



TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE TITANATO  
DE BISMUTO VIA ROTA OPM COM POTENCIAL PARA APLICAÇÃO EM  
FOTOCATÁLISE E PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Ana Paula Gomes de Almeida  
Matrícula 00262582

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Coorientador: Prof. Dra. Ana Paula Garcia

Outubro de 2021

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à Deus por ter me proporcionado condições físicas, mentais e espirituais para a realização desse trabalho. Se não fosse pela Sua Vontade, nada disso seria possível e não haveria nem a quem agradecer.

São muitas as pessoas que colaboraram de alguma forma para a conclusão dessa etapa. E é inevitável começar destacando àquela que me deu todo o suporte necessário ao longo da vida: minha mãe. Sou e serei eternamente grata pela força e resiliência que sempre, de forma exemplar, me passou.

Agradeço, também, ao meu noivo Gabriel que trilhou comigo essa caminhada da graduação, lado a lado. Muito obrigada por todas as vezes que confiou na minha capacidade e me ajudou a superar os obstáculos da engenharia, com carinho, amor e respeito.

Também é difícil citar todos os amigos pelos quais me sinto grata. Sou uma pessoa de “sorte” por ter tantos por perto! Deixo meu carinho àqueles que me acompanham desde o ensino médio, e aos que pude conhecer na faculdade, destacando aqui meu grande amigo e Engenheiro de Materiais Matheus Tronco, que sempre esteve disponível para me ajudar a entender e discutir os resultados desse trabalho. Muito obrigada!

Agradeço ao professor e orientador Carlos Pérez Bergmann, por todo suporte oferecido e sua acessibilidade. E também à querida coorientadora Ana Paula Garcia, que sugeriu esse tema de pesquisa e me ajudou incansavelmente ao longo de todo o processo. Me sinto privilegiada por ser orientada por quem realmente se importa com o meu desenvolvimento e aprendizado.

Deixo meu profundo agradecimento ao professor Álvaro Meneguzzi, que me orientou ao longo de toda graduação e acompanhou meu desenvolvimento profissional, sendo meu tutor no grupo PET, meu orientador de estágio, e finalmente meu professor convidado para a banca avaliadora deste trabalho.

Também sou muito grata à toda a equipe do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), especialmente à Waleska e Tailane que mesmo em meio à pandemia sempre estiveram disponíveis para me ajudar no laboratório, além de terem me dado todo o suporte necessário quando comecei as práticas no LACER. Sou muito agradecida!

Um agradecimento à Tania Basegio, que me deu a grande oportunidade de entrar para o PRH 13.1 e iniciar essa pesquisa. E também à prof. Annelise Kopp Alves que esteve sempre disposta a me auxiliar no que fosse preciso.

Por fim, agradeço à UFRGS por todo o suporte dado e ao PRH-ANP pela bolsa de pesquisa que me permitiu concluir essa etapa.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Número de publicações referentes à obtenção de gás hidrogênio com utilização de titanato de bismuto nos últimos dez anos. (Banco de dados: Science Direct).....	14
Figura 2: Ilustração esquemática da transformação de níveis discretos de átomos isolados (a) em faixas de energia no sólido formado pela aproximação de N átomos (b).....	18
Figura 3: Representação esquemática de diagrama de bandas típicos de condutores, semicondutores e isolantes. BC: Banda de condução; BV: Banda de valência; Sombreamento cinza aponta os estados ocupados com capacidade de transporte de carga. ....	19
Figura 4: Principais critérios para escolha e seleção de semicondutores para aplicação em fotocatalise .....	20
Figura 5: Mecanismo de Fotocatalise.....	21
Figura 6: Diagramação de níveis de energia com a energia de <i>band gap</i> de alguns semicondutores, em pH=0. As escalas de energia estão em relação ao vácuo (AVS) e ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE) .....	22
Figura 7: Diagrama de uma célula fotoeletroquímica para a evolução de gás H <sub>2</sub> a partir da eletrólise da água .....	24
Figura 8: Descrições resumidas das etapas da produção de hidrogênio. Adaptado de .....	25
Figura 9: Distribuição de energia do espectro solar. ....	27
Figura 10: (a) Octaedro TiO <sub>6</sub> visto em duas orientações distintas, (b) tira formada por três octaedros, (c) agrupamento de tiras visto em uma orientação aleatória e (d) no plano ac. As imagens foram obtidas através da carta cristalográfica ICSD-250000 .....	28
Figura 11: célula unitária da perovskita ABO <sub>3</sub> . ....	29
Figura 12: Estrutura cristalina do titanato de bismuto na (a) fase selenita e (b) perovskita.....	30
Figura 13: Fluxograma das etapas referentes ao desenvolvimento do trabalho .....	33
Figura 14: Fluxograma referente às etapas do processo de síntese do titanato de bismuto.....	35
Figura 15: Difratoograma das amostras da síntese A e B não tratadas. ....	38

Figura 16: Difratoograma da amostra obtida pela síntese A em 800°C e 900°C. ....	39
Figura 17: Difratoograma da amostra obtida pela síntese B em 800°C e 900°C .....	40
Figura 18: Espectros da amostra obtida pela síntese B, em 800°C e 900°C .....	41
Figura 19: Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) dos precipitados obtidos (a) pela síntese A e (b) pela síntese B .....	42
Figura 20: Micrografias dos materiais obtidos pela rota A tratados térmicamente em 800°C (a) e 900°C (b) e pela rota B, tratados em 800 (c) e 900°C (d). .....	44
Figura 21: Espectro eletromagnético. Amostras indicadas no comprimento de onda do visível. Adaptado de [56] .....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades cristalográficas dos titanatos [36] .....	28
Tabela 2: Quantidades dos precursores utilizadas na síntese A e síntese B. ....	34
Tabela 3: Área superficial específica para cada síntese nas temperaturas de tratamento térmico de 800°C e 900°C.....	43
Tabela 4: Energias de <i>band gap</i> (eV) das amostras obtidas pela síntese A e B, tratadas a 800°C, e 900°C, com seus respectivos comprimentos de onda (nm). ....	45
Tabela 5: Energias de <i>band gap</i> (eV) das amostras de TiO <sub>2</sub> dopado com C. ....	46

## RESUMO

A utilização de semicondutores em fotocatalise tem despertado muito interesse em função do potencial desses materiais na conversão de luz solar em energia. Um dos materiais mais utilizados e estudados nessa área é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), pois apresenta baixo custo e boas propriedades de mobilidade de carga, que o tornam um excelente catalisador. No entanto, seu uso ainda é limitado em função do seu *band gap* que exige iluminação na região do ultravioleta. Por essa razão, uma variedade de óxidos tem se tornado atraentes para aplicações em fotocatalise e produção de hidrogênio. Neste trabalho, catalisadores de titanato de bismuto foram sintetizados pela rota dos peróxidos oxidantes (OPM), que é por sua vez, um método bem eficiente, econômico e ambientalmente sustentável. Estudos revelam que semicondutores à base de titanato de bismuto apresentam desempenho no mínimo comparável ao  $\text{TiO}_2$ , sendo que em muitos trabalhos os titanatos de bismuto, nas suas diferentes fases cristalinas, foram melhores catalisadores que os materiais de referência. Para isso, duas sínteses foram realizadas, em que as quantidades de titânio e óxido de bismuto foram diferentes. Os precipitados obtidos foram tratados termicamente nas temperaturas de 800 e 900°C. Propriedades como morfologia, cristalinidade, composição de fase, área superficial e *band gap* foram analisadas/determinadas. Em ambas as sínteses foi possível produzir titanato de bismuto. Na síntese em que foi utilizada a menor proporção entre titânio e bismuto (síntese A), foi produzida a fase pirocloro nas duas temperaturas de tratamento térmico. As fases selenita ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ) e perovskita ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) foram produzidas nas reações de síntese que fez uso de maior quantidade de titânio e bismuto após tratamento térmico a 800 e 900°C, respectivamente. A perda de massa foi similar para os produtos obtidos em ambas as sínteses, havendo uma estabilidade a partir dos 600°C. As áreas superficiais e morfologia dos catalisadores produzidos foram bem semelhantes para os pós produzidos em ambas as sínteses e nas duas temperaturas de queima. Observou-se para os materiais produzidos nas duas quantidades de precursores, tênues diferenças caracterizadas por pequenas variações no tamanho das partículas, conforme houve

elevação da temperatura. Por fim, os valores das energias de *band gap* determinados mostraram que os catalisadores produzidos absorvem radiação eletromagnética na região do visível. Quando comparados aos valores reportados na literatura em trabalho recente para o *band gap* de  $\text{TiO}_2$  dopado com carbono, fica evidente o potencial dos titanatos de bismuto não dopados que foram produzidos no presente trabalho para a aplicação como catalisador de forma tão promissora quanto o  $\text{TiO}_2$ .

Palavras-chave: titanato de bismuto, catalisador, OPM, hidrogênio



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	16
2.1 OBJETIVO GERAL .....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	17
3.1 PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS .....	17
3.1.1 CATALISADORES .....	17
3.1.2 MECANISMOS DE FOTOATIVAÇÃO .....	21
3.1.3 PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS .....	23
3.3 MÉTODO DOS PERÓXIDOS OXIDANTES (OPM) .....	31
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	33
4.1 SÍNTESE DO TITANATO DE BISMUTO .....	34
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	35
4.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX) .....	35
4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN .....	36
4.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	36
4.3.4 MÉTODO BET .....	36
4.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	36
4.3.6 ESPECTROSCOPIA POR REFLECTÂNCIA DIFUSA .....	36
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	38
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	48
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	49
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	50

# 1 INTRODUÇÃO

A fotocatalise é um processo que pode ser usado para decompor efetivamente contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos, a partir das reações que acontecem com os elétrons e buracos que são gerados nos semicondutores através da irradiação eletromagnética do material. Com a busca urgente por tecnologias eficazes para se obter energia limpa e resolver problemas ambientais, a fotocatalise representa uma técnica de engenharia muito eficiente. Nas últimas décadas, pesquisas foram realizadas com o intuito de maximizar aplicações fotocatalíticas em diferentes setores, como na degradação de poluentes orgânicos, purificação de ar, e produção de gás hidrogênio [1,2].

O gás hidrogênio ( $H_2$ ) é considerado uma alternativa viável para aplicação como fonte de energia, como, por exemplo, combustível, em virtude principalmente de a sua produção ser considerada favorável ao meio ambiente, pois é resultado de um processo atóxico e renovável. A geração fotocatalítica de  $H_2$  a partir da quebra da molécula de água ( $H_2O$ ), processo denominado *Water Splitting*, tornou-se uma das rotas mais promissoras para obtenção do gás. O método é desafiador, pois requer fotocatalisadores que satisfaçam o potencial redox para  $H^+/H_2$  e  $H_2O/O_2$ . É nesse sentido que o desenvolvimento de novos fotocatalisadores tornou-se atrativo para muitos pesquisadores que procuram potencializar a produção do gás. [3,4]

A busca pela síntese de fotocatalisadores mais eficientes para o processo *Water Splitting* pode envolver a proposição de novos materiais ou a melhoria nas propriedades de fotocatalisadores já existentes. Atualmente, um dos fotocatalisadores mais utilizados é o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), devido ao seu alto desempenho e a ausência de toxicidade. No entanto, o  $TiO_2$  ainda apresenta limitação em função do seu *band gap* largo (3,2 eV) e sua atividade catalítica boa apenas sob irradiação de luz ultravioleta. Sendo assim, muitos óxidos têm sido estudados para substituí-lo, levando em consideração vários parâmetros: a análise da estrutura do catalisador, a avaliação da reatividade da sua superfície, a determinação do tamanho de partícula dos seus agregados, entre outros. Um dos óxidos recentemente estudados e que tem apresentado resultados inspiradores é o óxido a base de titanato de bismuto.[1]

A produção de catalisadores com propriedades modificadas e com alta aplicabilidade para produção de  $H_2$  pode ser feita através de diferentes métodos.

Quando se trata do catalisador titanato de bismuto, muitas rotas de síntese já foram estudadas, como o processamento sol-gel, a decomposição metal-orgânica e a reação no estado-sólido. No entanto, na maioria das rotas convencionais, há inconvenientes como o uso de haletos, alcóxidos e carbonatos, que são grupos de difícil eliminação, que acabam afetando o desempenho do material desenvolvido e são prejudiciais para o meio ambiente.[5]

Frente a isso, surge a necessidade da busca de rotas menos agressivas ao meio ambiente, como é o caso do Método dos Peróxidos Oxidantes (OPM). Através dessa rota, é possível obter pós cerâmicos nanométricos com grande interesse tecnológico e comercial, e ter um considerável ganho ambiental - visto que utiliza solventes atóxicos e baixa temperatura de processamento na cristalização dos produtos de síntese. Essas características, somadas à ausência de subprodutos tóxicos, é o que torna a técnica simples, rápida e bastante eficiente na produção de materiais cristalinos. [5]

A Figura 1 mostra o avanço das pesquisas relacionadas à produção de H<sub>2</sub> utilizando titanato de bismuto nos últimos dez anos. É notável o aumento do interesse no desenvolvimento do processo de produção de gás H<sub>2</sub> e de catalisadores que atendam aos requisitos para aplicabilidade com maior eficiência.

