



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ABAETETUBA
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE LICENCIATURA EM FÍSICA

RENAN BENJAMIM FERREIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO VANADATO DE BISMUTO

ABAETETUBA-PA

Março/2025

RENAN BENJAMIM FERREIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO VANADATO DE BISMUTO

Trabalho de Curso apresentado à Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Pará, Campus Universitário de Abaetetuba, como requisito final para obtenção do grau de licenciatura plena em Física, sob orientação da Prof^a Dra. Cleidilane Sena Costa.

ABAETETUBA-PA

Março/2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F383s Ferreira, Renan Benjamim.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO VANADATO DE BISMUTO / Renan Benjamim Ferreira. — 2025.

55 f. : il. color.

Orientador(a): Prof^a. Dra. Cleidilane Sena Costa
Trabalho de Conclusão (Graduação) - Universidade

Federal do Pará, Campus Universitário de Abaetetuba,
Curso de Física, Abaetetuba, 2025.

1. Caracterização Estrutural. 2. Síntese no Estado Sólido. 3. BiVO₄.

CDD 530.41



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DE ABAETETUBA

FICHA Nº 26 / 2025 - CABAE (11.09)

Nº do Protocolo: 23073.024291/2025-30

Abaetetuba-PA, 07 de abril de 2025.

RENAN BENJAMIM FERREIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VANADATO DE BISMUTO

Trabalho de Curso apresentado à
Faculdade de Ciência Exatas e Tecnologia
da
Universidade Federal do Pará, Campus de
Abaetetuba, como requisito final para a
obtenção do grau de Licenciado Pleno em
Física.

Data da aprovação: 31/03/2025

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Cleidilane Sena Costa (UFPA - Orientadora)

Prof. Dr. Gabriel Adolfo Cabrera Pasca (UFPA - Examinador interno)

Prof. Dr. Elder Augusto Viana Mota (UFPA - Examinador interno)

(Assinado digitalmente em 11/04/2025 10:56)
CLEIDILANE SENA COSTA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
CABAE (11.09)
Matrícula: ###649#7

(Assinado digitalmente em 08/04/2025 09:25)
ELDER AUGUSTO VIANA MOTA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
CABAE (11.09)
Matrícula: ###308#1

(Assinado digitalmente em 07/04/2025 19:11)
GABRIEL ADOLFO CABRERA PASCA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
CABAE (11.09)
Matrícula: ###312#5

Visualize o documento original em <https://sipac.ufpa.br/public/documentos/index.jsp>
informando seu número: **26**, ano: **2025**, tipo: **FICHA**, data de emissão: **07/04/2025** e o código
de verificação: **35487ecc1f**

AGRADECIMENTOS

Sou extremamente grato a Deus pela dádiva da vida e pela oportunidade de trilhar este caminho acadêmico. Sem Sua direção, cuidado, bondade e amor, nada disso seria possível.

Agradeço à minha família, que sempre esteve ao meu lado, oferecendo amor incondicional, apoio e dedicação ao longo de toda a minha jornada. Aos meus demais familiares e amigos, expresso minha sincera gratidão pelo incentivo contínuo, pelas conversas enriquecedoras e pela amizade que me fortalece.

Aos colegas de graduação e companheiros de pesquisa, minha gratidão por compartilharem comigo desafios, aprendizados e conquistas. A convivência e o apoio mútuo foram fundamentais para tornar esta trajetória mais enriquecedora.

À professora Cleidilane Sena, pelos valiosos ensinamentos transmitidos com dedicação e comprometimento. Ao professor Messias de Souza e ao professor Gabriel Pasca, agradeço pela oportunidade de trabalhar ao lado de profissionais tão inspiradores, pelo incentivo constante e pelas orientações que tanto contribuíram para o meu crescimento acadêmico e profissional. Vocês são referências não apenas como docentes, mas como seres humanos cuja trajetória desejo sempre acompanhar e me inspirar.

Ao professor Artur W. Carbonari e ao Grupo do Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN, agradeço pelo apoio essencial e pela disponibilização dos reagentes necessários para a realização deste trabalho. Também estendo meus agradecimentos ao Grupo de Pesquisa de Materiais Nano e Microestruturados da Amazônia (MNMA), pela colaboração, suporte e infraestrutura concedidos ao longo desses anos de aprendizado e dedicação à pesquisa.

À Beatriz Bentes, responsável pelo Laboratório de Química da UFPA/Abaetetuba, minha sincera gratidão pelo auxílio nos processos de síntese dos materiais. Seu apoio técnico e dedicação foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM) do IPEN, pelo suporte e parceria imprescindíveis ao desenvolvimento deste estudo.

À Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPESP) da UFPA e à Fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisas (FAPESPA), agradeço pelo suporte financeiro que viabilizou a concretização desta pesquisa.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho se tornasse realidade, meu mais sincero muito obrigado.

RESUMO

A síntese e caracterização do Vanadato de Bismuto (BiVO_4) ocorre através de processos que exigem um controle rigoroso das condições experimentais, sendo tradicionalmente conduzidos por métodos químicos e físicos. O BiVO_4 tem atraído crescente interesse na literatura devido às suas propriedades fotocatalíticas, optoeletrônicas e sua aplicação potencial em células solares sensibilizadas e sensores fotoeletroquímicos. Para assegurar a obtenção de uma fase pura e otimizada para tais aplicações, são empregadas técnicas analíticas avançadas, incluindo Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (IF-TR). Essas técnicas permitem a identificação da estrutura cristalina, morfologia e características vibracionais do material, sendo essenciais para a correlação entre os parâmetros de síntese e as propriedades finais do composto. O presente estudo tem como objetivo a obtenção de uma fase monoclinica pura de BiVO_4 , considerada a mais estável e eficiente para diversas aplicações tecnológicas. Para isso, foi sintetizada uma amostra de óxido de bismuto (Bi_2O_3) pelo método sol-gel. Posteriormente, essa amostra foi misturada e moída com óxido de vanádio (V_2O_5) utilizando a técnica de reação no estado sólido, resultando na amostra denominada B1, variando-se a temperatura e o tempo de calcinação para avaliar seu impacto na fase cristalina e morfologia do material. Os resultados obtidos por DRX confirmaram que a amostra apresentou a fase monoclinica pura de BiVO_4 , sem detecção de fases secundárias, evidenciando a eficácia do processo de síntese. As análises por FT-IR e Raman corroboraram esses resultados, revelando bandas vibracionais características do BiVO_4 -monoclinico, compatíveis com a literatura. A caracterização morfológica por MEV indicou que a amostra apresentou morfologia distinta, com partículas parcialmente esféricas com tamanho médio de 2,2 μm , demonstrando que os parâmetros de síntese influenciam significativamente a microestrutura do material. Conclui-se que a rota de síntese adotada permitiu a obtenção eficiente de BiVO_4 -monoclinico em fase única, validado por DRX, FT-IR e Raman. As variações nos tamanhos das partículas destacam a relevância do controle preciso da temperatura e do tempo de calcinação na modulação das propriedades estruturais e morfológicas do material.

Palavras-chave: BiVO_4 ; Síntese no estado sólido; Caracterização estrutural; Fase monoclinica.

ABSTRACT

The synthesis and characterization of Bismuth Vanadate (BiVO_4) occurs through processes that require rigorous control of experimental conditions, and are traditionally conducted by chemical and physical methods. BiVO_4 has attracted increasing interest in the literature due to its photocatalytic and optoelectronic properties and its potential application in sensitized solar cells and photoelectrochemical sensors. To ensure the obtaining of a pure and optimized phase for such applications, advanced analytical techniques are employed, including X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Raman Spectroscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). These techniques allow the identification of the crystal structure, morphology and vibrational characteristics of the material, being essential for the correlation between the synthesis parameters and the final properties of the compound. The present study aims to obtain a pure monoclinic phase of BiVO_4 , considered the most stable and efficient for several technological applications. For this purpose, a sample of bismuth oxide (Bi_2O_3) was synthesized by the sol-gel method. Subsequently, this sample was mixed and ground with vanadium oxide (V_2O_5) using the solid-state reaction technique, resulting in the sample called B1, varying the temperature and calcination time to evaluate its impact on the crystalline phase and morphology of the material. The results obtained by XRD confirmed that the sample presented the pure monoclinic phase of BiVO_4 , with no detection of secondary phases, evidencing the effectiveness of the synthesis process. FT-IR and Raman analyses corroborated these results, revealing vibrational bands characteristic of monoclinic BiVO_4 , compatible with the literature. The morphological characterization by SEM indicated that the sample presented distinct morphology, with partially spherical particles with an average size of 2,2 μm , demonstrating that the synthesis parameters significantly influence the microstructure of the material. It is concluded that the adopted synthesis route allowed the efficient production of monoclinic BiVO_4 in a single phase, validated by XRD, FT-IR and Raman. The variations in particle sizes highlight the relevance of precise control of the temperature and calcination time in modulating the structural and morphological properties of the material.

Keywords: BiVO_4 ; Solid-state synthesis; Structural characterization; Monoclinic phase.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas cristalinas para as fases de Óxido de Bismuto. a) Bi_2O_3 , b) Bi_2O_4 e c) BiO_2	15
Figura 2: Estruturas cristalinas para as fases de Óxido de Vanádio. a) V_2O_3 , b) V_2O_5 , c) VO e d) VO_2	16
Figura 3: Estruturas cristalinas para as fases de Vanadato de Bismuto. a) BiVO_4 - β , b) BiVO_4 - γ e c) BiVO_4 - α	19
Figura 4: Diagrama Físico expressado pela Lei de Bragg.....	24
Figura 5: Esquema do espectro Raman. (a) espalhamento inelástico Raman Stokes, (b) espalhamento elástico Rayleigh, (c) espalhamento inelástico Raman Anti-Stokes	26
Figura 6: Espectro Eletromagnético	27
Figura 7: Mostra como o feixe de IR passa pelo cristal ATR e é refletido na interface entre cristal e amostra	29
Figura 8: Esquema de uma estrutura atômica emitindo energia de raio-X devido à transição eletrônica: (a) bombardeamento de feixe de elétrons; (b) ejeção do elétron da camada interna; (c) transição eletrônica; (d) emissão de energia de Raio-X característica.....	31
Figura 9: Fluxograma dos processos de síntese das amostras	32
Figura 10: Espectro da Difração de Raios-X da amostra B1	36
Figura 11: Espectro DRX de BiVO_4 - α , conforme reportado por Oliveira, A.R.....	36
Figura 12: Refinamento pelo método Rietveld para a amostra B1	37
Figura 13: Espectro Raman para a amostra B1.....	38
Figura 14: a) Espectro Raman do BiVO_4 - α com 5 modos vibracionais b) Espectro Raman do BiVO_4 - α com 6 modos vibracionais.....	39
Figura 15: Espectro de Infravermelho para a amostra B1.....	42
Figura 16: Espectro de Infravermelho do BiVO_4 puro	43

Figura 17: (a) Microscopia Eletrônica de Varredura e (b) Histograma de tamanho de partículas em micrometros c) MEV da região analisada d) Espectroscopia de Dispersão de Energia e e) Mapeamento dos elementos para B1.....44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de Fase, N° ICSD, Sistema Cristalino e Grupo Espacial das possíveis fases para o Óxido de Bismuto14

Tabela 2: Parâmetros de Fase, N° ICSD, Sistema Cristalino e Grupo Espacial das possíveis fases para o Óxido de Vanádio16

Tabela 3: Parâmetros de Fase, N° ICSD, Sistema Cristalino e Grupo Espacial das possíveis fases para o Vanadato de Bismuto.....19

Tabela 4: Parâmetros utilizados para as sínteses das amostras de Óxido de Bismuto. A- amostra, m_{Bi} – massa de Bi metálico, m_{ac} – massa de ácido cítrico, E – etileno glicol, T – temperatura de calcinação, t - tempo de calcinação.....33

Tabela 5: Parâmetros utilizados para as sínteses das amostras de Vanadato de Bismuto após a síntese. A- amostra, m – massa, T – temperatura de calcinação, t - tempo de calcinação33

Tabela 6: Mapeamento elementar para B1.....47

Tabela 7: Mostra o tempo de calcinação, temperatura de calcinação, estrutura cristalina, tamanho do cristalito e tamanho das partículas para a amostra B147

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Função de minimização ponderada dos resíduos quadráticos22

Equação 2: Lei de Bragg23

Equação 3: Equação de Scherrer25

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	11
CAPÍTULO I- REVISÃO DA LITERATURA	14
1.1- Óxido de bismuto	14
1.2- Óxido de vanádio	15
1.3- Vanadato de bismuto.....	17
1.4- Reação por estado solido	20
1.5- Método de Rietveld	21
CAPÍTULO II- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	23
2.1- Análise por difração de Raios X.....	23
2.2- Espectroscopia Raman	25
2.3- Espectroscopia de Infravermelho	27
2.4- Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia	29
CAPÍTULO III- MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1- Síntese do vanadato de bismuto	32
3.2- Caracterização das partículas.....	33
CAPÍTULO IV- RESULTADOS	35
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	48
REFERÊNCIAS.....	50
ANEXOS	

INTRODUÇÃO

O Vanadato de Bismuto (BiVO_4) tem se destacado como um pigmento amarelo de alto desempenho amplamente empregado na indústria de tintas, sendo comercialmente acessível e classificado como um material não tóxico. Sua aplicação viabiliza a substituição de pigmentos à base de substâncias nocivas, como chumbo, cádmio e compostos de cromato, oferecendo, assim, uma alternativa mais segura e ambientalmente sustentável (Sun YF. et al., 2009). Essa funcionalidade decorre, em grande medida, de suas propriedades eletrônicas, especialmente da largura de banda de aproximadamente 2,4 eV, a qual permite absorção eficaz de luz visível, conferindo ao material uma coloração amarela intensa. Além disso, o BiVO_4 apresenta condutividade eletrônica e iônica satisfatória, aspectos que favorecem sua aplicabilidade em dispositivos sensoriais e sistemas eletroquímicos.

Paralelamente à sua utilização como pigmento, o BiVO_4 tem sido explorado em diversas áreas tecnológicas, como sensores de gases, materiais ferroelásticos e eletrólitos para baterias recarregáveis de íons de lítio, em razão de suas propriedades elétricas e estruturais favoráveis (PARK, Y. et al., 2013). Estruturalmente, o material cristaliza na fase monoclinica em condições ambientes, a qual apresenta estabilidade térmica e química, além de favorecer a separação eficiente dos portadores de carga (elétrons e lacunas), aspecto crucial para o aumento da eficiência em processos fotoeletroquímicos. Ademais, a possibilidade de controle sobre a cristalinidade e a morfologia do BiVO_4 permite a modulação de suas propriedades ópticas e eletrônicas, ampliando ainda mais seu potencial em diferentes aplicações tecnológicas. Tais características tornam o BiVO_4 um material funcional versátil, com grande relevância tanto do ponto de vista ambiental quanto tecnológico.

