, diâmetro médio dos poros e band gap dos catalisadores e redução fotocatalítica da rodamina B.	35
Tabela 2.11 - Propriedades físico-químicas da prednisolona.	37
Tabela 3.1 - Lista dos reagentes utilizados no trabalho.	39
Tabela 3.2 - Lista dos equipamentos utilizados no trabalho.	40
Tabela 3.3 - Condições dos ensaios de degradação da rodamina B.	48
Tabela 3.4 - Condições dos ensaios de degradação da prednisolona nos testes de comparação entre os catalisadores.	49
Tabela 3.5 - Condições dos ensaios de degradação da prednisolona nos testes para determinação do pH ótimo.	49
Tabela 3.6 - Condições dos ensaios de degradação da prednisolona nos ensaios de longa duração.	50

Tabela 4.1 - Área superficial específica, volume específico dos poros e diâmetro médio das amostras de Bi_2WO_6	58
Tabela 4.2 - Área superficial específica, volume específico e diâmetro médio dos poros das amostras de BiOI	61
Tabela 4.3 – Valores de band gap das amostras de Bi_2WO_6	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Alaranjado de metila
AzM	Azul de metileno
BC	Banda de condução
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
BV	Banda de valência
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DBSS	Dodecil benzeno sulfonato de sódio
DRX	Difração de Raios X
DTPA	Ácido dietilenotriamina penta acético
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
EG	Etilenoglicol
ERD	Espectroscopia de Refletância Difusa
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	Comissão Mista em Padrões de Difração
LED	Diodo Emissor de Luz
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
POA	Processos Oxidativos Avançados
PTBP	t-butilfenol
PVP	Polivinilpirolidona
RB	Rodamina B
SDS	Dodecil sulfato de sódio
TC	Tetraciclina

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{AM}	Concentração de alaranjado de metila (mg L^{-1})
C_{AZM}	Concentração de azul de metileno (mg L^{-1})
C_{RB}	Concentração de rodamina B (mg L^{-1})
C_{PL}	Concentração de prednisolona (mg L^{-1})
C_{cat}	Concentração de catalisador (g L^{-1})
D_p	Diâmetro dos poros (nm)
h	Horas
PI	Ponto isoelétrico
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	19
2.1.1	<i>Mecanismo das reações fotocatalíticas.....</i>	<i>20</i>
2.1.2	<i>Parâmetros de uma reação fotocatalítica</i>	<i>21</i>
2.2	CATALISADORES DE BISMUTO	21
2.2.1	<i>Tungstato de bismuto (Bi_2WO_6).....</i>	<i>23</i>
2.2.2	<i>Oxi-halogenetos de bismuto ($BiOX$).....</i>	<i>25</i>
2.2.3	<i>Vanadato de bismuto ($BiVO_4$).....</i>	<i>29</i>
2.2.4	<i>Molibdato de bismuto (Bi_2MoO_6).....</i>	<i>33</i>
2.3	INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE AS ESPÉCIES QUÍMICAS UTILIZADAS NO TRABALHO.....	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	REAGENTES, MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	39
3.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	40
3.2.1	<i>Síntese de Bi_2WO_6.....</i>	<i>40</i>
3.2.2	<i>Síntese de $BiOI$</i>	<i>41</i>
3.2.3	<i>Síntese de $BiVO_4$.....</i>	<i>41</i>
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	41
3.4	SISTEMA FOTOCATALÍTICO.....	42
3.4.1	<i>Realização dos experimentos fotocatalíticos.....</i>	<i>43</i>
3.5	SISTEMA ANALÍTICO.....	45
3.5.1	<i>Espectrofotometria UV/ visível.....</i>	<i>45</i>
3.5.2	<i>Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)</i>	<i>45</i>
3.6	ENSAIOS PRELIMINARES	46
3.6.1	<i>Fotólise</i>	<i>46</i>
3.6.2	<i>Adsorção.....</i>	<i>46</i>
3.6.3	<i>Evaporação do solvente</i>	<i>47</i>
3.6.4	<i>Concentração de catalisador</i>	<i>48</i>
3.7	DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA RODAMINA B	48
3.8	DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DA PREDNISOLONA	48

3.8.1	<i>Testes de comparação entre Bi₂WO₆, BiOI e BiVO₄</i>	49
3.8.2	<i>Ensaio para determinação do pH ótimo</i>	49
3.8.3	<i>Ensaio de Longa Duração</i>	49
3.9	ENSAIOS DE TOXICIDADE	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES DE BISMUTO	52
4.1.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	52
4.1.2	<i>Difração de Raios - X</i>	56
4.1.3	<i>Análise da área superficial</i>	58
4.1.4	<i>Determinação da energia de band gap</i>	62
4.2	DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	65
4.2.1	<i>Degradação fotocatalítica da rodamina B</i>	65
4.2.1.1	Ensaio preliminares	66
4.2.1.2	Ensaio de degradação	68
4.2.2	<i>Degradação fotocatalítica da prednisolona</i>	74
4.2.2.1	Identificação e quantificação da prednisolona	75
4.2.2.2	Ensaio preliminares	76
4.2.2.3	Ensaio de degradação	78
4.3	ENSAIOS DE TOXICIDADE	82
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
	APÊNDICE A - DADOS EXPERIMENTAIS	94
	APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE BAND GAP	99

1 INTRODUÇÃO

A poluição dos meios aquosos é atualmente um grande problema ambiental e vários estudos têm sido feitos com o intuito de desenvolver novas tecnologias de tratamento. Uma das causas desse problema é o descarte inadequado de efluentes que podem conter compostos orgânicos refratários, podendo causar grandes danos à saúde humana e animal.

Existem vários métodos disponíveis para o tratamento de efluentes, como precipitação, coagulação-floculação, adsorção em carbono ativado e tratamento biológico. Esses métodos, no entanto, apresentam algumas limitações como formação de lodo, dificuldade de otimização do processo e alto custo (ANJANEYULU, SREEDHARA CHARY e SAMUEL SUMAN RAJ, 2005; SIVAKUMAR *et al.*, 2014; MA, LI e LIU, 2015). Uma alternativa a esses processos é a fotocatalise heterogênea, um processo avançado de oxidação (POA) e que é considerada uma tecnologia de tratamento de baixo custo operacional e sustentável.

A maioria dos catalisadores atualmente estudados, porém, são ativos somente na região do ultravioleta, que constituiu uma parcela de apenas 3-5% da luz solar (CHANG *et al.*, 2010). Logo, a fim de aproveitar ao máximo a radiação solar, torna-se necessário o desenvolvimento de catalisadores ativos sob irradiação de luz visível.

Nesse contexto, os catalisadores à base de bismuto têm atraído grande interesse por possuírem valores menores de band-gap e uma banda de valência mais dispersa que favorece a mobilidade dos buracos fotogerados, auxiliando as reações de oxidação (KUDO e HIJII, 1999).

A atividade fotocatalítica dos catalisadores à base de bismuto pode ser melhorada modificando-se, por exemplo, a cristalinidade, a morfologia, o tamanho de partícula ou a área superficial (DI PAOLA *et al.*, 2012). Muitos esforços têm sido direcionados neste sentido, destacando-se, por exemplo: (i) os oxi-halogenetos de bismuto, BiOX (X = Cl, Br, I), compostos que apresentam estrutura cristalina tetragonal, caracterizada por placas de Bi₂O₂ intercaladas por placas duplas de átomos de halogênio (ZHANG *et al.*, 2008; LEI *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2012); (ii) o Bi₂WO₆ (tungstato de bismuto), um óxido Aurivillius, que possui uma estrutura em camadas com placas de perovskita de WO₆ (LI *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2007; MA *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2013); (iii) o BiVO₄ (vanadato de bismuto), em sua forma cristalina scheelita monoclinica (ZHANG, CHEN e JIAO, 2006; YANG *et al.*, 2009; LU *et al.*, 2015); (iv) e o Bi₂MoO₆ (molibdato de bismuto), óxido Aurivillius que pertence à

família de óxidos de bismuto com uma estrutura que consiste em camadas de perovskita ($A_{m-1}B_mO_{3m+1}$) entre camadas de óxidos de bismuto (Bi_2O_2) (BI *et al.*, 2007; XU *et al.*, 2009; BI *et al.*, 2013).

Entre os diversos métodos de síntese de catalisadores, os métodos hidro e solvotérmico são os mais utilizados por serem considerados de baixo custo, simples e não necessitarem de altas temperaturas de reação.

Assim, o objetivo principal deste trabalho foi sintetizar três diferentes catalisadores à base de bismuto, Bi_2WO_6 , BiOI e $BiVO_4$, utilizando os métodos solvo/hidrotérmicos e investigar a influência de alguns parâmetros de síntese na morfologia, cristalinidade, área superficial e *band gap*. Os parâmetros avaliados foram: o tempo de síntese, a calcinação e a adição de polivinilpirolidona (PVP) para o Bi_2WO_6 e a influência do solvente e adição de PVP para o BiOI.

Os objetivos secundários foram avaliar a relação entre o tipo de catalisador e sua morfologia e a atividade fotocatalítica na fotodegradação sob radiação visível do corante rodamina B (RB) e do fármaco prednisolona, sendo que para este último, foi investigado também a influência da concentração de catalisador, do pH do meio reacional.

Foram realizados, também, ensaios com o organismo *Lactuca sativa* – sementes de alface, para avaliar a toxicidade da prednisolona pura, da mistura água e catalisador de BiOI e das alíquotas provenientes da reação de degradação da prednisolona após diferentes tempos.

Essa dissertação está dividida em quatro capítulos.

No Capítulo 2 há uma breve introdução sobre fotocatalise heterogênea, seguido pela abordagem das sínteses de catalisadores de bismuto encontradas na literatura e, por último, informações sobre as moléculas a serem degradadas.

No Capítulo 3 são descritos os materiais, equipamentos e métodos empregados na realização do trabalho. No Capítulo 4 trata da apresentação e discussão dos resultados obtidos. E, por último, no Capítulo 5 são sintetizadas as conclusões obtidas com o estudo e algumas sugestões para a continuidade do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O foco desta revisão bibliográfica é a síntese de catalisadores à base de bismuto encontradas na literatura. Além disso, este capítulo apresenta uma breve introdução sobre Processos Oxidativos Avançados (POAs), em especial a Fotocatálise Heterogênea. Ainda, serão apresentadas informações sobre a rodamina B e sobre a Prednisolona.

2.1 Informações gerais sobre a Fotocatálise Heterogênea

Nos últimos 30 anos, muitas pesquisas vêm sendo realizadas com o intuito de desenvolver tecnologias ambientalmente corretas para a remoção de poluentes orgânicos do meio ambiente.

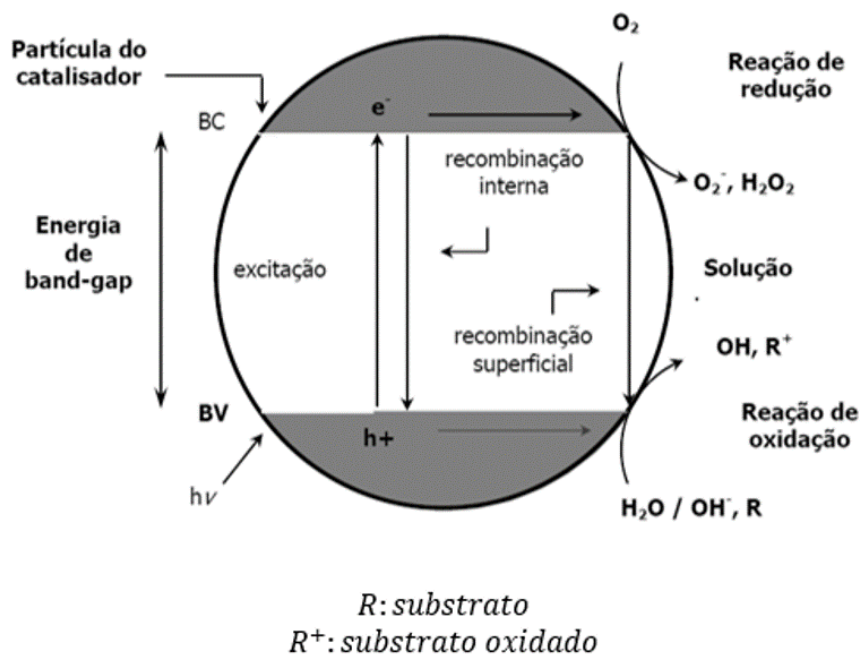
Entre essas novas tecnologias, os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm ganhando destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos, baixa seletividade e baixo custo operacional. POA são basicamente processos de oxidação que provocam a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, através da geração de espécies oxidantes, principalmente de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) (ANDREOZZI *et al.*, 1999; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Os processos podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores sólidos, além de poderem estar ou não sob radiação (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Dentre os POAs, encontra-se a Fotocatálise heterogênea, que envolve a aceleração de uma fotorreação na presença de um catalisador, normalmente um semicondutor. O processo baseia-se no fato de que quando um semicondutor é irradiado com fótons de energia igual ou superior a sua energia de band gap, a absorção desses fótons induz a migração de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), formando-se assim o par elétron-lacuna. Esses pares podem sofrer subseqüentes reações com as espécies presentes no meio reacional, gerando os produtos necessários da oxidação (HERRMANN, 1999; CHATTERJEE e DASGUPTA, 2005).

O mecanismo de fotoexcitação de um semicondutor é mostrado na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Mecanismo simplificado para a fotoexcitação de um semicondutor.



Fonte: Adaptado de SURI *et al.* (1993) *apud* TEIXEIRA e JARDIM (2004).

Assim, a eficiência de uma reação fotocatalítica depende da energia emitida pela radiação incidente, da velocidade de recombinação do par elétron-lacuna e da capacidade da superfície do catalisador em adsorver as moléculas do reagente.

2.1.1 Mecanismo das reações fotocatalíticas

A degradação de compostos orgânicos pode ocorrer por duas rotas distintas: fotocatalise indireta e direta. As condições que favorecem uma rota em detrimento da outra ainda não são muito bem esclarecidas, mas sabe-se que pode ser afetada pelo tipo de catalisador e pela molécula a ser degradada.

a) Fotocatálise direta

Na fotocatalise direta, os poluentes orgânicos são diretamente oxidados na superfície do catalisador, pelas cargas positivas presentes na banda de valência. Na literatura, existem dois mecanismos propostos para esse processo: o mecanismo de Eley-Rideal, no qual os defeitos superficiais no seu estado excitado são os responsáveis por adsorver o composto e degradá-lo em moléculas menores e o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood no qual a lacuna

fotogerada é a responsável por degradar a molécula adsorvida na superfície do catalisador (HERRMANN, 1999; PERA-TITUS *et al.*, 2004).

Entre os dois, o modelo mais aceito é o de Langmuir-Hinshelwood, uma vez que esse considera as etapas de adsorção do reagente na superfície do catalisador, reação superficial e dessorção dos produtos, sendo a etapa da reação superficial responsável pela cinética da reação.

b) Fotocatálise indireta

Na fotocatalise indireta, a degradação do contaminante ocorre por meio de agentes oxidantes, como o radical hidroxila, formados através das reações na superfície do catalisador (PERA-TITUS *et al.*, 2004).

2.1.2 Parâmetros de uma reação fotocatalítica

Além do catalisador, outras variáveis afetam significativamente o processo fotocatalítico, são elas: concentração inicial do contaminante, massa de catalisador, pH inicial do meio reacional, temperatura de operação, características da radiação luminosa e presença de oxidantes auxiliares e de contaminantes iônicos. A maneira como essas variáveis afetam a velocidade das reações fotocatalíticas já foram amplamente discutidas na literatura (OLLIS, PELIZZETTI e SERPONE, 1991; HERRMANN, 1999; GOGATE e PANDIT, 2004; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Os catalisadores ideais para uso em fotocatalise devem apresentar características de semicondutores, ou seja, serem capazes de promover um elétron da banda de valência para a banda de condução através da energia fornecida por um fóton. Nos últimos anos, diversos materiais mostraram ser capazes de atuar como fotocatalisador, como, por exemplo, TiO_2 , ZnO , Cu_2O , WO_3 , Bi_2O_3 , V_2O_5 , BiOCl , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e muitos outros (DI PAOLA *et al.*, 2012).

2.2 Catalisadores de Bismuto

A grande maioria dos catalisadores estudados atualmente é excitada somente na região do ultravioleta, o que dificulta a utilização da luz do sol, uma vez que essa região representa somente 3-5% da radiação solar. A utilização de catalisadores à base de bismuto atrai atenção uma vez que a hibridização dos níveis O-2p e Bi – 6s geram semicondutores com menores

band-gap e com uma banda de valência mais dispersa. Essa banda de valência largamente dispersa favorece a mobilidade dos buracos fotogerados auxiliando as reações de oxidação (KUDO e HIJII, 1999). A atividade fotocatalítica dos catalisadores à base de bismuto tem sido amplamente estudada e melhorada modificando-se, por exemplo, a cristalinidade, microestruturas, morfologia, tamanho de partícula e área superficial.

A síntese desses catalisadores pode ser feita através dos mais variados métodos: hidro/solvotérmico, sol-gel, ultrassom, coprecipitação, micro-ondas, entre outros, sendo os três primeiros os mais comuns.

O método hidrotérmico consiste em uma reação heterogênea baseada no crescimento de monocristais, a partir de uma solução aquosa, em pressão e temperatura acima da ambiente. A síntese é realizada em autoclaves, cilindros de aço que podem ser completamente vedados e que resistem a elevadas temperaturas e pressões por um longo tempo (FENG e XU, 2001). Na síntese hidrotérmica pode-se substituir a água por outros solventes com o intuito de modificar a difusão das espécies químicas. A este método é dado o nome de síntese solvotérmica (DEMAZEAU, 1999).

O chamado método sol-gel refere-se a qualquer rota de síntese de materiais onde, num determinado momento, ocorre uma transição do sistema “sol” para um sistema “gel”. Os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após as reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares (BRINKER e SCHERER, 1990; HIRATSUKA, SANTILLI e PULCINELLI, 1995). ZHANG, G., LI, M., *et al.* (2010), ZHANG, G., LÜ, F., *et al.* (2010) e WU *et al.* (2010) são alguns dos trabalhos encontrados na literatura nos quais catalisadores de bismuto são sintetizados por esse método.

O método de ultrassom, por sua vez, consiste na aplicação de uma potente onda de ultrassom (20 kHz – 10 MHz) para fazer com que as moléculas sofram uma reação química. O fenômeno físico responsável pelo processo é a cavitação acústica, que é a formação, crescimento e implosão de bolhas em um líquido (GEDANKEN, 2004). O emprego de ultrassom na síntese de catalisadores à base de bismuto pode ser encontrado, por exemplo, nos trabalhos de ZHOU, WANG e ZHANG (2007), ZHOU *et al.* (2006) e LI *et al.* (2014).

Dentre os métodos citados, o método hidro/solvotérmico é o mais predominante na literatura, devido principalmente ao baixo custo, simplicidade e baixas temperaturas de

reação. Com base nesta informação, a síntese pelo método hidro/solvotérmico de alguns compostos de bismuto, morfologia e atividade fotocatalítica serão discutidas a seguir.

2.2.1 Tungstato de bismuto (Bi_2WO_6)

Tungstato de bismuto, Bi_2WO_6 , é um típico óxido pertencente à família Aurivillius com fórmula geral $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Si}, \text{Bi}, \text{Na}, \text{K}$ e $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}$) e que possui uma estrutura em camadas. Bi_2WO_6 tem atraído grande interesse nos últimos anos devido as suas propriedades físico-químicas como ferroeletricidade, piezoeletricidade e comportamento catalítico (LIN, X. *et al.*, 2014).

ZHANG e ZHU (2005) sintetizaram nanoplacas quadradas de Bi_2WO_6 utilizando nitrato de bismuto e tungstato de sódio (1:2) como precursores. A influência do tempo e da temperatura de autoclave na morfologia e área superficial das amostras foi estudada. Os resultados mostraram que quanto maior o tempo e a temperatura, mais cristalinas foram as amostras obtidas. O aumento da temperatura afeta também a morfologia das amostras de maneira a formar nanoplacas cada vez maiores e mais finas. Com relação à influência do tempo, foi observado que nanoplacas com formato quadrado somente eram obtidas para tempos superiores a 12 horas, mantendo a temperatura a 160 °C. A atividade fotocatalítica das nanoplacas foi avaliada na degradação do corante Rodamina B, onde se observou que as amostras submetidas a maiores tempos e temperatura apresentaram melhor desempenho na degradação do corante, resultado associado à maior área e menor espessura dessas amostras.

O trabalho de ZHANG *et al.* (2007), por sua vez, propõe a síntese de microesferas do tipo flor, utilizando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e Na_2WO_4 em meio ácido. A solução foi mantida em autoclave a 160 °C variando o tempo de 0 a 20 horas. Foi observado que em tempos inferiores a 4 horas, ocorre a presença de duas estruturas distintas: microesferas e superestruturas do tipo flor. Com o avanço do tempo, as microesferas vão dando lugar às superestruturas e, após 20 horas, somente é observado a presença do catalisador com formato do tipo flor. O band-gap calculado da amostra após 20 horas foi de 2,75 eV. Na fotodegradação do corante rodamina B, o catalisador foi capaz de degradar 87% do corante sob radiação visível.

A adição de surfactantes com o objetivo de direcionar o crescimento das partículas e sintetizar catalisadores em diferentes formatos é um método encontrado em vários trabalhos, como, por exemplo, no estudo de LI *et al.* (2007), no qual é investigado o efeito da adição de polivinilpirrolidona na síntese contendo $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e Na_2WO_4 como precursores. Os autores

demonstraram que o surfactante, PVP, possui um importante papel no crescimento das microesferas, dando origem a estruturas do tipo “flor”, o que não ocorre na ausência do mesmo. A quantidade de PVP adicionada também é um fator que influencia a morfologia das microesferas, pois foi constatado que existe uma quantidade ótima para o qual é observada a formação das microesferas “flor” e que acima ou abaixo dessa quantidade outros tipos de estruturas, como nanoplacas, são observadas.

DAI *et al.* (2010) também utilizam os mesmos precursores e a PVP como surfactante, dissolvendo-a, porém, em uma mistura de água, ácido acético e etanol. Com essa modificação, foram obtidas microesferas ocas de Bi_2WO_6 . O fato de essas microesferas serem ocas faz com que elas tenham uma área superficial muito maior e, conseqüentemente, uma maior atividade na degradação do corante rodamina B quando comparadas com microesferas de outros formatos.

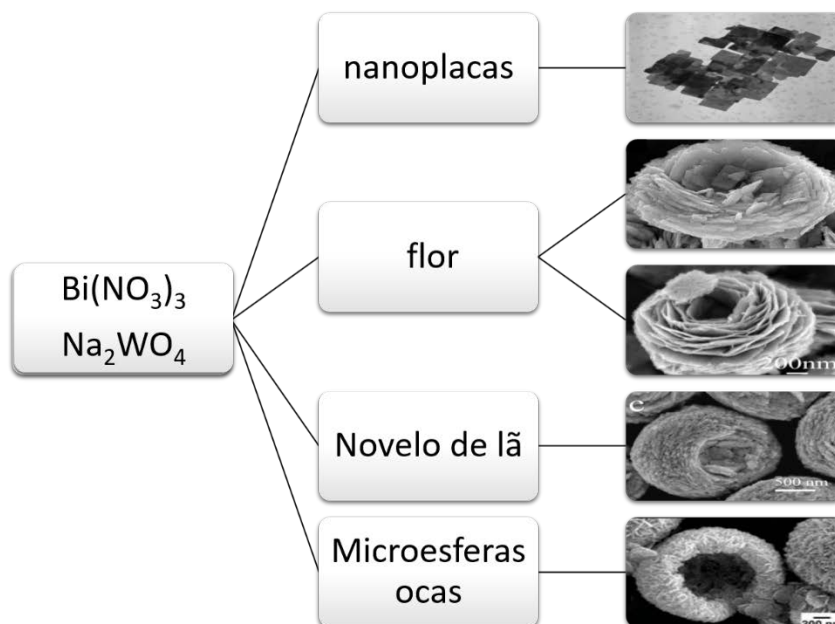
No trabalho de TIAN *et al.* (2011), o surfactante utilizado foi o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e o foco do estudo foi a influência do pH na síntese. Observou-se que em pH alcalinos, além de Bi_2WO_6 , também houve a formação de $\text{Bi}_{14}\text{W}_2\text{O}_{27}$ e que quanto maior o pH, maior a presença deste último. O pH também provocou influência na morfologia das amostras e, subsequentemente, na sua atividade fotocatalítica, como pode ser observado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - pH, morfologia, band gap de amostras de Bi_2WO_6 e redução fotocatalítica da rodamina B ($C_{\text{cat}} = 2,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ e 500 W).

pH	Morfologia	Band Gap (eV)	Degradação da RB após 120 minutos (%)
0,5	novelo de lã	2,68	88,7
2,0	ninho	2,61	91,2
4,0	flor	2,70	82,5
7,0	nanoplacas	2,76	63,9

Fonte: TIAN *et al.* (2011).