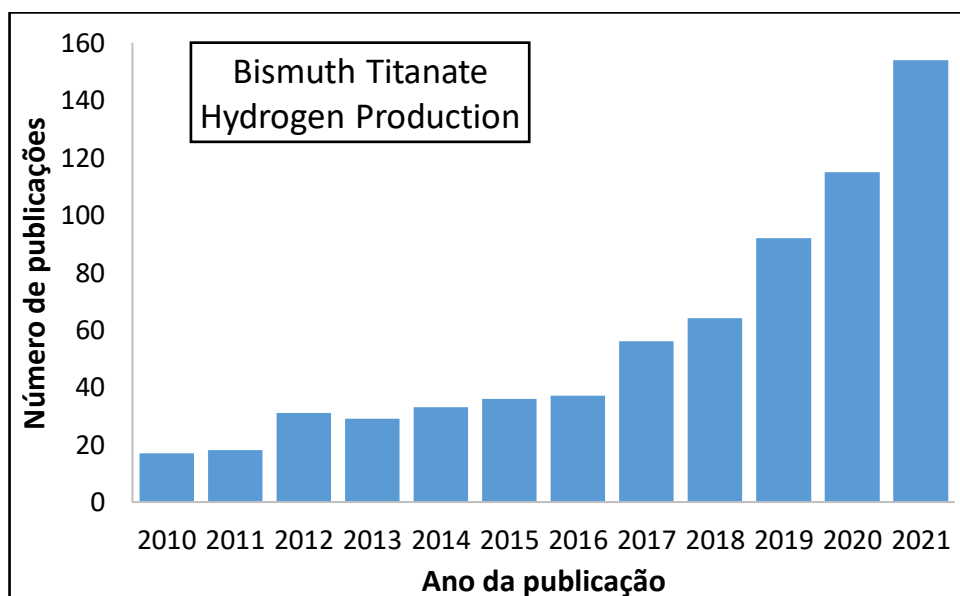


Figura 1: Número de publicações referentes à obtenção de gás hidrogênio com utilização de titanato de bismuto nos últimos dez anos. (Banco de dados: Science Direct)

Nesse sentido, o presente trabalho visa sintetizar e caracterizar catalisadores à base de titanato de bismuto com boa aplicabilidade para fotocatalise e produção de  $H_2$  utilizando a rota OPM.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar catalisadores à base de titanato de bismuto através da rota OPM para avaliação da possibilidade de aplicação na produção de H<sub>2</sub>.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- (i) Sintetizar catalisadores à base de titanato de bismuto a partir da rota OPM;
- (ii) Realizar a caracterização dos produtos obtidos através das técnicas: microscopia eletrônica de varredura – MEV, difração de raios x – DRX, método BRUNAUER, EMMETT E TELLER – BET, análises térmicas – TGA e DTA e espectroscopia por reflectância difusa;
- (iii) Avaliar a influência dos parâmetros de síntese na morfologia, fases, cristalinidade, área superficial, perda de massa e *band gap* dos materiais obtidos;
- (iv) Comparar os resultados obtidos para o parâmetro *band gap* com alguns dos dados disponíveis recentemente na literatura para um dos catalisadores mais estudado e utilizado em pesquisas na área de catálise, TiO<sub>2</sub>;

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

#### 3.1.1 CATALISADORES

Catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação ao mostrar um diferente caminho para a mesma, onde a energia de ativação é inferior àquela exigida num processo não-catalítico. Além de ajudar a obter os produtos desejados com maior rapidez, o catalisador não é consumido durante a reação, sendo utilizado numa etapa inicial do mecanismo e regenerado na etapa seguinte.

Na idade média, o preparo de catalisadores era visto como uma alquimia - tinha um sentido metafísico e filosófico. Posteriormente, no século XIX, o fenômeno catalítico atraiu mais atenção e, em 1834 foi publicada a primeira patente de catalisadores, a qual empregava platina na oxidação de enxofre a dióxido de enxofre. Mas apenas dois anos depois é que, através de Jöns Jacob Berzelius, a importância desses estudos foi ressaltada. O químico observou que certas substâncias poderiam induzir atividades químicas por sua simples presença no meio reacional - fenômeno, este, que denominou de "catálise" [6].

Desde então, as pesquisas na área da catálise evoluíram ao longo dos anos. Novas técnicas analíticas foram desenvolvidas a partir de 1970 - cromatografia gasosa, espectroscopia de emissão e absorção atômica, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X, etc. - as quais contribuíram consideravelmente para elucidar os mecanismos reacionais [6].

O trabalho de Fujishima e Honda, realizado em 1972, é um bom exemplo, pois nele foi descrito a oxidação da  $H_2O$  em suspensão de  $TiO_2$  irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. Desse momento em diante, muitos estudos começaram a ser dedicados ao entendimento de processos fotocatalíticos envolvendo a oxidação da  $H_2O$  e íons inorgânicos, o que possibilitou a fotocatalise como uma área de pesquisas catalíticas bastante importante e de grande potencial [7, 8].

O processo de fotocatalise envolve a fotoativação de  $e^-$  e  $h^+$  que migram para a superfície de materiais semicondutores. Esses materiais, por sua vez, são sólidos

que constituem uma rede tridimensional infinita e possuem uma sobreposição dos orbitais atômicos que se estendem por toda a rede, gerando uma configuração que possibilita a formação das bandas de energia: a banda de valência (BV), de menor energia, e a banda de condução (BC), de maior energia. Entre essas bandas há intervalos de energia nos quais não há estados eletrônicos “permitidos”, sendo chamados de *band gap* ( $E_g$ ).

A largura das bandas consecutivas e a separação dos orbitais envolvidos na formação de cada banda, em termos de energia, é o que condiciona a existência do *band gap*. Quando há forças interatômicas elevadas e energia dos orbitais atômicos similares é possível que ocorra a sobreposição de bandas. A Figura 2 apresenta um esquema que ilustra a transformação dos níveis discretos de átomos isolados em faixas de energia no sólido já formado, com as bandas de energia definidas e os  $N$  estados em cada banda [9,10].

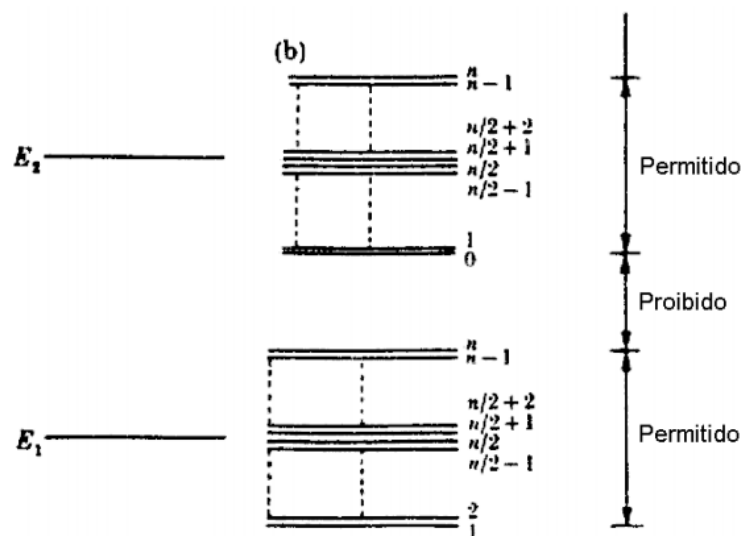


Figura 2: Ilustração esquemática da transformação de níveis discretos de átomos isolados (a) em faixas de energia no sólido formado pela aproximação de  $N$  átomos (b). [11]

Em materiais condutores, como por exemplo, os metais, os níveis mais altos da BV são comparáveis, em termos de energia, aos da BC, ocorrendo a sobreposição das bandas. Os elétrons da BV conseguem atingir a BC como estados termicamente acessíveis, de modo que à temperatura ambiente a BC se encontra parcialmente ocupada, e a BV não completamente preenchida. Em materiais isolantes o *band gap* é grande o suficiente para que os elétrons permaneçam isolados na BV, sem apresentar meios de mobilidade frente a um campo elétrico. Nos semicondutores, por

fim, a distância entre as bandas é pequena o suficiente para que alguns níveis de energia na BC sejam termicamente acessíveis para os elétrons no topo da BV à temperatura ambiente. Ademais, com excitação, transformam-se em portadores de carga, assim como as lacunas deixadas na BV que conferem maior grau de liberdade ao restante dos elétrons ali contidos. Na presença de campo elétrico, os buracos se movimentam pelo material como partículas carregadas positivamente no mesmo sentido do campo, enquanto os elétrons que foram promovidos para BC se movimentam no sentido contrário ao campo [12].

A Figura 3 apresenta uma representação esquemática de diagramas de bandas para materiais condutores, semicondutores e isolantes [11,13].

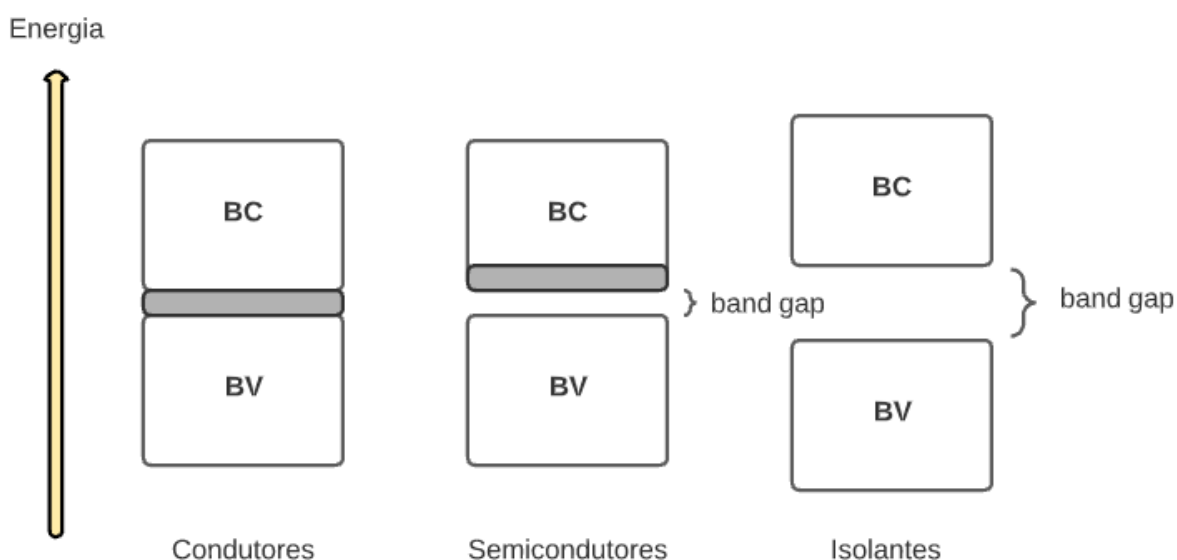


Figura 3: Representação esquemática de diagrama de bandas típicos de condutores, semicondutores e isolantes. BC: Banda de condução; BV: Banda de valência; Sombreamento cinza aponta os estados ocupados com capacidade de transporte de carga.

Em grande parte dos catalisadores a maioria dos pares  $e^-/h^+$  fotoativados recombinam-se em menos de 10ns [14]. Esse fato limita a quantidade de portadores de carga disponíveis para que ocorram as reações na superfície do catalisador. Além da eficiência restrita na fotocatalise, a baixa estabilidade química dos compostos também se apresenta como uma das dificuldades do processo. Por essa razão, é necessário que diferentes parâmetros sejam considerados no momento de escolha de um material para aplicação na fotocatalise. A Figura 4 apresenta os principais critérios para essa escolha [11,15].



Ao contrário do esperado, a seleção de um catalisador deve primeiro seguir os dois últimos critérios apresentados na Figura 4, para posteriormente ajustar as estruturas dos materiais de forma a satisfazer os três primeiros requisitos. Além disso, a alta área superficial dos materiais precisa ser de fácil obtenção.



Figura 4: Principais critérios para escolha e seleção de semicondutores para aplicação em fotocatalise [11,15]

### 3.1.2 MECANISMOS DE FOTOATIVAÇÃO

Partindo dos processos oxidativos avançados, a fotocatalise utiliza radicais hidroxilas para degradar compostos, e esses radicais, por sua vez, são formados a partir de moléculas de água que entram em contato com a superfície de um catalisador ativado pela luz [16]. A etapa condicional para que ocorram as reações de fotocatalise é a transferência de elétrons entre o semicondutor e os reagentes adsorvidos e está diretamente relacionada ao potencial de BV e BC no meio reacional [17].

Existem três compostos intermediários altamente reativos formados por esse processo: oxigênio ( $O_2$ ), radicais hidroxila ( $OH^\bullet$ ), e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Esses radicais são gerados quando o catalisador é irradiado por uma energia luminosa que supera a energia relativa ao seu *band gap*, ou seja, a energia necessária para mover os elétrons entre bandas. Quando a molécula de  $H_2O$  entra em contato com a superfície do catalisador excitado, esta reage com o par  $e^-/h^+$ . Os potenciais positivos das lacunas - na faixa de +2,0 e +3,5V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) - geram os radicais  $OH^\bullet$  a partir de  $H_2O$  adsorvidas na BV do semicondutor, enquanto os elétrons da BC reagem com o  $O_2$  do ar gerando espécies reativas como o  $H_2O_2$ . Esse mecanismo pode ser observado na Figura 5 [18,19].