O progresso contínuo das nanotecnologias tem impulsionado significativamente a descoberta e o desenvolvimento de novos nanomateriais, os quais se destacam por apresentarem vantagens substanciais, tais como maiores eficiências, leveza, versatilidade para distintas aplicações e, sobretudo, redução de custos operacionais e produtivos. Em decorrência dessas características, diversos desses materiais já se encontram em processo de comercialização, sendo empregados em setores variados, como os de cosméticos, eletrodomésticos, vestuário, bem como em múltiplos utensílios e equipamentos industriais (Medeiros,

1995).

A crescente relevância das nanotecnologias e das nanociências tem sido amplamente comparada ao impacto da Revolução Industrial do século XIX, tendo em vista sua influência abrangente em áreas estratégicas como energia, medicina, tecnologia da informação, segurança, meio ambiente e indústria. Tal abrangência tem promovido inovações tecnológicas e científicas de grande alcance, transformando significativamente diversos campos do conhecimento (Roco, 2003; Bhushan, 2017).

No contexto da pesquisa e desenvolvimento de novos nanomateriais, destaca-se a síntese de partículas de Vanadato de Bismuto (BiVO_4), um composto promissor devido às suas propriedades fotocatalíticas, particularmente em processos de degradação de poluentes orgânicos e na divisão da molécula de água sob irradiação de luz visível (Kudo & Ueda, 2006). A obtenção dessas partículas pode ser realizada por diferentes métodos sintéticos, tais como a síntese hidrotermal, método sol-gel, coprecipitação ou síntese assistida por micro-ondas, sendo a escolha do método determinante na morfologia, estrutura cristalina e desempenho funcional do material obtido (Gao et al., 2014; Yu et al., 2010). A estrutura monoclinica do BiVO_4 é especialmente desejável por sua elevada eficiência na absorção de luz visível, o que amplia seu potencial de aplicação em tecnologias sustentáveis e ambientalmente amigáveis (Zhang et al., 2012). Os óxidos de vanádio, incluindo o BiVO_4 , têm sido amplamente estudados devido às suas propriedades eletrônicas e estruturais, que os tornam materiais promissores para o armazenamento e conversão de energia. Em particular, as baterias de fluxo redox de vanádio (VRFB) desempenham um papel crucial na acumulação de energia proveniente de fontes renováveis, como a solar e a eólica. Essas baterias possibilitam um fornecimento energético confiável mesmo quando as fontes primárias não estão disponíveis, contribuindo para a estabilidade das redes elétricas sustentáveis (SOARES et al., 2019).

O presente estudo tem como objetivo desenvolver uma metodologia eficiente para a síntese do Vanadato de Bismuto por meio da técnica de reação no estado sólido. Para uma compreensão aprofundada do tema, este trabalho encontra-se estruturado em capítulos. O Capítulo I apresenta uma revisão bibliográfica abrangente sobre conceitos fundamentais, incluindo a utilização do óxido de bismuto, óxido de zinco, vanadato de bismuto, além das técnicas de síntese por reação no estado sólido

e do refinamento estrutural via método de Rietveld. No Capítulo II, são discutidas as técnicas de caracterização empregadas, tais como difração de raios X, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de energia. O Capítulo III detalha os procedimentos experimentais adotados, incluindo as rotas de síntese utilizadas para obtenção do Vanadato de Bismuto puro. No Capítulo IV, são apresentados os resultados obtidos e suas respectivas discussões, com ênfase nas características morfológicas, estruturais e ópticas das amostras analisadas. Por fim, a conclusão sintetiza os principais achados do estudo e propõe perspectivas futuras para pesquisas nessa área.

CAPÍTULO I- REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Óxido de bismuto

Já o bismuto, é um excelente provedor de elétrons pela sua facilidade em sofrer processos de oxidação e em decorrência ele é um elemento integrante da família dos metais, é encontrado em estado sólido na natureza. O Bi é um elemento químico de número atômico 83, pertence à família 5A da tabela periódica, metal com uma estrutura cristalina romboédrica, sendo o primeiro mais comum na natureza.

Os óxidos à base de bismuto têm sido amplamente estudados para aplicação no tratamento de águas residuais por meio de processos fotocatalíticos, apesar de sua eficiência de degradação ser considerada moderada (LEONTIE *et al.*, 2002; KIRUBANITHY *et al.*, 2022). Dentre esses materiais, o óxido de bismuto (Bi_2O_3) destaca-se devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas, apresentando potencial para degradação de poluentes orgânicos.

O Bi_2O_3 pode cristalizar em diferentes fases estruturais. A fase α é a mais estável em temperatura ambiente, enquanto a fase δ se forma em temperaturas elevadas (LEONTIE *et al.*, 2002). O material apresenta um band gap em torno de 3,55 eV, o que influencia sua resposta fotocatalítica e seu desempenho na degradação de contaminantes sob irradiação luminosa.

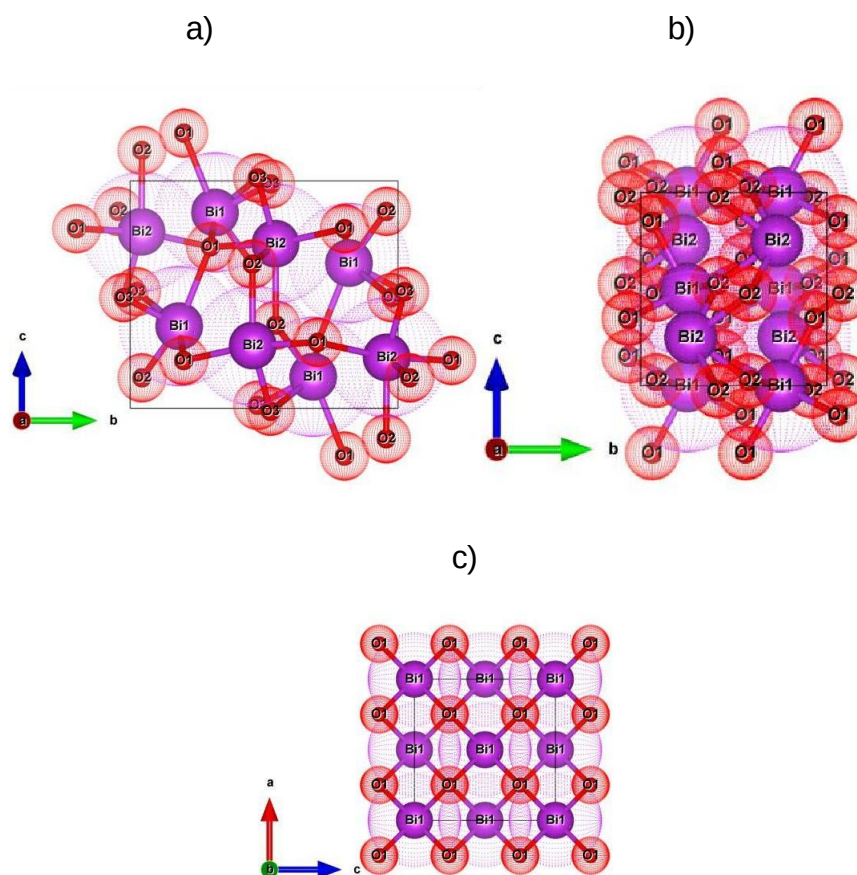
A síntese do Bi_2O_3 pode ser realizada por diferentes métodos, como co-precipitação, solvotérmico, sol-gel, hidrotérmico convencional e hidrotérmico assistido por micro-ondas, sendo que a escolha do método influencia diretamente a morfologia, o tamanho de partícula e as propriedades ópticas do material (KIRUBANITHY *et al.*, 2022).

Tabela 1: Parâmetros de Fase, N° ICSD, Sistema Cristalino e Grupo Espacial das possíveis fases para o Óxido de Bismuto.

FASE	N° ICSD	SISTEMA CRISTALINO	GRUPO ESPACIAL
Bi_2O_3	15072	Monoclínica	P 21/c
Bi_2O_4	79500	Monoclínica	C 12/c1
BiO_2	52731	Cúbica	Fm-3m

Fonte: Autoria própria

Figura 1: Estruturas cristalinas para as fases de Óxido de Bismuto. a) Bi_2O_3 , b) Bi_2O_4 e c) BiO_2 .



Fonte: Autoria própria

1.2 Óxido de vanádio

Os compostos de óxidos de vanádio têm atraído grande interesse da comunidade científica ao longo das últimas décadas, devido às suas propriedades físicas e químicas singulares, que os tornam materiais promissores para diversas aplicações tecnológicas, incluindo catálise, sensores e eletroquímica. Dentre os óxidos de vanádio, apenas quatro formam sólidos nos quais todos os átomos de vanádio apresentam um único estado de oxidação: monóxido de vanádio (VO), trióxido de divanádio (V_2O_3), dióxido de vanádio (VO_2) e pentóxido de divanádio (V_2O_5). Nesses compostos, o vanádio assume, respectivamente, os estados de oxidação +2, +3, +4 e +5 (AVANSI, 2010).

Dentre os óxidos de vanádio, o pentóxido de vanádio (V_2O_5) destaca-se por ser a fase mais estável, além de possuir um conjunto de propriedades estruturais e

eletrônicas que o tornam um dos compostos mais estudados da família dos óxidos de vanádio. Sua estrutura lamelar permite a intercalação de íons, conferindo-lhe alta versatilidade em aplicações tecnológicas (AVANSI, 2010).

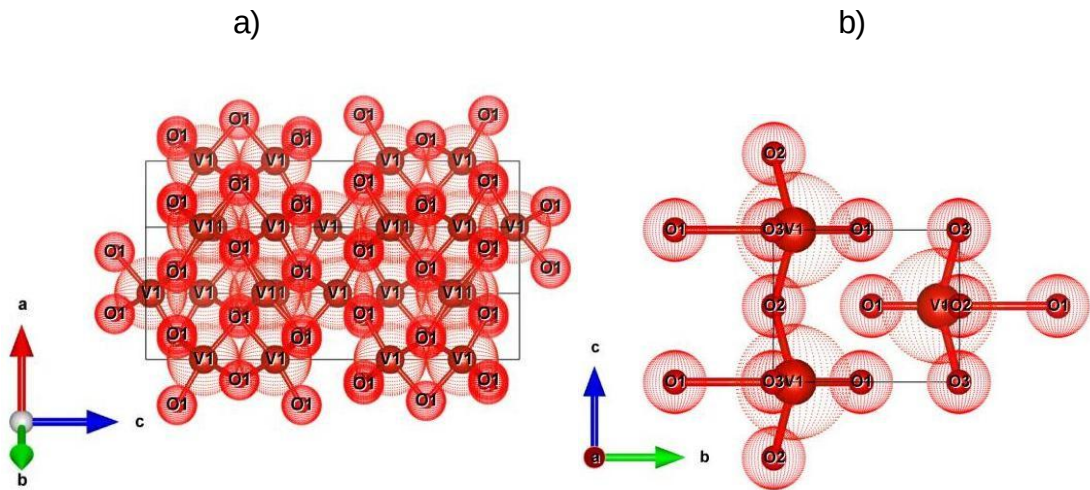
O V_2O_5 tem sido amplamente investigado devido às suas diversas aplicações, sendo utilizado como catalisador heterogêneo em reações de oxidação seletiva, na fabricação de sensores de gases e na óptica, além de apresentar grande potencial na área de armazenamento de energia, como em baterias de íons lítio e supercapacitores (MANHÃES, 2018; SANTOS, 2014; OLIVEIRA, 2006). Sua elevada estabilidade térmica e capacidade redox fazem dele um material essencial em processos industriais, como na produção de ácido sulfúrico e na oxidação de hidrocarbonetos.

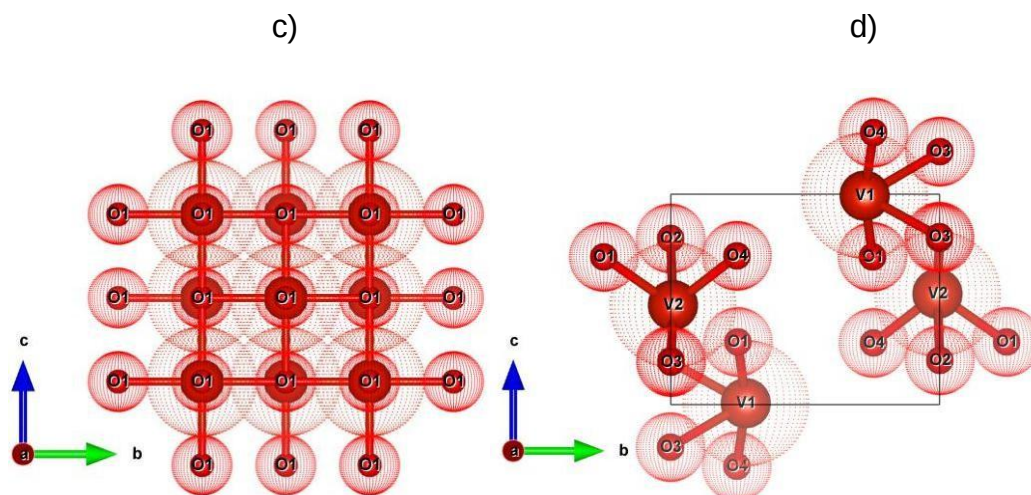
Tabela 2: Parâmetros de Fase, N° ICSD, Sistema Cristalino e Grupo Espacial das possíveis fases para o Óxido de Vanádio.

FASE	N° ICSD	SISTEMA CRISTALINO	GRUPO ESPACIAL
V_2O_3	1869	Trigonal	R-3cH
V_2O_5	15798	Ortorrômico	PmnmS
VO	28681	Cúbica	Fm-3m
VO_2	1501	Triclínica	P 1-1

Fonte: Autoria própria

Figura 2: Estruturas cristalinas para as fases de Óxido de Vanádio. a) V_2O_3 , b) V_2O_5 , c) VO e d) VO_2 .





Fonte: Autoria própria

1.3 Vanadato de bismuto

Atualmente, o Vanadato de Bismuto (BiVO_4) tem despertado considerável interesse na área da fotocatalise, especialmente devido à sua capacidade de absorção na região do espectro visível, o que o torna um material promissor para aplicações como a degradação de corantes orgânicos e a produção de hidrogênio (SMILYK *et al.*, 2019). A fotocatalise consiste em um processo no qual um material semicondutor é ativado por radiação luminosa — geralmente na faixa do ultravioleta ou do visível, promovendo a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Esse fenômeno gera pares elétron-lacuna (ou elétron-buraco), isto é, uma dupla composta por um elétron livre na banda de condução e uma lacuna (buraco positivo) deixada na banda de valência.