A Figura 2.2 apresenta as imagens de algumas das morfologias de catalisadores de Bi_2WO_6 que foram apresentados acima.

Figura 2.2 - Diversas morfologias de catalisadores de Bi_2WO_6 encontrados na literatura.

Fontes: ZHANG e ZHU (2005); LI *et al.* (2007); ZHANG *et al.* (2007); DAI *et al.* (2010); TIAN *et al.* (2011).

2.2.2 Oxi-halogenetos de bismuto (BiOX)

Oxi-halogenetos de bismuto, BiOX (X - Cl, Br, I), são de grande importância devido a suas propriedades ópticas e promissoras aplicações industriais. Todos os compostos BiOX apresentam estrutura cristalina tetragonal, caracterizada por placas de Bi_2O_2 intercaladas por placas duplas de átomos de halogênio (ZHANG *et al.*, 2008). Em compostos BiOX , geralmente, a banda de valência diminui com o aumento do raio atômico de X (LEI *et al.*, 2010).

ZHANG *et al.* (2008) propõem uma síntese solvotérmica de microesferas de BiOX tendo o etilenoglicol como solvente. Como fonte de bismuto foi utilizado o nitrato de bismuto (III) penta-hidratado. Cloreto de potássio, brometo de sódio e iodeto de potássio foram as fontes de halogênios. As misturas permaneceram em autoclave de *Teflon* por 12 horas a $160\text{ }^\circ\text{C}$. A atividade fotocatalítica foi avaliada na fotodegradação do corante alaranjado de metila (AM). Os resultados encontram-se na Tabela 2.2.

O alto valor de band gap, aproximando de valores como o TiO_2 , apresentado pelo BiOCl faz com que, dentre os três oxi-halogenetos, ele seja o menos interessante.

Tabela 2.2 - Área superficial específica, volume específico, band gap de BiOX e redução fotocatalítica do alaranjado de metila ($C_{cat} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{AM} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e 500 W).

BiOX	Área (m^2/g)	Volume (cm^3/g)	Band Gap (eV)	Redução do AM após 3 horas (%)
BiOCl	18,3	0,046	3,22	15
BiOBr	6,8	0,021	2,64	21
BiOI	22,7	0,069	1,77	80

Fonte: ZHANG *et al.* (2008).

No trabalho de LIN, L. *et al.* (2014), microesferas tridimensionais de BiOBr/BiOI foram sintetizadas pelo método solvotérmico e sua atividade fotocatalítica foi avaliada na fotodegradação da rodamina B (RB) e da tetraciclina (TC). Em uma síntese típica $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ e polivinilpirolidona foram dissolvidas em etilenoglicol. NaBr e KI foram adicionados à mistura anterior e a solução foi mantida em autoclave a 160 °C por 12 horas. A quantidade de NaBr e KI foram alteradas de maneira a obter proporções diferentes de BiOBr e BiOI. Os resultados obtidos demonstraram que as esferas são cristalinas e sem impurezas e possuem os picos característicos das fases tetragonais do BiOI bem como do BiOBr. A Tabela 2.3 apresenta alguns dos resultados:

Tabela 2.3 - Área superficial específica, band gap dos catalisadores de BiOX e constante cinética da RB e TC ($C_{cat} = 0,4 \text{ g L}^{-1}$, $C_{RB} = 15 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{TC} = 40 \text{ mg L}^{-1}$ e 500 W).

Catalisador	Área (m^2/g)	Band Gap (eV)	Constante cinética de pseudo-primeira ordem - k (min^{-1})	
			RB	TC
BiOI	40,63	1,71	0,0151	0,0057
10 % BiOBr/BiOI	26,81	1,86	0,0428	0,0141
50 % BiOBr/BiOI	24,44	1,91	0,0555	0,0213
90 % BiOBr/BiOI	30,68	2,32	0,0467	0,0105
BiOBr	36,12	2,60	0,0335	0,0079

Fonte: LIN, L. *et al.* (2014).

LIU *et al.* (2012) estudaram o efeito da viscosidade do solvente no tamanho e na morfologia de cristais de BiOBr. Três diferentes solventes foram escolhidos: etanol, glicerol e etilenoglicol. A fonte de bismuto foi o nitrato de bismuto penta-hidratado e a de bromo, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Em todos os casos, as análises de DRX mostraram que cristais puros de BiOBr foram obtidos e todos apresentarem a fase tetragonal. A intensidade relativa dos picos das fases cristalinas obtidas foi dependente do solvente usado: etilenoglicol e glicerol geraram picos mais intensos do que o etanol. A morfologia dos cristais também sofreu influência do solvente: nano-folhas foram obtidas com etanol, micro-flores com etilenoglicol e outro tipo de microestrutura do tipo “flor” com glicerol. A Tabela 2.4 mostra alguns resultados obtidos, bem como a redução fotocatalítica do alaranjado de metila utilizando os catalisadores sintetizados.

Tabela 2.4 - Área superficial específica, Band Gap do BiOBr e redução fotocatalítica do alaranjado de metila ($C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{AM}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e 200 mW cm^{-2}).

Solvente	Área (m^2/g)	Band Gap (eV)	Redução do AM após 3 horas (%)
Etanol	5,6	2,45	80,6
Etilenoglicol	10,3	2,70	92,9
Glicerol	18,4	2,88	100

Fonte: LIU *et al.* (2012).

Uma vez que BiOI, dentre os três oxi-halogenetos de Bismuto, é o que possui o menor valor de band gap, seu uso na fotocatalise sob radiação visível é bastante interessante. Microesferas de BiOI foram sintetizadas por HAO *et al.* (2012) na presença de polivinilpirrolidona com diferentes massas moleculares (PVP-K15, PVP-K30 e PVP-K90). Nitrato de bismuto e iodeto de potássio foram os precursores. Os resultados mostram que microesferas somente foram observadas na presença de PVP. Embora as morfologias das amostras foram todas microesferas em 3D, microesferas mais regulares, com grande área superficial, morfologia bem delineada e melhor dispersão foram obtidos quando 0,2 g de PVP-K30 estava presente na solução precursora. O valor de band gap calculado para as microesferas foi de 1,91 eV. O catalisador sintetizado foi capaz de degradar 94% da tetraciclina em 120 minutos sob radiação visível.

No trabalho de LEI *et al.* (2010) por sua vez, é proposto a síntese de nano-flocos de BiOI através da agitação magnética por 20 minutos de nitrato de bismuto, etanol e iodeto de potássio. O autor demonstra que a formação dos nano-flocos é altamente dependente da quantidade de KI adicionado e nano-flocos perfeitamente formados somente são observados quando KI na proporção estequiométrica é adicionado. O valor de band gap foi estimado em 1,83 eV e a área superficial obtida foi de $8,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A atividade fotocatalítica do catalisador foi testada na degradação de 3 corantes: rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila e, após 3 horas de reação, a redução obtida foi de 100%, 30% e 60%, respectivamente.

XIAO *et al.* (2014) comparam a utilização de catalisadores de BiOI e $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$, que foram sintetizados pelo método solvotérmico com os mesmos precursores e etilenoglicol como solvente, sendo que na síntese do segundo, o pH foi ajustado para 9. Os resultados demonstram que o meio alcalino proporciona a formação de oxidetos com diferentes proporções de oxigênio e iodo. A explicação para esse fato é que, na ausência de OH^- , o etilenoglicol impede a rápida hidrólise do nitrato de bismuto, que só irá ocorrer quando a temperatura aumentar. Já no caso da solução alcalina, o nitrato de bismuto sofre rápida hidrólise, antes mesmo do aquecimento, formando BiOI. Aos poucos a hidroxila vai substituindo os íons I⁻ na estrutura dando origem ao $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$. Na Tabela 2.5 estão algumas informações resultantes das caracterizações feitas nos catalisadores sintetizados, bem como a redução obtida na degradação de t-butilfenol (PTBP) sob radiação visível.

Tabela 2.5 - Área superficial específica, band gap, diâmetro dos poros do BiOI e $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ e redução fotocatalítica do alaranjado de metila ($C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{PTBP}} = 60 \text{ mg L}^{-1}$ e 1000 W).

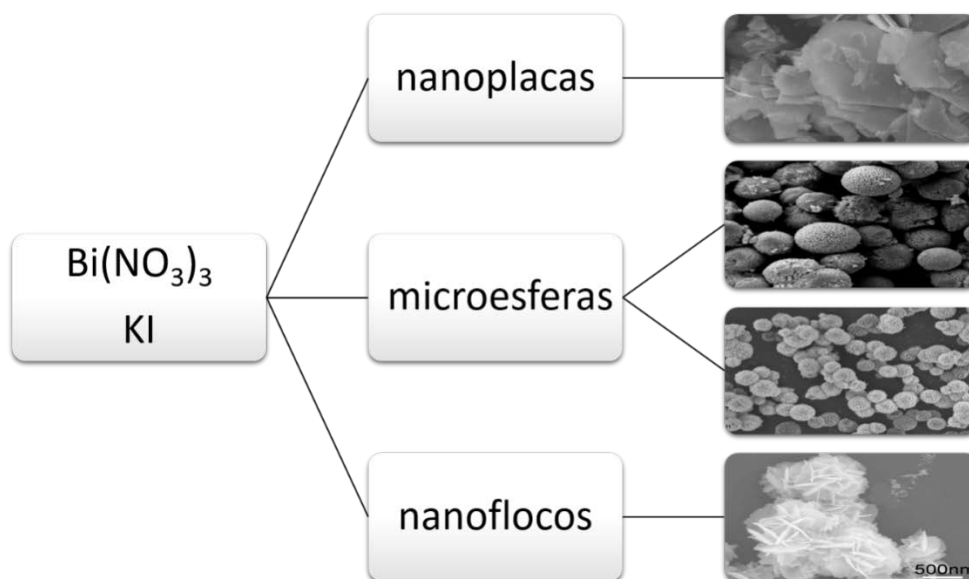
Catalisador	Área (m^2/g)	Band Gap (eV)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Redução do t- butilfenol após 90 minutos (%)
BiOI	18,1	1,83	22,6	48,0
$\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$	38,6	2,17	20,5	99,8

Fonte: XIAO *et al.* (2014).

O melhor desempenho dos nano-flocos de $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ são atribuídos a sua grande capacidade de adsorção, forte capacidade redox e a sua estrutura micro/nano.

A Figura 2.3 apresenta algumas imagens das morfologias de catalisadores de BiOI.

Figura 2.3 - Diferentes morfologias de catalisadores de BiOI encontrados na literatura.



Fontes: ZHANG *et al.* (2008); LEI *et al.* (2010); HAO *et al.* (2012); LIN, L. *et al.* (2014).

2.2.3 Vanadato de bismuto (BiVO_4)

Compostos baseados em BiVO_4 têm sido amplamente estudados ao longo das últimas duas décadas, pois eles são muito usados nas indústrias para fornecer pigmentação amarelada, uma vez que são compostos inorgânicos livres de chumbo, cádmio e cromo. BiVO_4 também exibe várias propriedades tecnológicas, tais como ferroelasticidade e condutividade (ZHANG *et al.*, 2006). Dentre as três possíveis estruturas cristalinas: zircônia tetragonal, scheelita tetragonal e scheelita monoclinica, somente a última demonstrou boa atividade fotocatalítica sob radiação visível (YANG *et al.*, 2009).

ZHANG *et al.* (2006) propõem a síntese de nano-folhas de BiVO_4 pelo método hidrotérmico. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e metavanadato de amônio (NH_4VO_3) foram usados como matérias-primas e dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBSS) como agente de direção da morfologia. Caracterizações mostraram que nano-folhas bem definidas foram obtidas, com espessuras de 10-40 nm e que na degradação da rodamina B elas apresentaram maior atividade fotocatalítica em comparação com BiVO_4 na sua forma amorfa.

No trabalho de YANG *et al.* (2009) foram estudados a influência do surfactante e da temperatura na síntese de catalisadores de BiVO_4 . Os precursores escolhidos foram $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e NH_4VO_3 e o surfactante foi o dodecil sulfato de sódio (SDS). As amostras

foram sintetizadas com e sem a presença de SDS, nas temperaturas de 180 e 220 °C. Análises de DRX mostraram que para as amostras sintetizadas através da adição de SDS, os picos são mais estreitos do que as sem SDS à mesma temperatura. Isso sugere que o surfactante melhora a cristalinidade do BiVO₄. A influência do surfactante na morfologia das partículas também foi observada, uma vez que amostras sem surfactantes não apresentaram uma morfologia bem definida. Na presença de SDS e na temperatura de 220 °C, as amostras apresentaram um formato de decaedro (amostra D). Todas as amostras apresentaram absorção na região do visível (420-780 nm), sendo que a amostra D foi a que apresentou a maior absorção e, conseqüentemente, melhores resultados de fotodegradação.

BiVO₄ do tipo scheelita monoclinica foram sintetizadas pelo método hidrotérmico na presença de diferentes quantidades de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) no trabalho de MA *et al.* (2015). O estudo também avaliou o efeito da temperatura na síntese do catalisador em questão. Para as amostras contendo EDTA, em todas as temperaturas estudadas, 140 a 210 °C, estruturas do tipo scheelita monoclinica foram obtidas, já na ausência de EDTA somente na temperatura máxima, a mesma estrutura foi obtida pura. Com relação à morfologia, foi observado que nas amostras que não continham EDTA, grandes partículas esféricas foram formadas, enquanto que nas que continham o mesmo, as partículas possuíam estruturas poligonais. E, o tamanho das partículas diminui com o aumento da quantidade de EDTA.

Tabela 2.6 - Band gap do BiVO₄ e redução fotocatalítica do azul de metileno (C_{cat} = 1,0 g L⁻¹, C_{AzM} = 10mg L⁻¹ e 500 W).

Catalisador	Band Gap (eV)	Redução do azul de metileno após 4 horas (%)
Ausência de EDTA a 170 °C	2,81	40,0
3 mmol de EDTA a 170 °C	2,48	90,8
3 mmol de EDTA a 190 °C	2,47	91,0

Fonte: MA *et al.* (2015).

Nos ensaios de fotodegradação catalítica do azul de metileno (AzM), foi observado que as amostras contendo EDTA apresentaram melhor atividade em comparação às que não continham. E que quanto maior a temperatura, maior a atividade dos catalisadores em ambos os casos. Com relação à quantidade de EDTA adicionado à síntese, concluiu-se que quanto

maior a quantidade, maior a atividade fotocatalítica, até que se atinja um valor máximo, 3 mmol, a partir do qual a atividade começa a diminuir.

No estudo de LU *et al.* (2015), citrato de sódio foi usado com um direcionador de estrutura na preparação de BiVO_4 com diferentes morfologias através do método hidrotérmico. O efeito do pH na síntese também foi investigado. Os resultados demonstraram que em toda a faixa de pH analisada, foram obtidas a forma cristalina scheelita monoclinica. A morfologia das partículas mostrou-se altamente influenciável pelo pH, como mostrado na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Efeito do pH na morfologia e band gap do BiVO_4 e redução fotocatalítica do azul de metileno ($C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{AzM}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$ e 1000 W m^{-2}).

pH	Band Gap (eV)	Morfologia	Redução do azul de metileno após 225 minutos (%)
1	2,44	“tipo amendoim”	95,51
4	2,45	caroço de azeitona	67,68
7	2,45	quadrilátero	84,49
9	2,44	estrela de 4 pontas	76,32
10	2,37	irregular	73,92

Fonte: LU *et al.* (2015).

DONG *et al.* (2014), por sua vez, também investigaram a influência do pH na morfologia de partículas de BiVO_4 , sem a adição, porém, de surfactante na síntese. Como precursores foram utilizados o $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ dissolvida em uma mistura de água/etanol/ácido acético e o NH_4VO_3 dissolvido em amônia ou hidróxido de sódio. Nas amostras contendo amônia, análises de DRX mostraram que todas as amostras apresentaram os picos correspondentes a estrutura scheelita monoclinica e que a intensidade dos picos aumenta com o aumento do pH, para valores de pH até 7,38. O efeito do pH na intensidade dos picos também é observado nas amostras contendo hidróxido de sódio. A Tabela 2.8 mostra os resultados obtidos para valores de band gap das amostras sintetizadas bem como a atividade fotocatalítica das mesmas na degradação da Rodamina B sob radiação solar.

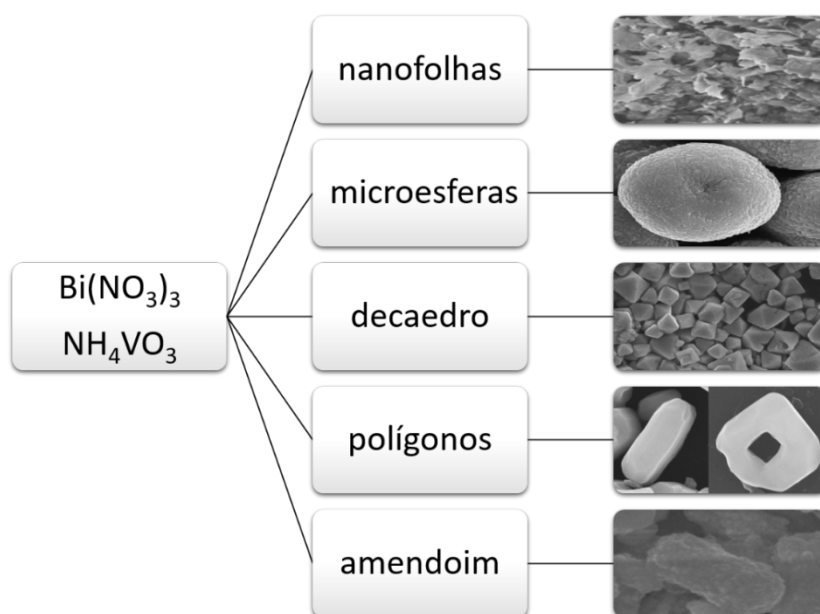
Tabela 2.8 - Band Gap e morfologia dos catalisadores de BiVO_4 e redução fotocatalítica da rodamina B ($C_{\text{cat}} = 0,5 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ e radiação solar).

Solvente	pH	Band Gap (eV)	Morfologia	Redução do azul de metileno após 10 horas (%)
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4,09	2,40	“tipo amendoim”	59,0
	6,01		haltere	50,0
	6,26	2,43	haltere fino	89,0
	6,45		tipo flor	59,0
	7	2,45	ramos de agulhas	59,0
NaOH	4,9	2,28	microesferas	97,0
	6,26	2,40	caroço de azeitona	97,0
	7	2,45	maço de varetas	60,0

Fonte: DONG *et al.* (2014).

A morfologia de alguns catalisadores de BiVO_4 mencionados acima encontram-se na Figura 2.4.

Figura 2.4 - Diferentes morfologias de catalisadores de BiVO_4 .



Fontes: ZHANG *et al.* (2006); YANG *et al.* (2009); LU *et al.* (2015); MA *et al.* (2015).

Alguns estudos, no entanto, indicaram que a fotoatividade de catalisadores puros de BiVO_4 pode ser relativamente baixa devido a sua dificuldade na separação dos pares elétron-lacuna fotogerados. Alguns autores, então, propõem a dopagem de BiVO_4 com óxidos ou metais, na tentativa de coibir essa recombinação (XU *et al.*, 2008). ZHOU *et al.* (2011) sintetizam uma série de partículas de M-BiVO_4 (M = Ag, Co e Ni) através do processo sol-gel. Os precursores utilizados foram o Bi_2O_3 , V_2O_5 , AgNO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ e o agente quelante foi o ácido dietilenotriamina penta acético (DTPA). ZHANG e ZHANG (2010) propõem a síntese de esferas de Ag/BiVO_4 pelo método hidrotérmico tendo como fonte de prata o AgNO_3 . E XU *et al.* (2008) sintetizam BiVO_4 impregnado com ferro, cobalto e cobre através do método de impregnação úmida.

2.2.4 Molibdato de bismuto (Bi_2MoO_6)

Bi_2MoO_6 também é um típico óxido Aurivillius que pertence à família de óxidos de bismuto com uma estrutura que consiste em camadas de perovskita entre camadas de óxidos de bismuto (Bi_2O_2) (BI *et al.*, 2007). Ele possui a fórmula geral $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$, onde $n = 3, 2$ ou 1 , que correspondem às fases α , β e γ , respectivamente. Molibdato de bismuto foi usado durante muitos anos como catalisador de oxidação seletiva e pigmento e, nas últimas décadas, vem sendo usado como fotocatalisador ativo na região visível (LI *et al.*, 2015).

A síntese hidrotérmica de nanoplacas de $\gamma - \text{Bi}_2\text{MoO}_6$ tendo a PVP como surfactante é descrita no trabalho de XU *et al.* (2009). Os precursores escolhidos foram o $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, que foram dissolvidos em água juntamente com o PVP K30 e mantidos em autoclave por 12 horas a 160°C . As análises de DRX permitiram concluir que as partículas obtidas correspondiam à fase ortorrômbica do molibdato de bismuto. Quando comparadas as amostras contendo ou não o surfactante, as análises mostraram que a adição de PVP promove uma maior cristalinidade no catalisador. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitem observar que a morfologia das partículas também é influenciada pelo surfactante, uma vez que nanoplacas são obtidas na presença de polivinilpirolidona, enquanto que nanopartículas com formato indefinido são obtidas na sua ausência. Os valores de band gap calculados foram 2,48 e 2,50 eV para as nanopartículas e nanoplacas, respectivamente.

ZHANG, L. *et al.* (2010) estudam a influência do pH na síntese hidrotérmica de catalisadores de Bi_2MoO_6 . Na síntese, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em ácido nítrico e tiveram o pH ajustado nos valores de 1, 3, 5, 7, 9, 11 e 13 com amônia

concentrada. Em sequência, foram mantidos em autoclave a 180 °C por 24 horas. Os picos de difração obtidos de todas as amostras podem ser atribuídos à fase *koecilinita* pura. À medida que o pH aumenta, um aumento da cristalinidade é observado. O pH também influencia na orientação das partículas ao longo do seu crescimento, fazendo com que se tenham diferentes morfologias nos catalisadores obtidos sob sínteses ácidas e básicas. Os valores de band gap calculados foram de 2,81 a 2,85 eV. A atividade fotocatalítica das amostras foi avaliada na degradação fotocatalítica do azul de metileno e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 - Morfologia, tamanho médio e adsorção no escuro dos catalisadores e redução fotocatalítica do azul de metileno ($C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{AzM}} = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e 500 W).

pH	Morfologia	Adsorção no escuro após 60 minutos (%)	Redução do azul de metileno após 120 minutos (%)
1		45	
3	nanofolhas	74	90
5		76	
7		32	
9		27	
11	nanoplacas	18	9
13		9	

Fonte: ZHANG, L. *et al.* (2010).

No estudo de BI *et al.* (2013), foi investigado o efeito do solvente na estrutura, morfologia e fotoatividade do molibdato de bismuto sintetizado pelo método hidro/solvotérmico. A síntese consistia em misturar $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ em diferentes solventes (água, etilenoglicol e isopropanol), ajustar o pH com amônia para 9 e manter por 24 horas a 160 °C em autoclave de Teflon. Análises de DRX mostraram que o solvente não afeta a fase cristalina do Bi_2MoO_6 , mas afeta a cristalinidade das amostras: água > isopropanol > etilenoglicol em ordem de cristalinidade. Verificou-se também que as condições de reação desempenham um importante papel na morfologia dos catalisadores. Quando a água era o solvente, nanofios são observados. Alterando de água para álcoois, a morfologia muda para nanoplacas uniformes, sendo que a diferença entre isopropanol e

etilenoglicol está no tamanho das nanoplacas. A Tabela 2.10 apresenta alguns resultados de caracterização das amostras, bem como o resultado do desempenho fotocatalítico na degradação da rodamina B.

Tabela 2.10 - Área superficial específica, volume específico, diâmetro médio dos poros e band gap dos catalisadores e redução fotocatalítica da rodamina B ($C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e 15 mW cm^{-2}).

Solvente	Área (m^2/g)	Diâmetro médio dos poros (nm)	Band Gap (eV)	Redução da RB após 2 horas (%)
Água	3,8	6,7	2,63	51
Isopropanol	8,5	9,0	2,58	74
Etilenoglicol	24,3	28,0	2,61	100

Fonte: BI *et al.* (2007).