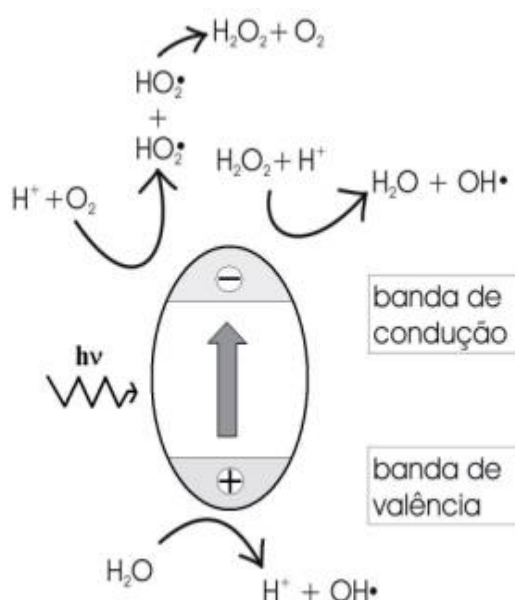


Figura 5: Mecanismo de Fotocatalise

Na Figura 6, diferentes semicondutores são apresentados com as suas respectivas BV e BC em contato com meios aquosos em pH=0. Deve-se observar que o *band gap* não representa a força motriz para as reações, mas a energia necessária para a fotoativação do sistema relacionada à energia total do fóton incidente. E os produtos finais da reação, bem como sua eficiência e efetividade são influenciados por parâmetros essencialmente cinéticos, que podem ser divididos entre intrínsecos e extrínsecos[11, 20].

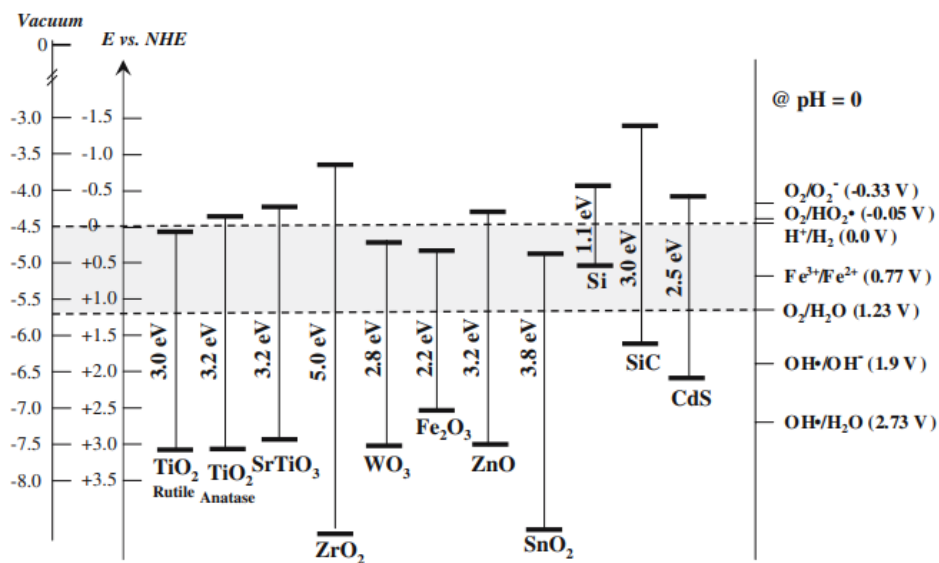


Figura 6: Diagramação de níveis de energia com a energia de *band gap* de alguns semicondutores, em pH=0. As escalas de energia estão em relação ao vácuo (AVS) e ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE) [21].

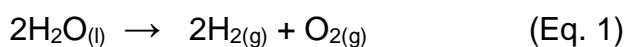
Os parâmetros intrínsecos influenciam diretamente na dinâmica de mobilidade e geração/destruição de portadores de cargas, ( $e^-/h^+$ ), e possuem correlação com o tamanho de cristalito, planos de superfície, fases cristalográficas, morfologia, presença de dopantes, impurezas, vacâncias e quaisquer outros defeitos na rede cristalina do fotocatalisador. Já os parâmetros extrínsecos estão presentes nos mecanismos de reação e transferência de massa, que incluem fatores como pH da solução, concentração dos reagentes envolvidos, bem como sua natureza e estrutura – orgânicos ou inorgânicos. São exemplos de parâmetros extrínsecos: a intensidade, distribuição e comprimento de onda da luz, agitação mecânica e temperatura do sistema [11, 22].

Alguns parâmetros intrínsecos e extrínsecos estão acoplados de tal maneira que torna complexa e difícil a análise das suas influências separadamente no desempenho global das reações. Um exemplo disso é a alteração na temperatura do sistema: ao mesmo tempo em que ocasiona variações no transporte de massa no meio, também afeta a mobilidade dos portadores de carga com o deslocamento da concentração de defeitos na microestrutura do fotocatalisador [11].

Portanto, mesmo sabendo que todos os parâmetros influenciam na eficiência global das reações fotocatalíticas, é interessante observá-los individualmente a fim de compreender os parâmetros mais críticos [11,22].

### 3.1.3 PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS

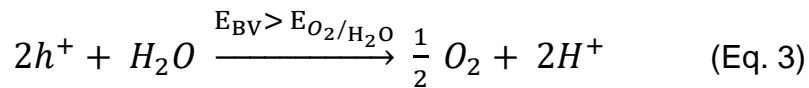
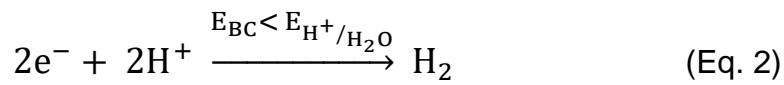
O processo *Water Splitting* é aquele no qual a H<sub>2</sub>O se decompõe em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> por meio de uma reação de quebra da sua molécula. (Eq. 1) Para isso é necessária uma variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de 237 kJ/mol, que corresponde a um potencial padrão de célula de 1,23V [23].



Diferentes rotas do processo *Water Splitting* já foram estudadas, como por exemplo, os métodos: fotoeletroquímico, fotocatalítico, fotobiológico, radiólise e decomposição térmica [24-28]. Dentre esses métodos, no entanto, destacam-se os dois primeiros por serem os mais simples, eficientes, baratos e limpos. Além disso, nesses casos é possível utilizar a energia solar, enquanto os demais métodos exigem altas temperaturas e ainda limitam o rendimento final da reação de quebra da H<sub>2</sub>O [26].

A grande aplicação do método *Water Splitting* tem sido para a produção de H<sub>2</sub>, pois o gás é considerado atualmente uma fonte ideal de energia limpa em substituição à utilização de combustíveis fósseis. No entanto, para que seja considerada uma alternativa econômica e sustentável, o gás H<sub>2</sub> deve ser produzido a partir de uma fonte de energia renovável, como a energia solar. É nesse contexto que *Water Splitting* fotocatalítico é apresentado como uma alternativa promissora para a obtenção do combustível, visto que isso pode ser feito diretamente pela reação de quebra da H<sub>2</sub>O com ação da luz solar [27].

Os semicondutores são capazes de provocar a decomposição da molécula de H<sub>2</sub>O em H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> quando, sob condições anaeróbicas, são imersos em H<sub>2</sub>O na presença de uma fonte de energia luminosa superior ao seu *band gap*. Para que isso ocorra de maneira eficiente é necessário que o nível de energia da BC seja mais negativo que o nível de energia de redução do H<sub>2</sub>, enquanto o nível de energia da BV deve ser mais positivo que o nível de energia da oxidação da H<sub>2</sub>O, conforme indicado na equação 2 e 3 [28].



A Figura 7 ilustra uma célula fotoeletroquímica típica que consiste em um foto-ânodo semiconductor, onde o O<sub>2</sub> é liberado, e um foto-cátodo de platina, onde o H<sub>2</sub> é produzido. A diferença de potencial aplicada nesse processo direciona os elétrons fotogerados do ânodo para o cátodo [23].

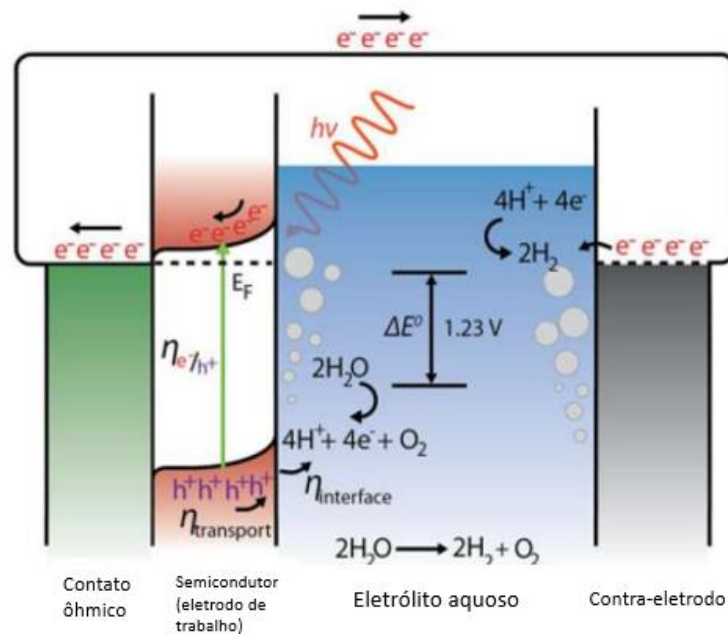


Figura 7: Diagrama de uma célula fotoeletroquímica para a evolução de gás H<sub>2</sub> a partir da eletrólise da água [23]

Resumidamente a produção de  $H_2$  é feita conforme as etapas descritas na Figura 8.



Figura 8:Descrições resumidas das etapas da produção de hidrogênio. Adaptado de [23].

A produção de  $H_2$  através do método fotoeletroquímico tem sido investigada desde 1972, quando Fujishima e Honda relataram a produção do gás a partir da  $H_2O$  e eletrodos semicondutores [8]. No entanto, para que essa produção aconteça é necessário que ocorra a fotogeração de um par  $e^-/h^+$  no semicondutor. Esse par, por sua vez, pode sofrer recombinação interna ou na superfície do catalisador, provocando dissipação de energia em intervalos de tempo muito curtos. Esse fato pode acabar comprometendo o rendimento do gás gerado e tornar a técnica inviável em grande escala [28].

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos para minimizar esse inconveniente, sendo alguns deles focados em adicionar compostos orgânicos ou sais inorgânicos para atuarem como agentes de sacrifício e impedir a rápida recombinação do par elétron/vacância e a reação inversa [29]. Outros estudos procuraram modificar os catalisadores através da deposição de metais ou por meio de processos de dopagem, para reduzir a recombinação e melhor aproveitar a radiação solar [28 ,30]

Diversas aplicações da fotocatalise são possíveis. A fotodegradação, por exemplo, pode ocasionar total mineralização de uma variedade de poluentes,

orgânicos e inorgânicos - como alcanos, ácidos carboxílicos, HCN, H<sub>2</sub>S. Isso permite a manutenção do tratamento de efluentes na indústria de diversos setores como, por exemplo, cosmético e têxtil [31,32].

Para além da fase aquosa, a fotocatalise também se aplica na descontaminação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa, podendo contribuir na remediação de solos e águas contaminadas, além de desodorização de ambientes [33].

Outro exemplo é a ação bactericida resultante da ação dos radicais OH<sup>•</sup> gerados pela irradiação de TiO<sub>2</sub>, que reagem com a maioria das moléculas biológicas. Além disso, também podemos citar o desenvolvimento de tintas fotocatalíticas para revestimentos antibactericidas de centros cirúrgicos, materiais com características hidrofílicas através da radiação ultravioleta (UV) em TiO<sub>2</sub>, e até mesmo vidros autolimpantes – que utilizam a fotocatalise para a quebra do filme de poeira oleosa na superfície.

Alguns grandes desafios foram lançados conforme as pesquisas em fotocatalise foram sendo desenvolvidas. Atualmente, os materiais mais utilizados nas reações são TiO<sub>2</sub> (fase cristalina anatase), e óxido de zinco (ZnO); No entanto esses óxidos apresentam *band gap* que exige a iluminação na região UV, o que limita seus desempenhos sob a irradiação solar, visto que apenas 5% da luz do sol possui comprimentos de onda na região do UV. Em contrapartida, grande parte do espectro de emissão solar se encontra na região do visível, com os comprimentos de onda entre 400 e 700 nm, como mostra a Figura 9. Além disso, outra limitação na utilização da iluminação UV pelos fotocatalisadores é a elevada absorbância da H<sub>2</sub>O à radiação, diminuindo ainda mais a eficiência em sistemas aquosos [11].

Tendo em vista esses desafios, importantes trabalhos foram desenvolvidos em busca por novos materiais com atividade na região do visível. Já foi possível desenvolver diferentes estratégias, como a síntese de óxidos complexos, dopagem com íons de metais de transição e uso de co-catalisadores. No entanto, ainda são significativas as desvantagens encontradas nesses novos materiais, o que impossibilita suas aplicações práticas e mantém a busca por aqueles que apresentem uma alta eficiência de conversão da energia solar [22].



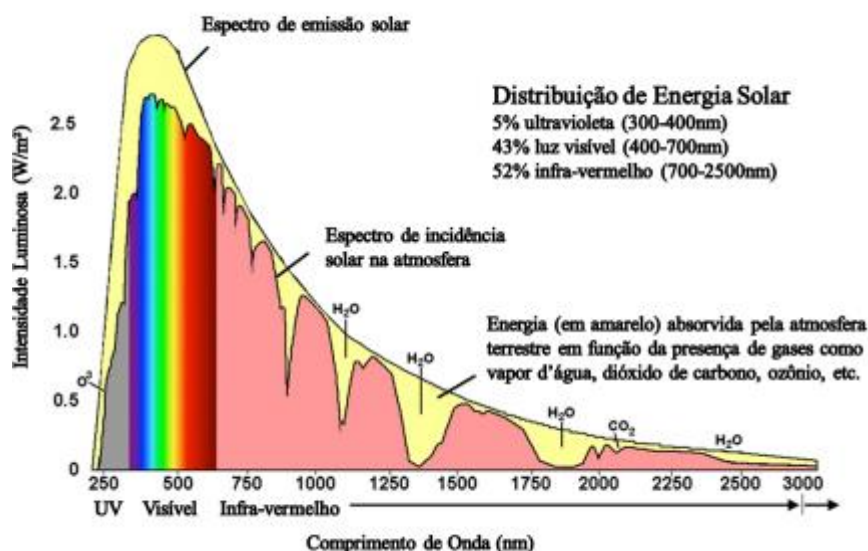


Figura 9: Distribuição de energia do espectro solar.