Esses pares carregados podem migrar para a superfície do material, onde participam de reações de oxidação e redução: os elétrons podem reduzir espécies como o oxigênio molecular (O_2) a radicais superóxidos (O_2^-), enquanto as lacunas podem oxidar moléculas de água ou íons hidroxila (OH^-), gerando radicais hidroxila (OH), ambos altamente reativos. Tais espécies reativas são capazes de degradar poluentes orgânicos ou até mesmo promover a quebra da molécula de água, liberando hidrogênio o que evidencia o grande potencial do processo fotocatalítico em aplicações ambientais e energéticas.

Segundo Kudo e Hiji (1999, apud RIBEIRO, 2020, p. 20), os catalisadores à base de bismuto têm atraído atenção devido ao seu menor valor de band gap e à

presença de uma banda de valência mais dispersa, características que favorecem a mobilidade das lacunas fotogeradas e, conseqüentemente, aprimoram as reações de oxidação. Essas propriedades estruturais e eletrônicas do BiVO_4 contribuem para a eficiência do processo fotocatalítico sob luz visível.

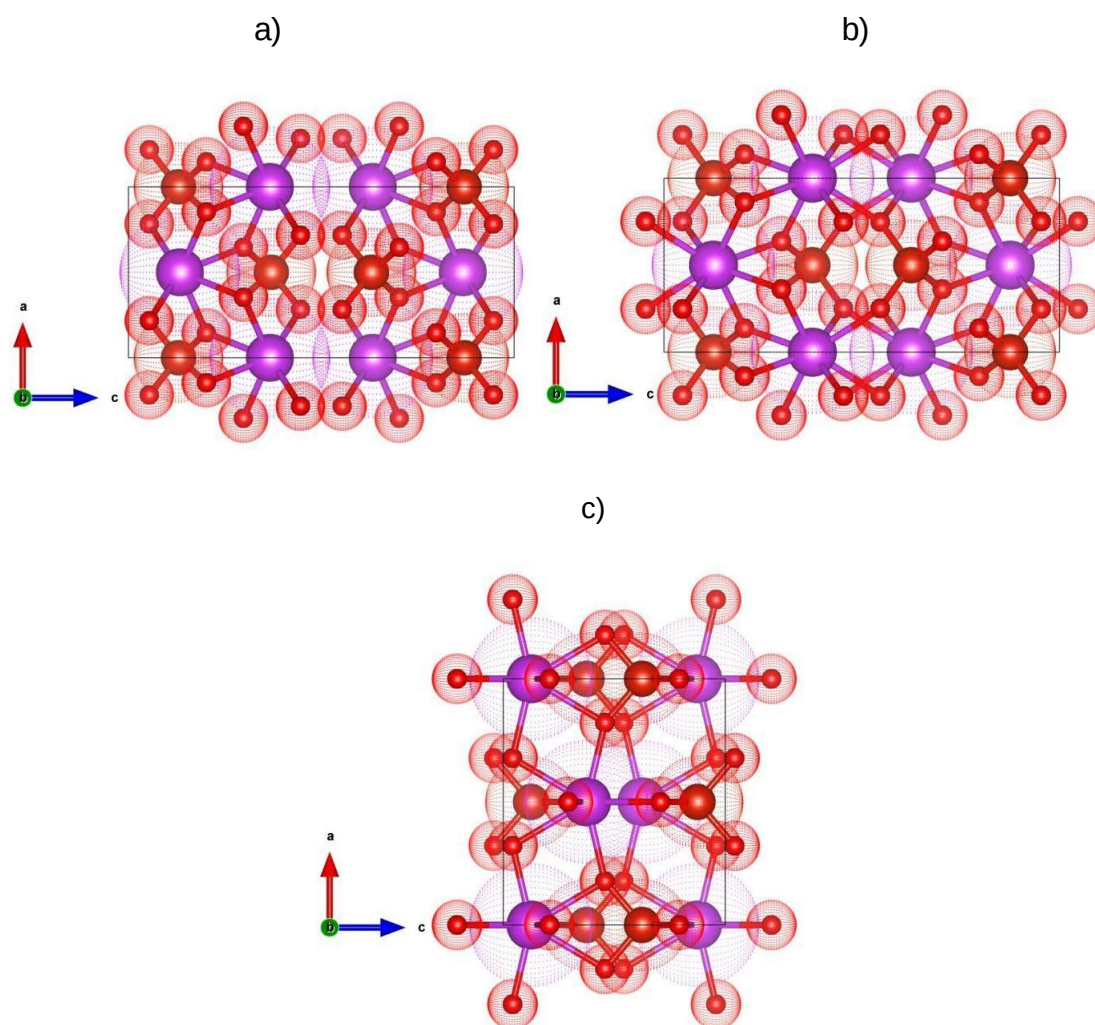
Além disso, quando comparado a outros materiais comumente utilizados em fotocatalise, como prata, titânio e ouro, o BiVO_4 apresenta um custo de produção significativamente inferior, o que o torna uma alternativa economicamente viável. Sua capacidade de absorver fótons na faixa do visível permite o aproveitamento direto da luz solar como fonte de excitação, fator crucial para sua ampla aplicabilidade em reações sustentáveis e com menor demanda energética. O BiVO_4 apresenta três principais estruturas cristalinas: duas tetragonais e uma monoclinica. A estrutura monoclinica, denominada scheelita, pertence ao grupo espacial $I2/b$ e é a fase mais ativa fotocataliticamente. As estruturas tetragonais, do tipo scheelita e zircônia, estão associadas aos grupos espaciais $I41/a$ e $I41/amd$, respectivamente (PARK *et al.*, 2013; NAGABHUSHANA *et al.*, 2015). A estrutura tetragonal do tipo zircônia apresenta um band gap em torno de 2,9 eV, o que restringe sua absorção de energia à região do ultravioleta. Nessa fase, a transição eletrônica ocorre do orbital 2p do oxigênio (O) para o orbital 3d do vanádio (V). Por outro lado, a estrutura monoclinica, com um band gap de aproximadamente 2,4 eV, absorve energia solar na região do visível, e sua transição eletrônica se dá do orbital híbrido Bi $6s^2$ - O 2p para o orbital 3d do V. A estrutura tetragonal do tipo scheelita também possui um band gap na região do visível, porém apresenta uma atividade fotocatalítica inferior à da estrutura monoclinica, devido à ausência de distorções estruturais que favoreçam a separação das cargas fotogeradas (PARK *et al.*, 2013; ZHOU *et al.*, 2015; TOKUNAGA *et al.*, 2001). As estruturas scheelitas estão representadas na Figura 3.

Tabela 3: Parâmetros de Fase, N° ICSD, Sistema Cristalino e Grupo Espacial das possíveis fases para o Vanadato de Bismuto.

FASE	N° ICSD	SISTEMA CRISTALINO	GRUPO ESPACIAL
BiVO_4 - β	100601	Sheelite tetragonal	I 41/a
BiVO_4 - γ	100733	Zircão tetragonal	I 41/amd
BiVO_4 - α	112081	Sheelite Monoclínica	I 112/b

Fonte: Autoria própria

Figura 3: Estruturas cristalinas para as fases de Vanadato de Bismuto. a) BiVO_4 - β , b) BiVO_4 - γ e c) BiVO_4 - α



Fonte: Autoria própria

1.4 Reação por estado sólido

A síntese de materiais multicomponentes pela técnica de reação no estado sólido envolve a interação entre óxidos e/ou carbonatos por meio de uma sequência de operações que inclui moagem, mistura e tratamento térmico. A eficiência dessa técnica está diretamente relacionada a diversos fatores que influenciam a cinética das reações, tais como a temperatura de processamento, a distribuição de tamanho de partícula (DTP) das matérias-primas e a efetividade da mistura (Cabreton, M.D. 2007; Carmo, J.R. 2011).

A temperatura exerce um papel crucial nas reações em estado sólido, pois representa a energia de ativação necessária para superar a barreira termodinâmica entre reagentes e produtos. A magnitude dessa energia determina a taxa de reação e a extensão da conversão dos reagentes, sendo um fator determinante na obtenção de um material final com características estruturais e químicas desejadas.

Além disso, a distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas influencia diretamente a reatividade dos sólidos. Em geral, partículas menores tendem a ser consumidas mais rapidamente do que partículas maiores devido à sua maior área superficial específica, o que favorece a difusão dos reagentes e a interação química entre as espécies reativas. Conforme destacado por Cabreton (2007), a velocidade da reação por unidade de volume está diretamente associada ao raio das partículas individuais e sofre variações em função de parâmetros como área e energia superficial, velocidade de dissolução, sublimação, dissociação, reatividade química e espessura da camada de produto formada durante o processo. A presença dessa camada pode, por sua vez, influenciar a velocidade de difusão dos íons ou átomos através do sólido, impactando a cinética global da reação.

Outro aspecto relevante na síntese por reação no estado sólido é a natureza e o número de pontos de contato entre as partículas dos reagentes. Diferentemente das reações em meio líquido ou gasoso, nas quais os reagentes apresentam mobilidade significativa, as partículas sólidas permanecem estacionárias, dependendo, portanto, dos pontos de contato iniciais para promover a interação reativa entre os componentes (Cabreton, M.D. 2007). A eficiência da síntese depende, assim, da obtenção de uma mistura homogênea e de um contato efetivo entre as partículas, fatores que contribuem para a uniformidade química e estrutural do produto final.

Adicionalmente, estudos na literatura indicam que o controle da estequiometria e da morfologia dos reagentes, bem como a utilização de técnicas auxiliares, como moagem de alta energia, podem otimizar a taxa de reação e reduzir a temperatura de processamento necessária para a formação da fase desejada. Estratégias como a introdução de aditivos ou a modificação da atmosfera de síntese também podem ser exploradas para aprimorar a difusão dos íons no sólido e minimizar a formação de fases secundárias indesejadas.

Dessa forma, a síntese no estado sólido constitui um método amplamente utilizado para a produção de materiais cerâmicos e compostos inorgânicos de alto desempenho, sendo fundamental o controle preciso dos parâmetros experimentais para assegurar a reprodutibilidade e a qualidade do produto final.

1.5 Método de Rietveld

O Método de Rietveld (MR) é uma técnica amplamente utilizada na análise de materiais policristalinos, permitindo o refinamento de estruturas cristalinas com alta precisão. Esse método baseia-se na modelagem matemática dos parâmetros instrumentais e da amostra, com o objetivo de descrever o padrão total de difração obtido pelo método do pó (RIETVELD, 1967, 1969). A principal vantagem do MR em relação a outras abordagens é sua capacidade de ajustar o padrão de difração inteiro, em vez de apenas parâmetros individuais dos picos, tornando-o uma ferramenta essencial em cristalografia de raios X e de nêutrons.

Originalmente, Rietveld (1967) propôs que a função de perfil dos picos de difração seguisse uma distribuição Gaussiana, cuja largura à meia altura ($FWHM^2$) era descrita segundo o formalismo desenvolvido por Caglioti, Paoletti e Ricci (1958). A partir da $FWHM$, é possível obter informações relevantes sobre as propriedades microestruturais da amostra, como o tamanho médio de cristalito e a microdeformação da rede cristalina (PATTERSON, 1939; WILLIAMSON; HALL, 1953).

Com a evolução do método, a descrição dos perfis dos picos passou a ser feita utilizando a função Pseudo-Voigt, que corresponde a uma combinação linear entre distribuições Gaussiana e Lorentziana. A razão entre as contribuições dessas distribuições varia em função do ângulo 2θ , permitindo um ajuste mais preciso dos perfis de difração, especialmente para equipamentos com diferentes condições instrumentais (YOUNG, 2002). Além disso, diversos formalismos têm sido propostos

para aprimorar essa descrição, incluindo abordagens que consideram o efeito da assimetria dos picos e a influência das condições experimentais (THOMPSON; COX; HASTINGS, 1987).

Uma das aplicações mais relevantes do Método de Rietveld é a quantificação de fases cristalinas em amostras multicomponentes. A fração em massa de cada fase pode ser determinada com base na intensidade relativa dos padrões de difração, considerando fatores estruturais e parâmetros de escala apropriados (HILL; HOWARD, 1987). Esse aspecto é de grande importância em diversas áreas, como a caracterização de cimento, catalisadores, solos, minérios e materiais avançados.

O Método de Rietveld foi desenvolvido pelo físico holandês Hugo M. Rietveld e, inicialmente, aplicado ao refinamento de estruturas cristalinas utilizando dados de difração de nêutrons (RIETVELD, 1967, 1969). Com a publicação de seus trabalhos nos anos de 1967 e 1969, o método tornou-se amplamente conhecido e, posteriormente, foi adaptado para dados de difração de raios X, expandindo sua aplicabilidade para uma variedade de sistemas cristalinos. O princípio do MR consiste em ajustar um padrão de difração teórico, calculado a partir de informações cristalográficas, ao padrão experimentalmente obtido. Esse ajuste é realizado por meio da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades de difração calculadas e observadas, utilizando o método dos mínimos quadrados ponderados, (Equação 1).

$$S_y = \sum_i w_i (y_{obs} - y_{cal})^2 \text{ (Equação 1)}$$

A evolução contínua do Método de Rietveld tem levado ao desenvolvimento de novos modelos matemáticos e algoritmos computacionais mais sofisticados, aprimorando sua precisão e eficiência. Atualmente, softwares como GSAS-II (LARSON; VON DREELE, 2004) e FullProf (RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 1993) são amplamente utilizados para a aplicação do método em diferentes contextos científicos e industriais.

CAPÍTULO II- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.1 Difração de Raios X

A descoberta dos raios X ocorreu em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen, enquanto investigava a luminescência gerada por raios catódicos em um tubo de Crookes. A radiação recebeu o nome "raios X" devido à sua natureza desconhecida na época. Pouco tempo depois, foi constatado que essa radiação possuía a capacidade de sensibilizar filmes fotográficos de maneira similar à luz visível, mas com um poder de penetração significativamente superior, o que resultou no desenvolvimento da radiografia (CULLITY, 1956, p.1).

Os raios X são gerados quando partículas eletricamente carregadas, dotadas de energia cinética suficiente, sofrem uma brusca desaceleração. Em um tubo de raios X, uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos são empregados na geração da radiação. Os elétrons são acelerados por uma alta voltagem aplicada entre os eletrodos e são direcionados ao ânodo, onde ocorrem colisões que resultam na emissão de raios X em todas as direções (CALLISTER, 2008).