Catalisadores ocas são conhecidos por possuírem maior atividade fotocatalítica quando comparados com seus homólogos sólidos, devido ao seu uso mais eficiente da luz por meio das múltiplas reflexões de luz dentro da sua cavidade, grande área superficial e alta eficiência de separação dos pares elétrons-lacunas gerados (TIAN *et al.*, 2011). HOU *et al.* (2015), então, propõem a síntese de microesferas ocas de Bi_2MoO_6 sem a adição de nenhum surfactante, tendo como precursores $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ e $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ dissolvidos em etanol e glicerol. Os resultados das análises de DRX mostraram que molibdato de bismuto em sua forma ortorrômbica foram obtidos e nenhuma impureza foi observada. O diâmetro médio das esferas foi de $1,2 \mu\text{m}$, a área superficial específica foi de $35,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e o band gap calculado foi de $2,51 \text{ eV}$. Testes fotocatalíticos mostraram que as microesferas ocas foram capazes de degradar 100% do azul de metileno em 240 minutos.

LI *et al.* (2015), por sua vez, sintetizaram de microesferas de Bi_2MoO_6 no formato “*yolk-shell*” através de um método solvotérmico, tendo como precursores o $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, dissolvidos em etanol e etilenoglicol. A caracterização das amostras obtidas mostrou que esferas com estruturas “*yolk-shell*” foram obtidas com diâmetro médio de $1,5 \mu\text{m}$, área superficial de $27,53 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, diâmetro médio dos poros de $23,25 \text{ nm}$ e que os planos cristalinos obtidos são os planos característicos do molibdato de bismuto. Testes fotocatalíticos mostraram que os catalisadores nesse formato foram capazes de degradar 97% da rodamina B em 240 minutos, porcentagem muito superior quando comparado com

catalisadores em outros formatos (nanopartículas, nanofolhas e microesferas) obtidos pelos mesmos precursores.

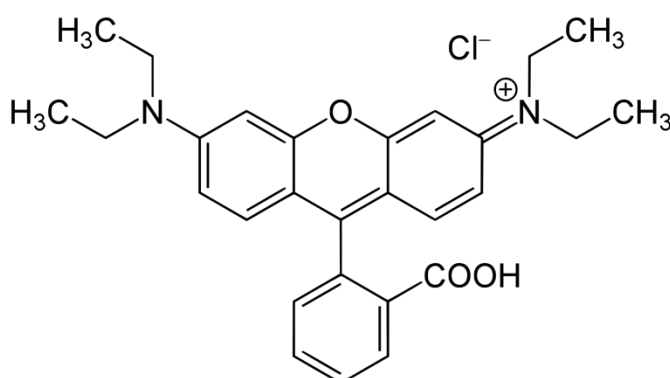
Em resumo, a síntese de catalisadores à base de bismuto é feita utilizando nitrato de bismuto (III) penta-hidratado como fonte de bismuto. Os parâmetros de reação mais estudados são: o solvente, sendo a água o mais comum; o pH; a adição de surfactante, como a PVP, o SDS e o CTAB e a temperatura. A atividade fotocatalítica, sob radiação visível, dos catalisadores sintetizados é avaliada mais comumente na fotodegradação de corantes.

2.3 Informações gerais sobre as espécies químicas utilizadas no trabalho

Neste trabalho, foram empregadas como moléculas alvo a rodamina B e a prednisolona.

A rodamina B é um corante pertencente ao grupo dos xantenos e família das fluoronas. É usado principalmente em aplicações biotecnológicas ou como corante básico no tingimento de papel e derivados de celulose. É tóxico, solúvel em água, metanol e etanol, e possui o seu pico máximo de absorbância em 553 nm. Devido a sua fácil detecção, é um corante usualmente utilizado para avaliação de atividade fotocatalítica de catalisadores. Sua estrutura molecular é apresentada abaixo (Figura 2.5)

Figura 2.5 - Estrutura molecular da rodamina B.



A prednisolona é um corticóide sintético da classe dos glicocorticóides e que atua na regulação do metabolismo de carboidratos no corpo. É indicada principalmente no tratamento de doenças inflamatórias e autoimunes. Sua estrutura molecular é apresentada na Figura 2.6 e suas propriedades físico-químicas na Tabela 2.11.

Corticóides, ou corticosteróides, é o nome dado a um grupo de hormônios esteróides produzidos pelas glândulas suprarrenais ou a derivados sintéticos desses. Os corticosteróides possuem efeitos numerosos e disseminados, que incluem alterações no metabolismo dos carboidratos, proteínas e lipídeos; manutenção do equilíbrio hidroeletrolítico; e preservação da função normal do sistema cardiovascular, do sistema imune, dos rins, do sistema músculo esquelético, do sistema endócrino e do sistema nervoso. Além disso, os corticosteróides conferem ao organismo a capacidade de resistir a circunstâncias estressantes, como estímulos nocivos e alterações ambientais.

A grande variedade de propriedades farmacológicas coloca os corticosteróides hormonais entre as drogas mais usadas no mundo (DELLAGRECA *et al.*, 2004).

Figura 2.6 - Estrutura molecular da prednisolona.

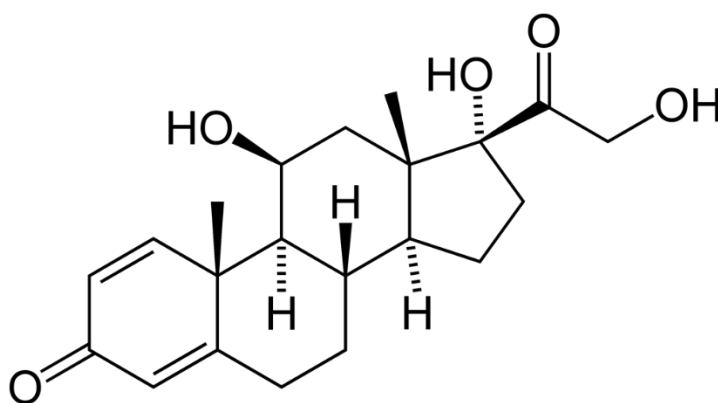


Tabela 2.11 - Propriedades físico-químicas da prednisolona.

Nome IUPAC	11,17-dihidroxi-17-(2-hidroxiacetil)- 10,13-dimetil- 6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17- dodecahidrociclopenta[a]fenantreno-3-ona
Fórmula molecular	$C_{21}H_{28}O_5$
Massa molar	360,44 g mol ⁻¹
Solubilidade em água	223 mg L ⁻¹ a 25 °C
Solubilidade em solventes orgânicos	1 g / 30 g etanol, 1 g / 180 mL clorofórmio, 1 g / 50 mL acetona

A presença de pequenas concentrações de prednisolona em aquíferos naturais nos Estados Unidos já foi reportada por DEO e HALDEN (2013). Na literatura, porém, foi encontrado somente um artigo sobre a degradação fotocatalítica desse fármaco. O trabalho de KLAUSON *et al.* (2013) estuda a degradação da prednisolona utilizando diferentes catalisadores contendo TiO_2 e radiação UV. Os resultados mostraram que a prednisolona foi fortemente oxidada, atingindo 100% de degradação em alguns casos. Os subprodutos obtidos no estudo também foram identificados, permitindo-se, assim, a sugestão de um caminho para a reação, no qual a oxidação ocorre primeiramente pelas partes terminais da molécula, anel quinônico ou parte do ciclopentano ou nas duas partes ao mesmo tempo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão apresentados os materiais e descritas as metodologias utilizadas no presente estudo.

3.1 Reagentes, Materiais e equipamentos

Os reagentes foram utilizados sem processamento adicional. A Tabela 3.1 apresenta informações sobre os reagentes utilizados no presente trabalho e a Tabela 3.2 lista os equipamentos mais comumente empregados.

Tabela 3.1 - Lista dos reagentes utilizados no trabalho.

Material	Pureza	Estado Físico	Marca
Bi(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	> 99%	sólido	Sigma-Aldrich
Na ₂ WO ₄ .2H ₂ O	> 99%	sólido	Sigma-Aldrich
Etilenoglicol	> 99,5%	líquido	Fluka
Ácido nítrico	> 65%	líquido	Synth
Polivinilpirrolidona K30	> 99%	sólido	Sigma-Aldrich
KI	> 99%	sólido	Química Moderna
NaVO ₃	> 98%	sólido	Fluka
NaOH	> 97%	sólido	Dinâmica
TiO ₂	-	sólido	Evonik (P25)
EDTA	> 99%	sólido	Merck
Ácido Sulfúrico	95-98%	líquido	Dinâmica
Rodamina B	> 95%	sólido	Próton Química
Prednisolona	> 95%	sólido	Central de fórmulas
Álcool Etílico	> 99,5%	líquido	Dinâmica

Tabela 3.2 - Lista dos equipamentos utilizados no trabalho.

Equipamento	Informações	Utilização
Autoclave de aço inoxidável	Revestida com Teflon e 70 mL de volume interno	síntese de catalisadores
Mufla	Quimis Q318.24	calcinação do catalisador
Estufa	DeLeo 4400W	síntese e secagem de catalisadores
Agitador magnético	Fisatom	síntese de catalisadores e reações
Compressor	15 W	borbulhamento de ar nas reações
Banho termostático	Thermo Scientific, modelo Haake DC30 W46, 40 L	controle de temperatura nas reações
Ultrassom	Maxi Clean modelo 1400	agitação da solução reacional
piranômetro	KIMO® Instruments – SL100	medidas de radiação
pHmetro	Digimed (DM-22)	medidas de pH
centrífuga	SOLAB SL-700	centrifugação das amostras

3.2 Preparação dos catalisadores

3.2.1 Síntese de Bi_2WO_6

A síntese hidrotérmica típica das amostras de Bi_2WO_6 foi baseada no trabalho de ZHANG *et al.* (2007) nos quais 0,98 g de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram adicionados em 30 mL de uma solução 0,4 M de HNO_3 , a solução foi mantida sob agitação constante a 40 °C até a dissolução completa do sólido. Em seguida, 20 mL de solução 0,05 M de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (contendo ou não 0,15 g de PVP K30) foram adicionados lentamente à solução anterior. Após 24 horas de agitação, a suspensão foi colocada em uma autoclave, que foi fechada e mantida a 160 °C por 8, 16, 24 ou 48 horas. O sólido amarelo resultante foi recolhido e lavado três vezes

com água destilada e deionizada e, posteriormente, seco a 80 °C. A calcinação, quando realizada, ocorreu a 500 °C por 2 horas. A amostra contendo PVP e a que foi submetida à calcinação tiveram o seu tempo de autoclave fixado em 16 horas.

3.2.2 Síntese de BiOI

Na síntese hidro/solvotérmica das amostras de BiOI, baseada no trabalho de HU *et al.* (2014), 0,004 mol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi colocado em 40 mL de dois diferentes solventes: água e etilenoglicol (EG) e a solução foi mantida em agitação até a dissolução completa do sólido. Logo após, 40 mL de solução do solvente em questão contendo 0,004 mol de KI foi adicionado à solução anterior. A mistura foi mantida em agitação magnética por 30 minutos e, em seguida, colocada em autoclave e mantida a 160 °C por 16 horas. Na síntese no qual foi adicionada a PVP, o solvente escolhido foi o EG e 0,15 g de PVP K30 foi adicionado à solução que continha o KI. O sólido resultante foi recolhido e lavado com etanol absoluto, água deionizada e mistura etanol/água (50:50) (separadamente e nessa ordem) e seco a 60 °C por 12 horas.

3.2.3 Síntese de BiVO_4

As amostras de BiVO_4 foram sintetizadas de acordo com MA, LI e LIU (2015) pelo método hidrotérmico. A solução A era composta por 6 mmols de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 20 mL de uma solução 4 M de HNO_3 . A solução denominada B continha 6 mmols de NaVO_3 e 3 mmols de EDTA dissolvidos em 20 mL de 4 M de NaOH . Cada uma das soluções foi agitada até a total dissolução. Então, a solução B foi adicionada lentamente à solução A e o pH da mistura foi ajustado para 7 através da adição de uma solução 1 M de NaOH . A solução foi mantida em agitação por 30 minutos e então colocada em autoclave que foi fechada e mantida a 160 °C por 4 horas. O sólido amarelo resultante foi recolhido e lavado com etanol absoluto, água deionizada e mistura etanol/água (50:50) (separadamente e nessa ordem) e seco a 100 °C na estufa por 3 horas.

3.3 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), espectroscopia de refletância difusa (ERD) e

determinação da área específica e distribuição de tamanho e volume de poros através de isotermas de absorção/dessorção de N₂ a 77 K.

Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das amostras foram obtidas através do equipamento JEOL JSM 6060 do Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS, com uma tensão de 10 kV ou 15 kV. Para todas as amostras, foi realizada a metalização com ouro.

Difração de Raios - X

As análises foram feitas em um difratômetro Siemens, modelo D500, usando como fonte de raios - X CuK α ($\lambda = 0,154056$ nm), um gerador de tensão de 40 kV e 17,5 mA de corrente aplicada. As amostras foram escaneadas na faixa de 2θ de 10° a 80°.

Espectroscopia de refletância difusa

As medidas de ERD foram feitas em um espectrofotômetro UV-visível Cary 5000 Scan Spectrophotometers, Varian, com um assessorio para medidas de refletância difusa.

Área superficial específica

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando um equipamento Tristar II Krypton 3020 Micrometrics®. A partir das curvas de adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas as curvas de distribuição de tamanho e volume de poros dos materiais aplicando-se o método BJH (Barret, Joyner e Halenda). A área específica dos materiais foi calculada usando-se o método de BET (Brunauer, Emmett e Teller).

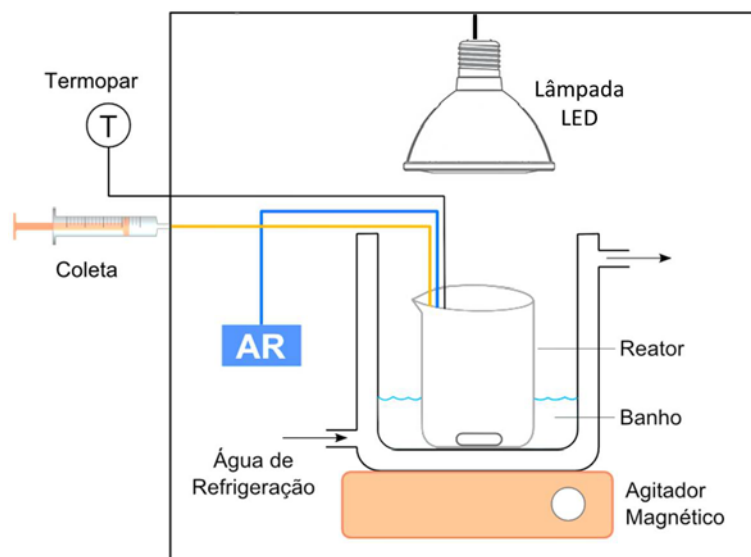
3.4 Sistema Fotocatalítico

Os ensaios de degradação foram realizados em um reator em batelada com o catalisador em suspensão (slurry). Uma representação esquemática do aparato experimental é apresentada na Figura 3.1. O sistema fotocatalítico consistia-se em:

- câmara de irradiação, constituída por uma caixa de madeira, revestida internamente com papel alumínio, com o intuito de evitar perda de radiação para o exterior;
- copo béquer de 100 mL ($d = 5,1$ cm; área irradiada = $20,4$ cm²), colocado no interior de recipiente de vidro encamisado para aquecimento/refrigeração;
- lâmpada de LED PAR30 dimerizável (Stellatech, 13 W);
- compressor;
- agitador e barra magnética;
- termopar do tipo K acoplado a um mostrador digital;
- banho termostático;
- sistema seringa-cateter para coletas das amostras em tempos determinados;

O volume reacional utilizado foi de 50 mL e as alíquotas coletadas foram de 1 mL cada uma.

Figura 3.1 - Esquema do aparato experimental utilizado nos experimentos fotocatalíticos.



3.4.1 Realização dos experimentos fotocatalíticos

A realização dos experimentos fotocatalíticos, tanto para a rodamina B quanto para a prednisolona, seguia a rotina descrita a seguir. As principais etapas serão detalhadas na sequência.

Preparação

1. Medida e ajuste da radiação visível.
2. Medida do volume reacional da solução a ser degradada.
3. Ajuste do pH (quando necessário).
4. Coleta da alíquota antes da adsorção.
5. Pesagem de catalisador.
6. Adição da solução e do catalisador no reator (béquer).
7. Cobertura do béquer com papel alumínio, para impedir a penetração de luz.
8. Submissão da mistura solução-catalisador a um banho de ultrassom por 30 minutos.
9. Retirada do ultrassom e colocação do termopar, sonda de coleta e mangueira de aeração (fornecimento de O₂).
10. Acionamento da agitação magnética e banho térmico por mais 30 minutos.

Reação

1. Após a etapa de escuro, coleta da alíquota t = 0 min.
2. Acionamento da lâmpada e início da contagem do tempo de reação.
3. Coletas em tempos pré-determinados.

Preparação das amostras

1. Centrifugação.
2. Filtração.
3. Diluição, quando os ensaios foram feitos com rodamina B.

Fluxo radiante da fonte visível

O fluxo de radiação visível usado nos experimentos foi ajustado para 600 W m^{-2} e determinado utilizando um piranômetro. O sensor do equipamento era colocado em um béquer próprio para este fim, semelhante ao usado nas reações.

Ajuste do pH

O pH da solução de prednisolona foi ajustado usando-se soluções de H₂SO₄ para ajuste ácido e de NaOH para ajuste alcalino. O ajuste era medido com um pHmetro utilizando um eletrodo de vidro e prata/cloreto de prata. Antes de cada uso, o equipamento era calibrado com soluções tampão de pH 6,82 (água deionizada, fosfato dibásico de sódio dihidratado e fosfato monobásico de potássio) e 4,01 (água deionizada e cloreto de potássio).

Preparação das amostras para análise

A preparação das amostras para análise foi feita por centrifugação a 6000 rpm por 15 minutos para separação do catalisador. Na sequência, era realizada uma filtração através de membrana com porosidade de 0,22 µm, para remoção de micropartículas que eventualmente não decantaram no processo de centrifugação. Para as amostras de Rodamina B, foi realizada a diluição das alíquotas em uma razão 1:10 para a determinação espectrofotométrica.

3.5 Sistema Analítico

3.5.1 Espectrofotometria UV/ visível

As medidas de absorvância das soluções de rodamina B foram realizadas em um espectrofotômetro UV/vis da marca Pró-Análise, modelo UV-1600, no comprimento de onda de 553 nm. Utilizou-se cubetas de vidro, com caminho óptico de 1 cm.

3.5.2 Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

O acompanhamento da reação de degradação fotocatalítica da prednisolona e a detecção de subprodutos da reação foram realizados através das análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando um cromatógrafo da marca Agilent, modelo 1260 Infinity Series.

Para a análise utilizou-se a coluna Zorbax Eclipse Plus C18 (marca Agilent), com dimensões iguais a 150 x 4,6 mm e a fase móvel constitui-se de 70% de acetonitrila e 30% de água milli-Q. A vazão adotada foi de 0,5 mL min⁻¹ e o detector de arranjo de fotodiodos

(DAD) foi utilizado no comprimento de onda de 248 nm. O volume de injeção foi de 20 μL e tempo de cada corrida foi de 10 minutos.

A fim de se obter uma relação entre a área identificada pelo cromatograma e a concentração real da amostra, soluções-padrão foram preparadas com concentrações conhecidas: 1, 10, 20, 30 e 40 mg L^{-1} . Uma curva foi então traçada relacionando as diferentes concentrações das soluções-padrão de prednisolona com as áreas correspondentes dos cromatogramas. Para o processamento dos cromatogramas foi feito uso do software Fityk, versão 0.9.8.

3.6 Ensaios preliminares

Antes dos ensaios de degradação fotocatalítica, faz-se necessária a realização de testes para determinar condições básicas das reações (fotólise, adsorção) ou outros fatores que devem ser levados em consideração, como a evaporação de solvente. Todos os ensaios que serão apresentados abaixo foram realizados em duplicata ou triplicata, quando necessário.

3.6.1 Fotólise

O teste de fotólise é necessário para se determinar a parcela de contribuição da radiação, isoladamente, na degradação da molécula em estudo. Assim, foram realizados testes em condições semelhantes à de uma reação comum, porém sem a adição de catalisador.

Nos testes de fotólise, 50 mL de uma solução de rodamina B, 25 mg L^{-1} , ou de prednisolona, 20 mg L^{-1} , foi mantida sob 600 W m^{-2} de radiação visível durante 90 minutos (sob agitação, borbulhamento de ar e temperatura de 30 °C). As coletas foram realizadas em intervalos de 30 minutos.

3.6.2 Adsorção

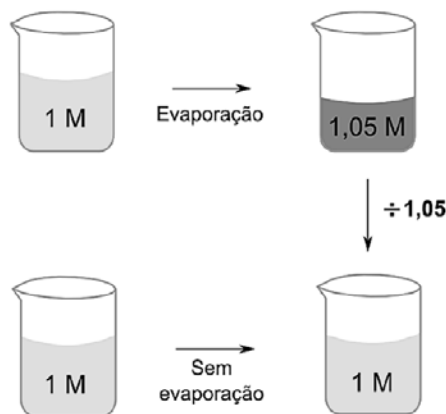
Testes de adsorção foram realizados no intuito de determinar o tempo mínimo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção e dessorção entre as moléculas e os catalisadores. Esse teste foi também realizado em condições semelhantes a uma reação, porém sem o uso de radiação.

Nos testes de adsorção, 50 mL de uma solução de rodamina B, 25 mg L^{-1} , ou de prednisolona, 20 mg L^{-1} , foi colocada no reator contendo 1 g L^{-1} de catalisador durante 2 horas (sob agitação, borbulhamento de ar e temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$). As coletas das amostras foram realizadas em intervalos de 30 minutos.

3.6.3 Evaporação do solvente

Ao longo dos testes realizados com a prednisolona, observou-se que a concentração no meio reacional aumenta com o tempo devido à evaporação de água. Tornou-se necessário, então, determinar um fator de correção que pudesse eliminar ou pelo menos minimizar este efeito. Dessa forma, se após certo período a concentração estiver, por exemplo, 1,05 vezes maior, significa que se deve dividir a concentração medida por este mesmo fator (1,05) para se obter a concentração que existiria se não houvesse evaporação do solvente (HERMES, 2014), como esquematizado na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Esquematização da correção do efeito da evaporação do solvente (valores hipotéticos e desenho fora de proporção).



Fonte: (HERMES, 2014).

Os testes de evaporação foram realizados de maneira análoga aos testes de degradação fotocatalítica usados neste trabalho, em que uma solução de 50 mL com 20 mg L^{-1} de prednisolona foi colocada sob agitação, controle de temperatura e borbulhamento de ar, sem a adição, porém, de catalisador e sem radiação para evitar qualquer desaparecimento de prednisolona por reação química. A concentração de prednisolona foi então medida após 30, 60, 90 e 120 minutos. Posteriormente, foi traçada uma curva de evaporação, que permitiu calcular fatores para tempos intermediários, quando necessário.

3.6.4 Concentração de catalisador

Para avaliar o efeito da concentração sobre a degradação das duas moléculas aqui estudadas, foram realizados experimentos preliminares com concentrações de 0,3, 0,5, 0,8, 1,0 e 1,2 g L⁻¹ de uma amostra de cada um dos catalisadores estudados: Bi₂WO₆, BiOI e BiVO₄.

Em cada ensaio, o volume reacional utilizado foi de 50 mL, a concentração da solução foi de 25 mg L⁻¹ para a rodamina B e de 20 mg L⁻¹ para a prednisolona e a radiação visível incidente foi de 600 W m⁻². O tempo de reação foi de 90 minutos para a rodamina B e de 60 minutos para a prednisolona. Todos os ensaios foram realizados sob agitação, borbulhamento e temperatura de 30 °C.

3.7 Degradação fotocatalítica da rodamina B

Optou-se por inicialmente avaliar a atividade fotocatalítica dos catalisadores sintetizados através da degradação do corante rodamina B, uma vez que é um composto muito utilizado na literatura, de fácil obtenção, fácil manuseio e cuja técnica de análise, através de medidas espectrofotométricas, é rápida e fácil.

Os ensaios de degradação foram realizados nas condições descritas na tabela a seguir.

Tabela 3.3 - Condições dos ensaios de degradação da rodamina B.

Concentração inicial de rodamina B	25 mg L ⁻¹ ou 50 mg L ⁻¹
Concentração de catalisador	1 g L ⁻¹
Volume Reacional	50 mL
pH	Natural (≈ 4)
Temperatura	30 °C

Para efeito de comparação, foram realizados ensaios nas mesmas condições descritas na Tabela 3.3 utilizando, porém, o catalisador TiO₂.