Nesse sentido, o desenvolvimento de nanoestruturas para fotocatalise tem atraído o interesse dos pesquisadores por aliar diferentes estratégias na concepção de novos materiais. A capacidade de manipulação desses materiais tem tornado possível a síntese de fotocatalisadores de alta complexidade estrutural, e a concepção de novas e revolucionárias tecnologias de captação e conversão de energia solar.

### 3.2 TITANATO DE BISMUTO

Os titanatos formam um grande grupo de compostos inorgânicos que apresentam diferentes composições e simetrias, e são considerados como materiais promissores para diversas aplicações tecnológicas, como sensores de gás, baterias recarregáveis e catalisadores de alto desempenho [34,35].

A maioria dos titanatos de metal alcalino pertencem à série  $A_2Ti_nO_{2n+1}$ , sendo A um metal alcalino e  $n$  variando entre 2 e 8. Eles se cristalizam em uma estrutura monoclinica com parâmetros  $b$  da célula unitária muito semelhantes entre si, conforme pode ser visto na Tabela 1 [36]. Os membros dessa série formam redes lamelares construídas pelos octaedros de  $TiO_6$  – unidade básica desses compostos - que são agrupados de forma paralela, dando origem a uma tira. Esses agrupamentos ocorrem pelas arestas, e as tiras são interligadas umas às outras pelo oxigênio no vértice dos octaedros localizados em uma das extremidades, dando origem a uma estrutura em forma de degraus que se estende ao longo da direção [100] ou [001]. A estrutura se repete em zig-zag, originando as lamelas, como ilustra a Figura 10 [35,36].



Tabela 1: Propriedades cristalográficas dos titanatos [36]

Fase	Simetria	Parâmetros de rede (nm)				Distância interlamelar (nm)
		A	B	C	$\beta$	
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Monoclínica	0,857	0,3804	0,9135	101,6	0,838
$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Monoclínica	1,603	0,375	0,9193	101,5	0,787
$\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$	Monoclínica	1,827	0,3792	1,204	106,5	0,876
$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Monoclínica	1,513	0,3745	0,9159	99,3	0,747

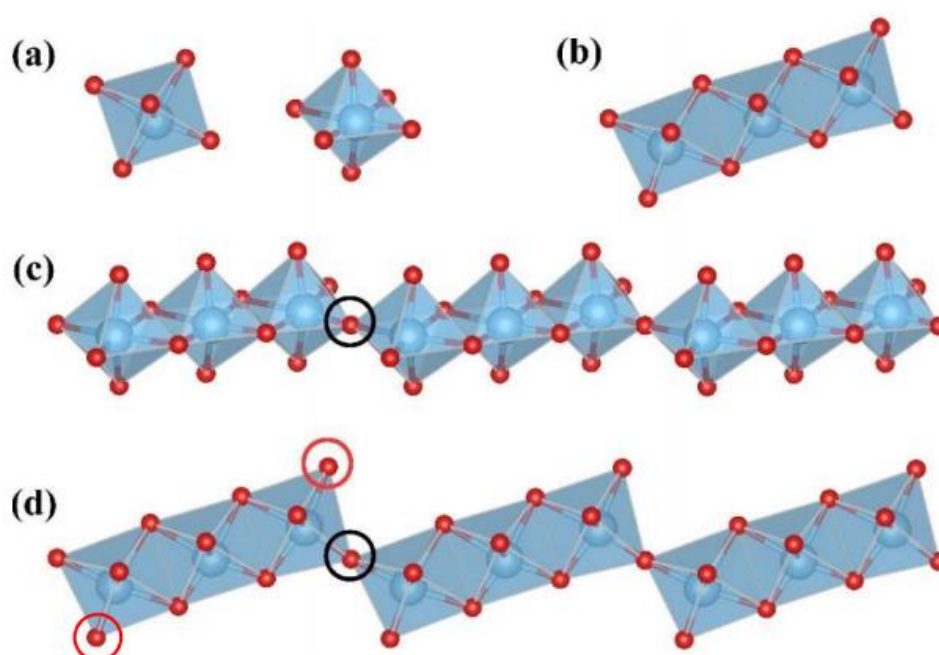


Figura 10: (a) Octaedro  $\text{TiO}_6$  visto em duas orientações distintas, (b) tira formada por três octaedros, (c) agrupamento de tiras visto em uma orientação aleatória e (d) no plano ac. As imagens foram obtidas através da carta cristalográfica ICSD-250000 [35]

No espaço interlamelar encontram-se cátions de metais alcalinos responsáveis pela compensação de carga do ânion titanato. Isso permite que esses titanatos lamelares tenham uma notável capacidade de troca iônica, tendo em vista que esses cátions podem, inclusive, serem trocados por prótons ou outros cátions sem acarretar perda de estrutura. Nesses casos, ocorre apenas uma mudança na distância interplanar [37].

Alguns titanatos, ainda, podem apresentar uma estrutura do tipo perovskita, de fórmula geral  $\text{ABO}_3$ , onde A representa íons maiores que ocupam as posições do vértice do cubo, B íons menores ocupando posições octaédricas centrais e O sendo

os oxigênios localizados nas faces dos cubos. (Figura 11). A perovskita se apresenta principalmente como tetragonal ou ortorrômbica, e aquelas que possuem íons com metais de transição no sítio B mostram uma variedade de propriedades eletrônicas ou magnéticas [38,39] Exemplos desse formato de estrutura são titanatos de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), bário ( $\text{BaTiO}_3$ ) e chumbo ( $\text{PbTiO}_3$ ) [40].

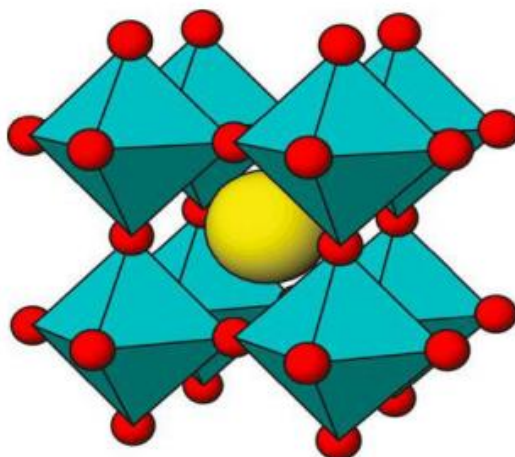


Figura 11: célula unitária da perovskita  $\text{ABO}_3$ .

Semicondutores à base de óxidos de bismuto como  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  tem sido apontados como fotocatalisadores promissores em razão da sua elevada absorção de radiação na região do visível. Para sua obtenção, vários métodos de síntese já foram utilizados, como a decomposição metal-orgânica, o método sol-gel e reação no estado sólido [38]. Esses métodos permitem obter pós nanométricos e cristalinos, que variam conforme a razão estequiométrica entre titânio e bismuto [5].

Entre as diferentes composições de titanatos possíveis através dessa razão estequiométrica podemos citar aquela com a fase selenita ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ). Esse composto apresenta uma forma geral do tipo  $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ , onde M representa o íon tetravalente ou uma combinação de íons com carga +4 [41]. Sua estrutura é formada por poliedros do tipo Bi-O, onde a ligação de bismuto com o oxigênio forma um arranjo octaédrico junto com o par de elétrons do  $\text{Bi}^{3+}$ . A rede poliédrica está conectada a tetraedros de  $\text{TiO}_4$ , resultando em um arranjo cristalino bastante complexo, conforme mostra a Figura 12a. [5]

Os materiais na fase selenita apresentam elevado interesse comercial e tecnológico em virtude das suas propriedades fotocatalíticas, piezoelétricas e eletro-ópticas. Isso permite que esse material seja bastante utilizado em tratamento de efluentes industriais e sensores fotocondutivos ultravioleta [5,42].

Outro titanato interessante é o de fase perovskita ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ), que apresenta propriedades ferroelétricas e é caracterizado por uma estrutura de simetria cúbica, formada por camadas do tipo perovskita ( $\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ )<sup>+2</sup> intercalada com camadas de ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )<sup>-2</sup> perpendiculares ao eixo c [43], [44]. Sua fórmula geral é ( $\text{Bi}_2\text{O}_2$ )<sup>2+</sup>( $\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1}$ )<sup>2-</sup>, onde A é um cátion mono, di ou tri valente, B um cátion de elemento de transição e m o número de camadas octaédricas de  $\text{BO}_6$  [5]. A figura 12b ilustra essa estrutura.

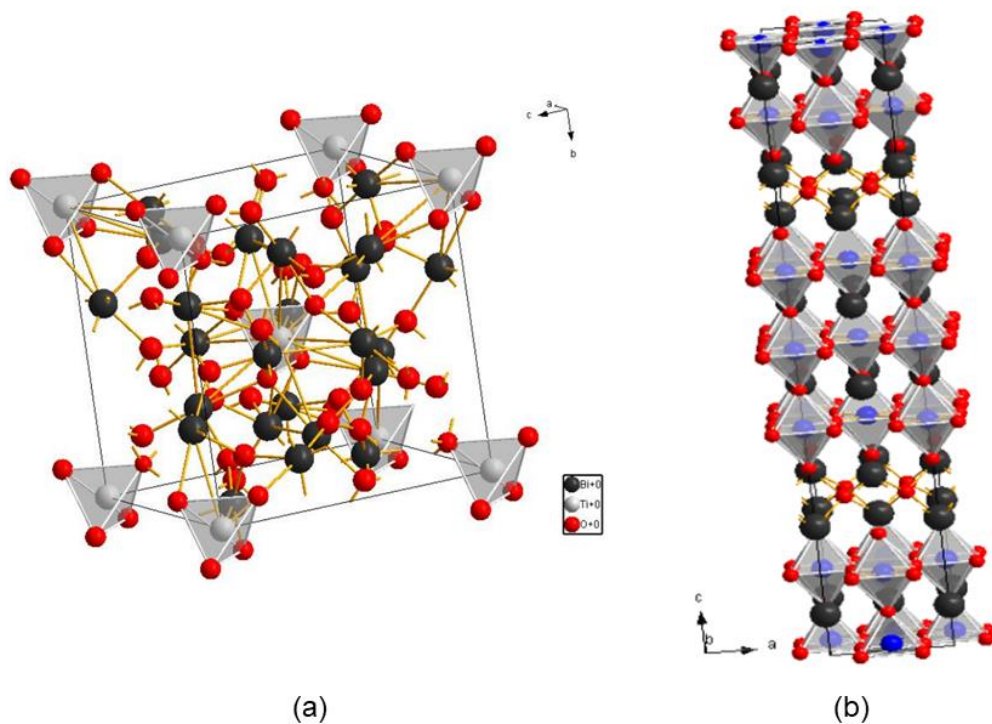


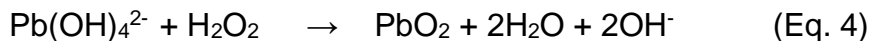
Figura 12: Estrutura cristalina do titanato de bismuto na (a) fase selenita e (b) perovskita.

Sendo um material ferroelétrico, os titanatos do tipo perovskita têm potencial aplicação na indústria eletrônica, como em capacitores, sensores e dispositivos de armazenamento de memória. Além disso, também foi relatada elevada atividade fotocatalítica dos pós desse material na descontaminação de águas e degradação de compostos orgânicos [5,45]

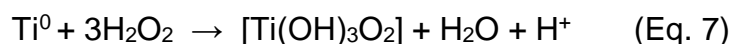
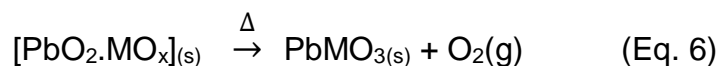
### 3.3 MÉTODO DOS PERÓXIDOS OXIDANTES (OPM)

A rota OPM é um processo *bottom-up* por via aquosa desenvolvido originalmente para síntese de compostos que contenham bismuto ou chumbo na sua composição, e surgiu da derivação da rota tradicional baseada em peróxido (PBR). [42], [46]. Alguns estudos foram desenvolvidos sobre PBR, sendo o primeiro deles em 1984 por Kubo, que sintetizou um novo composto da classe dos heteropoliácidos através da dissolução de carboneto de tungstênio (WC) em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [47].

Originalmente o processo se baseia na reação de oxi-redução entre íons de chumbo (Pb<sup>2+</sup>) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pH básico (Eq. 4). De modo similar, é possível oxidar o Pb fazendo a substituição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por um peroxo-complexo de um cátion (representado por M, na Eq.5), como por exemplo o titânio (IV), nióbio (V) ou o tungstênio (VI), o que resulta em um precipitado amorfo com uma estequiometria controlada e livre de contaminação por carbono ou haletos [5]



Para se obter um material cristalizado a partir dessa rota, é necessário, ainda, que o precursor amorfo passe por uma etapa de tratamento térmico (Eq. 6) para reduzir o Pb por meio da liberação de gás O<sub>2</sub>. A obtenção desse precursor, no entanto, é a etapa crítica da rota OPM, sendo necessário para tanto uma preparação cuidadosa e eficiente dos peroxo-complexos inorgânicos empregados na reação redox representada na Eq. 5. No caso do peroxo-complexo de titânio, a obtenção pode ocorrer pela reação direta entre titânio metálico e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, como mostra a Eq. 7 [5].