A difração de raios X (DRX) é uma técnica fundamental para a análise estrutural de materiais, sendo amplamente utilizada para a identificação de fases cristalinas, a caracterização composicional e a investigação do grau de ordem ou desordem em curto e longo alcance (SOUZA, 2015). A identificação de um material cristalino pode ser realizada por comparação do difratograma obtido com padrões de DRX conhecidos, visto que cada material possui um padrão de difração característico e único (BORGES, 2014; SANTOS, 2016; SOUZA, 2015).

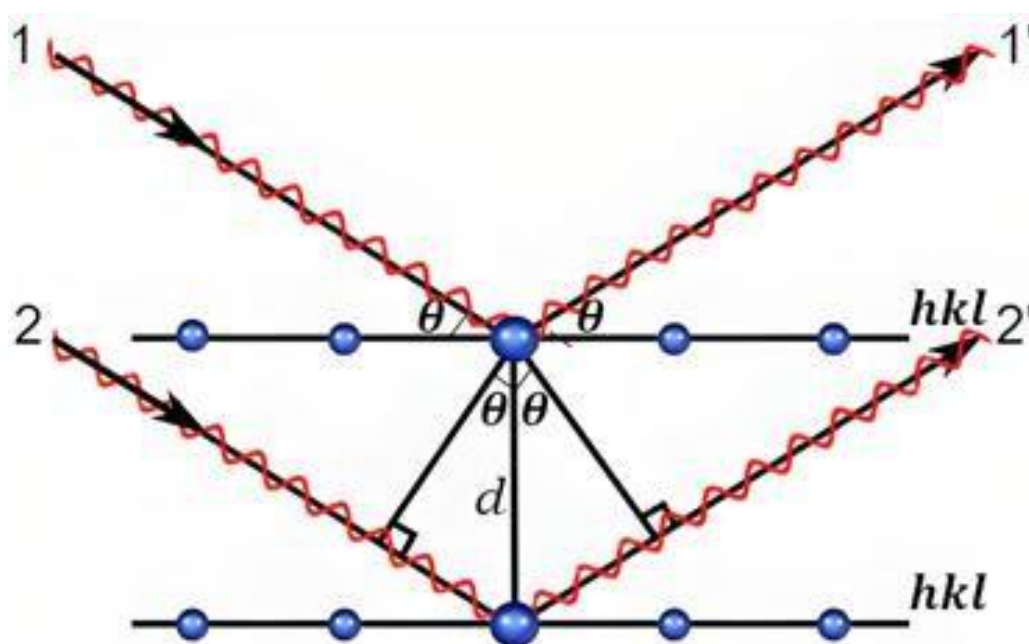
A técnica de difração de raios X é amplamente empregada para investigar a organização estrutural de materiais, permitindo a distinção entre materiais cristalinos, que apresentam ordem a longo alcance, e materiais amorfos, que carecem dessa ordem (CALLISTER, 2014; SHRIVER, 2008). A difração de raios X baseia-se na equação desenvolvida por William Lawrence Bragg em 1913, (Equação 2)..

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \text{ (Equação 2)}$$

Quando a diferença de percurso entre duas frentes de onda incidentes é um múltiplo inteiro do comprimento de onda, estabelece-se uma condição de interferência construtiva, a qual promove o aumento da intensidade dos fótons detectados e resulta

na formação de picos característicos no difratograma. Neste contexto, considera-se o modelo de frente de onda esférica, no qual as ondas difratadas a partir dos planos cristalinos de um material se propagam como frentes de onda que interferem entre si conforme os critérios estabelecidos pela Lei de Bragg. A disposição espacial e a intensidade desses picos são características únicas de cada substância, conferindo à difração de raios X (DRX) um papel fundamental na identificação e caracterização da estrutura de sólidos cristalinos.

Figura 4: Diagrama Físico expressado pela Lei de Bragg.



Fonte: Jessenia B. (2023)

Além da identificação das fases cristalinas presentes em uma amostra, os dados obtidos por difração de raios X (DRX) podem ser empregados na estimativa do tamanho médio dos cristalitos, utilizando-se a equação de Scherrer (LIFSHIN, 1999). Cristalitos são definidos como regiões de uma partícula que apresentam um arranjo cristalino ordenado e contínuo (Equação 3), também conhecidos como domínios coerentemente difratantes. Em materiais policristalinos, uma única partícula pode conter múltiplos cristalitos, os quais são delimitados por defeitos estruturais, como contornos de grão ou discordâncias. A determinação do tamanho médio desses cristalitos é de grande relevância para a caracterização microestrutural de materiais, especialmente em estudos que envolvem síntese, processamento ou modificações estruturais em escala nanométrica.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 3})$$

O fenômeno de difração ocorre quando a direção da onda incidente é desviada devido à interação com a densidade eletrônica dos átomos do material, originando um padrão de interferência construtiva. Esse processo foi descoberto em 1912 por William Bragg, que formulou a Lei de Bragg, consolidando os princípios da difração de raios X (CULLITY, 1956).

2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman fundamenta-se no fenômeno do espalhamento inelástico da luz, o qual resulta da interação entre a radiação eletromagnética incidente e as moléculas presentes em uma amostra. Quando um fóton incide sobre uma molécula, a interação pode resultar em espalhamento elástico ou inelástico. No caso do espalhamento elástico, conhecido como espalhamento Rayleigh, a molécula comporta-se como uma esfera rígida, de modo que o fóton é disperso sem alteração em sua energia, mantendo, portanto, a mesma frequência da radiação incidente.

Por outro lado, no espalhamento inelástico, o comportamento da molécula difere, permitindo a troca de energia entre o fóton e a estrutura molecular. Esse fenômeno ocasiona a modificação da energia do fóton espalhado em relação ao fóton incidente, sendo possível, por exemplo, a excitação de modos vibracionais ou rotacionais da molécula (WALKER, 1962).

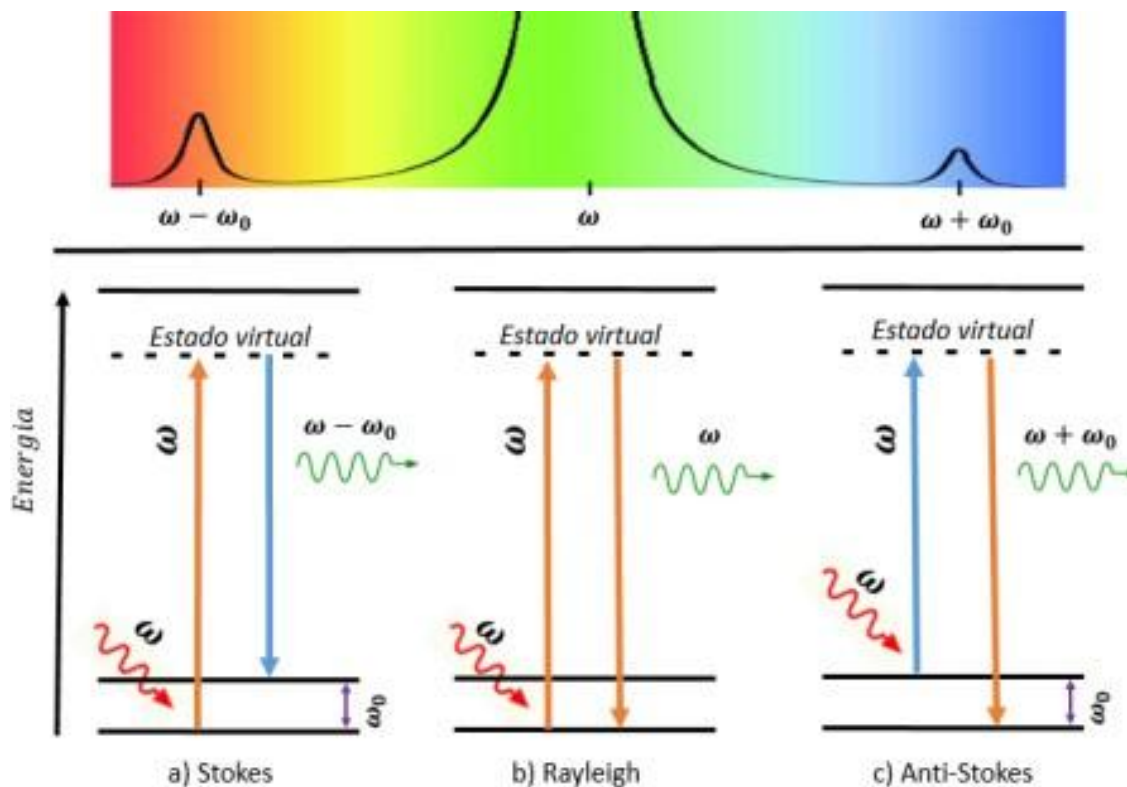
Tal processo ocorre através de um mecanismo intermediário, conhecido como estado virtual. Diferente de um estado excitado real, o estado virtual não corresponde a um nível de energia quantizado da molécula; trata-se, portanto, de um estado transitório e não estacionário, cuja existência é permitida pelas regras da mecânica quântica, mais especificamente pelo princípio da incerteza de Heisenberg. Durante a interação com o campo eletromagnético, a molécula é momentaneamente promovida a esse estado virtual, a partir do qual ocorre o espalhamento da radiação com ganho ou perda de energia, dependendo do tipo de transição envolvida.

A espectroscopia Raman tem aplicação ampla e relevante na caracterização de materiais, uma vez que permite a obtenção de informações precisas acerca da estrutura molecular, dos estados vibracionais e das interações químicas envolvidas.

Tal técnica é utilizada em diversas áreas do conhecimento, como a análise de compostos orgânicos e inorgânicos, nanotecnologia, biomedicina e ciências dos materiais (LONG, 2002).

O espalhamento Raman pode manifestar-se de duas maneiras distintas. A primeira, denominada efeito Stokes, ocorre quando o fóton incidente interage com uma molécula em seu estado fundamental, promovendo-a a um estado virtual. Em seguida, a molécula relaxa para um nível vibracional excitado, liberando um fóton com energia inferior à da radiação incidente, uma vez que parte dessa energia foi transferida à molécula. A segunda manifestação, conhecida como efeito Anti-Stokes, ocorre quando a molécula já se encontra em um estado vibracional excitado antes da interação. Após a absorção da energia do fóton e passagem pelo estado virtual, a molécula retorna ao estado fundamental, emitindo um fóton com energia superior à da radiação incidente (BRAZ, 2014).

Figura 5: Esquema do espectro Raman. (a) espalhamento inelástico Raman Stokes, (b) espalhamento elástico Rayleigh, (c) espalhamento inelástico Raman Anti-Stokes.



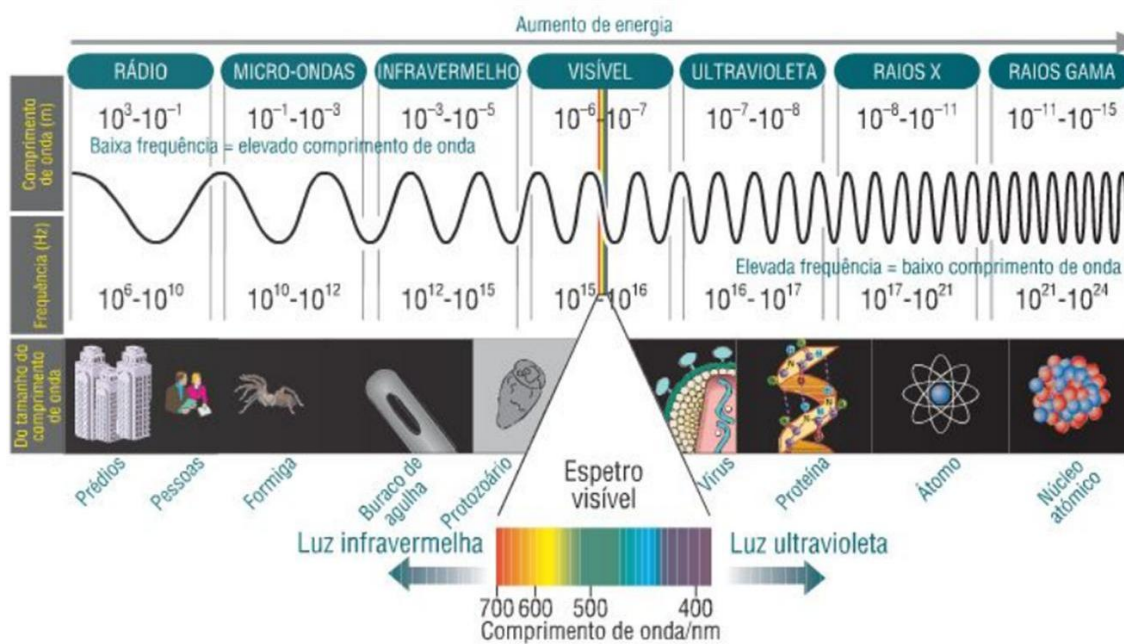
Fonte: Katherine (2018)

2.3 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais com base na interação da radiação infravermelha com a matéria. Seu princípio fundamental reside no fato de que a absorção da radiação infravermelha ocorre quando a energia incidente coincide com a frequência natural de vibração das ligações químicas ou grupos funcionais presentes em uma molécula. Como cada ligação apresenta um modo de vibração característico, diferentes bandas de absorção são geradas, permitindo a identificação das estruturas químicas presentes na amostra (NAKAMOTO, 1997).

A espectroscopia de infravermelho (IR) é uma técnica de espectroscopia de absorção na qual a energia absorvida está localizada na região do infravermelho do espectro eletromagnético. A técnica pode ser empregada na análise de diversas amostras, incluindo sólidos, líquidos e gases, sendo particularmente útil na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos devido à sua capacidade de fornecer informações detalhadas sobre grupos funcionais e estruturas moleculares.

Figura 6: Espectro Eletromagnético.