3.8 Degradação fotocatalítica da prednisolona

Além da degradação da rodamina B, foram realizados ensaios de degradação do fármaco prednisolona, com o intuito de avaliar a eficiência dos catalisadores sintetizados na degradação de um outro composto.

3.8.1 Testes de comparação entre Bi_2WO_6 , BiOI e BiVO_4

Foram realizados testes de comparação entre os três tipos de catalisadores sintetizados. Entre as diferentes amostras de Bi_2WO_6 e BiOI , optou-se pelas que apresentaram uma maior atividade na fotodegradação da rodamina B. Os ensaios foram realizados nas condições descritas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Condições dos ensaios de degradação da prednisolona nos testes de comparação entre os catalisadores.

Concentração inicial de prednisolona	20 mg L ⁻¹
Concentração de catalisador	1 g L ⁻¹
Volume Reacional	50 mL
pH	Natural (6,8)
Temperatura	30 °C

3.8.2 Ensaios para determinação do pH ótimo

Para avaliar o efeito do pH inicial do meio reacional sobre a degradação da prednisolona, foram realizados ensaios de pH na faixa de 3 a 10, utilizando o catalisador que apresentou o melhor resultado nos testes do item 3.8.1. O pH do meio foi ajustado através de soluções diluídas de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio. As condições de operação dos ensaios são descritas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Condições dos ensaios de degradação da prednisolona nos testes para determinação do pH ótimo.

Concentração inicial de prednisolona	20 mg L ⁻¹
Concentração de catalisador	1 g L ⁻¹
Volume Reacional	50 mL
Temperatura	30 °C

3.8.3 Ensaios de Longa Duração

Com os parâmetros ótimos obtidos através dos ensaios anteriores, foram realizados experimentos com o tempo de reação igual a 3 horas. Esses ensaios tiveram como objetivo

obter uma maior degradação do fármaco, bem como possibilitar a avaliação dos subprodutos formados. As condições de operação dos ensaios são descritas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Condições dos ensaios de degradação da prednisolona nos ensaios de longa duração.

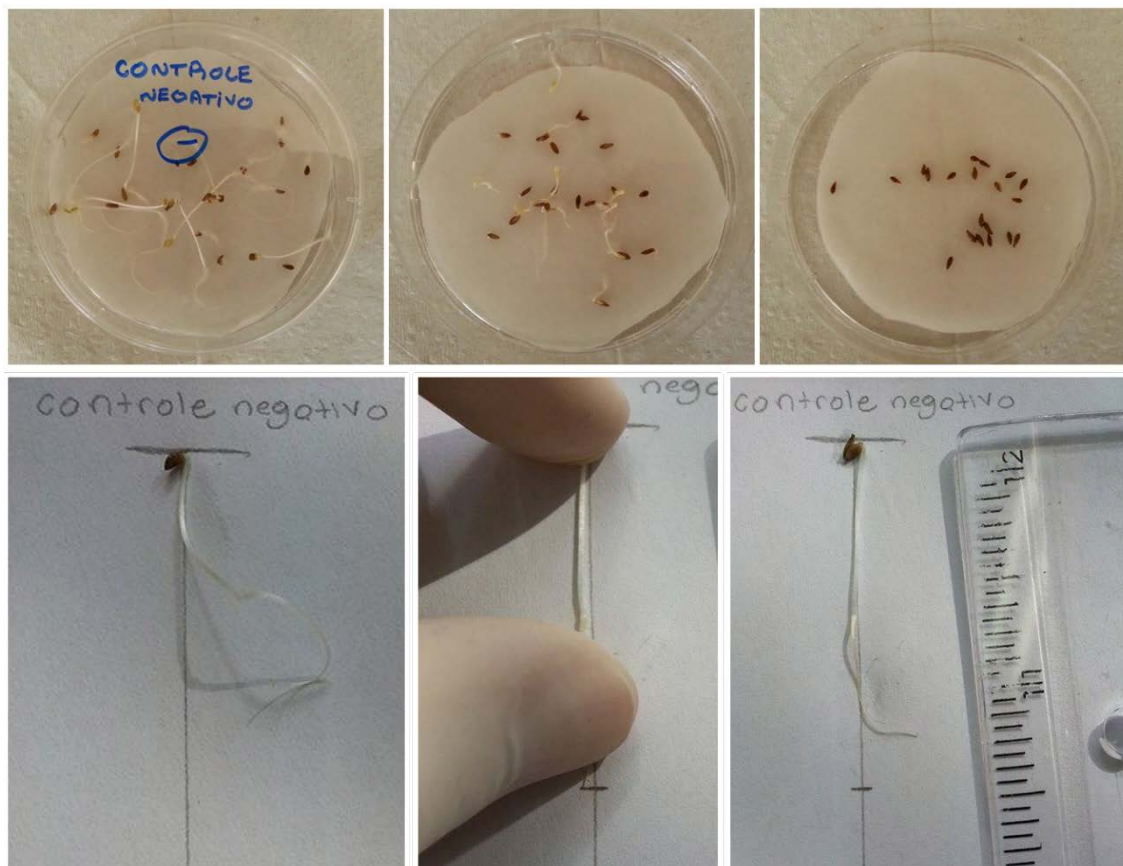
Concentração de prednisolona	20 mg L ⁻¹
Concentração de catalisador	1 g L ⁻¹
Volume Reacional	50 mL
pH	6,8
Temperatura	30 °C

3.9 Ensaios de Toxicidade

Para avaliar a toxicidade dos subprodutos formados na reação de degradação da prednisolona, foi utilizado ensaios com o organismo *Lactuca sativa* – sementes de alface. A metodologia utilizada nos ensaios foi adaptada de SOBRERO e RONCO (2004) e foram realizados testes com a prednisolona pura, com uma mistura de água e catalisador e com as alíquotas da reação após 90 e 180 minutos. Para cada solução foram preparadas placas de Petri, no qual era colocado em seu interior papel filtro embebido com 4 mL da solução a ser analisada. Com a ajuda de uma pinça, 20 sementes de alface foram espalhadas uniformemente para evitar a competição entre elas. Após essa etapa, as placas foram fechadas e envolvidas com filme PVC, evitando a perda de umidade. As placas foram, então, colocadas dentro de uma caixa de isopor, mantendo-as, assim, no escuro e evitando grandes variações de temperatura durante o processo. As sementes permaneceram no isopor por 5 dias (120 horas) a 20 °C e, ao final deste período, foram retiradas para a medição do comprimento das raízes. Como variável de resposta, foi utilizada a porcentagem de inibição do crescimento das raízes.

A Figura 3.3 apresenta imagens de um teste de toxicidade para um melhor entendimento do ensaio e das medidas do comprimento das raízes.

Figura 3.3 - Imagens de ensaios de toxicidade utilizando sementes de alfafa.



Fonte: Trabalho de IC apresentado no XXVI - SIC por Pedro Gama.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na síntese de catalisadores de bismuto e nas suas aplicações na fotodegradação de compostos orgânicos sob radiação visível. Primeiramente, serão apresentados os resultados provenientes das caracterizações dos catalisadores. Em seguida, a avaliação da atividade fotocatalítica dessas amostras na degradação do corante rodamina B. E, por último, a aplicação dos mesmos catalisadores na fotodegradação do fármaco prednisolona e análise da toxicidade das soluções provenientes dessa reação.

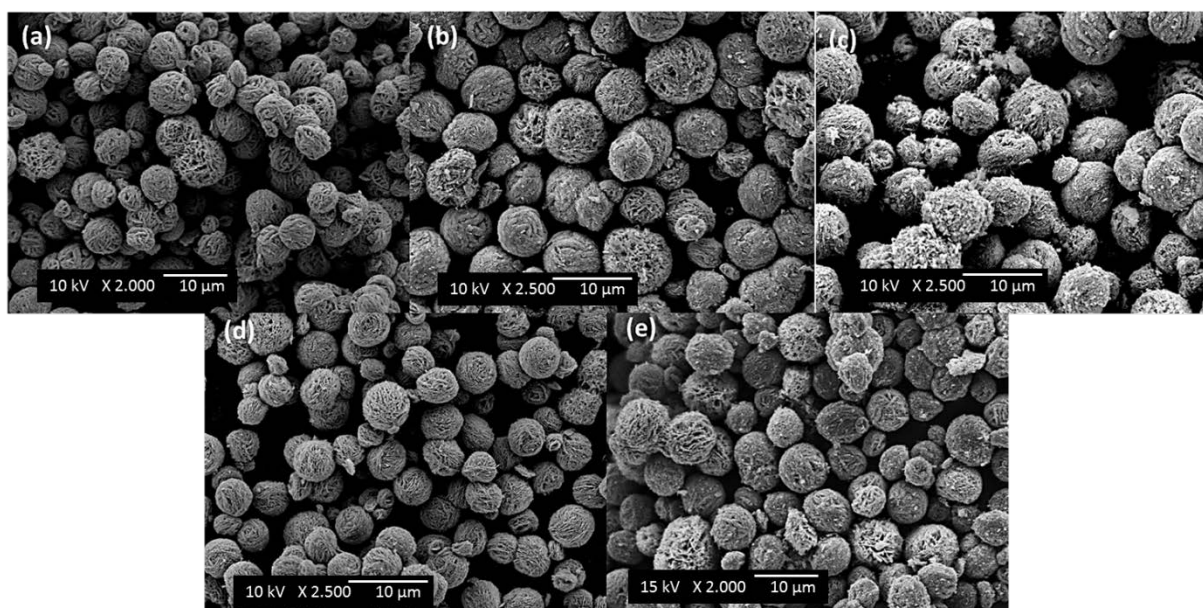
4.1 Caracterizações dos catalisadores de bismuto

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o intuito de investigar a influência dos diferentes tratamentos na morfologia dos catalisadores preparados, foram realizadas análises de MEV.

Para os catalisadores de Bi_2WO_6 , que podem ser observados na Figura 4.1, nota-se que todos apresentam formato esférico uniforme com o diâmetro médio aproximado entre 6 e 8 μm .

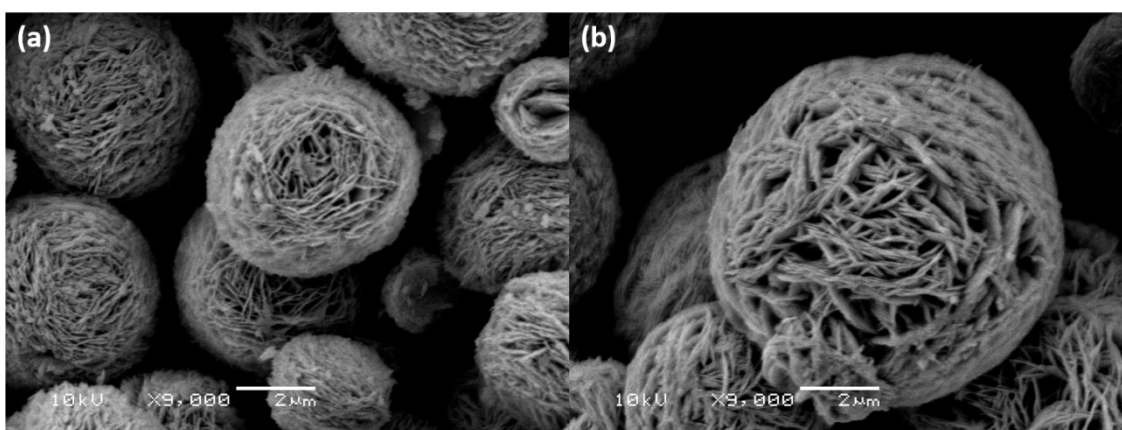
Figura 4.1 - Imagens MEV das amostras de Bi_2WO_6 após (a) 8 horas (b) 16 horas (c) 24 horas e (d) 48 horas de autoclave; (e) após calcinação a 500 °C por 2 horas.



É possível verificar também que os diferentes tratamentos pouco alteraram a morfologia das amostras e o tamanho médio das esferas formadas. Este fato contraria relatos encontrados na literatura, nos quais o aumento do tempo de síntese provocou um aumento da organização das microesferas gerando estruturas semelhantes a uma flor e a calcinação diminuiu o tamanho das esferas formadas (YU *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2013).

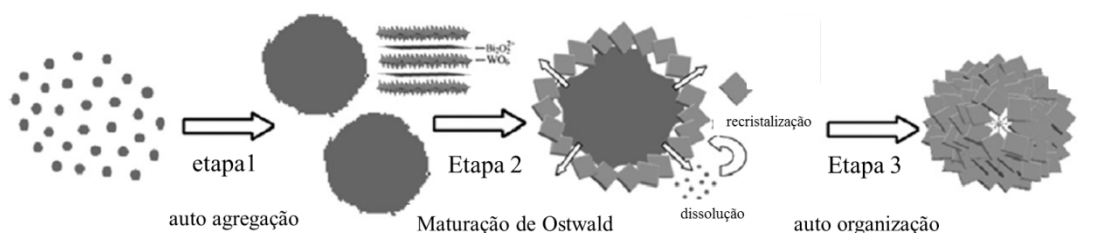
A adição de PVP - que tinha como objetivo impedir a agregação aleatória das nano placas e promover uma montagem mais delicada das microesferas, formando assim estruturas com morfologia do tipo “flor” (LI *et al.*, 2007) - não ocasionou nenhuma alteração significativa na morfologia das amostras, como pode ser melhor observado na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Imagens MEV das amostras de Bi_2WO_6 após 16 horas de autoclave: (a) sem adição e (b) com adição de PVP na síntese.



O mecanismo de formação das microesferas que foi proposto por ZHANG *et al.* (2007) é mostrado na Figura 4.3. No estágio inicial, ocorre a precipitação de nanopartículas amorfas de Bi_2WO_6 . Essas nanopartículas agregam-se espontaneamente em micropartículas esféricas maiores, termodinamicamente mais estáveis (etapa 1). Com o aumento do tempo de síntese, os nanocristais agregados crescem preferencialmente em uma estrutura de nanoplacas bidimensionais através do processo de dissolução-recristalização, processo esse conhecido como “maturação de Ostwald” (etapa 2). Com o avanço do tempo, as micropartículas esgotam-se e muitas microplacas são formadas (etapa 3). Essas microplacas vão se ordenando de forma a, naturalmente, produzirem uma curvatura, o que resulta em uma estrutura esférica.

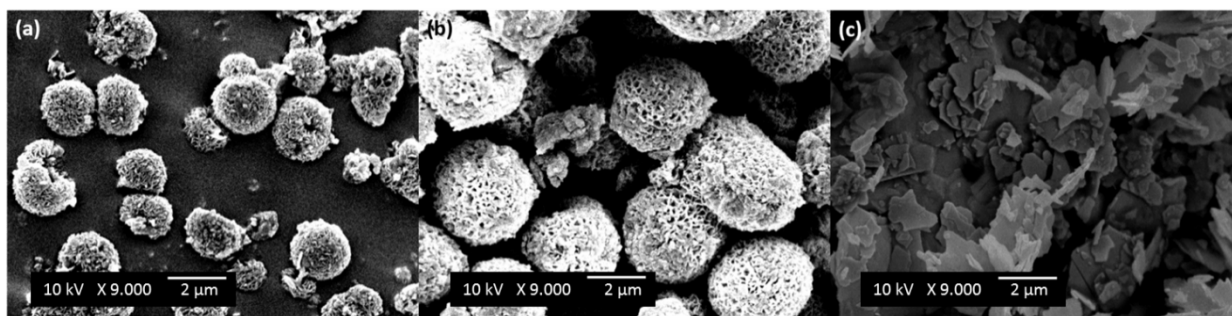
Figura 4.3 - Mecanismo de formação da microesfera de Bi_2WO_6 .



Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.* (2007).

As microscopias das amostras de BiOI, por sua vez, são mostradas na Figura 4.4. Observa-se que microesferas com diâmetro médio aproximado entre 2 e 4 μm são obtidas quando o solvente utilizado é o etilenoglicol (EG). Quando se utiliza água, porém, microplacas são formadas com larguras variadas. Essa diferença de morfologia obtida entre os dois solventes pode ser atribuída às diferenças de viscosidade e coordenação de ambos, o que afeta a solubilidade, a velocidade da reação e o movimento de difusão dos reagentes, afetando, assim, o crescimento do cristal de BiOI (HU *et al.*, 2014).

Figura 4.4 - Imagens MEV das amostras de BiOI: (a) EG sem PVP; (b) EG com PVP; (c) Água.

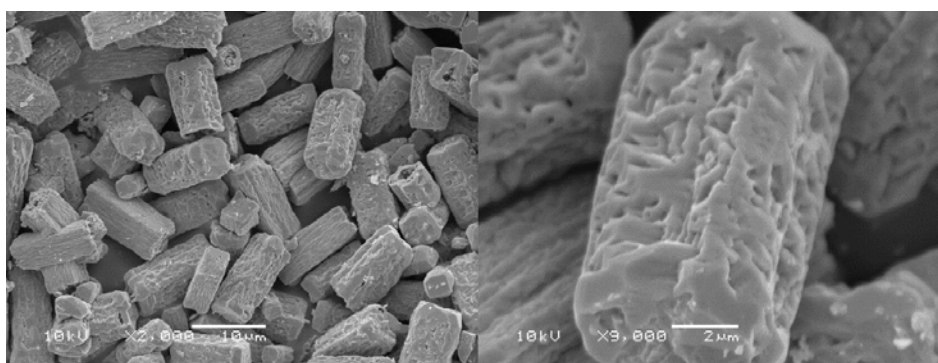


Para esse tipo de catalisador, um possível mecanismo de formação é proposto por HU *et al.* (2014). Em presença de água, ocorre uma rápida difusão dos reagentes, levando a uma rápida supersaturação. O crescimento dos cristais ocorre através da maturação de Ostwald, responsável pela formação das nanoplacas que se agregam aleatoriamente formando então microplacas de diversas larguras. Na síntese contendo etilenoglicol, por sua vez, o processo ocorre de uma maneira mais lenta, permitindo um melhor controle do tamanho dos núcleos formados, o que gera nanoplacas de menor tamanho, permitindo, assim, a formação das microesferas.

A adição de PVP nas amostras de BiOI com EG, assim como ocorreu nas amostras de Bi_2WO_6 , não produziu efeitos significativos na morfologia e tamanho das microesferas (Figura 4.4-a e b).

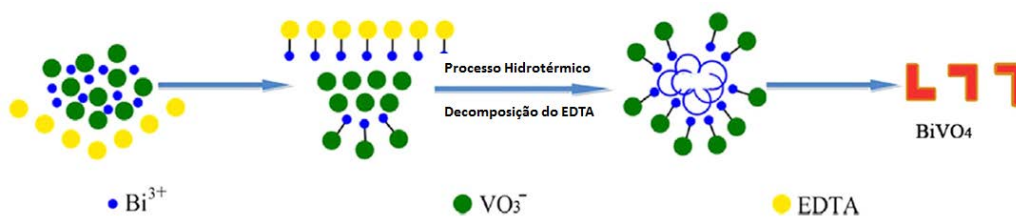
Já no caso do catalisador de BiVO_4 , as micrografias permitiram observar que a amostra apresentou uma estrutura tridimensional semelhante a um paralelepípedo, como pode ser visto na Figura 4.5. Os paralelepípedos possuem comprimento médio entre 10 e 12 μm e largura de 5 μm , aproximadamente. Pela microscopia, também é possível observar que o catalisador apresenta uma superfície rugosa.

Figura 4.5 - Imagens MEV da amostra de BiVO_4 .



O mecanismo de crescimento desse catalisador, bem como o formato, é altamente influenciado pela presença de EDTA no meio reacional. Segundo MA *et al.* (2015), durante a reação hidrotérmica, o EDTA se decompõe em produtos como CO_2 , H_2O e NO_x , gasosos na temperatura na qual a síntese ocorre, podem agregar-se, formando microbolhas ao redor dos núcleos de BiVO_4 . Essas microbolhas são responsáveis pelo bloqueio no crescimento das partículas de BiVO_4 . Em concentrações de EDTA como a usada neste trabalho, há a presença de um grande número de bolhas, o que leva à fragmentação das partículas, formando-se assim os paralelepípedos de BiVO_4 . A Figura 4.6 esquematiza esse processo.

Figura 4.6 - Mecanismo de formação dos paralelepípedos de BiVO_4 .



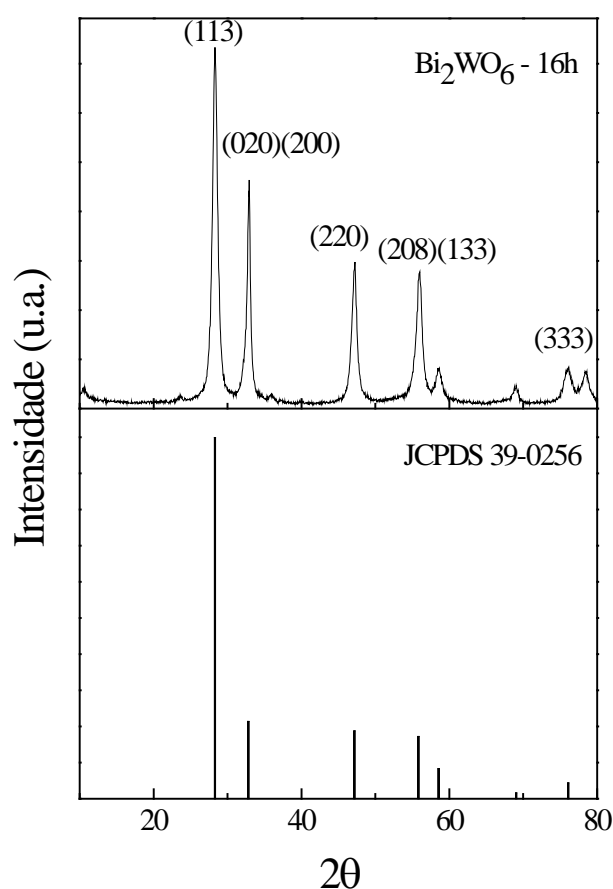
Fonte: MA *et al.* (2015).

4.1.2 Difração de Raios - X

A fase e a cristalinização dos catalisadores foram determinadas por difração de Raios - X.

O difratograma da amostra de Bi_2WO_6 após 16 horas e sem a adição de PVP é mostrado na Figura 4.7.

Figura 4.7 - Análise de DRX da amostra de Bi_2WO_6 após 16 horas de autoclave.

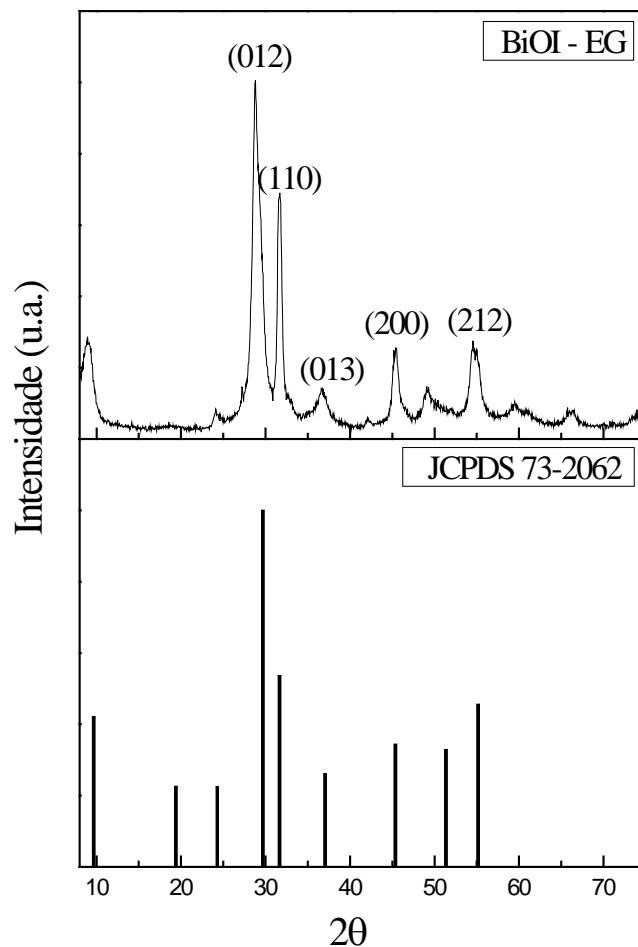


Nota-se que a amostra apresenta boa cristalinidade e os principais picos de difração podem ser associados à forma ortorrômbica do Bi_2WO_6 de acordo com o JCPDS cartão nº 39-0256 (ZHAO *et al.*, 2013). Os parâmetros de rede calculados, através da equação de Bragg, foram $a = 5,441 \text{ \AA}$, $b = 5,437 \text{ \AA}$ e $c = 16,530 \text{ \AA}$, que são valores consistentes com a literatura citada.