Os peroxo-complexos de titânio, no entanto, não são estáveis por muito tempo em H<sub>2</sub>O em temperatura ambiente, ocasionando a formação de um precipitado branco que corresponde ao hidróxido de titânio (Eq.8). Para evitar essa reação de hidrólise, utiliza-se um excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mantendo o sistema em baixa temperatura através de, por exemplo, banhos de gelo [48–50].



A rota OPM oferece condições reacionais simples como o uso exclusivo de H<sub>2</sub>O como solvente, e temperaturas baixas de calcinação para cristalização dos materiais - em comparação às demais rotas já estudadas que exigem temperatura acima de 1000°C. Além disso, a ausência de subprodutos tóxicos e a obtenção dos pós nanométricos livres de contaminação por haletos e carbonos tornam a rota um excelente método de síntese, visto que os materiais finais são altamente reativos, com grande variedade morfológica de partículas, tamanhos e composições, tornando-se de grande interesse tecnológico e comercial.[42,47]

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Na Figura 13 é apresentado um fluxograma geral com todas as etapas realizadas durante o desenvolvimento do trabalho.

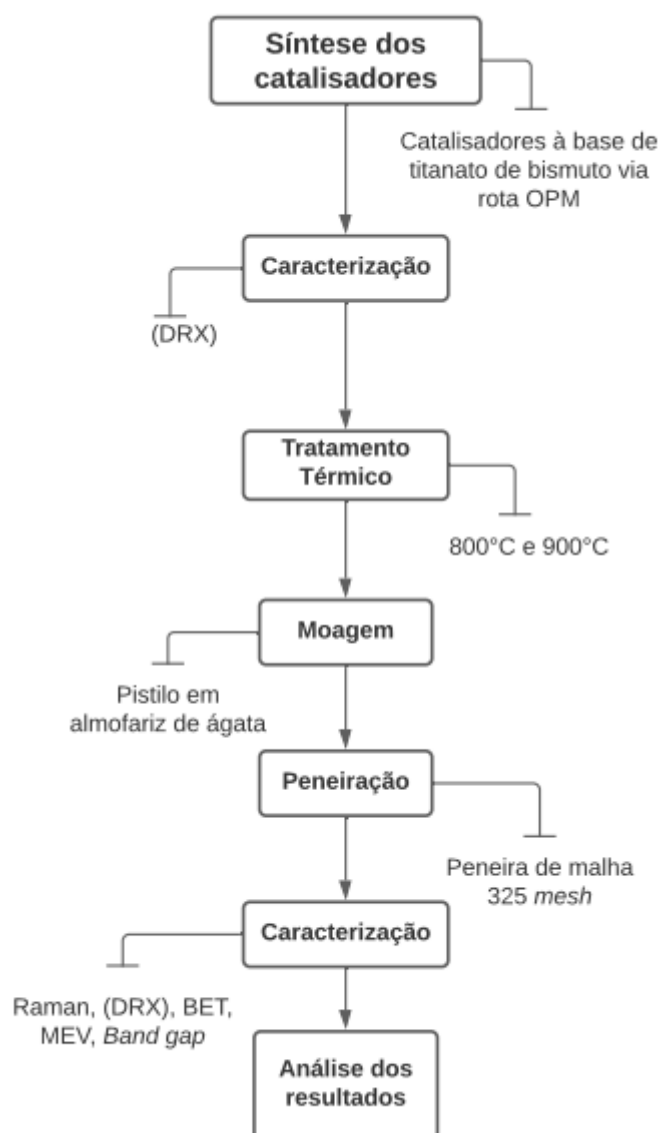


Figura 13: Fluxograma das etapas referentes ao desenvolvimento do trabalho

#### 4.1 SÍNTESE DO TITANATO DE BISMUTO

A síntese do titanato de bismuto foi realizada através da adaptação da rota OPM descrita no trabalho de Nogueira e colaboradores (2014) [5]. Para isso, reações de síntese envolvendo duas quantidades diferentes dos precursores foram realizadas: a reação de síntese A e reação de síntese B, conforme indica a Tabela 2.

Inicialmente, preparou-se uma solução contendo 20 mL de amônia (Dinâmica, 28-30%, P.A CAS 1336-21-6) e 80 mL de peróxido de hidrogênio (Dinâmica, 35% P.A CAS 7722-84-1), a qual foi adicionado o titânio metálico (Sigma-Aldrich, 99,7%, CAS 7440-32-6). A reação, por sua vez, foi mantida em banho de gelo.

Durante a dissolução do titânio observou-se formação de bolhas na solução, provavelmente em decorrência da evolução gasosa no meio reacional, que geralmente é relatada para sínteses via rota OPM. Também foi observada durante o processo mudança gradual e sutil na coloração da solução de incolor para amarelo claro. Após, a solução foi mantida por 24 horas em refrigeração para garantir a total dissolução do titânio metálico.

Tabela 2: Quantidades dos precursores utilizadas na síntese A e síntese B.

Precursores	Síntese A	Síntese B
	Massa (g)	
Titânio metálico (Ti)	0,10	0,10
Óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )	0,65	5,84

O óxido de bismuto (Dinâmica, 98%, CAS 1304-76-3) foi dissolvido em quantidade suficiente de ácido nítrico em banho-maria para completa dissolução do reagente. Com o auxílio de uma bureta, a solução contendo bismuto foi gotejada lentamente sobre a solução contendo o peroxo-complexo de titânio, e em cada gota que entrava em contato com a solução do complexo observou-se precipitação imediata e grande efervescência.

O precipitado obtido foi deixado em repouso por cerca de 40 horas para posteriormente ser, através de ciclos de centrifugação, lavado com solução diluída de amônia (20%) em tubos de centrífuga. Após o último ciclo de centrifugação, retirou-se o sobrenadante e o precipitado foi seco em estufa a 50°C durante 4 horas.

Os produtos obtidos foram submetidos a tratamentos térmicos nas temperaturas de 800 e 900°C durante 1 hora, com taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. Após a etapa de tratamento térmico, os pós obtidos foram desagregados com auxílio de pistilo e almofariz de ágata e peneirados em peneira com malha de abertura 325 *mesh*. Todas as etapas do processo de síntese estão descritas no fluxograma da Figura 14.

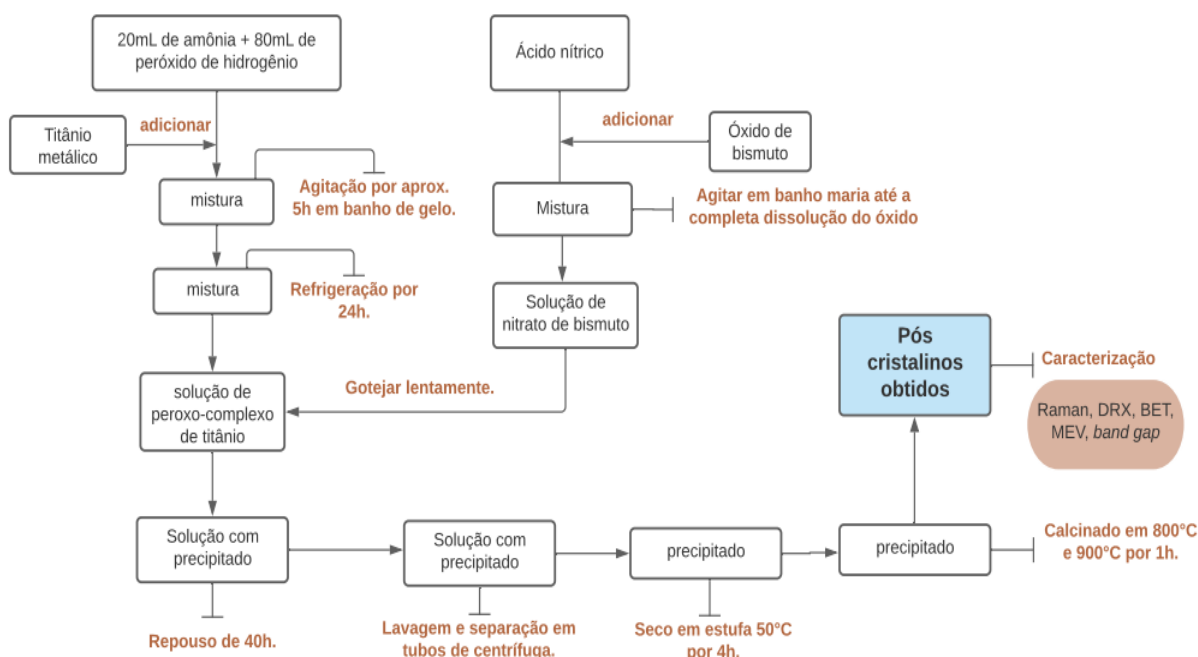


Figura 14: Fluxograma referente às etapas do processo de síntese do titanato de bismuto.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

### 4.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

O pó peneirado foi caracterizado por difração de raios-X (DRX) para verificar as fases cristalinas presentes. Neste foi utilizado um difratômetro Rigaku Ultima IV com tubo de raios-X de Cu ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). As medidas de DRX foram realizadas a um passo de 0,025°/2s na faixa de  $2\theta$  de 20 a 80°.



#### **4.3.2 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN**

Os espectros Raman foram coletados em um espectrômetro Renishaw, modelo inVia. As amostras em pó foram suportadas em substrato de vidro e analisadas com radiação de comprimento de onda do laser de 532 nm e potencial nominal de 50mW.

#### **4.3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA**

As análises térmicas – análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) - foram realizadas em um equipamento da marca Netzsch, modelo STA 449 Jupiter, com cadinho de alumina e atmosfera de ar sintético. Os ensaios foram realizados até a temperatura até 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.

#### **4.3.4 MÉTODO BET**

As medidas de área específica foram obtidas em um equipamento Quantachrome, modelo 1000e, utilizando nitrogênio líquido e gasoso 5.0 a temperatura de 77K.

#### **4.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

A morfologia das amostras foi investigada utilizando um equipamento modelo Zeiss EVO MA10, localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Unipampa - Campus Alegrete. A amostra foi depositada sobre um porta amostra que continha uma fita dupla face de carbono. Uma fina camada de ouro foi depositada sobre a amostra para torná-la condutora.

#### **4.3.6 ESPECTROSCOPIA POR REFLECTÂNCIA DIFUSA**

As medidas de reflectância difusa foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Agilent, modelo Cary 5000, equipado com uma esfera

integradora modelo DRA-1800. Para o cálculo das energias de *band gap* foi usada a função de Kubelka-Munk (Eq. 9)

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{Eq. 9})$$

Sendo K o coeficiente de absorção, S o coeficiente de espalhamento da luz por unidade de comprimento e R a reflectância da amostra.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de DRX para os produtos obtidos em ambas as sínteses antes do tratamento térmico são mostrados na Figura 15. É possível identificar que a linha de base dos difratogramas tem bastante ruído, o que indica a presença de material amorfo nesse primeiro momento.

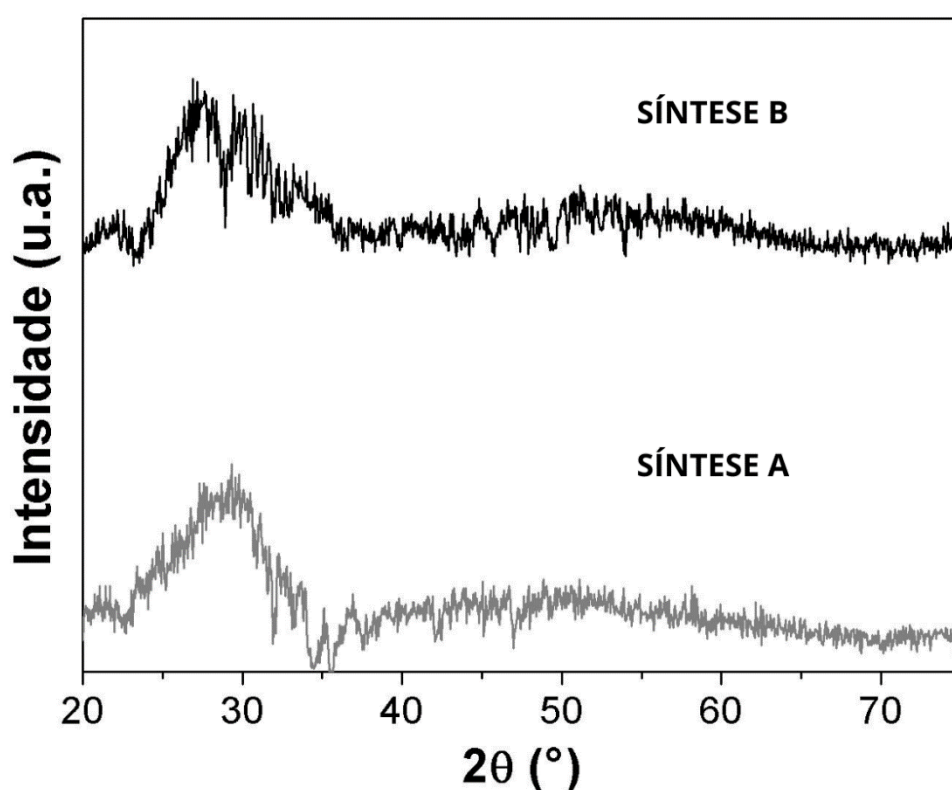


Figura 15: Difratograma das amostras da síntese A e B não tratadas.