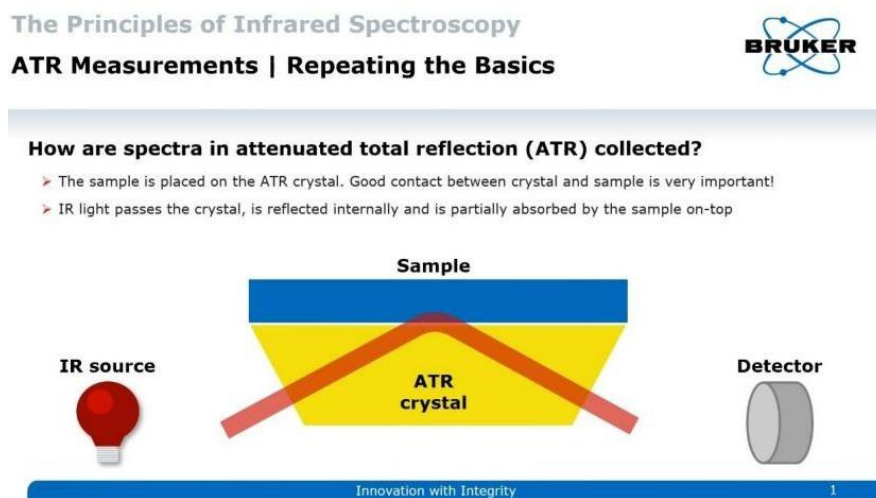
Fonte: Siqueira (2019)

A técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR) é um método de amostragem amplamente utilizado em conjunto com a espectroscopia FT-IR. O ATR permite a análise direta de amostras no estado sólido ou líquido sem a necessidade de preparo prévio, tornando o processo mais eficiente e reduzindo possíveis interferências causadas pela manipulação da amostra. Além disso, em comparação com o método tradicional de transmissão, o ATR-IR apresenta vantagens significativas, como a independência em relação à espessura da amostra e a redução dos efeitos da forte absorção da radiação infravermelha em meios altamente absorventes, como soluções aquosas (MEDEIROS, 2009).

A espectroscopia ATR-IR é aplicável aos mesmos sistemas químicos e biológicos analisáveis por transmissão-IR. No entanto, devido à limitação do comprimento do caminho óptico na amostra, o ATR minimiza os desafios associados à absorção excessiva de radiação infravermelha, permitindo uma análise mais precisa de amostras espessas ou opacas (Figura 7). A técnica baseia-se em reflexões internas múltiplas da radiação infravermelha dentro de um cristal de ATR, promovendo a penetração superficial da energia infravermelha na amostra. A profundidade de penetração, que normalmente varia entre 0,5 e 5 micrômetros, depende do comprimento de onda da radiação incidente e do índice de refração do cristal e da amostra.

Devido à sua versatilidade e facilidade de uso, a ATR tornou-se uma das tecnologias de amostragem mais difundidas na espectroscopia FT-IR, sendo empregada em diversas áreas, como análise de polímeros, fármacos, biomateriais, alimentos e monitoramento de processos industriais. Além disso, a possibilidade de utilização de sondas de eixo único para o monitoramento de processos industriais reforça a aplicabilidade da ATR em análises tanto no infravermelho próximo (NIR) quanto no infravermelho médio (MIR), proporcionando maior flexibilidade analítica e permitindo estudos em tempo real.

Figura 7: Mostra como o feixe de IR passa pelo cristal ATR e é refletido na interface entre cristal e amostra.



Fonte: Guia para FT-IR (2025)

Em comparação com o método de transmissão, onde a trajetória do feixe depende da espessura da amostra, a ATR se destaca pela sua capacidade de fornecer espectros consistentes independentemente da espessura do material analisado. Por exemplo, uma amostra sólida pode ter uma espessura variando de 100 micrômetros a 100 milímetros sem que haja alterações significativas no espectro registrado. Além disso, no caso de amostras fluidas ou pastosas, apenas a porção em contato com a superfície do cristal de ATR contribui para a absorção detectada, permitindo uma análise seletiva e precisa das fases líquidas presentes no sistema (MEDEIROS, 2009).

Assim, a espectroscopia FT-IR associada à técnica ATR representa uma abordagem robusta e altamente eficiente para a caracterização de materiais, proporcionando informações estruturais detalhadas e sendo amplamente aplicada em pesquisas acadêmicas, desenvolvimento tecnológico e controle de qualidade em diversas indústrias.

2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Dispersão de Energia

A espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS) é uma técnica de microanálise amplamente utilizada na caracterização química de materiais. Quando acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), essa técnica se torna ainda

mais eficaz, permitindo não apenas a obtenção de imagens de alta resolução, mas também a análise elementar de áreas específicas da amostra (Ferrer-Eres *et al.*, 2010).

A MEV é uma caracterização que emprega um feixe de elétrons para explorar a superfície de um material, gerando imagens tridimensionais com elevado nível de detalhe. Esse processo ocorre devido à interação dos elétrons incidentes com a amostra, resultando na emissão de diversos sinais, incluindo os raios-X característicos que são detectados pelo sistema EDS (Goldstein *et al.*, 2003). O EDS, por sua vez, permite uma análise qualitativa e semiquantitativa da composição química do material, uma vez que sua precisão se restringe à superfície analisada. Dessa forma, a técnica fornece uma estimativa das concentrações elementares presentes, sendo uma ferramenta valiosa para a caracterização de materiais em diversas áreas, como ciências dos materiais, engenharia, geociências e biomedicina (Duarte *et al.*, 2003; Dedavid *et al.*, 2007, p. 11).

Para que a análise seja realizada de maneira eficaz, a preparação da amostra é um fator determinante. A topografia do material influencia diretamente na qualidade dos resultados obtidos, sendo recomendado que a amostra apresente uma superfície plana e bem polida para minimizar os efeitos de dispersão dos elétrons e garantir maior precisão na detecção dos elementos químicos (Ferrer-Eres *et al.*, 2010).

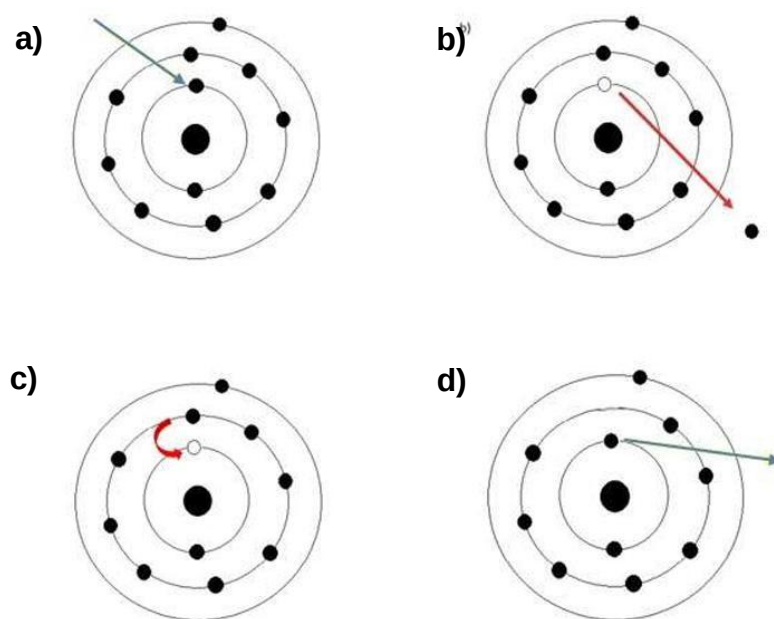
O princípio de funcionamento do EDS baseia-se na detecção dos raios-X característicos emitidos pela amostra quando esta é submetida ao bombardeamento de um feixe de elétrons. Inicialmente, a amostra é colocada na câmara do MEV, onde é submetida a vácuo para evitar a dispersão do feixe eletrônico. Em seguida, a área de interesse é selecionada para a análise.

Durante o bombardeamento eletrônico (Figura 8a), elétrons altamente energéticos, emitidos pela fonte do microscópio, interagem com os átomos da amostra. Essa interação pode resultar na ejeção de elétrons das camadas internas dos átomos presentes na superfície da amostra (Figura 8b), criando uma vacância. Para restaurar o equilíbrio energético, elétrons de camadas mais externas preenchem essa vacância (Figura 8c), liberando energia na forma de raios-X característicos (Figura 8d). A energia desses raios-X é então detectada pelo sistema EDS, que converte as informações em um espectro de energia, permitindo a identificação dos

elementos químicos presentes na amostra (Scoutaris *et al.*, 2014; Goldstein *et al.*, 2003). Cada elemento químico possui uma assinatura espectral única, definida pelas energias específicas dos fótons de raios-X emitidos durante a transição eletrônica. Dessa forma, a técnica EDS permite a identificação precisa dos constituintes elementares da amostra, tornando-se um método essencial para análises composicionais em diversas áreas científicas e tecnológicas. No entanto, vale ressaltar que a resolução espacial da técnica é limitada pela profundidade de penetração dos elétrons na amostra, que pode variar conforme o material analisado e as condições operacionais do microscópio (Goldstein *et al.*, 2003).

Além disso, a calibração adequada do equipamento e a escolha apropriada dos parâmetros de análise, como a voltagem de aceleração e o tempo de aquisição dos espectros, são fundamentais para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos (Dedavid *et al.*, 2007). Assim, a espectroscopia por energia dispersiva de raios-X, aliada ao MEV, representa uma poderosa ferramenta para a caracterização de materiais, contribuindo significativamente para o avanço das investigações científicas e tecnológicas.

Figura 8: Esquema de uma estrutura atômica emitindo energia de raio-X devido à transição eletrônica: (a) bombardeamento de feixe de elétrons; (b) ejeção do elétron da camada interna; (c) transição eletrônica; (d) emissão de energia de Raio-X característica.



Fonte: Martins V. *et al.* (2021)

CAPÍTULO III- MATERIAIS E MÉTODOS

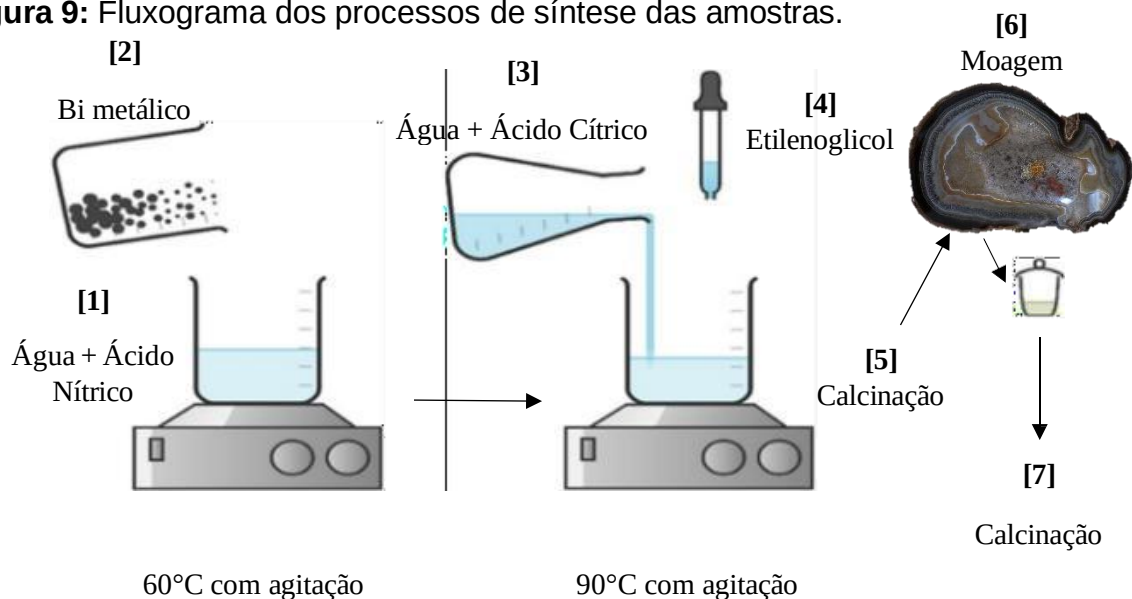
3.1 Síntese do Vanadato de Bismuto

De modo geral, foi sintetizada uma amostra de óxido de bismuto pelo método sol-gel e uma amostra de Vanadato de Bismuto via reação em estado sólido conforme o plano de trabalho. A amostra de Vanadato de Bismuto foi caracterizada por Difração de Raio X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).

Para a síntese da amostra de óxido de bismuto, o bismuto (Bi) metálico foi disperso em uma solução pré-aquecida à 60°C de água destilada e ácido nítrico. Em seguida, foi adicionado outra solução de água destilada e ácido cítrico e gotas de etilenoglicol. A solução permaneceu sob agitação constante a 90°C até a formação do gel, que logo em seguida, foi calcinado a 5°C/min a 500°C por 6h para obter o óxido de bismuto (Bi_2O_3) em pó (Figura 9).

Na tabela 4 vemos as quantidades dos materiais utilizados na síntese. Para a amostra de Vanadato de Bismuto (BiVO_4) sintetizada por reação em estado sólido, a amostra de óxido de bismuto (Bi_2O_3) foi moída com o pentóxido de vanádio (V_2O_5) na proporção de 2:1= Bi_2O_3 : V_2O_5 , por cerca de 10 minutos e, esta foi chamada de B1, respectivamente, conforme vemos na tabela 5. A amostra B1 foi recozida a 800°C por 15h, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

Figura 9: Fluxograma dos processos de síntese das amostras.



Fonte: Autoria própria

Tabela 4: Parâmetros utilizados para as sínteses das amostras de Óxido de Bismuto.

A- amostra, m_{Bi} – massa de Bi metálico, m_{ac} – massa de ácido cítrico, E – etileno glicol, T – temperatura de calcinação, t - tempo de calcinação.

A	M_{Bi} (g)	M_{AC} (g)	E(g)	T (°C)	T (h)
A1	0,9168	1,8006	6,16	500	6

Fonte: Autoria própria

Tabela 5: Parâmetros utilizados para as sínteses das amostras de Vanadato de Bismuto após a síntese. A- amostra, m – massa, T – temperatura de calcinação, t - tempo de calcinação.

A	M_{BiVO_4} (g)	T (C°)	T(h)
A1+ V_2O_5 = B1	0,4493	800	15

Fonte: Autoria própria

3.2 Caracterização das partículas

A amostra de $BiVO_4$ foi submetida a ensaios de difração de raios-X (DRX) com o objetivo de investigar sua interação com a radiação eletromagnética e determinar suas propriedades cristalográficas, incluindo a identificação das fases cristalinas, o grau de cristalinidade e a proporção de fases presentes.

A aquisição dos dados foi conduzida em uma varredura angular 2θ na faixa de 10° a 90° , com um passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 0,05 segundos por passo. A escolha desse parâmetro permitiu uma análise detalhada da estrutura cristalina, garantindo uma melhor resolução dos picos de difração e a identificação precisa das fases presentes na amostra.

Além da DRX, a amostra foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), técnicas fundamentais para a caracterização morfológica e composicional dos materiais. Essas análises foram conduzidas no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM), localizado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). O MEV permitiu a observação da

morfologia das partículas e o EDS possibilitou a identificação da composição química elementar das amostras.