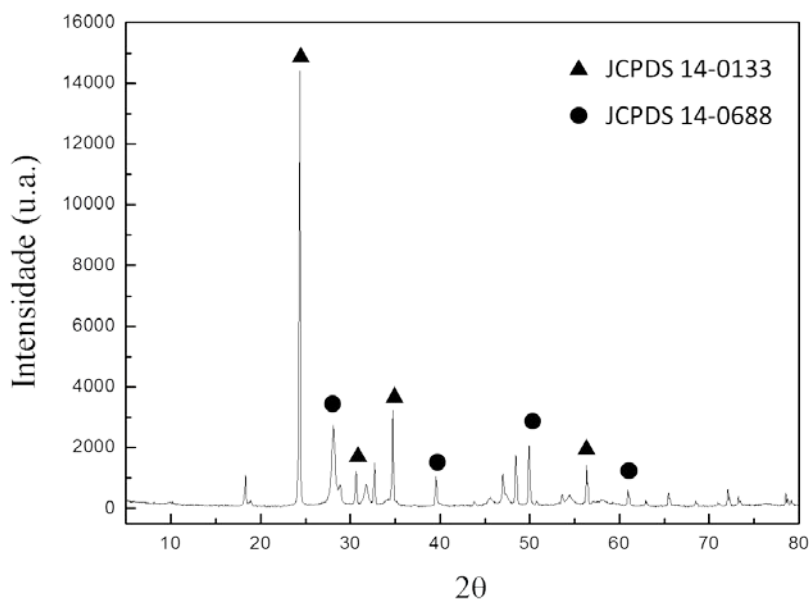
Para a amostra de BiOI – EG (Figura 4.8), o difratograma mostrou que o catalisador sintetizado também apresenta boa cristalinidade e os principais picos de difração podem ser

associados à forma cristalina tetragonal do BiOI (JCPDS n° 70-2062). HU *et al.* (2014) observaram que o uso de etilenoglicol na síntese provoca uma diminuição significativa na relação $I_{(012)}/I_{(110)}$, que ocorre devido à preferência de crescimento da faceta (110) em detrimento da (012). No catalisador sintetizado, porém, não foi observada essa diminuição, uma vez que a intensidade da faceta (012) é maior do que a (110).

Figura 4.8 - Análise de DRX da amostra de BiOI.



Já para a amostra de BiVO_4 (Figura 4.9) o difratograma mostrou que há uma mistura de duas fases cristalinas do vanadato de bismuto, com a presença de picos característicos das fases monoclinica ($28,8^\circ$) e tetragonal ($24,4^\circ$ e $32,7^\circ$) (JCPDS n° 14-0688 e JCPDS n° 14-0133, respectivamente). Esse resultado contraria novamente a literatura, uma vez que MA *et al.* (2015) obtiveram, em presença de EDTA a 160°C , somente a fase monoclinica.

Figura 4.9 - Análise de DRX da amostra de BiVO_4 .

4.1.3 Análise da área superficial

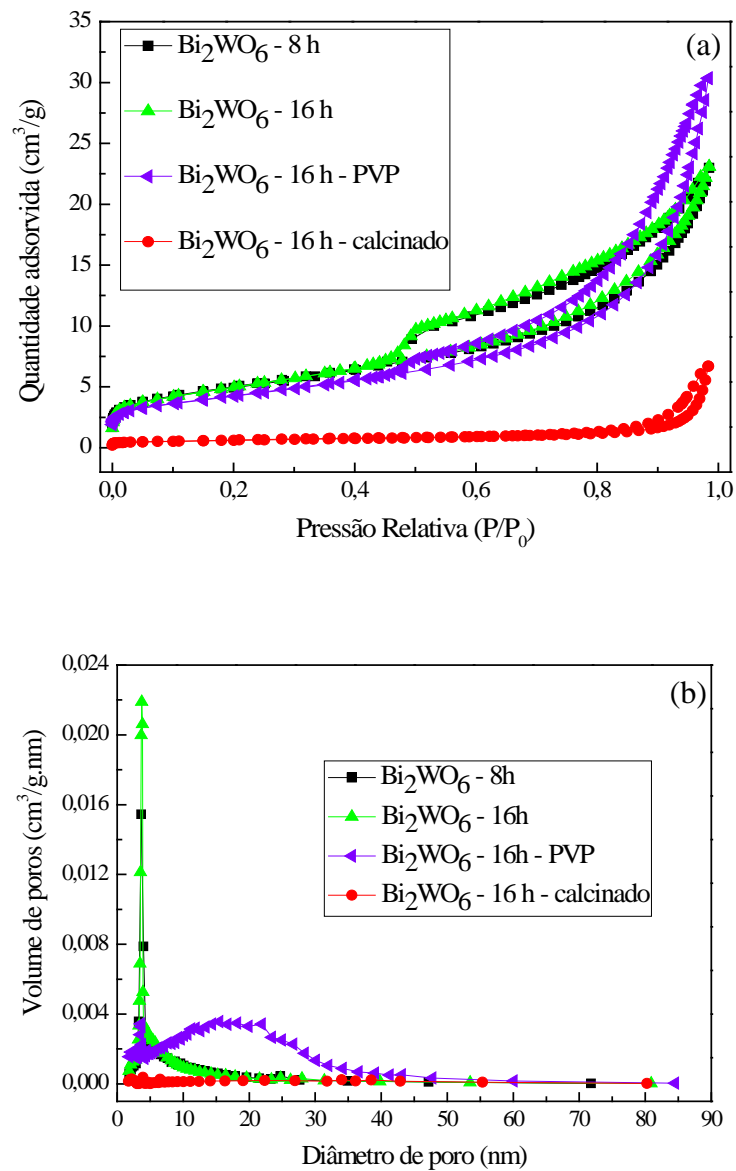
A Tabela 4.1 fornece os valores de área específica, volume e diâmetro médio dos poros para as amostras de Bi_2WO_6 . Nota-se que diferenças significativas de área e volume são obtidas somente quando o catalisador é submetido à calcinação. Além disso, a adição de PVP eleva em, aproximadamente, 40% a área superficial específica da amostra. Segundo IUPAC (2001), os sólidos com diâmetros de poros entre 2 e 50 nm são denominados mesoporosos. Observa-se que todas as amostras se enquadram nessa classificação.

Tabela 4.1 - Área superficial específica, volume específico dos poros e diâmetro médio das amostras de Bi_2WO_6 .

Amostra	Área específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio dos poros (nm)
A - Bi_2WO_6 – 8 horas	17,7	0,04	6,6
B - Bi_2WO_6 – 16 horas	17,8	0,04	6,4
C - Bi_2WO_6 – 24 horas	15,6	0,04	6,8
D - Bi_2WO_6 – 48 horas	15,2	0,05	9,9
E - Bi_2WO_6 – com PVP	25,5	0,09	13,2
F - Bi_2WO_6 – calcinado (500 °C)	2,2	0,01	19,6

Na sequência, a Figura 4.10 apresenta algumas curvas de adsorção de N_2 , nas quais é possível observar a influência dos tratamentos na área específica das amostras. Pode-se notar a ocorrência mais acentuada do fenômeno de histerese nas amostras não submetidas à calcinação, confirmando a presença de mesoporos. Além disso, para as amostras Bi_2WO_6 - 16h - PVP e Bi_2WO_6 - 16h - calcinado observa-se uma sutil tendência na mudança da curvatura da histerese a pressões parciais maiores ($P/P_0 = 1$), o que indica a presença também de macroporos ($D_p > 50$ nm), comprovado pela análise da Figura 4.10-b.

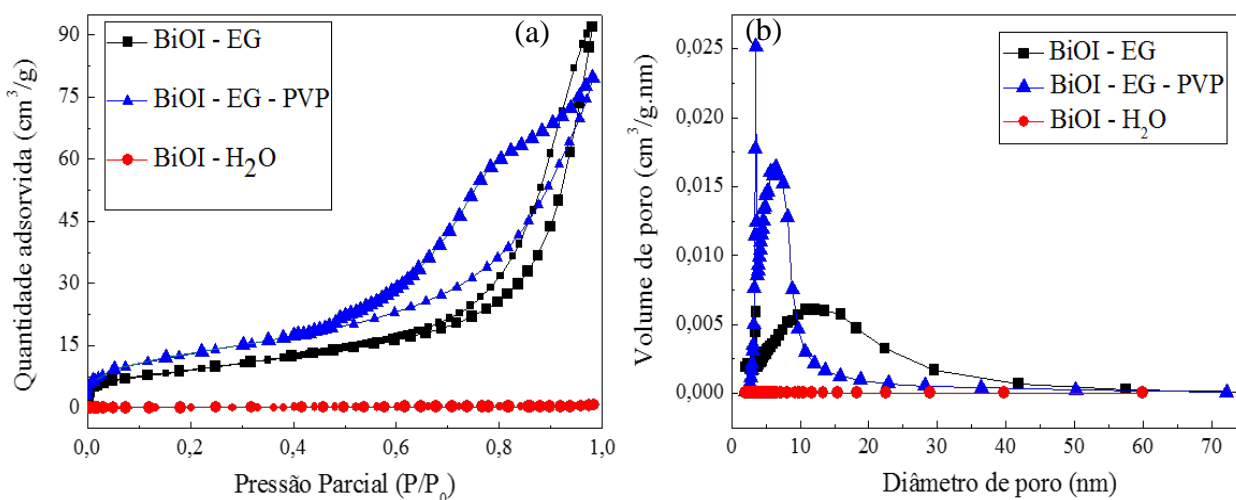
Figura 4.10 - (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e (b) Distribuição do tamanho de poros para diferentes amostras de Bi_2WO_6 .



A amostra que contém PVP possui uma capacidade de adsorção levemente superior quando comparada àquela que não possui o surfactante, resultado que pode ser explicado quando se leva em consideração a diferença de área superficial das amostras, demonstrada na Tabela 4.1. Além disso, a amostra calcinada é a que apresenta a menor adsorção dentre todas, enquanto que as amostras após 8, 16, 24 e 48 horas de síntese apresentaram um comportamento idêntico entre elas, porém somente duas delas encontram-se no gráfico para uma melhor visualização.

A Figura 4.11, por sua vez, apresenta as isotermas obtidas para os catalisadores de BiOI. Nas amostras contendo etilenoglicol, nota-se novamente a presença do fenômeno de histerese sendo mais pronunciado no catalisador contendo a PVP. Observa-se ainda que a amostra sintetizada na presença de EG - PVP apresenta uma concentração de mesoporos na faixa entre 2 e 12 nm, enquanto que a amostra BiOI - EG possui uma distribuição mais larga, em uma faixa entre 5 e 30 nm. A amostra BiOI - H₂O, no entanto, apresenta uma curva de distribuição quase reta, indicando uma pequena presença de poros, fazendo com que a amostra tenha uma área superficial muito menor quando comparada com as outras duas amostras.

Figura 4.11 - a) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e (b) Distribuição do tamanho de poros para as amostras de BiOI.



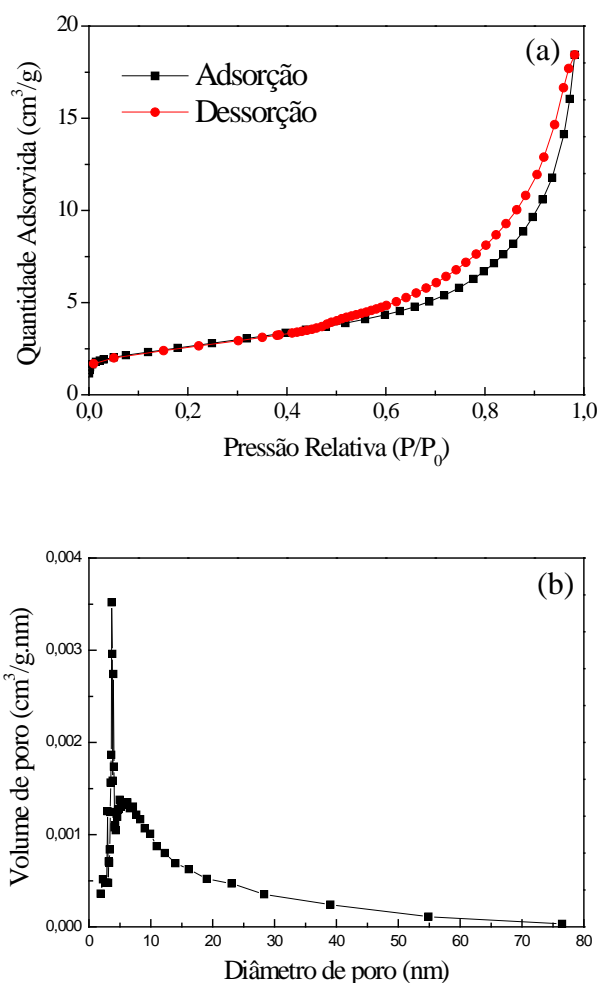
Os valores obtidos a partir dessas curvas para área, volume e diâmetro podem ser conferidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Área superficial específica, volume específico e diâmetro médio dos poros das amostras de BiOI.

Amostra	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)
BiOI - EG	33,88	0,14	12,8
BiOI - EG - PVP	47,47	0,12	7,3
BiOI - H ₂ O	< 1	0,001	12,7

E, por último, a Figura 4.12 apresenta os resultados obtidos na adsorção/dessorção de N₂ para a amostra de BiVO₄. Observa-se que esse catalisador também apresenta o efeito de histerese, que pode ser classificada como do tipo H3 segundo a IUPAC. Esse tipo de histerese não exibe nenhuma adsorção limitante em altas pressões relativas, e, normalmente, é observada em sólidos que possuem poros em formato de fendas.

Figura 4.12 - (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ e (b) Distribuição do tamanho de poros da amostra de BiVO₄.

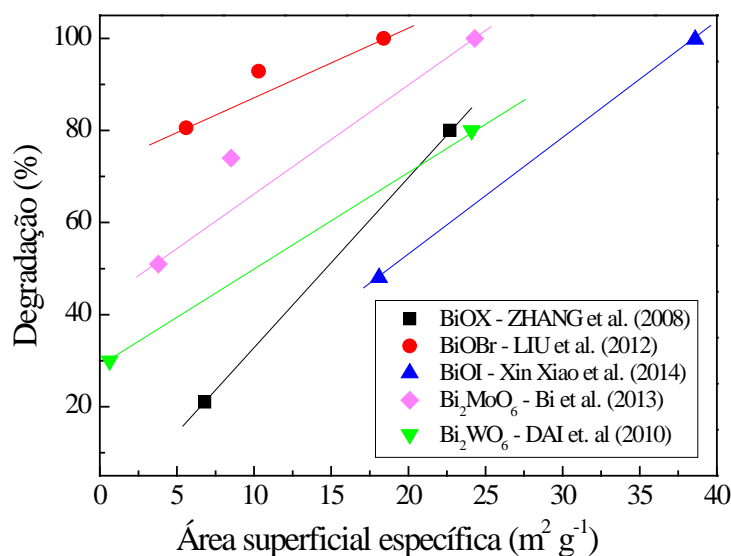


A grande presença dos poros é observada na faixa de 0 a 20 nm, como pode ser visto na Figura 4.12-b. Essa amostra apresentou uma área superficial específica de $9,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, volume de poros de $0,03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro médio dos poros de 10,7 nm.

No geral, observou-se que os catalisadores com formatos esféricos (Bi_2WO_6 e BiOI) apresentaram áreas superficiais maiores do que o em formato de paralelepípedo. Quando se fala sobre fotocatalise, a área superficial do catalisador tem um papel muito importante, uma vez que, na maioria das vezes, quanto maior a área iluminada, maior o número de sítios ativos e maior a degradação observada.

Fazendo uma comparação com alguns dos resultados obtidos pelos autores citados no capítulo Revisão Bibliográfica (Figura 4.13), observa-se uma correlação linear entre área e a porcentagem de degradação dos compostos estudados. Comprovando a importância de se obter catalisadores com maiores áreas.

Figura 4.13 - Correlação entre área superficial específica e % de degradação de diferentes compostos para catalisadores de bismuto.



4.1.4 Determinação da energia de *band gap*

As análises de ERD permitiram calcular os valores de *band gap* das amostras sintetizadas, possibilitando assim o conhecimento da energia necessária para a excitação de cada um dos catalisadores. O procedimento de cálculo está descrito no Apêndice B.

A Figura 4.14 apresenta as curvas de absorção de amostras de Bi_2WO_6 analisadas e os resultados calculados encontram-se na Tabela 4.3. Pode-se observar que todas as amostras podem ser excitadas por radiação visível ($\lambda \geq 400$ nm). Nota-se também que o aumento do tempo de autoclave não provoca grande alteração nos valores de *band gap*, pois os quatro catalisadores apresentam inclinações de reta tangente semelhantes.

Constata-se, ainda, que a calcinação promove o deslocamento na curva de absorção para uma região de maior comprimento de onda, conseqüentemente, a amostra possui uma menor energia de *band gap*. De forma geral, esses valores são coerentes com os encontrados na literatura: 2,82 eV (LI *et al.*, 2007).

Figura 4.14 - Curvas de absorção UV-visível para diferentes amostras de Bi_2WO_6 .

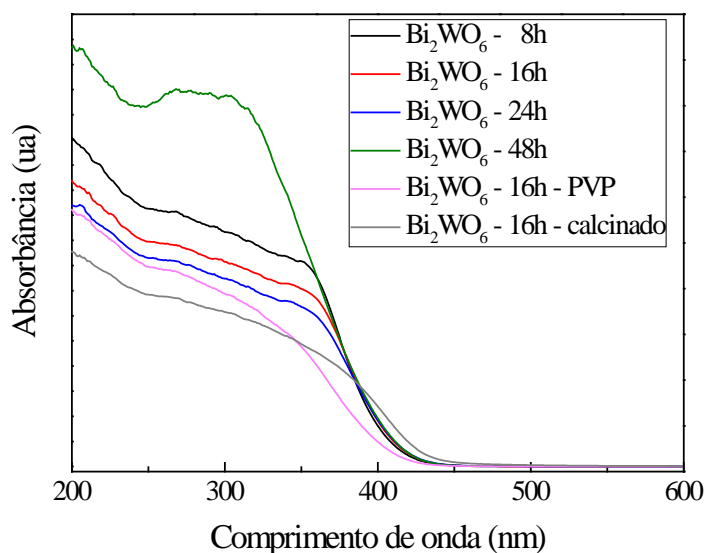


Tabela 4.3 – Valores de band gap das amostras de Bi_2WO_6 .

Amostra	Band Gap (eV)
A - Bi_2WO_6 – 8 horas	2,90
B - Bi_2WO_6 – 16 horas	2,96
C - Bi_2WO_6 – 24 horas	2,94
D - Bi_2WO_6 – 48 horas	3,05
E - Bi_2WO_6 – com PVP	2,98
F - Bi_2WO_6 – calcinado (500 °C)	2,84

Para as amostras de BiOI, observa-se que todas as amostras possuem uma forte absorção de luz na região visível e ultravioleta. Os catalisadores cujo solvente é o etilenoglicol possuem um deslocamento para comprimentos de onda de maior energia, apresentando, então, maiores valores de *band gap*. Os valores calculados foram: 2,32 eV, 2,27 eV e 1,96 eV para as amostras BiOI (EG), BiOI (EG-PVP) e BiOI (H₂O), respectivamente. Esses valores são, em média, 20% maiores que os encontrados na literatura (HU *et al.*, 2014).

E, para a amostra de BiVO₄, a curva de absorção pode ser vista na Figura 4.16. O valor de *band gap* calculado a partir da curva foi de 2,36 eV, valor coerente com a literatura (MA *et al.*, 2015).

Figura 4.15 - Curvas de absorção UV-visível para diferentes amostras de BiOI.

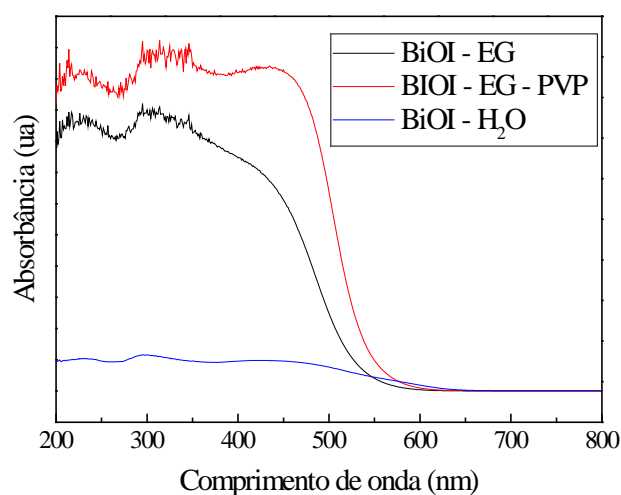
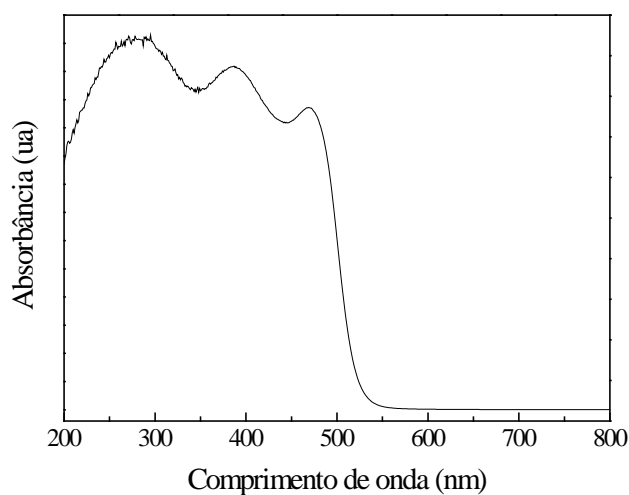


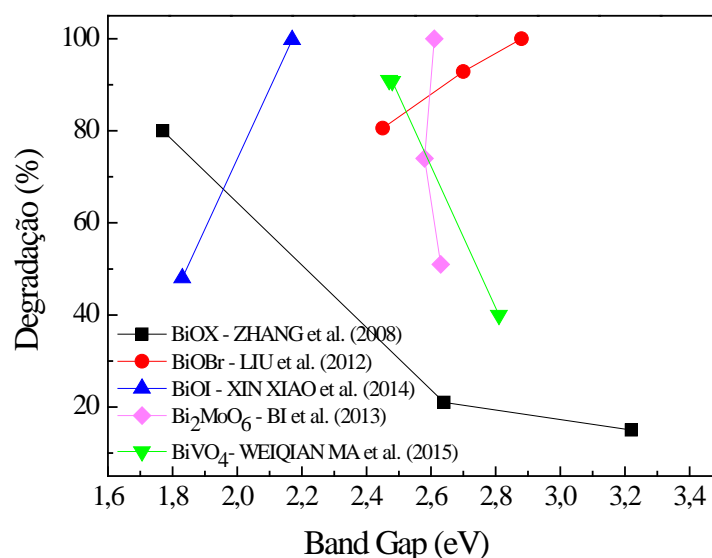
Figura 4.16 - Curva de absorção UV-visível para amostra de BiVO₄.



Em resumo, observa-se que todos os catalisadores sintetizados podem ser excitados na presença da radiação visível (*band gap* < 3,0 eV).

Ao se relacionar os valores de *band gap* com o percentual de redução reportado na literatura para diversos catalisadores (Figura 4.17), tal como realizado para a área superficial, não é observada qualquer correlação. Ou seja, uma menor energia de *band gap* não implica, necessariamente, em maior atividade fotocatalítica. Evidentemente, o *band gap* determina o comprimento de onda que irá promover os elétrons para a banda de condução, excitando o catalisador. No entanto, uma vez excitado, outras características irão determinar a eficiência do catalisador na degradação de determinada espécie química.

Figura 4.17 - Tentativa de correlação entre *band gap* e % de degradação de diferentes compostos para catalisadores de bismuto.



4.2 Determinação da atividade fotocatalítica

4.2.1 Degradação fotocatalítica da rodamina B

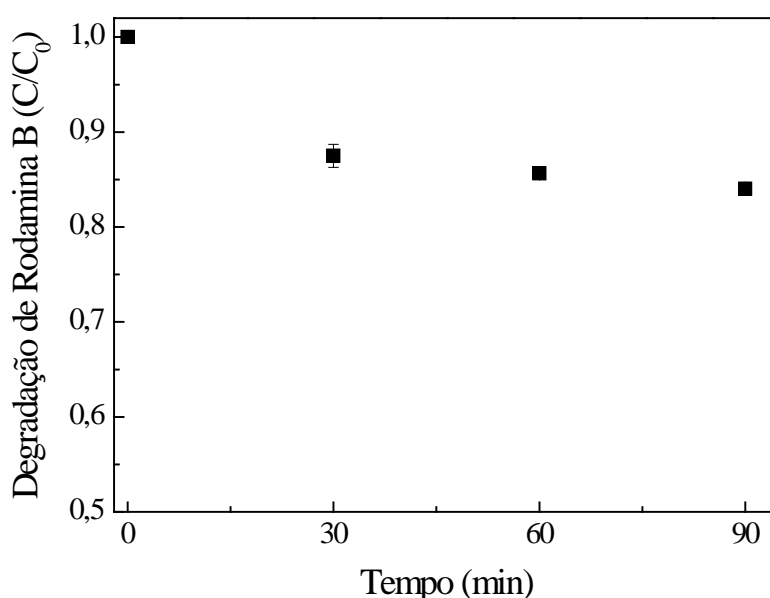
Com o intuito de avaliar o efeito dos diferentes tratamentos na atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas, foi escolhida, como molécula teste, o corante rodamina B. A escolha dessa molécula deve-se ao fato de que se trata de um corante bastante estudado na literatura, de fácil obtenção e cuja análise pode ser feita de forma rápida e através de equipamentos de simples manuseio.