Já os padrões de DRX para os pós obtidos nas sínteses A e B, tratados nas temperaturas de 800°C e 900°C por 1 hora são apresentados na Figura 16 e 17. Na síntese A (Figura 16), foi possível identificar, para ambas as temperaturas de tratamento, uma fase não estequiométrica do titanato de bismuto denominada pirocloro (PDF 01-089-4732) – que geralmente é resultante de uma razão molar inferior a 1 entre bismuto e titânio. A elevada volatilidade do bismuto pode explicar a formação da fase identificada nos padrões de DRX dos produtos obtidos na síntese

A, pois as quantidades dos precursores utilizadas nesta síntese estão numa razão molar superior à observada na fase piroclore. Isso pode ser explicado pelo fato de que durante o processo de síntese via rota OPM se verificou uma etapa de grande efervescência, com o aumento acentuado de temperatura, o que pode ter contribuído para volatilização do bismuto. [51]

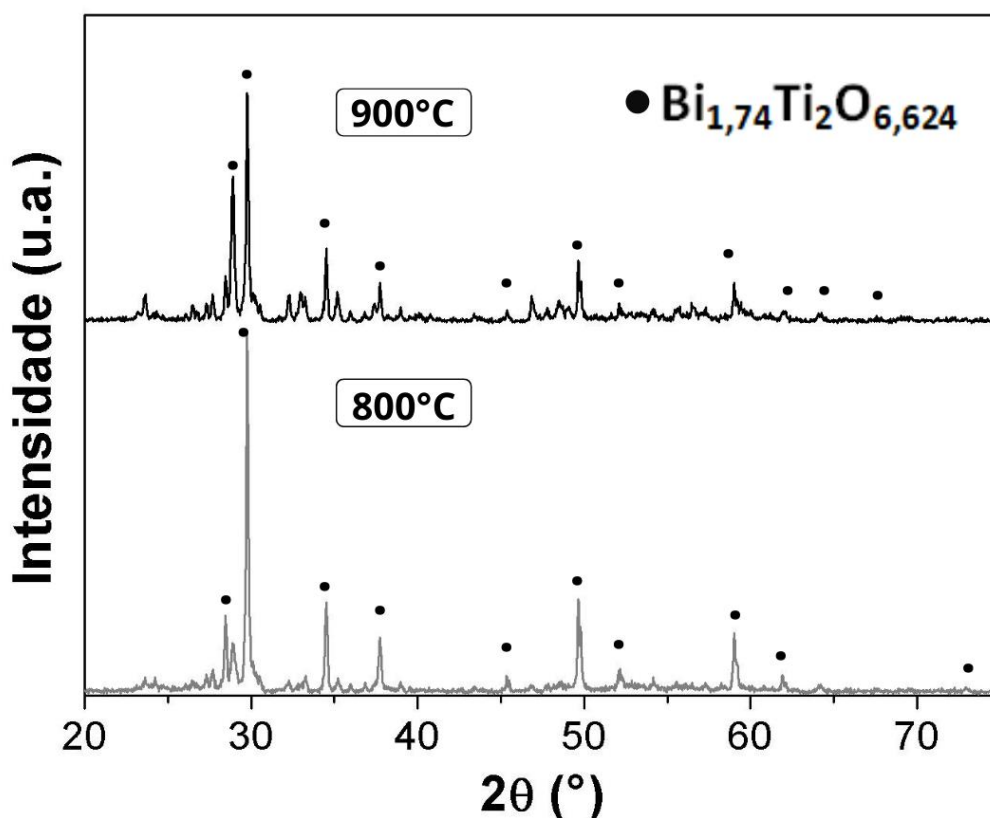


Figura 16: Difratograma da amostra obtida pela síntese A em 800°C e 900°C.

Na Figura 17 são mostrados os padrões de DRX das amostras obtidas na síntese B a 800 e 900°C. Neste caso, observou-se a formação de fases diferentes em função da temperatura do tratamento térmico. Para os pós tratados a 800°C é possível identificar picos da fase selenita ( $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  - PDF 01-078-1158), enquanto que para os pós tratados a 900°C observa-se picos de fase perovskita ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  - PDF 01-072-1019). Os resultados de DRX observados para os produtos na síntese B concordam com o que é reportado pela literatura, pois, em temperaturas inferiores a 900 °C, espera-se produzir a partir do tratamento térmico, titanato de bismuto na fase selenita. [5]

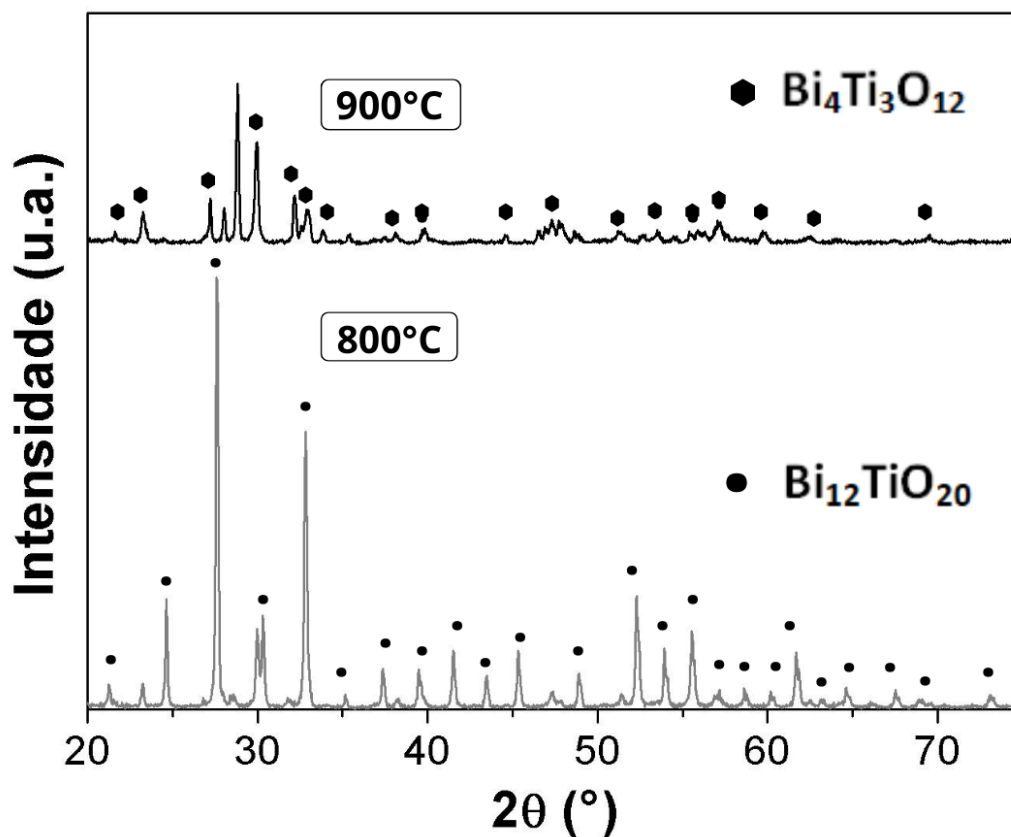


Figura 17: Difratoograma da amostra obtida pela síntese B em 800°C e 900°C

Com a intenção de obter uma análise complementar ao DRX, com informações sobre a composição e evolução das fases das amostras obtidas na síntese B e em ambas as temperaturas de tratamento térmico, utilizou-se a técnica de espectroscopia Raman.

Os resultados observados para os espectros de Raman do material produzido na síntese B, independente da temperatura de tratamento térmico, corroboram os resultados de DRX obtidos para estas amostras. De acordo com a Figura 18, na temperatura de 800°C é possível identificar 11 modos de vibração da fase selenita do titanato de bismuto [53]. Quando ocorre a mudança de fase com o aumento de temperatura, também ocorre mudança no perfil das bandas, que mostram 7 modos de vibração referentes a fase perovskita formada.

As amostras obtidas na síntese A não foram investigadas pela técnica de Raman, pois não foram identificados na literatura trabalhos que apresentem o perfil das energias vibracionais da fase pirocloro de titanato de bismuto.

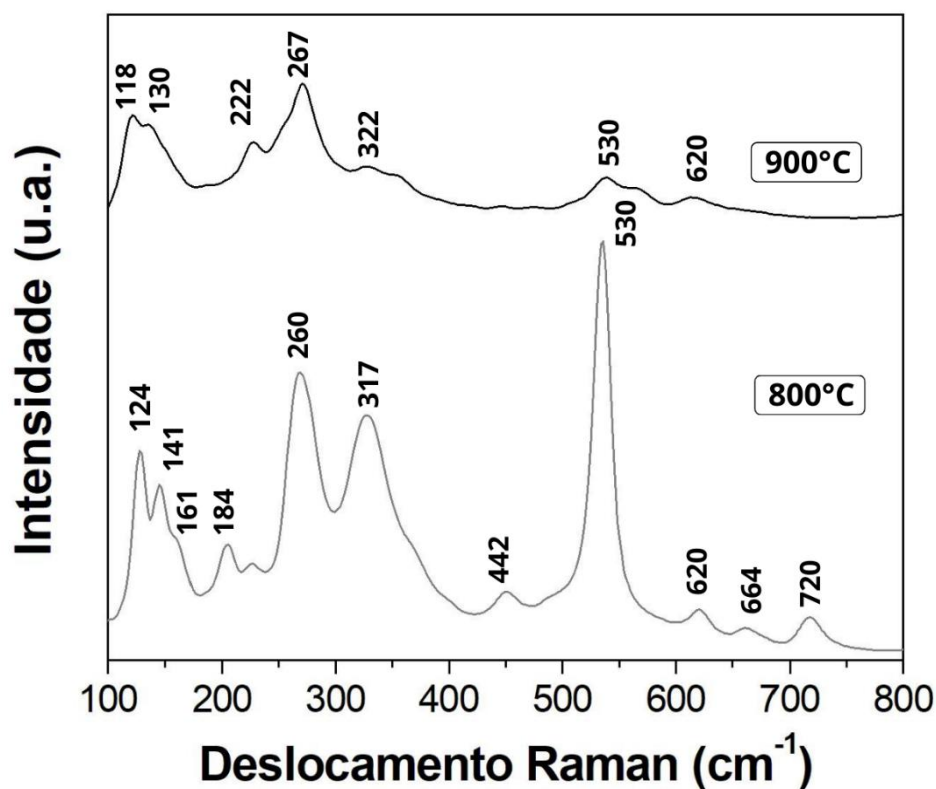


Figura 18: Espectros da amostra obtida pela síntese B, em 800°C e 900°C

A estabilidade térmica dos materiais obtidos em função da temperatura foi avaliada por meio de análise térmicas TGA e DTA, conforme pode ser visto na Figura 19a-b. De acordo com os resultados, observou-se maior perda de massa (curvas de TGA) para material obtido através da síntese B. O percentual de perda de massa para os materiais obtidos através da síntese A e B foi aproximadamente 8% e 12%, respectivamente. Comparando com os dados da literatura, é possível assumir que, até 200°C, a perda de massa observada pode estar associada à eliminação das moléculas de H<sub>2</sub>O e decomposição dos grupos peróxidos superficiais; e entre 200°C e 600°C a perda de massa pode estar relacionada à eliminação dos íons NO<sub>3</sub> remanescentes [5].

A perda de maior percentual de massa observado para o material obtido na síntese B (Figura 19b) pode ser explicada pela provável eliminação de maior quantidade de íons NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, pois nessa rota foi necessário maior volume de ácido nítrico para dissolução do bismuto.