Para uma análise mais detalhada das propriedades vibracionais e químicas do material, foram realizadas medidas de Espectroscopia Raman e Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). As análises Raman foram conduzidas utilizando um espectrômetro Horiba, modelo LabRAM HR Evolution, no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões (PPGF/UFPa). Já as análises de FT-IR foram realizadas utilizando o espectrômetro Vertex 70v (BRUKER), também no mesmo laboratório. Essas técnicas são essenciais para a identificação de grupos funcionais, estudo de interações químicas e investigação de modos vibracionais característicos do BiVO_4 , permitindo a confirmação da presença e integridade estrutural da fase monoclinica ativa na fotocatalise.

CAPÍTULO IV- RESULTADOS

Análise por difração de Raios-X

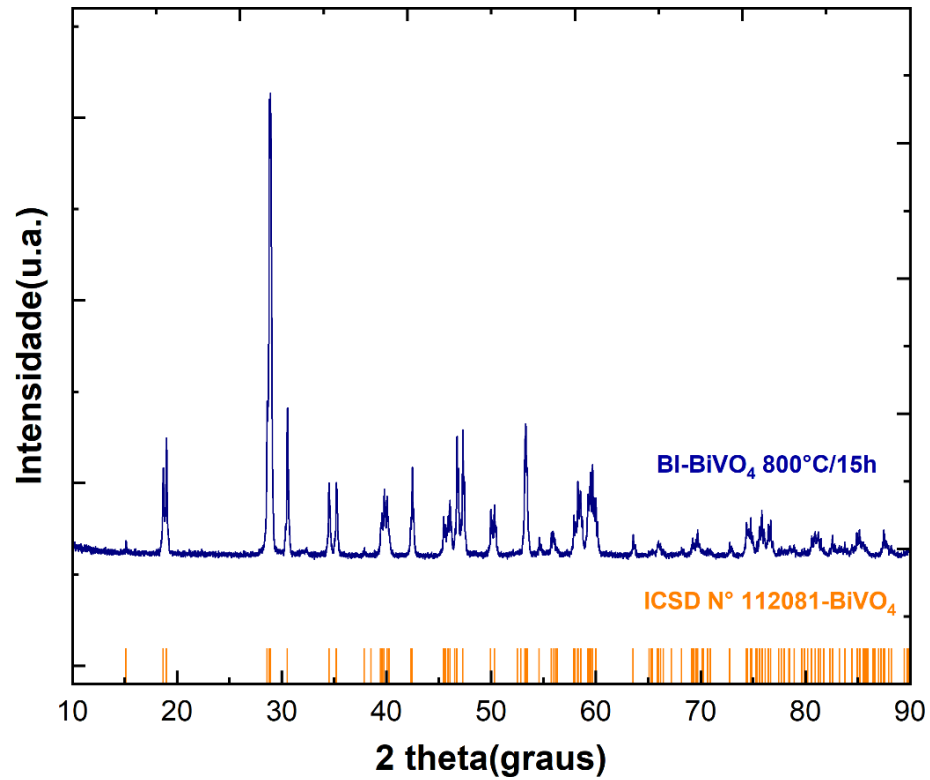
Com o intuito de elucidar a estrutura cristalina das amostras de Vanadato de Bismuto (BiVO_4), empregou-se a técnica de difração de raios X (DRX), método amplamente consolidado na caracterização estrutural de materiais cristalinos, em especial óxidos metálicos, dada sua eficácia na determinação da ordem estrutural em longo alcance no retículo cristalino (Cullity & Stock, 2001). A Figura 10 apresenta o difratograma de raios X referente à amostra B1 de BiVO_4 , previamente calcinada sob a condição térmica de 800 °C durante 15 horas.

A análise do difratograma revelou a presença de picos de difração que puderam ser indexados conforme a ficha cristalográfica ICSD nº 112081, correspondente à fase monoclinica de $\text{BiVO}_4 - \alpha$, pertencente ao grupo espacial I12/b. Os parâmetros de rede associados a essa fase são: $a = 5.1907(1) \text{ \AA}$, $b = 5.0912(1) \text{ \AA}$, $c = 11.6941(3) \text{ \AA}$ e $\beta = 90^\circ$, confirmando a formação da referida estrutura cristalina. Essa fase α é considerada termoestável à temperatura ambiente e apresenta propriedades fotocatalíticas superiores em comparação à sua contraparte tetragonal (fase β), devido à maior separação dos pares elétron-lacuna, como relatado por Kudo e Miseki (2009).

Os difratogramas obtidos demonstram picos estreitos e bem definidos, o que evidencia uma elevada cristalinidade e um grau significativo de ordenamento estrutural na amostra analisada. Os picos mais intensos foram observados nas posições 2θ de $15,12^\circ$; $18,97^\circ$; $28,98^\circ$; $30,57^\circ$; $35,30^\circ$; $39,79^\circ$; $42,47^\circ$; $46,74^\circ$; $50,31^\circ$; $53,32^\circ$; $55,93^\circ$; $58,30^\circ$; $59,47^\circ$ e $75,84^\circ$, todos compatíveis com os planos cristalográficos característicos da fase $\text{BiVO}_4 - \alpha$, conforme especificado na base de dados ICSD nº 112081. Tais resultados corroboram com os dados experimentais apresentados por Oliveira, A. R. (2020), conforme ilustrado na Figura 11, a qual apresenta o espectro de DRX de $\text{BiVO}_4 - \alpha$, utilizado como referência comparativa.

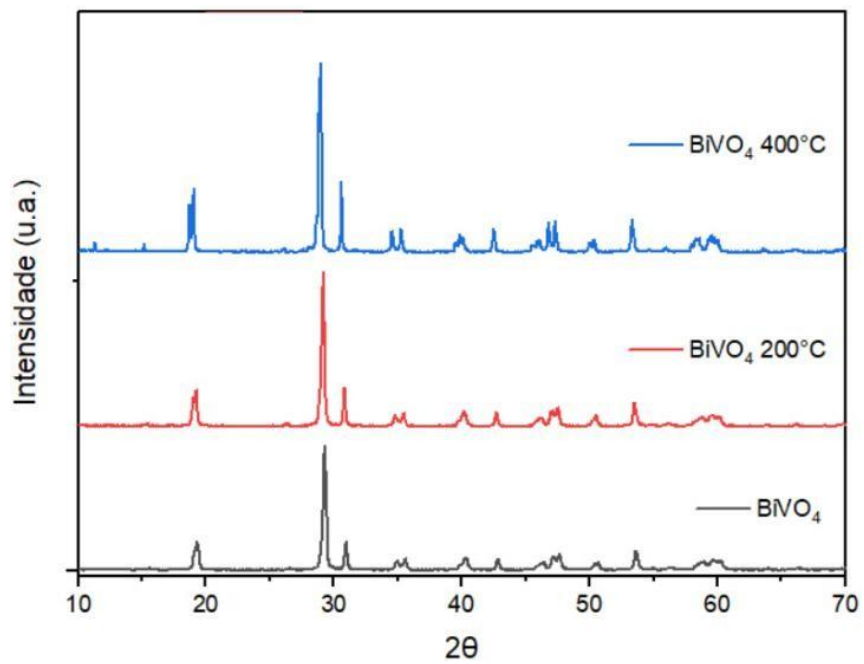
Ressalta-se que a correta identificação das fases cristalinas por meio da DRX é essencial para a compreensão das propriedades físico-químicas do material, sobretudo no que diz respeito ao seu desempenho em aplicações como a fotocatalise heterogênea e sensores, áreas nas quais o BiVO_4 tem demonstrado considerável potencial (Chen & Burda, 2008).

Figura 10: Espectro da Difração de Raios-X da amostra B1.



Fonte: Autoria própria

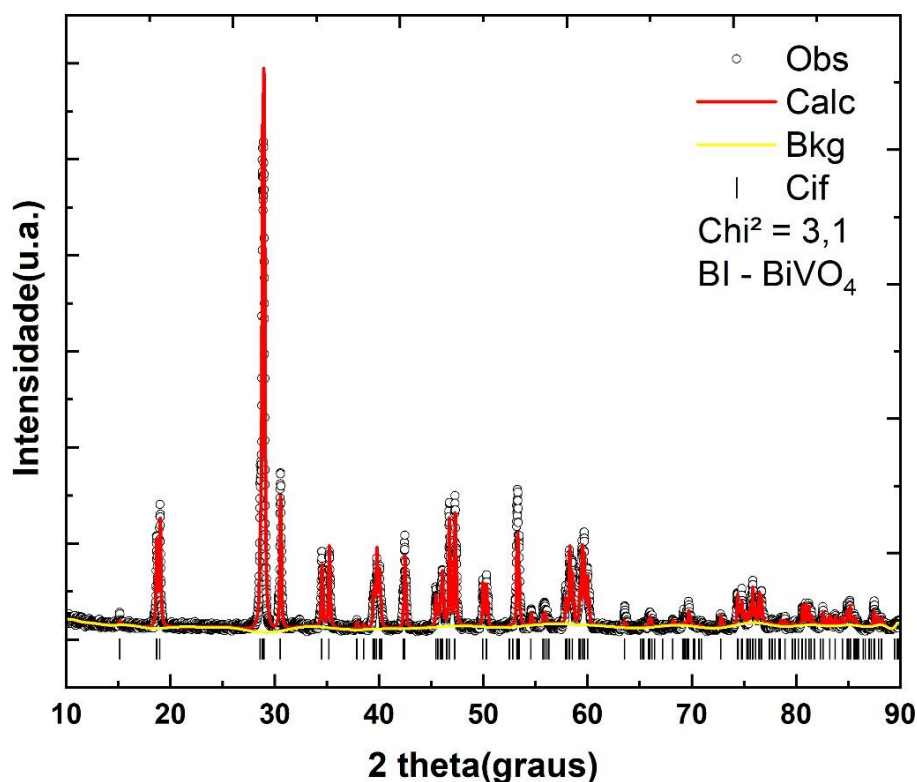
Figura 11: Espectro DRX de BiVO₄ - α, conforme reportado por Oliveira, A.R.



Fonte: Oliveira, A.R (2020)

Diversos fatores podem influenciar a largura dos picos de difração, além do tamanho dos cristalitos, como tensões residuais (stress mecânico), defeitos estruturais e limitações experimentais. Dessa forma, a utilização de padrões de calibração e técnicas de refinamento, como o método de Rietveld, torna-se essencial para garantir maior confiabilidade nos resultados. Na Figura 12 mostra o refinamento pelo método Rietveld para a amostra B1.

Figura 12: Refinamento pelo método Rietveld para a amostra B1.



Fonte: Autoria própria

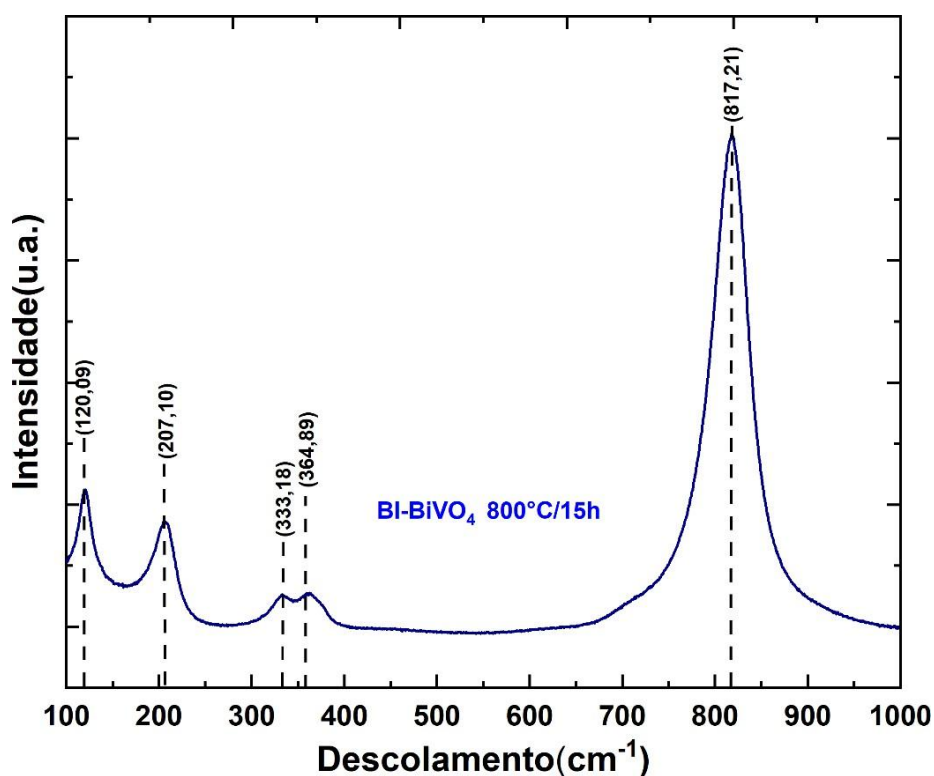
Esses resultados corroboram estudos prévios sobre o BiVO_4 , que destacam sua elevada cristalinidade e estabilidade estrutural quando sintetizado pelo método de reação por estado sólido sob temperaturas adequadas. Assim, a caracterização por DRX confirma a obtenção da fase $\text{BiVO}_4 - \alpha$ esperada, essencial para aplicações em fotocatalise e dispositivos optoeletrônicos, nas quais a estrutura cristalina desempenha um papel determinante na eficiência do material.

Espectroscopia Raman

O espectro Raman da amostra B1 pode ser visualizado na Figura 13, onde observam-se cinco bandas vibracionais características do Vanadato de Bismuto

(BiVO_4) na fase monoclinica, localizadas em aproximadamente $120,09 \text{ cm}^{-1}$, $207,10 \text{ cm}^{-1}$, $333,18 \text{ cm}^{-1}$, $364,89 \text{ cm}^{-1}$ e $817,89 \text{ cm}^{-1}$. Esses modos vibracionais estão de acordo com estudos prévios que descrevem as assinaturas espectroscópicas dessa fase cristalina (GUIMARÃES, 2020).

Figura 13: Espectro Raman para a amostra B1.