4.2.1.1 Ensaios preliminares

Fotólise

Com o objetivo de avaliar a degradação do corante unicamente pela absorção de luz visível, foi realizado um ensaio de fotólise, apresentado na Figura 4.18.

Figura 4.18 - Degradação de RB por radiação visível na ausência de catalisador.
($C_{RB} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 600 W m^{-2})



Após 90 minutos de reação, observa-se que houve uma degradação de 16% do corante, valor que não pode ser desprezado. A fotólise da RB é apresentada, portanto, em todos os gráficos aqui discutidos para efeito de comparação com a ação do catalisador.

Adsorção

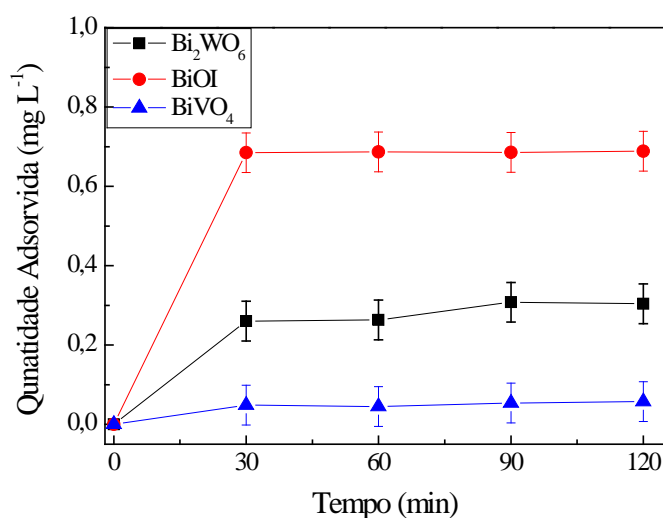
Os ensaios de adsorção foram realizados com o intuito de determinar o tempo de contato necessário para que fosse obtido o equilíbrio de adsorção-dessorção na superfície do catalisador. De forma a garantir que, ao iniciar a reação, toda e qualquer degradação do corante observada fosse devido à ação do catalisador. A Figura 4.19 apresenta os resultados obtidos para os três catalisadores.

Em todas as amostras analisadas, o equilíbrio de adsorção foi atingido após 30 minutos, quando 26%, 68% e 5% de rodamina B foi adsorvida nos catalisadores de Bi_2WO_6 ,

BiOI e BiVO₄, respectivamente. A quantidade de rodamina B adsorvida pelos catalisadores está diretamente relacionada com a área superficial específica das amostras, onde observa-se uma maior adsorção na amostra com maior área (BiOI = 33,8 m² g⁻¹) e uma menor adsorção na amostra de menor área (BiVO₄ = 9,2 m² g⁻¹).

Para assegurar que, ao início da reação fotocatalítica, a concentração inicial de rodamina B fosse a mesma em todos os casos, foi necessário aumentar a concentração do corante quando os catalisadores de BiOI - EG foram utilizados, uma vez que esses apresentaram altos valores de adsorção.

Figura 4.19 - Adsorção de rodamina B sobre a superfície de diferentes catalisadores. (C_{RB} = 25 ou 50 mg L⁻¹, C_{cat} = 1 g L⁻¹ e T = 30 °C)



Como medida de segurança, optou-se por realizar os experimentos com um tempo de adsorção de 60 minutos, garantindo-se que o equilíbrio fosse atingido em todos os casos.

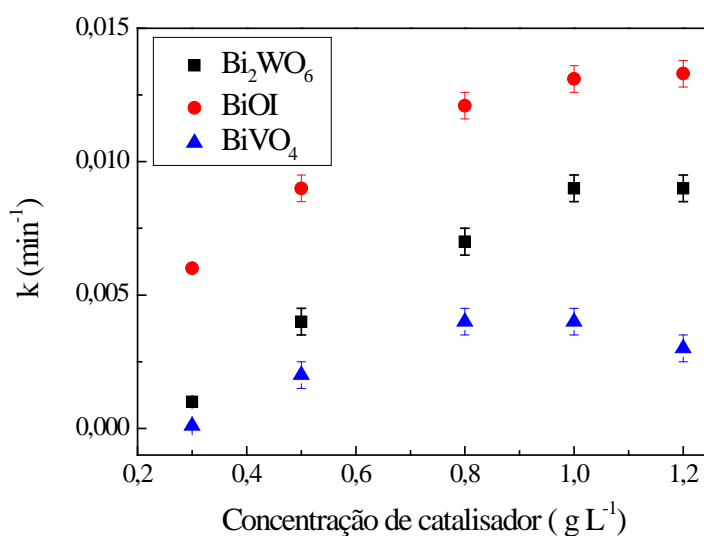
Concentração de catalisador

A velocidade da reação de degradação de contaminantes é diretamente proporcional à concentração de catalisadores no meio reacional, até certo limite, a partir do qual torna-se independente da massa, devido à agregação das partículas do catalisador e o aumento da opacidade do meio reacional. Acréscimos sucessivos de massa, a partir do ponto de máximo, levam a queda da velocidade da reação. Esse limite depende de dois fatores principais: geometria e condições de operação do reator (HERRMANN, 1995). Logo, tornam-se

necessários experimentos para que se obtenha a melhor condição de trabalho, evitando, assim, o desperdício de catalisador.

O efeito da concentração para os três diferentes tipos de catalisadores (Bi_2WO_6 , BiOI e BiVO_4) pode ser visualizado na Figura 4.20.

Figura 4.20 - Efeito da concentração de catalisador na degradação da rodamina B ($C_{\text{RB}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 600 W m^{-2}).



Pode-se observar que para os catalisadores Bi_2WO_6 e BiOI , o limite de concentração foi obtido em 1 g L^{-1} , enquanto que para o catalisador BiVO_4 , esse limite foi atingido em $0,8 \text{ g L}^{-1}$ e manteve-se constante em 1 g L^{-1} . Optou-se então, por realizar todos os testes fotocatalíticos com a mesma concentração de 1 g L^{-1} para os três catalisadores.

4.2.1.2 Ensaios de degradação

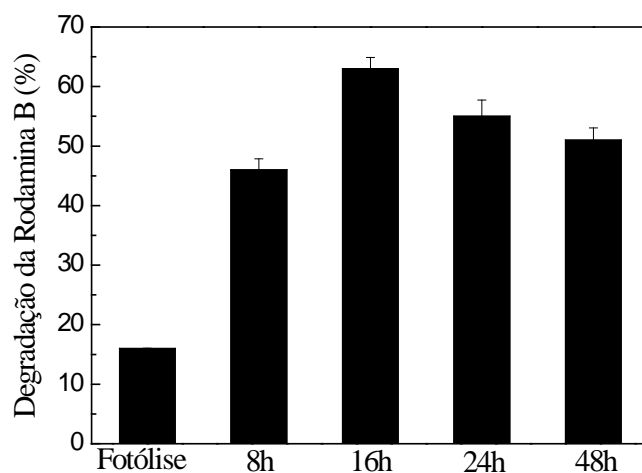
a) Catalisadores de Bi_2WO_6

A degradação da rodamina B obtida com as amostras de Bi_2WO_6 após diferentes tempos de síntese é mostrada na Figura 4.21. Os ensaios foram realizados com uma concentração inicial de corante, antes da etapa de adsorção, de 25 mg L^{-1} , concentração de catalisador de 1 g L^{-1} e 600 W m^{-2} de radiação visível.

Observa-se que o aumento do tempo durante o qual as amostras foram mantidas em autoclave leva a um aumento na degradação do corante, de 46% para 63%, quando comparadas as amostras de 8 e 16 horas, respectivamente, e que tempos superiores a 16 horas

apresentam uma menor degradação da RB com relação ao tempo anterior, porém ambos superiores à amostra de 8 horas.

Figura 4.21 - Degradação fotocatalítica de RB com Bi_2WO_6 , sob radiação visível, na ausência e presença de catalisadores com diferentes tempos de reação. ($C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 600 W m^{-2})

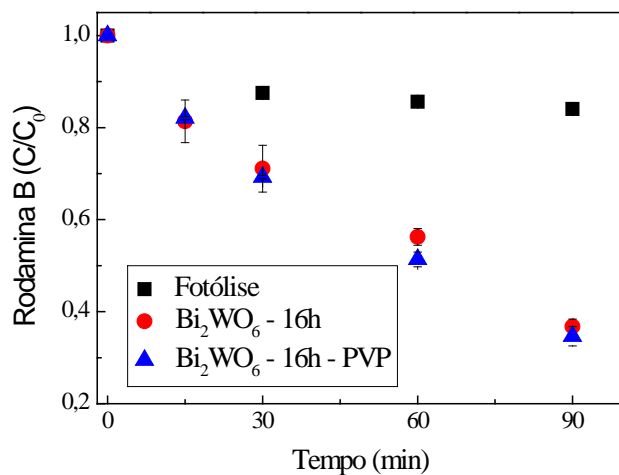


Essas diferenças de atividade, porém, não podem ser explicadas pela comparação entre as análises de BET, BJH e morfologia das amostras, uma vez que as amostras A, B, C e D da Tabela 4.1 apresentam valores próximos de área e volume específicos e as morfologias são bem semelhantes entre si. Análises complementares, como por exemplo, potencial zeta e medidas fotoeletroquímicas, que fornecem, respectivamente, informações sobre as cargas elétricas na superfície e sobre a eficiência de separação das cargas fotogeradas, poderiam esclarecer essa diferença de resultados. Pois espera-se que amostras com cargas superficiais com maior afinidade com a molécula da rodamina e com maior eficiência de separação de cargas apresentem uma maior degradação do corante. Esses ensaios, porém, não puderam ser realizados.

O efeito da adição de PVP na síntese do Bi_2WO_6 pode ser observado na Figura 4.22. Nota-se que a adição do surfactante não produz influência na degradação da RB, contrariando os relatos encontrados na literatura, nos quais a adição de PVP promove a formação de estruturas mais organizadas, com maior número de sítios ativos e, assim, com maior atividade (LI *et al.*, 2007; WU *et al.*, 2007; DAI *et al.*, 2010). Esse resultado, no entanto, é coerente com os resultados de MEV e BET obtidos para essas amostras, pois não foram observadas diferenças na morfologia e a pequena diferença de área e volume não foram suficientes para aumentar a atividade fotocatalítica do Bi_2WO_6 – 16h - PVP.

Figura 4.22 - Degradação fotocatalítica de RB, sob radiação visível, na ausência e presença de catalisadores de Bi_2WO_6 com e sem a adição de PVP.

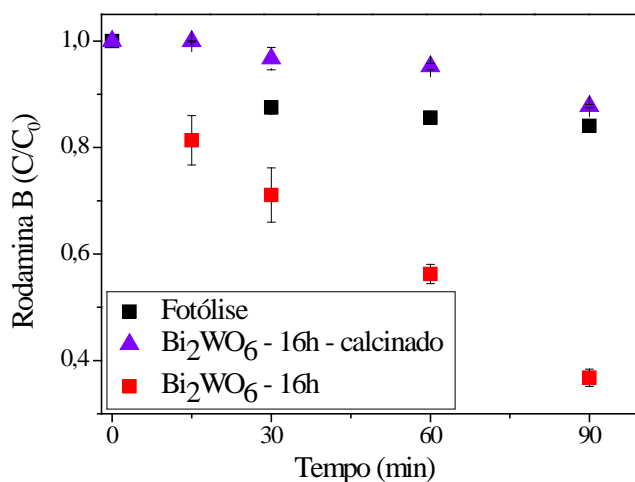
($C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 600 W m^{-2})



A fim de se verificar o efeito da calcinação na amostra de Bi_2WO_6 , realizou-se a calcinação do catalisador a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, tendo como base para essas condições o trabalho de YU *et al.* (2005). Pela Figura 4.23, nota-se que a calcinação claramente prejudica o desempenho do catalisador, pois quando se compara o resultado para a amostra calcinada com aquele alcançado na sua ausência, observa-se que o catalisador não influencia na degradação do corante. Esse resultado é consequência da forte redução da área específica observada na Tabela 4.1 para essa amostra, o que indica a ocorrência da sinterização do Bi_2WO_6 .

Figura 4.23 - Degradação fotocatalítica de RB com Bi_2WO_6 , sob radiação visível, na ausência e presença de catalisadores com diferentes tratamentos.

($C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 600 W m^{-2})



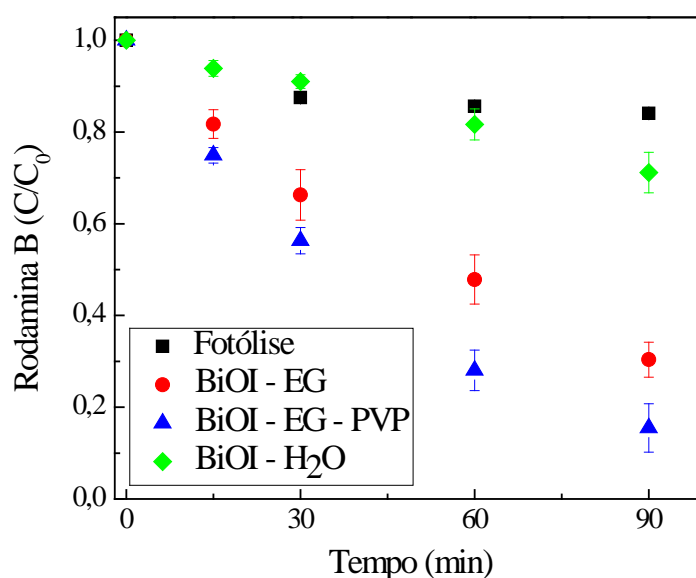
Com base nos resultados de atividade fotocatalítica até aqui apresentados, a amostra Bi_2WO_6 – 16 horas foi escolhida para dar prosseguimento ao trabalho.

b) Catalisadores de BiOI

A degradação fotocatalítica da rodamina B utilizando os catalisadores de BiOI pode ser visualizada na Figura 4.24.

Figura 4.24 - Degradação fotocatalítica de RB com BiOI, sob radiação visível, na ausência e presença de catalisadores com diferentes tratamentos.

($C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 600 W m^{-2})



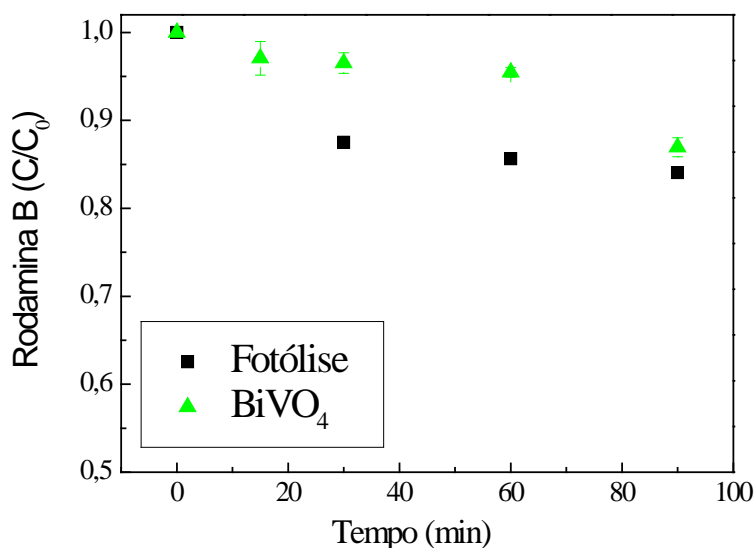
Observa-se que os catalisadores sintetizados tendo o EG como solvente apresentaram uma maior fotodegradação da RB do que o sintetizado com H_2O . Resultado atribuído à grande diferença de área entre as amostras, o que diminui a adsorção do corante na superfície do catalisador, diminuindo a sua atividade. A presença de PVP, apesar de não apresentar alteração morfológica significativa, claramente aumenta a atividade fotocatalítica do BiOI, pois, como visto, a presença do surfactante na síntese diminui o tamanho dos poros e aumenta a área superficial, aumentando também a quantidade de sítios ativos disponíveis para a reação.

Com base nos resultados até aqui apresentados, a amostra BiOI – EG - PVP foi escolhida para dar prosseguimento ao trabalho.

c) Catalisador de BiVO_4

Para o catalisador de BiVO_4 , nota-se que o seu desempenho fotocatalítico é inferior àquele obtido somente na fotólise do corante, ou seja, a presença do catalisador na verdade influencia negativamente na degradação do corante, uma vez que aumenta a turbidez do meio reacional (Figura 4.25). Esse resultado pode ser atribuído principalmente à presença da fase cristalina tetragonal, pois sabe-se que somente a fase monoclinica possui boa atividade fotocatalítica (YANG *et al.*, 2009).

Figura 4.25 - Degradação fotocatalítica de RB, sob radiação visível, na ausência e presença do catalisador de BiVO_4 ($C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 25 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 600 W m^{-2}).



d) Comparação entre as melhores amostras na degradação da rodamina B

A cinética de degradação da rodamina B utilizando os catalisadores sintetizados foi investigada através do ajuste dos dados experimentais pelo modelo simplificado de Langmuir – Hinshelwood. Como a concentração do reagente é muito pequena, utilizou-se a equação de cinética de pseudoprimeira ordem (equação 1):

$$-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = k_{ap}t \quad (1)$$

Onde:

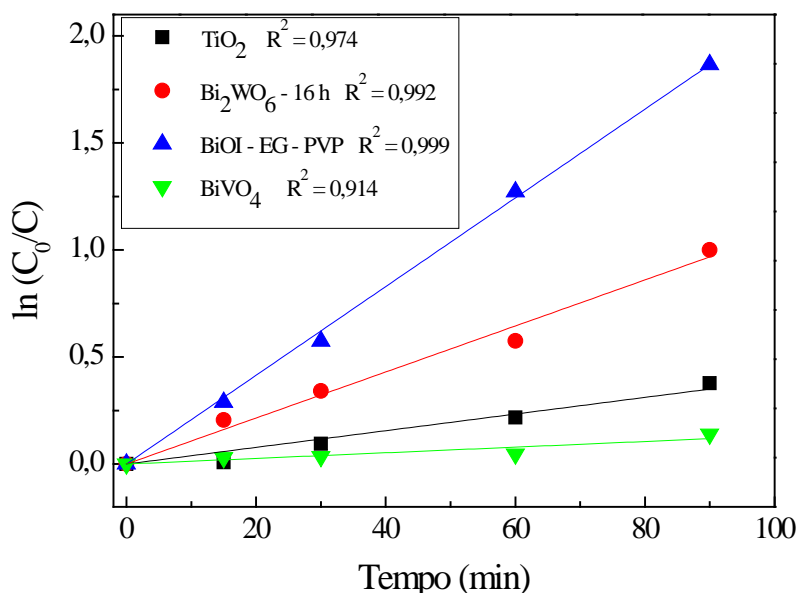
C_A = concentração da rodamina B no tempo t ;

C_{A0} = concentração inicial da rodamina B;

k_{ap} = constante cinética aparente da reação (min^{-1});

Através da análise da Figura 4.26, é possível afirmar que a cinética das reações de degradação da rodamina B com os catalisadores de bismuto, e o TiO_2 , seguem uma cinética de pseudoprimeira ordem no tempo analisado. Os valores de k_{ap} calculados para os catalisadores TiO_2 , Bi_2WO_6 , BiOI e BiVO_4 foram, respectivamente, 0,0040, 0,0107, 0,0207 e 0,0013 min^{-1} . Esse resultado demonstra, então, que o catalisador de BiOI – EG - PVP é o que apresenta a maior atividade fotocatalítica.

Figura 4.26 - Cinética de pseudoprimeira ordem para degradação fotocatalítica da rodamina B ($C_{\text{cat}} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$, $C_{\text{RB}} = 25/50 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 600 W m^{-2}).



A Figura 4.27, por sua vez, mostra que a relação entre área e atividade, anteriormente discutida, é corroborada pelos resultados deste trabalho. Ou seja, quanto maior a área iluminada, maior a atividade do catalisador, desde que tenha sido fornecida energia suficiente para vencer o *band gap*. Salienta-se que os ensaios foram conduzidos na quase completa ausência de radiação UV, ou seja, não havia energia suficiente para excitar o TiO_2 . Já a Figura 4.28 confirma que não há correlação direta entre a energia de *band gap* e a atividade fotocatalítica.

Figura 4.27 - Correlação entre a área superficial e a constante cinética para os catalisadores de bismuto e o TiO_2 .

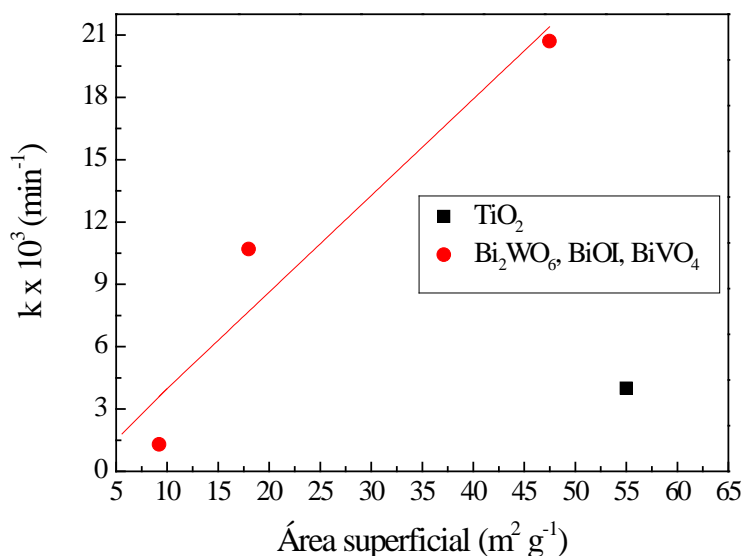
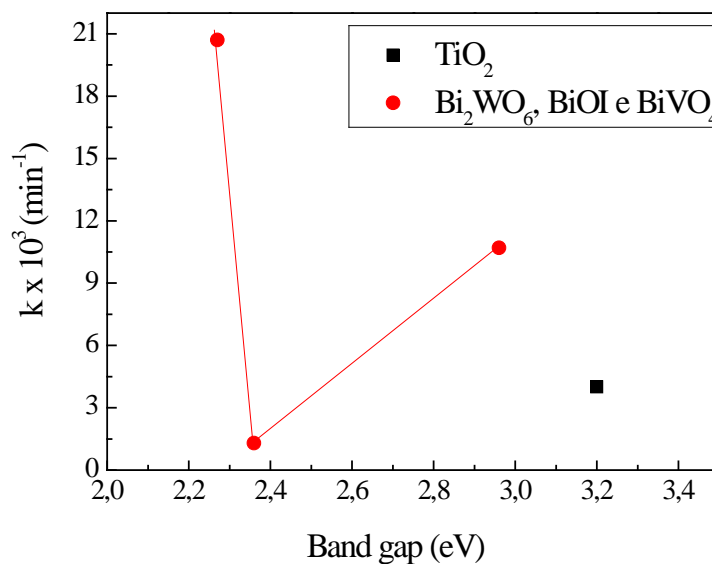


Figura 4.28 - Tentativa de correlação entre band gap e a constante cinética para os catalisadores de bismuto e o TiO_2 .