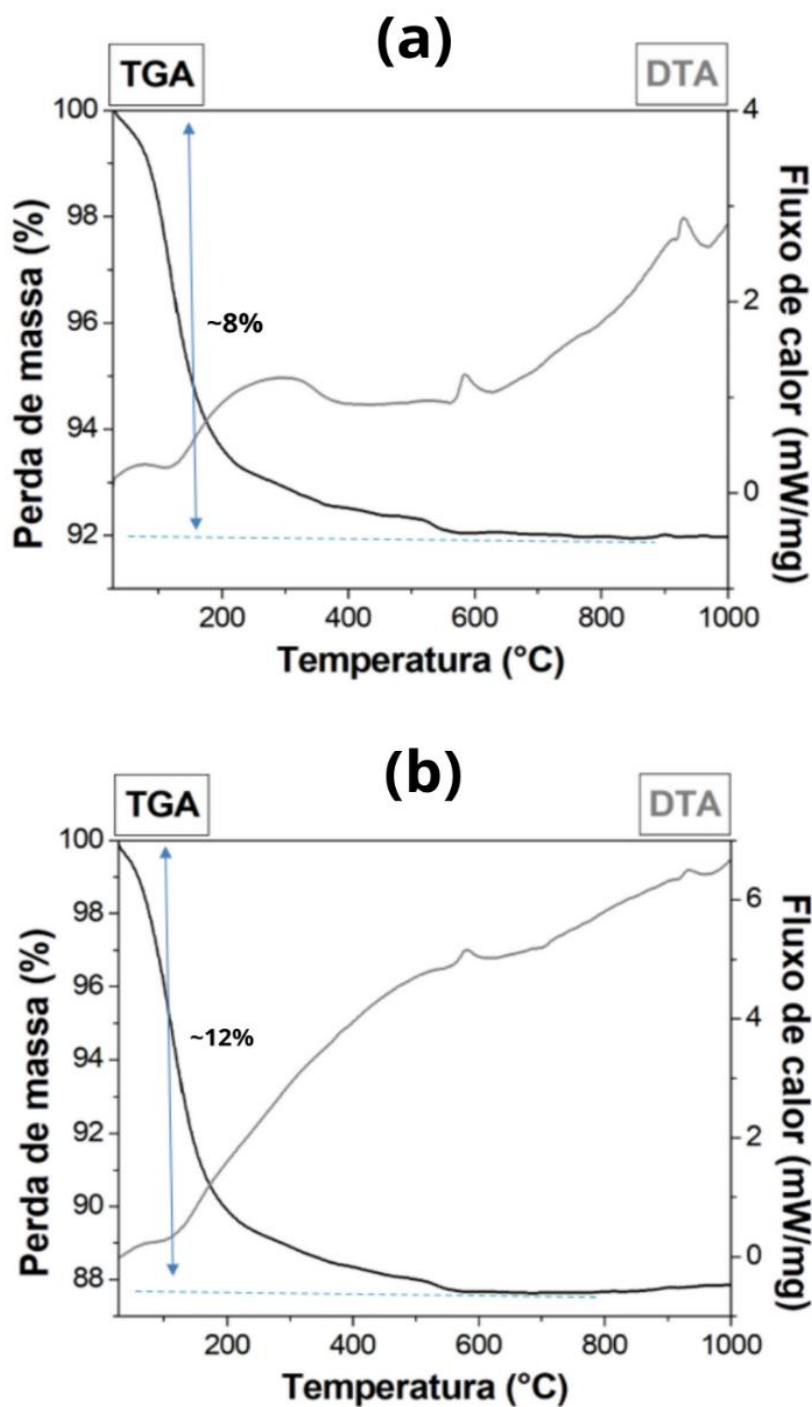


Figura 19: Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Térmica Diferencial (DTA) dos precipitados obtidos (a) pela síntese A e (b) pela síntese B

Corroborando os resultados do TGA, as curvas DTA (Figura 19a-b) para os produtos das sínteses A e B apresentaram um pico com baixa definição em torno de 120°C, característico de reações endotérmicas, que pode indicar a perda de H<sub>2</sub>O; e dois picos em torno de 600°C e 900°C, indicando reações exotérmicas que podem

estar relacionadas à eliminação dos íons  $\text{NO}_3^-$ , ou formação das fases cristalinas [54,55].

As áreas superficiais dos pós obtidos em ambas as sínteses e temperaturas de tratamento térmico são apresentadas na Tabela 3. A partir dos resultados obtidos, é possível observar que as condições de síntese e a temperatura do tratamento térmico não afetaram significativamente os valores das áreas superficiais, havendo apenas uma ligeira diminuição na área superficial dos materiais tratados em 900°C.

No entanto, embora afete o desempenho do material como catalisador, a medida de área específica não é determinante na previsão de aplicação do titanato de bismuto em questão. Isso acontece porque outros parâmetros como método de síntese, defeitos estruturais e eletrônicos, e condições de tratamento térmico também têm sua parcela de influência na aplicabilidade do catalisador [5].

Tabela 3: Área superficial específica para cada síntese nas temperaturas de tratamento térmico de 800°C e 900°C.

	800°C	900°C
Síntese A	5.080 m <sup>2</sup> /g	4.159 m <sup>2</sup> /g
Síntese B	4.497 m <sup>2</sup> /g	4.461 m <sup>2</sup> /g

As morfologias dos materiais produzidos são apresentadas na Figura 20 e foram determinadas através da microscopia eletrônica de varredura. A Figura 20a-b mostra as imagens de MEV dos pós obtidos na síntese A tratados termicamente em 800°C e 900°C, respectivamente. Observa-se, nesse caso, uma tênue diferença de morfologia entre as temperaturas: em 800°C há um formato irregular, com grãos de tamanhos diferentes, enquanto em 900°C houve um aparente crescimento das partículas, indicando um provável processo de sinterização como resultado da elevação da temperatura. O mesmo é observado para os pós obtidos na síntese B em 800°C (Figura 20c) e 900°C (Figura 20d).



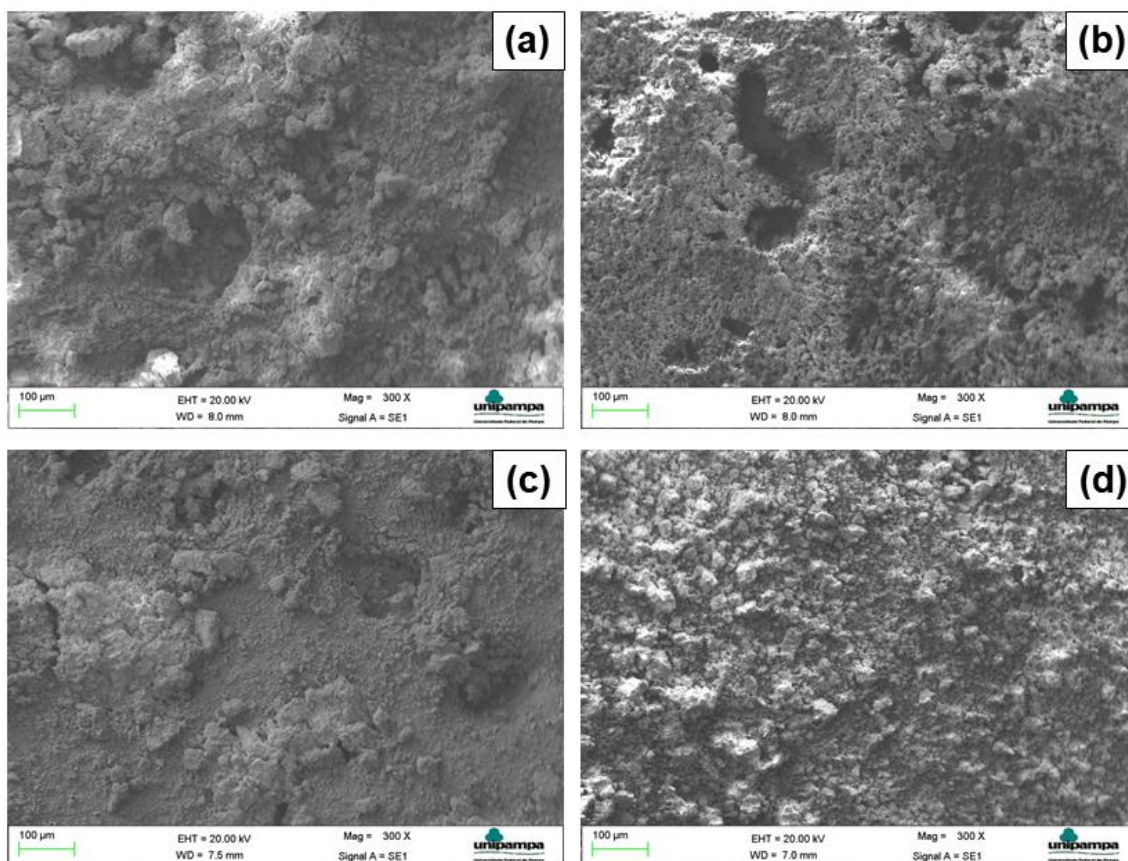


Figura 20: Micrografias dos materiais obtidos pela rota A tratados térmicamente em 800°C (a) e 900°C (b) e pela rota B, tratados em 800 (c) e 900°C (d).

Analisando as imagens de MEV dos materiais produzidos nas sínteses A e B e tratados termicamente a 800°C, conforme é mostrado na Figura 20a e 20c, respectivamente, é possível concluir que as morfologias dos pós obtidos nessa temperatura são bastante semelhantes – presença de partículas com formatos irregulares. No entanto, quando se comparam os materiais produzidos em ambas as sínteses e tratados termicamente na temperatura de 900°C (Figura 20b e Figura 20d), é possível notar uma maior homogeneidade do tamanho dos grãos.

Os resultados obtidos pela técnica de MEV vão ao encontro aos valores determinados para área superficial através da análise BET: para ambas as sínteses, os tratamentos térmicos resultaram em uma ligeira diminuição de área superficial, o que provavelmente está relacionado com o aumento do tamanho das partículas dos pós obtidos a 900°C, que ocorre como resultado do processo de sinterização pela qual os materiais passam em função do aumento da temperatura do tratamento térmico.

Para o cálculo das energias de *band gap* foram realizadas análises por espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis. Os valores para o *band gap* foram calculados através da equação Kubelka-Munk (Eq.9) para cada síntese nas temperaturas de 800 e 900 °C e são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Energias de *band gap* (eV) das amostras obtidas pela síntese A e B, tratadas a 800°C, e 900°C, com seus respectivos comprimentos de onda (nm).

Parâmetros	800°C		900°C	
	Eg (eV)	$\lambda$ (nm)	Eg (eV)	$\lambda$ (nm)
<b>Síntese A</b>	2,88 ± 0,01	430,8	2,67 ± 0,01	464,0
<b>Síntese B</b>	2,93 ± 0,02	423,4	2,87 ± 0,02	431,7

Nota-se que, com o aumento da temperatura, há diminuição do valor de *band gap* e deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda em ambas as sínteses. Os valores também sugerem que o material possa ter um desempenho satisfatório como catalisador, visto que os pós preparados absorvem radiação de comprimentos de ondas dentro da região do visível. A Figura 21 apresenta um esquema dos comprimentos de onda presentes na radiação eletromagnética, bem como a região de absorção em que se encontram os materiais produzidos.

Além disso, os resultados são consistentes com os apresentados na literatura: Merka e colaboradores (2014) obtiveram valores de *band gap* para amostras de titanato de bismuto próximos aos determinados no presente trabalho. Os autores relataram que a princípio não existe uma dependência clara entre a razão Ti/Bi e a energia do *band gap* em materiais à base de titanato de bismuto, visto que outros parâmetros como a cristalinidade, densidade de defeitos e diferenças na microestrutura também influenciam esses valores [5,55].

Portanto, embora os valores de *band gap* para os materiais produzidos na síntese A sejam relativamente menores do que os valores determinados para os pós obtidos na síntese B, não se pode afirmar com certeza que essa diferença está baseada na razão molar Ti/Bi.

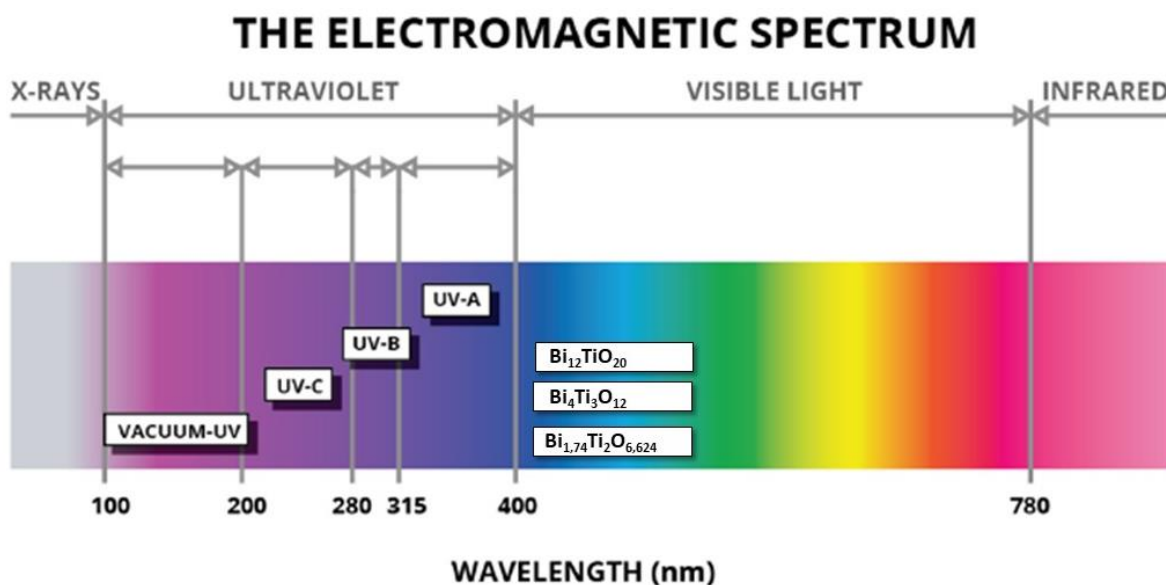


Figura 21: Espectro eletromagnético. Amostras indicadas no comprimento de onda do visível.  
Adaptado de [56]

Uma abordagem interessante surge quando comparamos o titanato de bismuto obtido no presente trabalho com o  $\text{TiO}_2$ , que é o material mais utilizado como catalisador atualmente - tanto para aplicação em fotocatalise quanto para produção de  $\text{H}_2$ .

Kwak e colaboradores (2021) sintetizaram  $\text{TiO}_2$  dopado com carbono (C) através de um método que utiliza materiais poliméricos em solução para o processo de dopagem [57]. Os resultados do *band gap* para esses materiais são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5: Energias de *band gap* (eV) das amostras de  $\text{TiO}_2$  dopado com C.