Fonte: Autoria própria

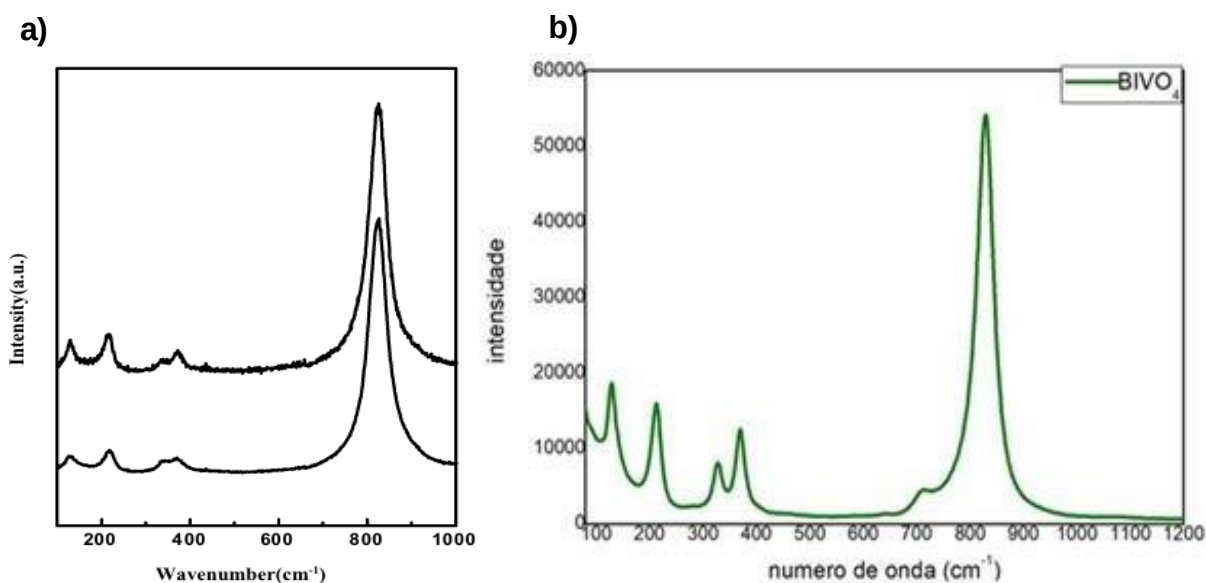
O $\text{BiVO}_4 - \alpha$ pode apresentar variações em seu espectro vibracional, manifestando-se, por exemplo, por meio da presença de um modo vibracional adicional em $715,88 \text{ cm}^{-1}$. Esse pico suplementar tem sido atribuído à própria fase monoclinica do BiVO_4 (Figura 14 b) e não necessariamente indica a presença de uma fase secundária. Tal ocorrência pode estar associada a modificações estruturais locais, como tensões internas na rede cristalina, distorções da célula unitária ou efeitos de desordem estrutural, conforme relatado em estudos de variações estruturais do BiVO_4 (GUIMARÃES, 2020).

A Figura 13 exibe o espectro Raman da amostra de BiVO_4 caracterizada, cujos resultados estão em conformidade com aqueles obtidos por Liu, H. W. et al. (2003) (Figura 14 a) nos quais tal modo vibracional adicional não se faz presente. Esses

espectros desempenharam papel fundamental na análise estrutural do material, permitindo concluir que, mesmo com a eventual presença do referido modo adicional, o composto permanece caracterizado como $\text{BiVO}_4 - \alpha$.

Esse achado corrobora a compreensão atual de que alterações pontuais em modos vibracionais não implicam necessariamente na transição para outra fase cristalina. Em vez disso, podem refletir apenas mudanças sutis na simetria local da estrutura ou efeitos de campo cristalino induzidos por impurezas, defeitos ou estresse interno (WU et al., 2019; LEITE et al., 2012). Tal interpretação é coerente com o comportamento de materiais com estrutura scheelita distorcida, como o BiVO_4 , cuja resposta espectroscópica pode ser sensível a pequenas variações morfológicas ou ao ambiente de síntese.

Figura 14: a) Espectro Raman do $\text{BiVO}_4 - \alpha$ com 5 modos vibracionais b) Espectro Raman do $\text{BiVO}_4 - \alpha$ com 6 modos vibracionais.



Fonte: Liu, H. W.*, et al.(2003)

Fonte: Guimarães (2020)

No espectro Raman, as bandas localizadas na faixa entre 330 cm^{-1} e 370 cm^{-1} correspondem a vibrações características do composto BiVO_4 , sendo atribuídas às deformações simétricas e assimétricas dos modos vibracionais do grupo tetraédrico VO_4^{3-} . De maneira análoga, as bandas situadas entre 715 cm^{-1} e 850 cm^{-1} estão associadas aos modos de alongamento simétrico e assimétrico da ligação V–O, confirmando os resultados obtidos na caracterização estrutural da fase monoclinica do referido material (Sun, 2009).

Adicionalmente, os picos observados nas regiões de 143 cm^{-1} e 209 cm^{-1} podem ser atribuídos aos chamados modos externos de vibração da rede cristalina (REGMI *et al.*, 2019). Esses modos vibracionais envolvem movimentos coletivos de unidades estruturais da rede, como rotações ou translações dos grupos VO_4^{3-} , em contraste com os modos internos, que envolvem variações nas distâncias entre átomos dentro de um mesmo grupo molecular. Tais modos externos são sensíveis à organização do cristal e a distorções estruturais, podendo fornecer informações relevantes sobre a interação entre os átomos da rede e sobre possíveis desordens locais.

Um aspecto de destaque na análise estrutural das amostras é o deslocamento do pico localizado em 821 cm^{-1} para valores mais baixos de número de onda. Este fenômeno está diretamente relacionado a uma leve distorção estrutural do tetraedro VO_4^{3-} , indicando uma possível deficiência de oxigênio na rede cristalina. Tal deficiência pode ocasionar alterações no ambiente local dos átomos, modificando a rigidez das ligações e, conseqüentemente, suas frequências vibracionais.

Essa distorção estrutural, por sua vez, pode induzir a formação de um campo elétrico interno no material, o qual favorece a separação dos pares elétron-buraco. Esse processo refere-se à dissociação dos pares gerados pela incidência de luz no semicondutor: quando um fóton com energia suficiente incide sobre o material, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, deixando para trás uma lacuna (ou buraco). A separação efetiva desses portadores de carga – evitando sua recombinação – é essencial para maximizar a eficiência de processos fotoinduzidos, como a fotocatalise.

A presença de um campo elétrico interno age nesse sentido, direcionando os elétrons e buracos em sentidos opostos, prolongando sua vida útil e aumentando a probabilidade de participarem de reações na superfície do material. Esse fator é fundamental, uma vez que está diretamente relacionado ao aumento da atividade fotocatalítica do BiVO_4 , tornando-o um material promissor para aplicações em processos de fotodegradação de poluentes e conversão de energia solar (REGMI *et al.*, 2019). Dessa forma, a amostra analisada, não apresenta indícios de outras fases cristalinas em sua composição, reforçando a estabilidade da fase monoclinica em todas as condições experimentais. A elevação do valor de χ^2 nos espectros de

difração de raios X (DRX) pode ser atribuída exclusivamente a ruídos do espectro, sem indicar a presença de impurezas ou fases secundárias. Além disso, análises complementares, como espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), não evidenciaram quantidades significativas de elementos ou estruturas que sugiram a coexistência de outras fases, confirmando a pureza e a homogeneidade do material sintetizado.

Espectroscopia de infravermelho

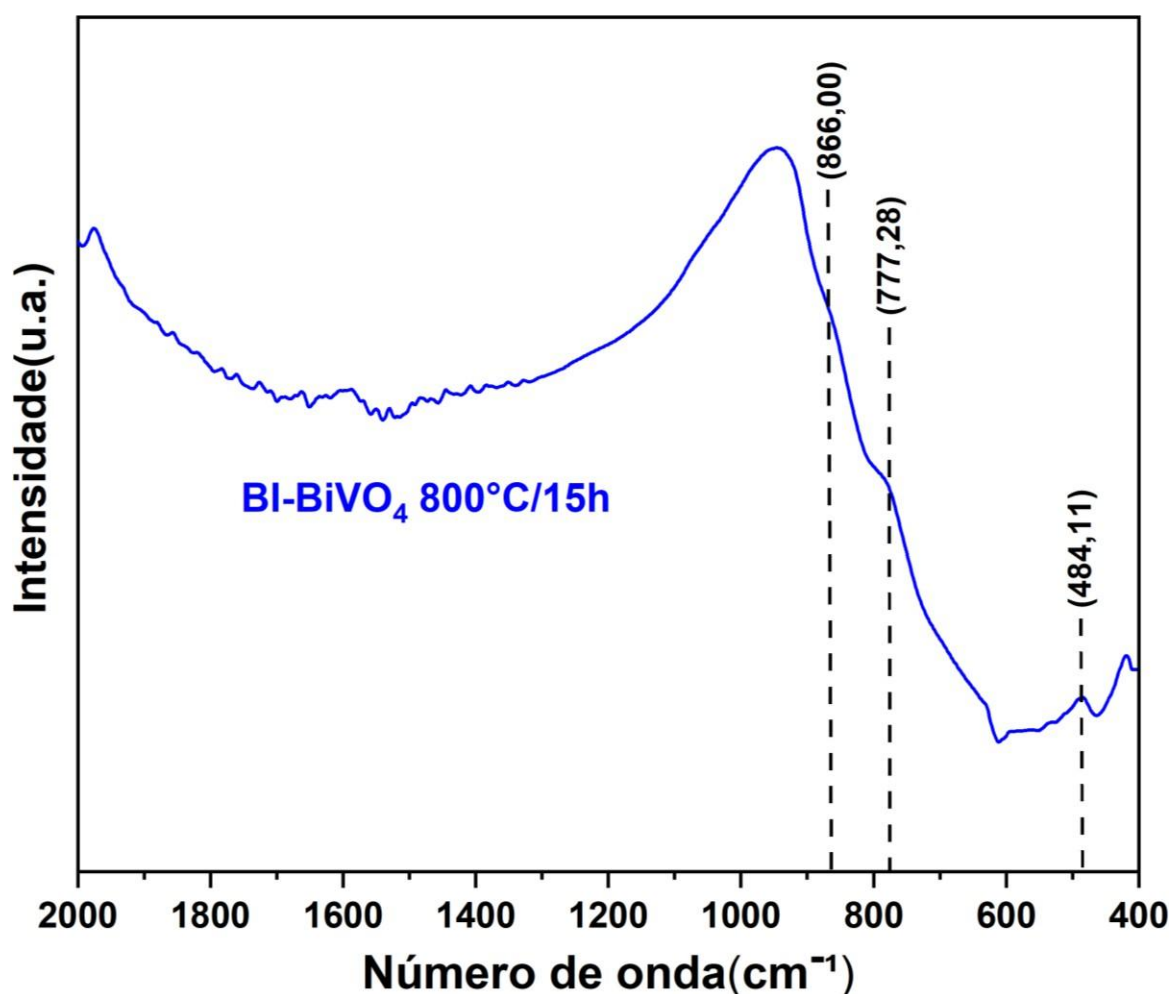
A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) constitui uma técnica analítica amplamente empregada na caracterização estrutural de óxidos metálicos, sendo especialmente eficaz na identificação de grupos funcionais e tipos de ligações químicas presentes no material. Essa metodologia permite, ainda, a confirmação indireta da fase cristalina dos compostos, a partir da análise das bandas vibracionais características (Pavia et al., 2015).

No presente estudo, os espectros obtidos apresentaram um número reduzido de bandas na faixa de $2000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (Figura 15), comportamento esperado em virtude da natureza inorgânica e da simplicidade vibracional típica de sistemas com ligações metal–oxigênio (Medeiros, 1995). Essa região espectral corresponde a modos vibracionais de baixa energia, os quais são comumente atribuídos às ligações M–O (metal–oxigênio), como é o caso do ortoVanadato de Bismuto (BiVO_4). De acordo com Nakamoto (2009), compostos contendo ânions VO_4^{3-} apresentam vibrações fundamentais que geralmente se manifestam abaixo de 1000 cm^{-1} , sendo influenciadas pela simetria do tetraedro VO_4 e pela fase cristalina do material.

Em todas as amostras analisadas, observou-se uma banda larga centrada em $777,28\text{ cm}^{-1}$, acompanhada por um ombro em $866,00\text{ cm}^{-1}$, além de uma banda de menor intensidade em $484,11\text{ cm}^{-1}$. Tais bandas são atribuídas às vibrações internas do grupo VO_4^{3-} e são indicativas da estrutura monoclinica do BiVO_4 . Especificamente, a banda em $866,00\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo de alongamento simétrico ν_1 da ligação V–O, enquanto a banda centrada em $777,28\text{ cm}^{-1}$ refere-se ao modo de alongamento antissimétrico ν_3 da ligação V–O–V. Por sua vez, a banda em $484,11\text{ cm}^{-1}$ está relacionada à deformação angular simétrica (modo δ) do tetraedro VO_4^{3-} , reforçando a hipótese de preservação da fase monoclinica do material sintetizado (Gupta & Tripathi, 2012; Devi et al., 2014).

Essas atribuições encontram respaldo na literatura, que descreve o BiVO_4 na fase monoclínica como apresentando modos vibracionais distintos em comparação à sua contraparte tetragonal, sendo a fase monoclínica mais ativa no infravermelho devido à menor simetria estrutural (Zhou et al., 2010). Assim, os dados obtidos por FT-IR corroboram a formação do $\text{BiVO}_4 - \alpha$, cujas propriedades ópticas e eletrônicas são superiores para aplicações fotocatalíticas.

Figura 15: Espectro de Infravermelho para a amostra B1.