4.2.2 Degradação fotocatalítica da prednisolona

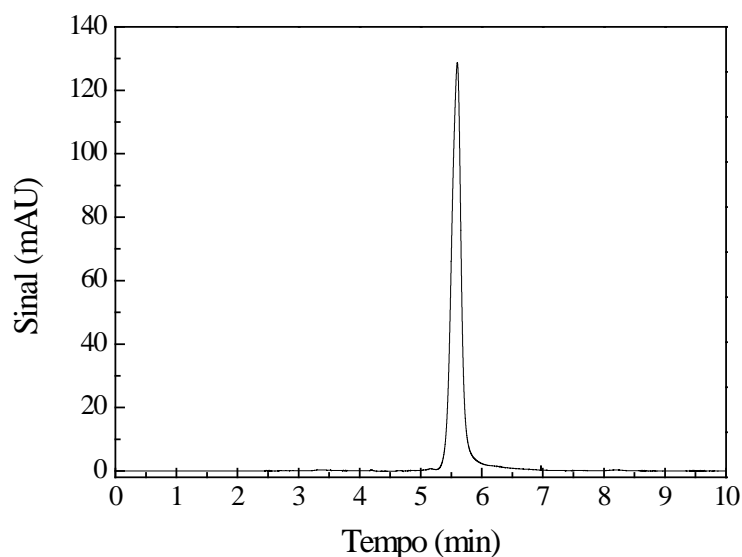
Com a intenção de investigar a atividade fotocatalítica dos catalisadores à base de bismuto na degradação de outros compostos, escolheu-se a degradação do fármaco prednisolona, por se tratar de uma molécula de difícil degradação e pouco estudada na literatura. Os catalisadores escolhidos foram os que apresentaram os melhores resultados na

degradação da rodamina B: Bi_2WO_6 – 16h, BiOI – EG – PVP e o BiVO_4 e a concentração do fármaco foi escolhida de acordo com dados da literatura e o limite de detecção do equipamento de análise.

4.2.2.1 Identificação e quantificação da prednisolona

O método analítico escolhido foi a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). O cromatograma referente à solução padrão de prednisolona é apresentado na Figura 4.29, na qual se observa também o tempo de retenção do composto, que é de 5,56 minutos.

Figura 4.29 - Cromatograma da solução aquosa de prednisolona 20 mg L^{-1} .

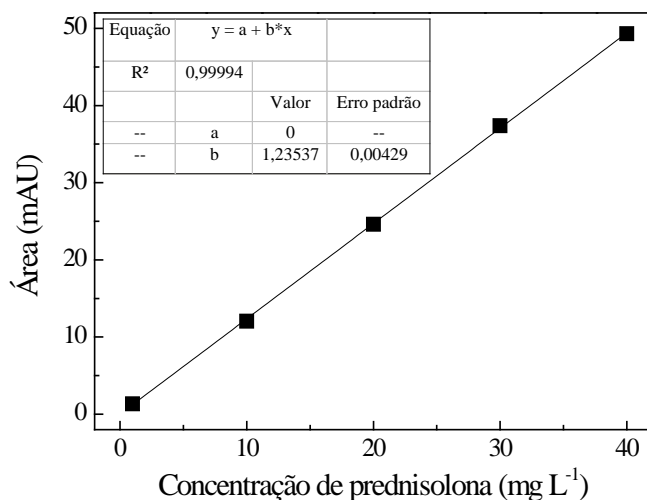


Com o intuito de relacionar as áreas dos cromatogramas gerados com a concentração real da prednisolona, foram preparadas soluções-padrão com diferentes concentrações para a obtenção de uma curva de calibração (Figura 4.30). Através do ajuste linear obtido, a relação entre a área do cromatograma e a concentração de prednisolona segue a seguinte relação:

$$\text{Concentração de prednisolona (mg L}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Área}}{1,24}$$

Essa equação foi utilizada para o cálculo de todas as concentrações dos experimentos realizados.

Figura 4.30 - Curva de calibração da concentração de prednisolona.

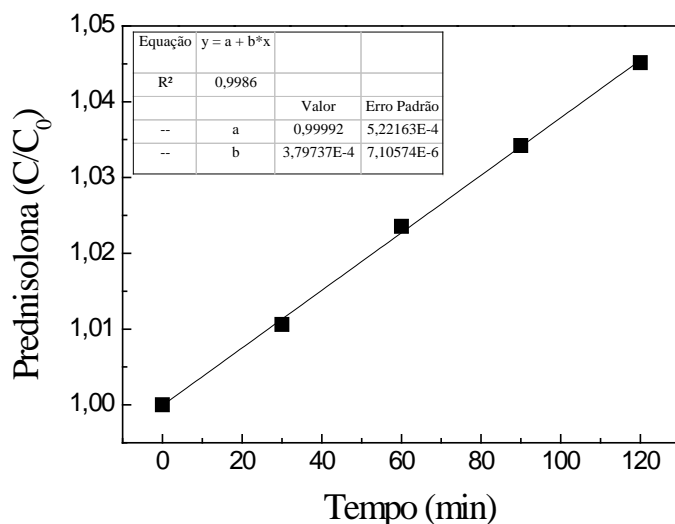


4.2.2.2 Ensaios preliminares

Evaporação do solvente

Durante a realização dos ensaios, observou-se que a evaporação da água provoca uma variação na concentração do meio reacional que não pode ser desprezada. Para se determinar o quanto essa variação influencia, foram realizados experimentos nas mesmas condições que os outros ensaios, porém somente na presença da prednisolona. O resultado pode ser visto na Figura 4.31.

Figura 4.31 - Teste para a determinação do aumento na concentração de prednisolona devido à evaporação ($C_{PL} = 20$ ppm , pH = 6,8 e T = 30 °C).

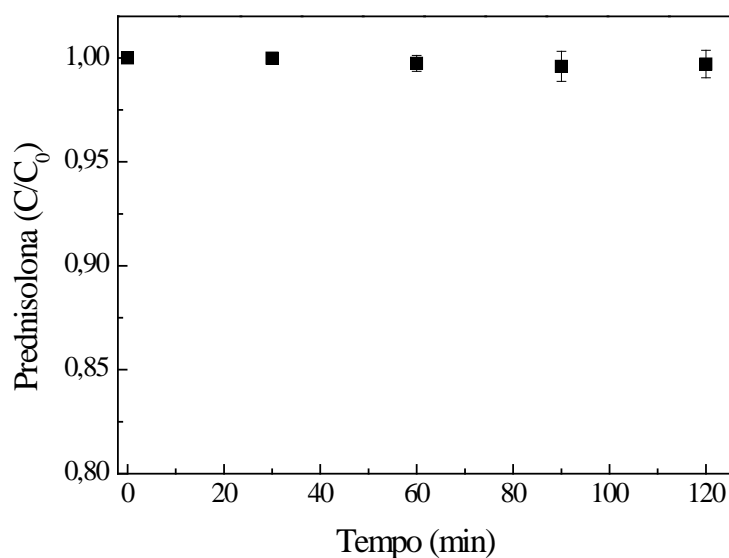


Nota-se que as mudanças na concentração da prednisolona seguem um comportamento linear, o que permitiu um ajuste dos dados através de uma função de primeiro grau. Assim, tornou-se possível a determinação do fator de correção para os pontos que não foram medidos no ensaio. Todos os valores de concentração de prednisolona apresentados a partir de agora terão os seus valores de área corrigidos.

Fotólise

Assim como para a rodamina B, foram realizados ensaios para determinação da degradação da prednisolona na presença de luz visível. O resultado obtido encontra-se na Figura 4.32.

Figura 4.32 - Degradação da prednisolona por radiação visível na ausência de catalisador.
($C_{PL} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,8$ e 600 W m^{-2})

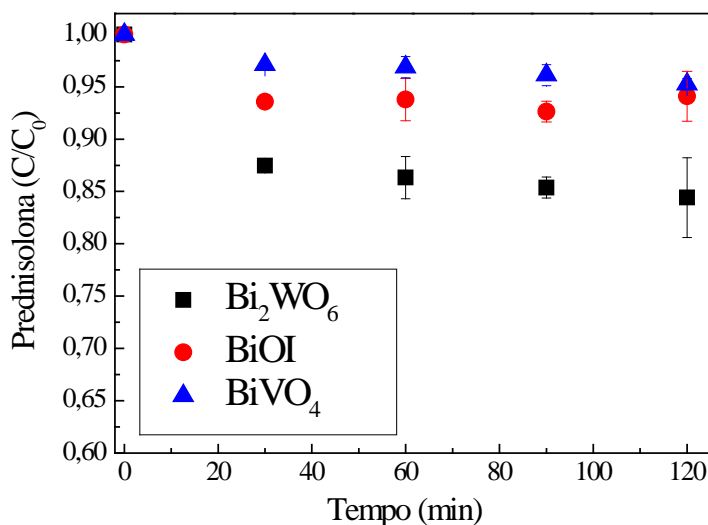


Constata-se que em presença da radiação visível não há a degradação da prednisolona. Não foram encontrados valores na literatura para que fosse realizada a comparação com este resultado.

Adsorção

Os ensaios de adsorção da prednisolona com os três catalisadores testados são apresentados na Figura 4.33.

Figura 4.33 - Adsorção de prednisolona sobre a superfície de diferentes catalisadores. ($C_{PL} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,8$ e $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$)



Para os três catalisadores analisados, o equilíbrio foi atingido após 60 minutos de contato e a adsorção neste ponto foi de 15%, 7% e 3% para os catalisadores de Bi_2WO_6 ($17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), BiOI ($47,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e BiVO_4 ($9,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), respectivamente. Observou-se que a quantidade de prednisolona adsorvida pelos catalisadores não está diretamente relacionada com a área superficial dos catalisadores, como no caso da Rodamina B. Nesse caso, as cargas na superfície do catalisador, gerando uma maior afinidade ou não com a molécula em pH igual a 6,8 (pH natural da prednisolona), pode ser um fator mais importante do que a área superficial. Nesse pH, a carga média na superfície do catalisador de Bi_2WO_6 é neutra, enquanto que para o BiVO_4 e BiOI , é negativa (CASTILLO *et al.*, 2010; AMANO *et al.*, 2011; MERA *et al.*, 2016), o que gera uma maior repulsão eletrostática com a carga também negativa da prednisolona ($\text{PI} = 4,98$).

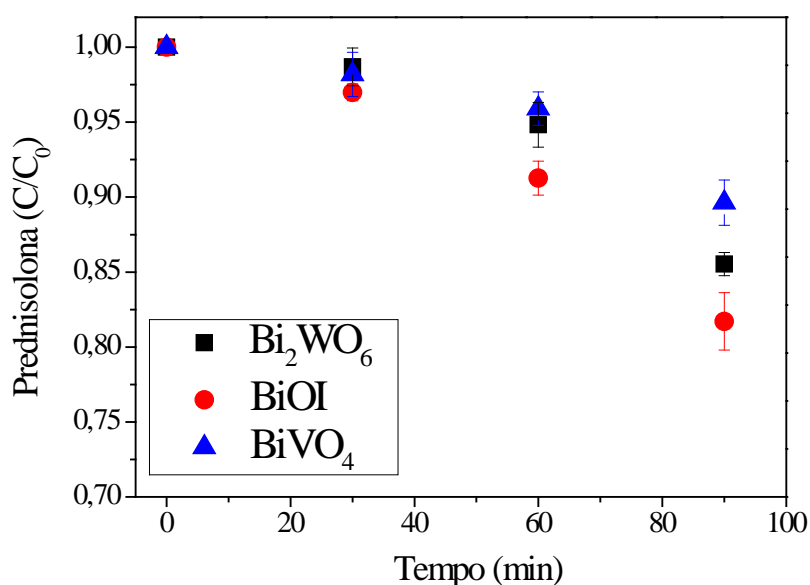
4.2.2.3 Ensaios de degradação

a) Comparação entre Bi_2WO_6 , BiOI e BiVO_4

Ensaios foram realizados com o intuito de avaliar qual catalisador apresentava a maior atividade fotocatalítica na degradação da prednisolona e, assim, utilizar esse catalisador nos demais experimentos. Para essa análise, optou-se por utilizar uma concentração de catalisador idêntica à usada nos ensaios de degradação da rodamina B (1 g L^{-1}).

A Figura 4.34 apresenta os resultados obtidos nesse teste. Verifica-se que o catalisador que obteve a maior atividade foi o BiOI com uma degradação de 18%, seguido pelo Bi_2WO_6 e depois o BiVO_4 , com degradações de 15% e 5%, respectivamente. Estes resultados são estatisticamente significativos porque a fotólise da molécula é negligenciável, mas os catalisadores de bismuto não são capazes de degradar satisfatoriamente o fármaco no tempo analisado.

Figura 4.34 - Comparação entre catalisadores de bismuto na degradação da prednisolona sob radiação visível ($C_{\text{PL}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,8$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 600 W m^{-2}).

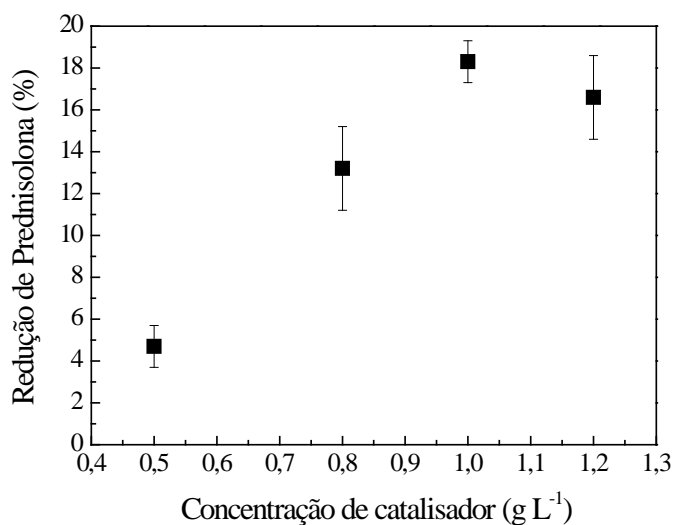


b) Efeito da concentração do catalisador

Com base no resultado obtido no teste de comparação, estudou-se o efeito da concentração do catalisador BiOI na degradação da prednisolona. Esse efeito pode ser visualizado na Figura 4.35.

Observa-se uma tendência de aumento na degradação do fármaco com o aumento da concentração do catalisador até atingir 1 g L^{-1} , após esse valor há uma ligeira queda na degradação da prednisolona, ou levando em consideração o erro experimental, verifica-se que a degradação em $1,2 \text{ g L}^{-1}$ é semelhante à de 1 g L^{-1} , ou seja, no patamar de concentração ótima.

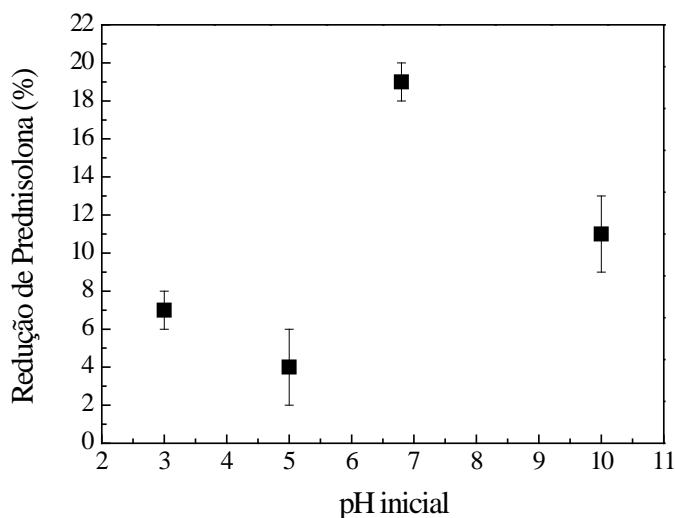
Figura 4.35 - Efeito da concentração do catalisador na degradação da prednisolona.
($C_{PL} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,8$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 600 W m^{-2})



c) Efeito do pH

Para avaliar a influência do pH na degradação da prednisolona foram realizados ensaios variando o pH inicial na faixa entre 3 e 10. O pH da solução foi ajustado antes da adição de catalisador e não foi monitorado durante a reação. A concentração de catalisador utilizada foi de 1 g L^{-1} e a temperatura e concentração de prednisolona foram mantidos constantes e iguais aos experimentos realizados anteriormente. A Figura 4.36 apresenta os resultados obtidos para a degradação da prednisolona para os diferentes valores de pH.

Figura 4.36 - Efeito do pH inicial sobre a degradação fotocatalítica da prednisolona.
($C_{PL} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{cat} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ e 600 W m^{-2})

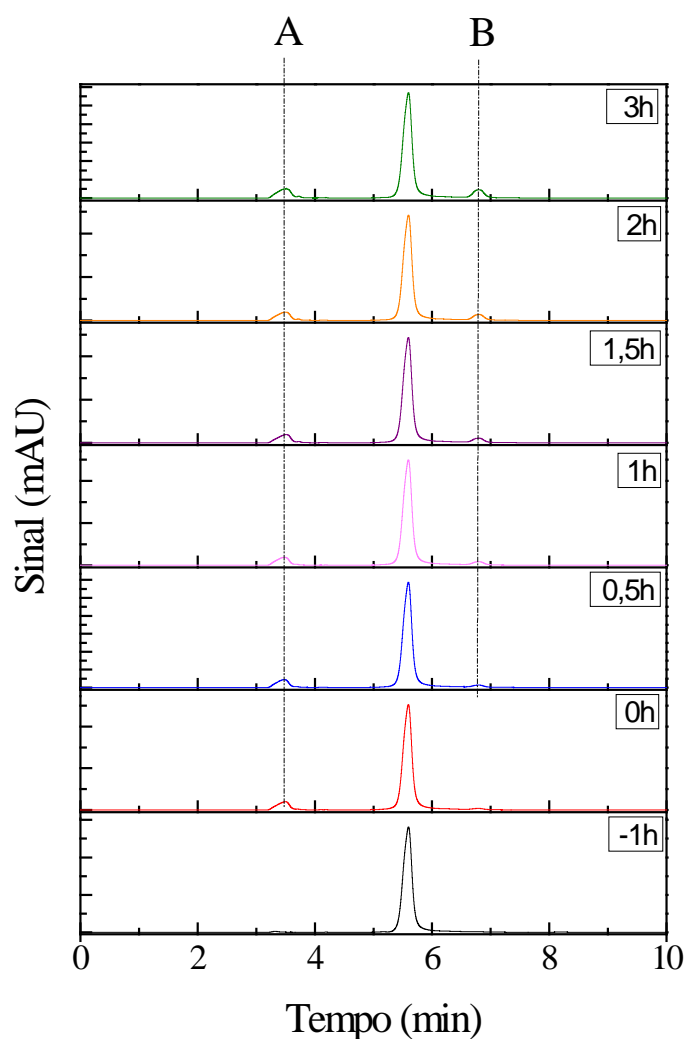


Constatou-se que em pHs ácidos ocorre uma menor degradação da prednisolona e que uma maior degradação acontece no pH natural da solução, 6,8. Resultado semelhante foi relatado por KLAUSON et al., 2013, no qual esse também foi o pH ótimo para a degradação da prednisolona, utilizando, porém, o TiO_2 e radiação UV.

d) Ensaio de longa duração

Com o intuito de detectar e tentar identificar os subprodutos da degradação fotocatalítica da prednisolona, foram realizados ensaios com maior tempo de duração nas melhores condições obtidas a partir dos testes anteriores. As análises realizadas em HPLC (Figura 4.37) mostraram a formação de dois diferentes picos (A e B).

Figura 4.37 - Cromatogramas dos ensaios de degradação fotocatalítica da prednisolona utilizando BiOI como catalisador.
($C_{\text{PL}} = 20 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{\text{cat}} = 1 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6,8, T = 30 °C e 600 W m^{-2})



O pico A, com tempo de retenção igual a 3,45 minutos, já aparece após a etapa da adsorção, quando ainda não houve o início da reação, e mantém a sua área constante ao longo do ensaio. Ensaio adicionais mostraram que esse pico é devido à interação entre o catalisador e a água e não foi possível a sua identificação.

O pico B, com tempo de retenção de 6,78 minutos, aparece a partir de 30 minutos de reação, e tem um sutil aumento em sua área ao longo do tempo.

É possível observar também que não há uma mudança na área do pico referente à prednisolona, consequência da pouca degradação da molécula e da evaporação do solvente.

Como a degradação do fármaco é pequena e o aparecimento de outro pico foi muito sutil, não foi possível a identificação dos compostos referente ao pico observado.

4.3 Ensaio de Toxicidade

A toxicidade é uma propriedade que reflete o potencial de uma substância em causar um efeito danoso a um organismo vivo. Ela depende da concentração e das propriedades da substância química à qual o organismo é exposto e do tempo de exposição (RAND, 1995). Para avaliar a toxicidade dos subprodutos formados na reação de degradação da prednisolona, foi utilizado ensaios com o organismo *Lactuca sativa* – sementes de alface.

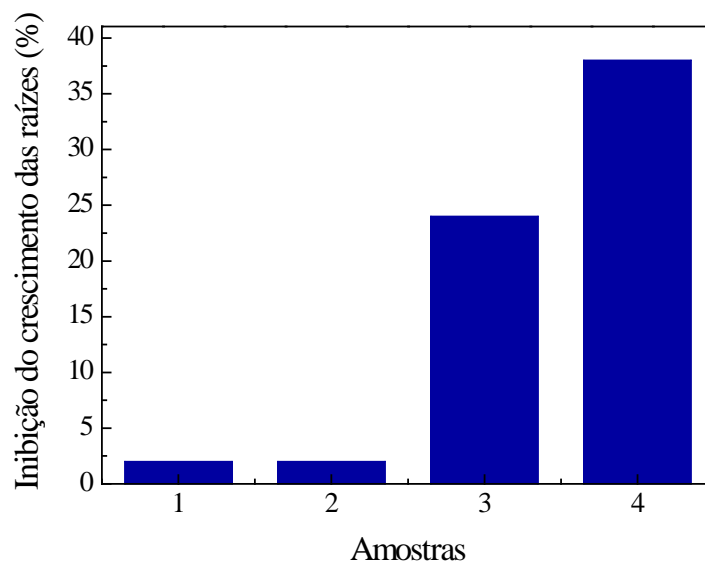
Os ensaios de toxicidade com sementes de alface é uma prova da toxicidade aguda em que se podem avaliar os efeitos fitotóxicos de compostos no processo de germinação das sementes. A técnica baseia-se na utilização de medidas do crescimento da raiz, ou da inibição da germinação, para avaliar a toxicidade das amostras. É uma técnica simples, de baixo custo e de reduzido tempo de exposição (SOBRERO e RONCO, 2004).

Os ensaios de toxicidade foram realizados utilizando as alíquotas referentes aos tempos 90 e 180 minutos dos ensaios de longa duração (3 e 4, respectivamente), uma mistura água e catalisador (BiOI) (2) e, para efeito de comparação, uma solução de prednisolona de 20 mg L⁻¹ (1). O efeito dessas soluções na inibição de crescimento, comparadas com o controle negativo (ensaio realizado com água mineral), é apresentado na Figura 4.38.

Conclui-se, então, que a amostra de prednisolona e a mistura água e catalisador não apresentam efeitos tóxicos importantes para o crescimento do organismo utilizado, enquanto que as amostras que foram expostas ao processo de degradação tornam-se mais tóxicas com o avanço do tempo de reação.

Uma das conclusões possíveis é de que os produtos da degradação, ainda que em concentrações muito baixas sejam mais tóxicos que a molécula original e o BiOI.

Figura 4.38 - Inibição da germinação de sementes de alface na presença de diferentes soluções: (1) prednisolona 20 mg L^{-1} , (2) água + BiOI, (3) alíquota após 90 minutos de reação e (4) alíquota após 180 minutos de reação.