Identificação das amostras de referência [57]	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)
C-TiO2-400-4*	2,82	439,3
C-TiO2-400-6*	2,92	424,5
C-TiO2-500-4**	3,04	407,8
C-TiO2-500-6**	3,14	394,8

\*Materiais sinterizados em 400C; \*\*Materiais sinterizados em 500C

Percebe-se que os valores obtidos para o *band gap* das amostras de TiO<sub>2</sub> dopadas com C, tratadas termicamente a 400°C por 4 e 6 horas produzidas por Kwak e colaboradores (2021) são bastante semelhantes aos valores obtidos para os materiais produzidos neste trabalho. É importante ressaltar que os valores de energia do *band gap* para TiO<sub>2</sub> dopado com C foram possíveis, provavelmente, por causa dos efeitos da dopagem do catalisador na absorção do mesmo. Por outro lado, neste trabalho, catalisadores à base de titanato de bismuto não dopados apresentaram resultados satisfatórios para o parâmetro energia de *band gap*, pois segundo esses resultados, os materiais produzidos absorvem radiação eletromagnética na região do visível.

Sendo assim, podemos concluir que os catalisadores produzidos no presente trabalho são candidatos promissores para aplicações do tipo fotocatalise e produção de H<sub>2</sub>.

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- Catalisadores à base de titanato de bismuto foram sintetizados com sucesso pelo método OPM nas proporções Ti/Bi propostas;
- A rota de síntese do método OPM é bastante sensível, sendo necessário um bom controle dos parâmetros de síntese para que sejam produzidas fases cristalinas desejadas;
- É possível obter as fases cristalinas puras de selenita e perovskita com o método OPM após tratamento térmico;
- As amostras obtidas por ambos processos de síntese apresentaram percentual de perda de massa similar entre si, sendo 600°C, a temperatura máxima para perda de material.
- Não houve diferença significativa entre áreas superficiais e morfologias dos pós tratados em 800 e 900°C, tanto para a síntese A quanto para a síntese B;
- Os valores dos comprimentos de onda relacionados às energias de *band gap* de todas as amostras preparadas no presente trabalho estão dentro da região do visível.
- Os resultados de energia do *band gap* são interessantes e indicam que os pós obtidos são promissores para aplicação em fotocatalise e produção de H<sub>2</sub>.
- Os resultados de *band gap* dos materiais preparados foram possíveis sem que houvesse a necessidade de dopar os catalisadores.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar o estudo feito neste trabalho, pode-se propor as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- Aplicação dos pós produzidos na fotodegradação de moléculas modelo como corantes e fármacos;
- Aplicação dos pós produzidos na produção de H<sub>2</sub> via *Water Splitting*;
- Síntese e caracterização de catalisadores à base de titanatos de bismuto dopados com diferentes elementos;
- Avaliação da influência de diferentes dopantes na estrutura cristalina, morfologia, e *band-gap* dos catalisadores produzidos;
- Aplicação do titanato de bismuto dopado na fotodegradação de moléculas modelo como corantes e fármacos e na produção de H<sub>2</sub> via *Water Splitting*;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WANG, L., *et al.* Recent advances on Bismuth-based Photocatalysts: Strategies and mechanisms. **Chemical Engineering Journal**, v 419. Elsevier B.V., Sep. 01, 2021.
2. ZHAO, X. *et al.* Enhanced visible photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> hollow boxes modified by methionine for RhB degradation and NO oxidation. **Chinese Journal of Catalysis**, vol. 39, no. 4, p. 736–746, Apr. 2018.
3. FANG, W.; SHANGGUAN, W. A review on bismuth-based composite oxides for photocatalytic hydrogen Generation. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 44, no. 2. Elsevier Ltd, p. 895–912, Jan. 08, 2019.
4. YUAN, X. *et al.* Highly Promoted Photocatalytic Hydrogen Generation by Multiple Electron Transfer Pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 281, p. 1-8, Feb. 2021.
5. NOGUEIRA, A. E. **Síntese E Propriedades Fotocatalíticas Do Titanato De Bismuto Obtido Pela Rota Dos Complexos Oxidantes De Peróxido**. 2014. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
6. BOTELHO, J. *et al.* **Caracterização de Materiais Catalíticos**. 2008. Qualificação (Doutorado) – Curso Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.
7. NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v 21, p. 69-72, 1997.
8. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**. v. 238, no. 5358, p. 37–38, 1972.
9. MARQUES, F. C.; STUMBO, A. M.; CANELA, M. C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, v. 40, no. 5. Sociedade Brasileira de Química, p. 561–571, Jun. 01, 2017.
10. BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Photoelectrocatalysis on semiconductors: From the fundamentals to its conformation at the nanoscale level. **Química Nova**, v. 41, no. 3. Sociedade Brasileira de Química, p. 326–339, Mar. 01, 2018.
11. DO AMARAL, R. N. P.; **Síntese e Caracterização de Fotocatalisadores Nanoestruturados de TTNT e Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Ativos no Espectro Visível**. 2016. Projeto (Graduação) – Curso de Engenharia de Materiais, Escola Politécnica Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

12. SERWAY, Raymond A.; JEWETT, John W. **Physics for Scientists and Engineers: with Modern Physics**. In: PEROOMIAN, Vahé. 9. ed. Boston: Brooks/Cole, 2012. cap. 43, p. 1361-1364.
13. BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Photoelectrocatalysis on semiconductors: From the fundamentals to its conformation at the nanoscale level. **Química Nova**, v. 41, no. 3. Sociedade Brasileira de Química, p. 326–339, Mar. 01, 2018.
14. HERNÁNDEZ-ALONSO, M.; FRESNO F.; SUÁREZ, S.; CORONADO, J. Development of alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub>: Challenges and opportunities. **Energy & Environmental Science**, v. 2, p. 1231–1257, Nov. 2009.
15. PAN, H. Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57. Elsevier Ltd, p. 584–601, Maio, 2016.
16. WACHS, I. E. Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials. **Catalysis Today**. v. 100, no. 1–2, p. 79–94. 2005.
17. XU, Y.; SCHOONEN, M. The Absolute Energy Position of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals. **American Mineralogist**, v. 85, no. 3-4, p. 543-556, 2000.
18. LACEY, M.; SCHIRMER, W. O uso da fotocatalise para a desinfecção e desodorização do ar interno. **Ambiência – Revista do Setor de ciências agrárias e ambientais**, v. 4, no. 2, p. 309-325, 2008.
19. MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. **Caderno Temático: Aplicação da Fotocatálise Heterogênea na Desinfecção de Água e Ar**, v. 4 (Instituto de Química – Laboratório de Química Ambiental), Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2005. Disponível em: <https://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno4.pdf>. Data de acesso: 17 de novembro de 2021.
20. SCHIAVELLO, M. **Photocatalysis and Environment: Trends and Applications**. Palermo, Itália. 1987. cap. 4, p. 52-200..
21. CHOI, W. Pure and Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysts and Their Environmental Applications. **Catalysis Surveys From Asia**. v. 10, no. 1, p. 16-28. 2006.
22. FRIEDMANN, D.; MENDIVE, C.; BAHNEMANN, D. TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 398–406, 2010.
23. GUAGLIANONI, W. C. **Nanoarquiteturas de Nanotubos de Carbono e Nanotubos de TiO<sub>2</sub> Dopados com Cobalto: Síntese, Caracterização Microestrutural e de Propriedades Fotoeletroquímicas para Aplicação na Produção de H<sub>2</sub> por Water Splitting**. 2019. Tese (Doutorado) – Curso de



- Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
24. BU, Y.; AO, J. P. A review on photoelectrochemical cathodic protection semiconductor thin films for metals. **Green Energy and Environment**, v. 2, no. 4. p. 331–362, 2017.
  25. MAEDA, K.; DOMEN, K. Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, no. 18, p. 2655–2661, 2010.
  26. JOY, J.; MATHEW J.; GEORGE, S. C. Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting – review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, no. 10. p. 4804–4817, 2018.
  27. JING, D. *et al.*, Efficient solar hydrogen production by photocatalytic water splitting: From fundamental study to pilot demonstration. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, no. 13, p. 7087–7097, 2010.
  28. ESPINDOLA, J. S. **Produção Fotocatalítica de Hidrogênio a partir de soluções de etanol em água**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
  29. LEE, S. G.; LEE, S.; LEE, H.-I., Photocatalytic production of hydrogen from aqueous solution containing CN – as a hole scavenger. **Applied Catalysis A: General**, p. 173-181, 2001.
  30. ROSSELER, O. *et al.* Solar light photocatalytic hydrogen production from water over Pt and Au/TiO<sub>2</sub> (anatase/rutile) photocatalysts: Influence of noble metal and porogen promotion. **Journal of Catalysis**, v. 269, no. 1, p. 179–190, 2010.
  31. ROVERONI MORAES, L. A. **Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para Degradação de corantes de uma Indústria de Cosméticos**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
  32. TERAN, F., Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. **Revista Monografias Ambientais**, v. 13, no. 3, 2014.
  33. ALBERICI, R. M. **Destruição de compostos orgânicos voláteis em fase gasosa por fotocatalise heterogênea**, 1996. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
  34. SADJADI, M. S. *et al.*, Structural characterization of NiTiO<sub>3</sub> nanopowders prepared by stearic acid gel method. **Materials Letters**, v. 62, no. 21–22, p. 3679–3681, 2008.
  35. SILVA, F. L. R. **Estudo das Propriedades Vibracionais de Titanatos Lamelares**, 2017. Tese (Doutorado) – Curso de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

36. JUNIOR, E. M. **Estudo de Titanatos Nanoestruturados Obtidos por Tratamento Hidrotérmico de Óxido de Titânio em Meio Alcalino**, 2007. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
37. LI, N. *et al.* Highly efficient, irreversible and selective ion exchange property of layered titanate nanostructures. **Advanced Functional Materials**, v. 22, no. 4, p. 835–841, 2012.
38. SILVA, A. R. **Síntese e Caracterização das perovskitas  $\text{CaTiO}_3$  E  $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{TiO}_3$** , 2016. Dissertação (Mestrado) – Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2016.
39. JOHNSON, M.; LEMMENS, P., **Crystallography and Chemistry of Perovskites**, 2005. v. 01, p. 1-11, 2005. Disponível em: <https://arxiv.org/abs/cond-mat/0506606>. Data de acesso: 18 de novembro de 2021.
40. MARCINIUK, L. L. **Síntese de Titanatos Alcalinos e Avaliação na Transesterificação Catalítica**, 2012. Tese (Doutorado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
41. ZHU, X. *et al.* Study on visible light photocatalytic activity and mechanism of spherical  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  nanoparticles prepared by low-power hydrothermal method, **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, p. 316–322, 2011.
42. FRANCATTO, P. **Reatividade de Nanopartículas de Dióxido de Titânio com Superfície Modificada por Grupos Peróxido**, 2016. Dissertação (Mestrado) – Curso de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.
43. CUMMINS, S. E. Cummins; CROSS, L. E. Electrical and optical properties of ferroelectric  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  single crystals, **Journal of Applied Physics**, v. 39, no. 5, p. 2268–2274, 1968.
44. YAO, W. F. *et al.*, Preparation and photocatalytic property of La (Fe)-doped bismuth titanate, **Applied Catalysis A: General**, vl. 251, no. 2, p. 235–239, 2003.
45. PADMANABAN, A. *et al.* Catalytic activity of Bismuth Titanate, **Materials Today**, p. 553-557, 2019.
46. CAMARGO, E. R.; DANCINI, M. G.; KAKIHANA, M.; The oxidant peroxo method (OPM) as a new alternative for the synthesis of lead-based and bismuth-based oxides, **Journal of Materials Research**, v. 29, no. 1, pp. 131–138, 2014.
47. GARCIA, A. P. **Síntese e Caracterização de Nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  de Alta Eficiência Fotocatalítica Obtidas pelo Método dos Peróxidos Oxidantes combinado com Tratamento Solvotermal Assistido por Microondas**, 2016. Tese (Doutorado) – Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

48. CAMARGO, E. R. *et al.* Wet-chemical route for the preparation of lead zirconate: An amorphous carbon- and halide-free precursor synthesized by the hydrogen peroxide based route, **Chemistry of Materials**, v.13, no. 11, p. 3943–3948, 2001.
49. CAMARGO, E. R.; Phase evolution of lead titanate from its amorphous precursor synthesized by the OPM wet-chemical route, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, no. 6, p. 1994–2001, 2004.
50. GAO, Y. *et al.* TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution, **Ceramics International**, v. 30, p. 1365–1368, 2004.
51. AGUIAR, E. **Desenvolvimento de Cerâmicas Texturizadas de Titanato de Bismuto Puro e Dopado com Nióbio**, 2009. Tese (Doutorado) – Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
52. MIZUTANI, Y. Mizutani *et al.*, Raman Scattering Study of Bismuth Layer-Structure Ferroelectrics, **Japanese Journal of Applied Physics**, v.33, p. 5559-5564, 1994.
53. CARTAXO, A.; et al., Influência do Método de Síntese nas Características Estruturais do Titanato de Bismuto, **72º Congresso Anual da ABM – Internacional e 17º ENEMET**, vol. 17, p. 263-270, 2012.
54. PEREIRA, T. M. de M., **Caracterização Térmica (DTG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de Hormônios Bioidênticos (Estriol e Estradiol)**, 2013. Dissertação (Mestrado) – Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
55. MERKA, O., BAHNEMANN, D. W.; WARK, M.; Photocatalytic hydrogen production with non-stoichiometric pyrochlore bismuth titanate, **Catalysis Today**, v. 225, p. 102–110, 2014.
56. HARVEY, W. J., Applications of Ultra-Violet LEDs and Safety Considerations, Disponível em: <https://www.azooptics.com/Article.aspx?ArticleID=1087>. Data de acesso: 19 de novembro de 2021.
57. KWAK, C. H. Effects of carbon doping on TiO<sub>2</sub> for enhanced visible light-driven NO sensing performance, **Materials Letters**, v. 288, p. 1-4, 2021.