5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram estudados os métodos solvo e hidrotérmico para sintetizar três tipos de catalisadores à base de bismuto (Bi_2WO_6 , BiOI e BiVO_4) e investigar a influência de parâmetros das suas sínteses na degradação fotocatalítica, sob radiação visível, de dois compostos: a Rodamina B e a prednisolona. E concluiu-se que:

- nas três sínteses realizadas foram obtidos catalisadores com morfologias bem definidas e uniformes, sendo que todas as amostras de Bi_2WO_6 possuíam formato esférico, enquanto que para os catalisadores de BiOI foram obtidos diferentes morfologias, esferas e placas, na presença de diferentes solventes, etilenoglicol e água. A adição de polivinilpirolidona (PVP) não provocou efeitos significativos na morfologia em nenhum dos dois casos. Já a amostra de BiVO_4 apresentou um formato semelhante a um paralelepípedo;

- análises de DRX mostraram que todos os catalisadores apresentaram boa cristalinidade e que os principais picos de difração de cada um deles podem ser associados a uma forma cristalina específica (Bi_2WO_6 = ortorrômbica e BiOI = tetragonal), exceto no caso do BiVO_4 onde a análise mostrou que há uma mistura de duas fases cristalinas (monoclínica e tetragonal);

- com relação à área superficial, foi possível observar que os diferentes tratamentos pouco alteraram os valores de área das amostras de Bi_2WO_6 , com exceção da calcinação que promoveu uma sinterização da amostra, reduzindo drasticamente a sua área. Para as amostras de BiOI , a adição de PVP aumentou a área das microesferas enquanto que as nanoplacas apresentaram um valor de área muito pequeno, resultado da sua baixa porosidade;

- as análises de ERD mostraram que todas as amostras são capazes de serem excitadas por radiação visível, e que entre os três catalisadores, as amostras de BiOI são as que apresentaram menores valores de band gap;

- na fotodegradação do corante Rodamina B:

- as amostras de Bi_2WO_6 que apresentaram uma maior atividade foram as amostras Bi_2WO_6 – 16h e Bi_2WO_6 – 16h - PVP sendo capazes de degradar, em média, 64% do corante, em 1h. E a amostra com menor atividade foi a que

sofreu calcinação, uma vez que os resultados mostraram que esse catalisador não atuou na degradação do corante;

- para os catalisadores de BiOI, uma maior atividade foi observada na presença da amostra BIOI – EG – PVP, com uma degradação de 85% do corante, seguido pela amostra BIOI - EG com 70% de degradação e, por último, a BiOI-H₂O, com 29%;
- a amostra de BiVO₄ não mostrou uma boa atividade fotocatalítica, prejudicando a degradação do corante sob radiação visível;
- as reações utilizando os três catalisadores apresentaram uma cinética de pseudoprimeira ordem, e o catalisador que possui a maior constante cinética aparente é o BiOI – EG - PVP (0,0207 min⁻¹);

- na degradação do fármaco prednisolona:

- comparando as atividades das três amostras sintetizadas (Bi₂WO₆ – 16h, BiOI – EG - PVP e BiVO₄), concluiu-se que o catalisador que apresenta uma maior degradação do fármaco é o BiOI – EG - PVP, com 18% de degradação. E notou-se também que nenhum dos três catalisadores degradaram satisfatoriamente a prednisolona no tempo analisado;
- com relação à concentração do catalisador, a taxa de degradação da prednisolona aumenta com o acréscimo de BiOI – EG - PVP, até atingir o patamar em 1 gL⁻¹;
- no estudo do efeito do pH, concluiu-se que em pHs ácidos ocorre uma menor degradação da prednisolona e que uma maior degradação acontece no pH natural da solução, 6,8;
- os ensaios de longa duração permitiram observar que há o surgimento de dois picos ao longo da reação de degradação, sendo um deles devido à interação entre o catalisador e a água, e que permanece inalterado ao longo do tempo, e um outro que tem sua área aumentada com o aumento do tempo da reação. Não foi possível, porém, a identificação de nenhum deles;
- os ensaios de toxicidade revelaram que nem a prednisolona nem a mistura água e catalisador são tóxicas para as sementes de alfaca, as alíquotas provenientes

da reação, porém, tiveram um aumento de sua toxicidade com o aumento do tempo de reação;

Para a continuidade do trabalho, sugere-se:

- Análises adicionais para um melhor entendimento da diferença de atividade entre os catalisadores sintetizados.

- Testes com agentes sequestradores para que se possa compreender o mecanismo das reações de degradação, tanto para a Rodamina B quanto para a prednisolona.

- Ensaio realizado sob a radiação solar.

- Estudo de técnicas de imobilização dos catalisadores, eliminando, assim, a necessidade de retirada do catalisador do meio reacional e possibilitando o seu reaproveitamento.

- Maiores estudos sobre a degradação fotocatalítica da prednisolona para que se tenha uma degradação satisfatória do fármaco e, posteriormente, a identificação dos subprodutos de degradação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMANO, F.; YAMAKATA, A.; NOGAMI, K.; OSAWA, M.; OHTANI, B. Effect of Photoexcited Electron Dynamics on Photocatalytic Efficiency of Bismuth Tungstate. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 33, p. 16598-16605, 2011.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51-59, 1999.

ANJANEYULU, Y.; SREEDHARA CHARY, N.; SAMUEL SUMAN RAJ, D. Decolourization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – A Review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 4, n. 4, p. 245-273, 2005.

BI, J.; CHE, J.; WU, L.; LIU, M. Effects of the solvent on the structure, morphology and photocatalytic properties of Bi₂MoO₆ in the solvothermal process. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 6, p. 2071-2075, 2013.

BI, J.; WU, L.; LI, J.; LI, Z.; WANG, X.; FU, X. Simple solvothermal routes to synthesize nanocrystalline Bi₂MoO₆ photocatalysts with different morphologies. **Acta Materialia**, v. 55, n. 14, p. 4699-4705, 2007.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science**. 1. Academic Press, 1990. 912

CASTILLO, N. C.; DING, L.; HEEL, A.; GRAULE, T.; PULGARIN, C. On the photocatalytic degradation of phenol and dichloroacetate by BiVO₄: The need of a sacrificial electron acceptor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 216, n. 2–3, p. 221-227, 2010.

CHANG, X.; HUANG, J.; CHENG, C.; SHA, W.; LI, X.; JI, G.; DENG, S.; YU, G. 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, 2010.

CHATTERJEE, D.; DASGUPTA, S. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 6, n. 2–3, p. 186-205, 2005.

- DAI, X.-J.; LUO, Y.-S.; ZHANG, W.-D.; FU, S.-Y. Facile hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of bismuth tungstate hierarchical hollow spheres with an ultrahigh surface area. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 14, p. 3426-3432, 2010.
- DELLAGRECA, M.; FIORENTINO, A.; ISIDORI, M.; LAVORGNA, M.; PREVITERA, L.; RUBINO, M.; TEMUSSI, F. Toxicity of prednisolone, dexamethasone and their photochemical derivatives on aquatic organisms. **Chemosphere**, v. 54, n. 5, p. 629-637, 2004.
- DEMAZEAU, G. Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 15-18, 1999.
- DEO, R. P.; HALDEN, R. U. Pharmaceuticals in the Built and Natural Water Environment of the United States. **Water**, v. 5, p. 1346 - 1365, 2013.
- DI PAOLA, A.; GARCÍA-LÓPEZ, E.; MARCÌ, G.; PALMISANO, L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 3-29, 2012.
- DONG, S.; FENG, J.; LI, Y.; HU, L.; LIU, M.; WANG, Y.; PI, Y.; SUN, J.; SUN, J. Shape-controlled synthesis of BiVO₄ hierarchical structures with unique natural-sunlight-driven photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152–153, p. 413-424, 2014.
- FENG, S.; XU, R. New Materials in Hydrothermal Synthesis. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 3, p. 239-247, 2001.
- GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, n. 2, p. 47-55, 2004.
- GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3–4, p. 501-551, 2004.
- HAO, R.; XIAO, X.; ZUO, X.; NAN, J.; ZHANG, W. Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209–210, p. 137-145, 2012.
- HERMES, N. A. **Oxidação Fotocatalítica sobre catalisadores de ZnO**. 2014. (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

- HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.
- HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. **Catalysis Today**, v. 24, n. 1-2, p. 157-164, 1995.
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. **Química Nova**, v. 18, p. 3, 1995.
- HOU, L.; HUA, H.; GAN, L.; YUAN, C. Template-free solvothermal fabrication of hollow Bi₂MoO₆ microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 159, p. 35-38, 2015.
- HU, J.; WENG, S.; ZHENG, Z.; PEI, Z.; HUANG, M.; LIU, P. Solvents mediated-synthesis of BiOI photocatalysts with tunable morphologies and their visible-light driven photocatalytic performances in removing of arsenic from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 264, p. 293-302, 2014.
- IUPAC, R. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. **Pure Appl. Chem.**, v. 73, n. 2, p. 381-394, 2001.
- KLAUSON, D.; PILNIK-SUDAREVA, J.; PRONINA, N.; BUDARNAJA, O.; KRICHEVSKAYA, M.; KÄKINEN, A.; JUGANSON, K.; PREIS, S. Aqueous photocatalytic oxidation of prednisolone. **Central European Journal of Chemistry**, v. 11, n. 10, p. 1620-1633, 2013.
- 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**, v. 28, n. 10, p. 1103-1104, 1999.
- LEI, Y.; WANG, G.; SONG, S.; FAN, W.; PANG, M.; TANG, J.; ZHANG, H. Room temperature, template-free synthesis of BiOI hierarchical structures: Visible-light photocatalytic and electrochemical hydrogen storage properties. **Dalton Transactions**, v. 39, n. 13, p. 3273-3278, 2010.
- LI, H.; HONG, W.; CUI, Y.; HU, X.; FAN, S.; ZHU, L. Enhancement of the visible light photocatalytic activity of Cu₂O/BiVO₄ catalysts synthesized by ultrasonic dispersion method at room temperature. **Materials Science and Engineering: B**, v. 181, p. 1-8, 2014.

- LI, J.; LIU, X.; SUN, Z.; PAN, L. Mesoporous yolk-shell structure Bi₂MoO₆ microspheres with enhanced visible light photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 41, n. 7, p. 8592-8598, 2015.
- LI, Y.; LIU, J.; HUANG, X.; LI, G. Hydrothermal Synthesis of Bi₂WO₆ Uniform Hierarchical Microspheres. **Crystal Growth & Design**, v. 7, n. 7, p. 1350-1355, 2007.
- LIN, L.; HUANG, M.; LONG, L.; SUN, Z.; ZHENG, W.; CHEN, D. Fabrication of a three-dimensional BiOBr/BiOI photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic performance. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, Part A, p. 11493-11501, 2014.
- LIN, X.; LIU, Z.; GUO, X.; LIU, C.; ZHAI, H.; WANG, Q.; CHANG, L. Controllable synthesis and photocatalytic activity of spherical, flower-like and nanofibrous bismuth tungstates. **Materials Science and Engineering: B**, v. 188, p. 35-42, 2014.
- LIU, Z.; WU, B.; XIANG, D.; ZHU, Y. Effect of solvents on morphology and photocatalytic activity of BiOBr synthesized by solvothermal method. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 11, p. 3753-3757, 2012.
- LU, Y.; SHANG, H.; SHI, F.; CHAO, C.; ZHANG, X.; ZHANG, B. Preparation and efficient visible light-induced photocatalytic activity of m-BiVO₄ with different morphologies. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 85, p. 44-50, 2015.
- MA, D.; HUANG, S.; CHEN, W.; HU, S.; SHI, F.; FAN, K. Self-Assembled Three-Dimensional Hierarchical Umbilicate Bi₂WO₆ Microspheres from Nanoplates: Controlled Synthesis, Photocatalytic Activities, and Wettability. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 11, p. 4369-4374, 2009.
- MA, W.; LI, Z.; LIU, W. Hydrothermal preparation of BiVO₄ photocatalyst with perforated hollow morphology and its performance on methylene blue degradation. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, Part B, p. 4340-4347, 2015.
- MERA, A. C.; CONTRERAS, D.; ESCALONA, N.; MANSILLA, H. D. BiOI microspheres for photocatalytic degradation of gallic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 318, p. 71-76, 2016.
- OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Photocatalyzed destruction of water contaminants. **Environmental Science & Technology**, v. 25, n. 9, p. 1522-1529, 1991.

PERA-TITUS, M.; GARCÍA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p. 219-256, 2004.

RAND, G. M. **Fundamentals Of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate And Risk Assessment**. 2. Washington: CRC Press, 1995.

SIVAKUMAR, A.; MURUGESAN, B.; LOGANATHAN, A.; SIVAKUMAR, P. A review on decolourisation of dyes by photodegradation using various bismuth catalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 5, p. 2300-2306, 2014.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de *L. sativa*. in: Castillo, G. (ed), *Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas: Estandarización, Intercalibración, Resultados y Aplicaciones*. México, p.71-79. 2004.

SURI, R. P. S.; LIU, J.; HAND, D. W.; CRITTENDEN, J. C.; PERRAM, D. L.; MULLINS, M. E. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water. **Water Environment Research**, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Processos Oxidativos Avançados Conceitos Teóricos**. Campinas/SP. 3 2004.

TIAN, G.; CHEN, Y.; ZHOU, W.; PAN, K.; DONG, Y.; TIAN, C.; FU, H. Facile solvothermal synthesis of hierarchical flower-like Bi_2MoO_6 hollow spheres as high performance visible-light driven photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 887-892, 2011.

WU, J.; DUAN, F.; ZHENG, Y.; XIE, Y. Synthesis of Bi_2WO_6 Nanoplate-Built Hierarchical Nest-like Structures with Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 34, p. 12866-12871, 2007.

WU, S.; WANG, C.; CUI, Y.; WANG, T.; HUANG, B.; ZHANG, X.; QIN, X.; BRAULT, P. Synthesis and photocatalytic properties of BiOCl nanowire arrays. **Materials Letters**, v. 64, n. 2, p. 115-118, 2010.

XIAO, X.; XING, C.; HE, G.; ZUO, X.; NAN, J.; WANG, L. Solvothermal synthesis of novel hierarchical $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ nanoflakes with highly visible light photocatalytic performance for the degradation of 4-tert-butylphenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148-149, p. 154-163, 2014.

- XU, C.; ZOU, D.; WANG, L.; LUO, H.; YING, T. γ -Bi₂MoO₆ nanoplates: Surfactant-assisted hydrothermal synthesis and optical properties. **Ceramics International**, v. 35, n. 5, p. 2099-2102, 2009.
- XU, H.; LI, H.; WU, C.; CHU, J.; YAN, Y.; SHU, H. Preparation, characterization and photocatalytic activity of transition metal-loaded BiVO₄. **Materials Science and Engineering: B**, v. 147, n. 1, p. 52-56, 2008.
- YANG, T.; XIA, D.; CHEN, G.; CHEN, Y. Influence of the surfactant and temperature on the morphology and physico-chemical properties of hydrothermally synthesized composite oxide BiVO₄. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 1, p. 69-72, 2009.
- YU, J.; XIONG, J.; CHENG, B.; YU, Y.; WANG, J. Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi₂WO₆ powders. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 6, p. 1968-1972, 2005.
- ZHANG, A.; ZHANG, J. Synthesis and characterization of Ag/BiVO₄ composite photocatalyst. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 10, p. 3224-3227, 2010.
- ZHANG, C.; ZHU, Y. Synthesis of Square Bi₂WO₆ Nanoplates as High-Activity Visible-Light-Driven Photocatalysts. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 13, p. 3537-3545, 2005.
- ZHANG, G.; LI, M.; YU, S.; ZHANG, S.; HUANG, B.; YU, J. Synthesis of nanometer-size Bi₃TaO₇ and its visible-light photocatalytic activity for the degradation of a 4BS dye. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 345, n. 2, p. 467-473, 2010.
- ZHANG, G.; LÜ, F.; LI, M.; YANG, J.; ZHANG, X.; HUANG, B. Synthesis of nanometer Bi₂WO₆ synthesized by sol-gel method and its visible-light photocatalytic activity for degradation of 4BS. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 4, p. 579-582, 2010.
- ZHANG, L.; CHEN, D.; JIAO, X. Monoclinic Structured BiVO₄ Nanosheets: Hydrothermal Preparation, Formation Mechanism, and Coloristic and Photocatalytic Properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 6, p. 2668-2673, 2006.
- ZHANG, L.; WANG, W.; CHEN, Z.; ZHOU, L.; XU, H.; ZHU, W. Fabrication of flower-like Bi₂WO₆ superstructures as high performance visible-light driven photocatalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 24, p. 2526-2532, 2007.

ZHANG, L.; XU, T.; ZHAO, X.; ZHU, Y. 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, X.; AI, Z.; JIA, F.; ZHANG, L. Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 3, p. 747-753, 2008.

ZHANG, Y.; ZHANG, N.; TANG, Z.-R.; XU, Y.-J. Identification of Bi₂WO₆ as a highly selective visible-light photocatalyst toward oxidation of glycerol to dihydroxyacetone in water. **Chemical Science**, v. 4, n. 4, p. 1820-1824, 2013.

ZHAO, G.; LIU, S.; LU, Q.; XU, F.; SUN, H. Fabrication of electrospun Bi₂WO₆ microbelts with enhanced visible photocatalytic degradation activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 578, n. 0, p. 12-16, 2013.

ZHOU, B.; ZHAO, X.; LIU, H.; QU, J.; HUANG, C. P. Synthesis of visible-light sensitive M–BiVO₄ (M = Ag, Co, and Ni) for the photocatalytic degradation of organic pollutants. **Separation and Purification Technology**, v. 77, n. 3, p. 275-282, 2011.

ZHOU, L.; WANG, W.; LIU, S.; ZHANG, L.; XU, H.; ZHU, W. A sonochemical route to visible-light-driven high-activity BiVO₄ photocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 252, n. 1–2, p. 120-124, 2006.

ZHOU, L.; WANG, W.; ZHANG, L. Ultrasonic-assisted synthesis of visible-light-induced Bi₂MO₆ (M = W, Mo) photocatalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 268, n. 1–2, p. 195-200, 2007.

APÊNDICE A - DADOS EXPERIMENTAIS

A seguir serão apresentados os dados experimentais obtidos na degradação fotocatalítica da rodamina B e da prednisolona

A.1 ENSAIOS COM RODAMINA B

Fotólise	
Tempo (min)	C/C ₀
0	1
30	0,875 ± 0,012
60	0,856 ± 0,005
90	0,840 ± 0,004

Concentração de Catalisador			
Concentração de catalisador (g L ⁻¹)	K _{ap} (min ⁻¹)		
	Bi ₂ WO ₆	BiOI	BiVO ₄
0,3	1E-3 ± 0,00005	0,006 ± 0,00005	1E-4 ± 0,00005
0,5	0,004 ± 0,00004	0,009 ± 0,00004	0,002 ± 0,00004
0,8	0,007 ± 0,00005	0,0121 ± 0,00005	0,004 ± 0,00005
1	0,009 ± 0,00004	0,0131 ± 0,00004	0,004 ± 0,00004
1,2	0,009 ± 0,00004	0,0133 ± 0,00004	0,003 ± 0,00004

Adsorção			
Tempo (min)	Quantidade Adsorvida (mg L ⁻¹)		
	Bi ₂ WO ₆	BiOI	BiVO ₄
0	0	0	0
30	0,260 ± 0,05	0,685 ± 0,05	0,048 ± 0,05
60	0,263 ± 0,05	0,687 ± 0,04	0,045 ± 0,04
90	0,308 ± 0,05	0,685 ± 0,04	0,054 ± 0,04
120	0,304 ± 0,05	0,689 ± 0,05	0,057 ± 0,05

Ensaio de Degradação (Bi₂WO₆)			
Tempo (min)	C/C ₀		
	8 h	16 h	24 h
0	1	1	1
15	0,918 ± 0,02	0,814 ± 0,05	0,841 ± 0,01
30	0,825 ± 0,001	0,711 ± 0,06	0,737 ± 0,01
60	0,694 ± 0,001	0,563 ± 0,03	0,597 ± 0,03
90	0,541 ± 0,03	0,368 ± 0,04	0,448 ± 0,06

Ensaio de Degradação (Bi₂WO₆)			
Tempo (min)	C/C ₀		
	48 h	16 h - PVP	16h - calcinado
0	1	1	1
15	0,858 ± 0,03	0,821 ± 0,001	0,999 ± 0,001
30	0,781 ± 0,02	0,692 ± 0,01	0,967 ± 0,02
60	0,607 ± 0,001	0,513 ± 0,03	0,952 ± 0,01
90	0,491 ± 0,04	0,347 ± 0,05	0,878 ± 0,002

Ensaio de Degradação (BiOI)			
Tempo (min)	C/C ₀		
	EG	EG - PVP	H ₂ O
0	1	1	1
15	0,817 ± 0,03	0,749 ± 0,02	0,934 ± 0,02
30	0,662 ± 0,05	0,563 ± 0,03	0,910 ± 0,01
60	0,478 ± 0,05	0,280 ± 0,04	0,816 ± 0,03
90	0,304 ± 0,04	0,155 ± 0,05	0,711 ± 0,004

Ensaio de Degradação (BiVO₄)	
Tempo (min)	C/C ₀
0	1
15	0,971 ± 0,02
30	0,965 ± 0,01
60	0,954 ± 0,01
90	0,869 ± 0,01

Cinética				
Tempo (min)	ln (C ₀ /C)			
	Bi ₂ WO ₆ – 16h	BiOI - EG - PVP	BiVO ₄	TiO ₂
0	0	0	0	0
15	0,206	0,288	0,029	0,008
30	0,341	0,574	0,035	0,095
60	0,575	1,272	0,046	0,217
90	1,001	1,867	0,139	0,377

A.2 ENSAIOS COM PREDNISOLONA

Curva de Calibração	
Concentração de prednisolona (mg L ⁻¹)	Área (mAU)
1	1,34
10	12,05
20	24,6
30	37,37
40	49,31

Evaporação do solvente	
Concentração de prednisolona (mg L ⁻¹)	C/C ₀
0	1
30	1,01 ± 0,02
60	1,02 ± 0,01
90	1,03 ± 0,03
120	1,05 ± 0,01

Fotólise	
Tempo (min)	C/C ₀
0	1
30	0,999 ± 0,001
60	0,997 ± 0,003
90	0,996 ± 0,007
120	0,997 ± 0,006

Adsorção			
Tempo (min)	C/C ₀		
	Bi ₂ WO ₆ – 16h	BiOI - EG - PVP	BiVO ₄
0	1	1	1
15	0,875 ± 0,001	0,935 ± 0,001	0,971 ± 0,01
30	0,863 ± 0,02	0,934 ± 0,02	0,968 ± 0,01
60	0,854 ± 0,01	0,926 ± 0,031	0,962 ± 0,01
90	0,844 ± 0,03	0,940 ± 0,02	0,952 ± 0,005

Comparação entre catalisadores			
Tempo (min)	C/C ₀		
	Bi ₂ WO ₆ – 16h	BiOI - EG - PVP	BiVO ₄
0	1	1	1
30	0,986 ± 0,01	0,969 ± 0,005	0,981 ± 0,01
60	0,948 ± 0,01	0,912 ± 0,01	0,959 ± 0,01
90	0,855 ± 0,01	0,817 ± 0,02	0,896 ± 0,015

Efeito da concentração do catalisador - BiOI	
Concentração de BiOI (g L ⁻¹)	Redução (%)
0,5	4,7 ± 1,2
0,8	13,2 ± 2,0
1	18,3 ± 1,5
1,2	16,6 ± 2,2

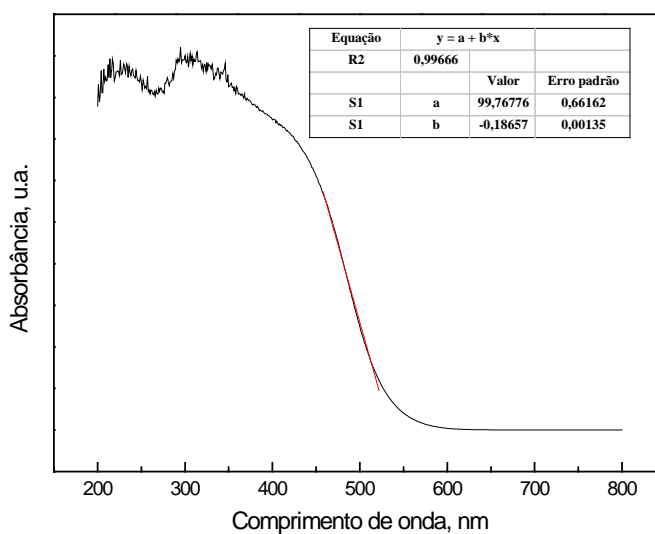
Efeito do pH - BiOI	
pH	Redução (%)
3	7,2 ± 1,0
5	4,4 ± 2,0
6,8	18,3 ± 1,7
10	11,0 ± 2,1

Ensaio de Toxicidade	
Amostra	Inibição de crescimento das raízes (%)
1	2
2	2
3	24
4	38

APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE BAND GAP

A seguir será descrito o procedimento usado para determinação do valor de *band gap*. Como exemplo, será utilizada a amostra BIOI - EG, cuja curva de absorção está demonstrada na Figura B1.

Figura B1 - Espectro de absorção UV-visível da amostra BiOI – EG.



Com o auxílio da ferramenta *Fit Linear* do software OriginPro 8 traça-se uma reta tangente à inclinação da curva, ilustrada pela linha vermelha na figura acima, gerando a Equação.

$$y = a + bx$$

Sendo y a absorbância, a o coeficiente linear e b o coeficiente angular

Com a projeção da reta tangente obtém-se o comprimento de onda característico do material, ou seja, quando $y = 0$. A Equação apresenta o cálculo para a amostra BiOI – EG. O valor negativo do coeficiente angular apenas indica que a reta é decrescente, podendo ser desconsiderado.

$$\lambda_g = \frac{a}{b} = \frac{99,767}{0,186} = 536,4 \text{ nm}$$

Aplicando-se este comprimento de onda na Equação: $E_g = h\nu = hc\lambda_g$, onde h é a constante de Planck e c a velocidade da luz, obtém-se o valor da energia de *band gap*.

$$E_g = \frac{4,136 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{s} \cdot 2,998 \times 10^{17} \text{ nm} \cdot \text{s}}{536,4 \text{ nm}} = 2,32 \text{ eV}$$