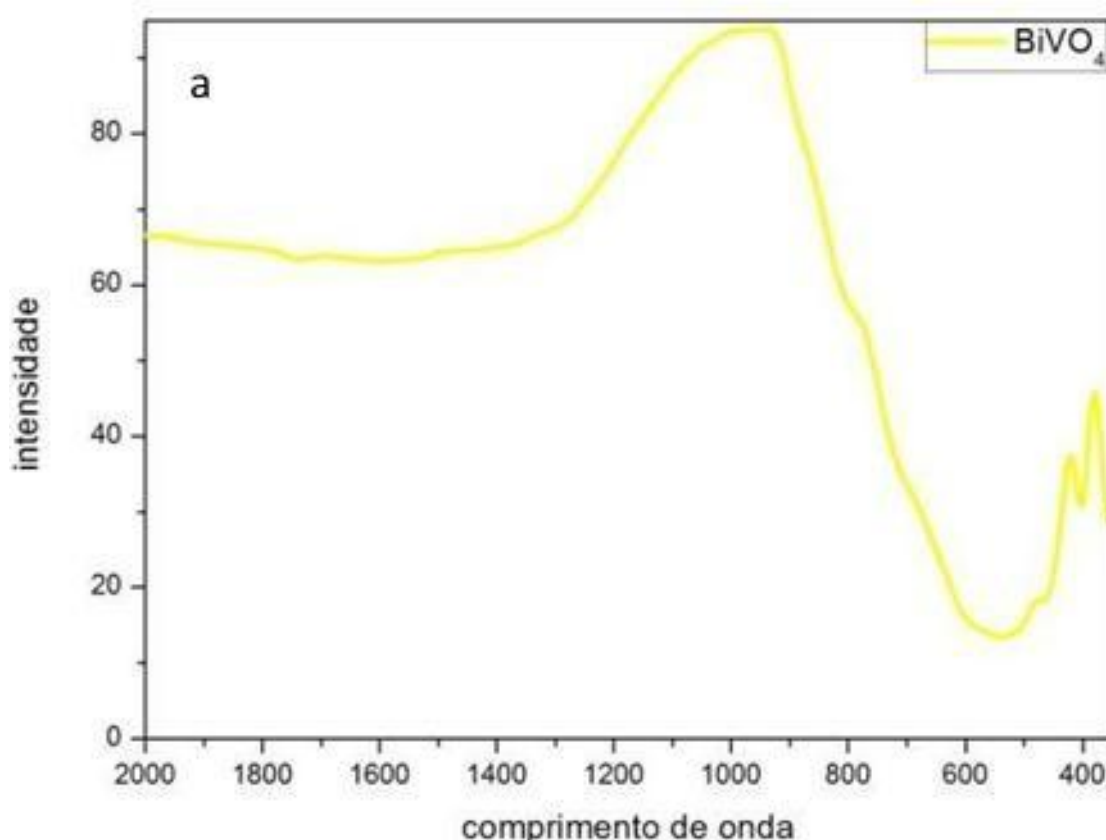
Fonte: Autoria própria

Na figura 16, apresenta um pico em torno de 950 cm^{-1} pode ser atribuída a contribuições do dióxido de carbono (CO_2), uma interferência comum em espectros obtidos por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Essa interferência ocorre devido à absorção do CO_2 atmosférico, que pode se manifestar na região espectral próxima a essa frequência. O equipamento utilizado emprega a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR), um método amplamente

aplicado para caracterização de sólidos, permitindo análises rápidas e não destrutivas ao medir a interação da radiação infravermelha com a amostra por meio de um cristal de alto índice de refração. (SANTANA, R. 2015).

Os valores das bandas características do $\text{BiVO}_4 - \alpha$ encontrados neste estudo estão em conformidade com aqueles reportados por outros autores D.Ke *et al.*, 2008 e Venkatesan, R. *et al.*, 2012), corroborando a identificação da fase cristalina monoclinica nas amostras sintetizadas. Como referência para essa análise, foi utilizada a Figura 18, que apresenta o espectro FT-IR de $\text{BiVO}_4 - \alpha$ puro, conforme reportado por Guimarães (2020). Esse dado reforça a compatibilidade dos resultados obtidos com a literatura existente, evidenciando a eficiência dos métodos de síntese empregados na preservação da estrutura cristalina monoclinica do BiVO_4 .

Figura 16: Espectro de Infravermelho do BiVO_4 puro.



Fonte: Guimarães (2020)

A espectroscopia FT-IR demonstrou ser uma ferramenta essencial na caracterização estrutural das amostras de BiVO_4 , fornecendo evidências sólidas da

formação da fase monoclinica, que apresenta melhor desempenho fotocatalítico. Combinada a outras técnicas, como difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica, essa análise permite uma avaliação mais abrangente das propriedades do material, relacionando sua estrutura com sua funcionalidade. A confirmação da fase monoclinica é um fator determinante para o aprimoramento dos métodos de síntese, possibilitando a otimização das propriedades fotocatalíticas do BiVO_4 . (Gomes *et al.* 2023).

Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de dispersão de energia

Na Figura 17, são apresentadas as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e os espectros de energia dispersiva de raios-X (EDS) da amostra B1. A análise espectroscópica confirmou a presença dos elementos bismuto (Bi), vanádio (V) e oxigênio (O), os quais compõem a estrutura cristalina do BiVO_4 .

Além disso, nas amostras de BiVO_4 , foi identificada a presença de carbono (C) nos espectros EDS pode ser atribuído à contaminação superficial, possivelmente devido à exposição da amostra ao ambiente durante a preparação ou análise. Picos não identificados em alguns espectros, é proveniente do próprio revestimento metálico utilizado na amostra ou do detector EDS, que, em certos casos, pode conter esse elemento em sua composição (Goldstein *et al.*, 2003).

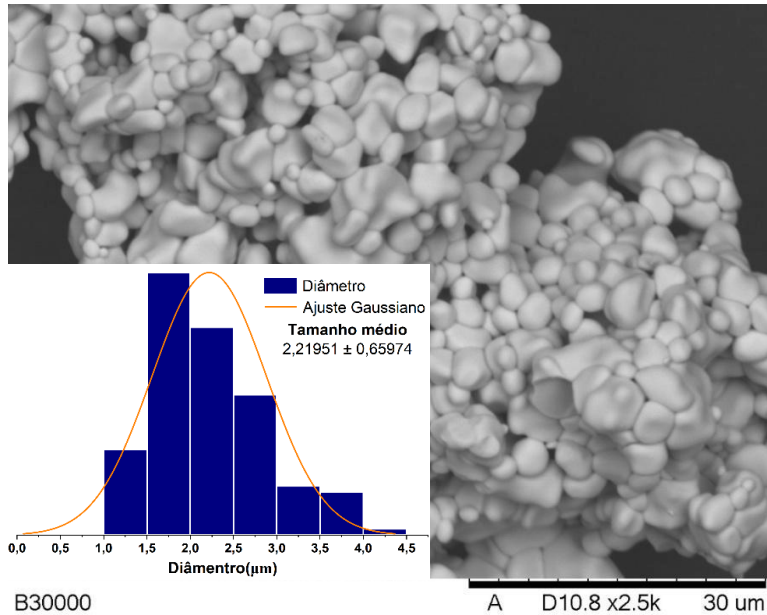
A partir das imagens de MEV, observa-se que as amostras de BiVO_4 apresentam morfologia predominantemente composta por partículas aglomeradas e parcialmente esféricas. Essa morfologia pode estar associada ao processo de síntese e às condições de calcinação, que influenciam diretamente o crescimento e a organização dos cristais (Xiang *et al.*, 2013).

As análises de distribuição granulométrica realizadas para a amostra B1 revelaram que o tamanho médio dos grãos foi de aproximadamente 2,2 μm . Essa variação no tamanho médio pode ser atribuída, principalmente, a diferenças nos parâmetros de síntese empregados, tais como a temperatura e o tempo de calcinação, que exercem influência direta sobre o processo de crescimento dos grãos (Chen *et al.*, 2017). Segundo Lima *et al.* (2020), elevações na temperatura de calcinação favorecem a mobilidade iônica e a difusão superficial, promovendo a coalescência de partículas adjacentes e, conseqüentemente, o aumento do tamanho médio dos grãos.

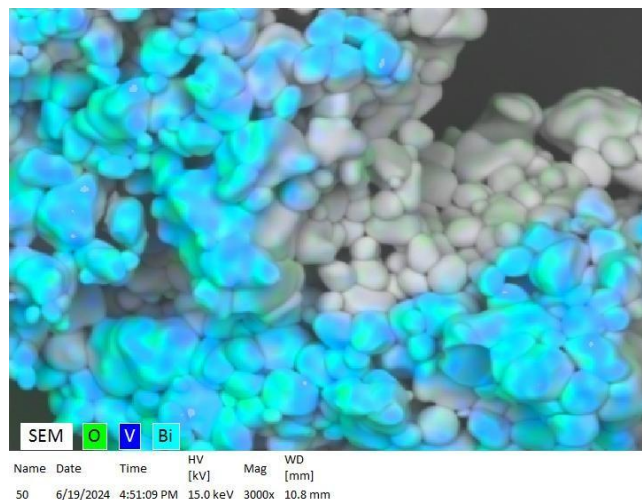
Da mesma forma, tempos prolongados de tratamento térmico podem intensificar os mecanismos de sinterização, contribuindo para a formação de estruturas mais densas e com maior dimensão de grão (Zhou et al., 2015). Portanto, o controle rigoroso dessas variáveis é essencial para a obtenção de materiais com propriedades microestruturais e funcionais otimizadas, especialmente em sistemas cerâmicos e semicondutores.

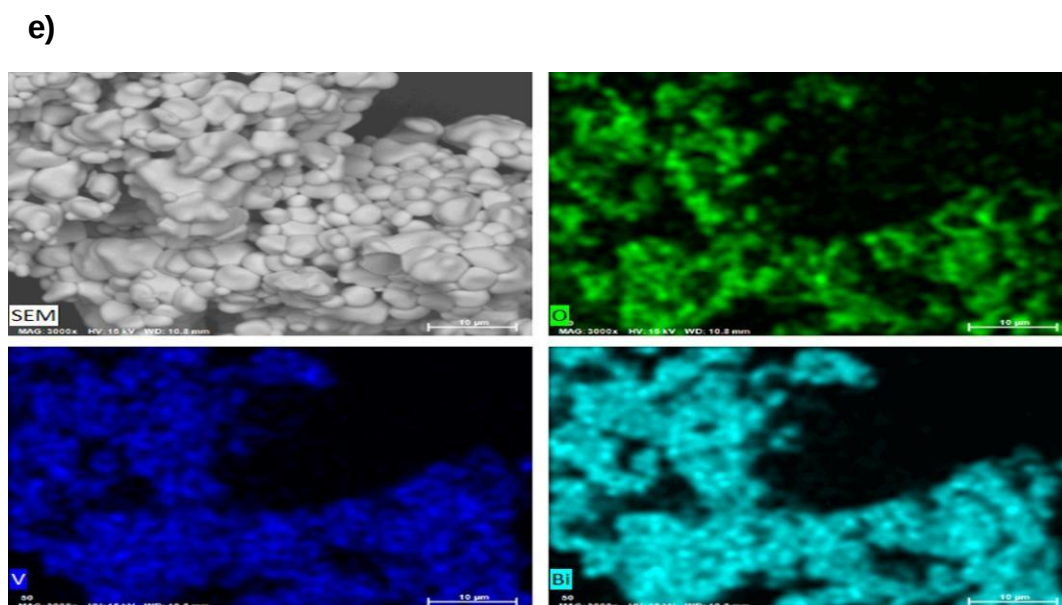
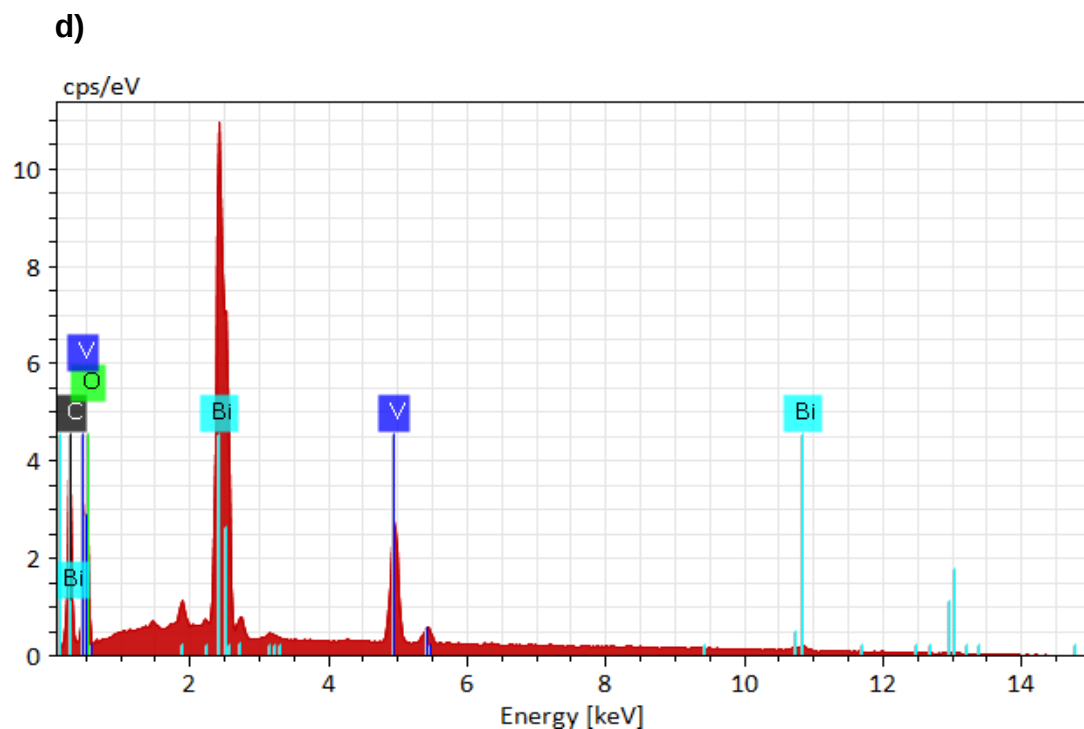
Figura 17: (a) Microscopia Eletrônica de Varredura e (b) Histograma de tamanho de partículas em micrometros c) MEV da região analisada d) Espectroscopia de Dispersão de Energia e e) Mapeamento dos elementos para B1.

a)



c)





Fonte: Autoria própria

As amostras de Vanadato de Bismuto (BiVO_4) foram analisadas utilizando uma abordagem multimodal para avaliar sua composição e possível presença de fases secundárias. A caracterização estrutural por Difração de Raios X (DRX) confirmou a formação da fase $\text{BiVO}_4 - \alpha$, sem indícios de outras fases cristalinas. Além disso, as análises espectroscópicas por Raman e FT-IR apresentaram modos vibracionais característicos dessa fase, corroborando os resultados do DRX.

O mapeamento de EDS foi realizado para examinar a distribuição dos elementos constituintes (Bi, V e O) na amostra. Os resultados indicaram uma dispersão relativamente homogênea desses elementos, compatível com a composição esperada do BiVO_4 . Entretanto, pequenas variações na intensidade dos sinais de Bi e V em certas regiões sugerem possíveis microdomínios com leve segregação de elementos. (Tabela 6)

Tabela 6: Mapeamento elementar para B1.

Map

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
C	6	8801	14.23	14.24	48.74	0.72	5.06
O	8	6151	10.69	10.69	27.48	0.60	5.63
V	23	14154	14.75	14.75	11.91	0.43	2.93
Bi	83	68572	60.31	60.32	11.87	1.85	3.06
		Sum	99.99	100.00	100.00		

Essas variações não indicam necessariamente a presença de fases secundárias, mas podem estar associadas a diferenças no processo de síntese ou à agregação local de determinados elementos. Como as técnicas de DRX, Raman e FT-IR não identificaram outras fases cristalinas, conclui-se que o material analisado é predominantemente composto por BiVO_4 - α , e as variações observadas no mapeamento de EDS refletem apenas pequenas flutuações na distribuição elementar. (Goldstein, J. I., *et al.*, 2003). Na tabela 7, mostra a metodologia usada, assim como, a estrutura, tamanho do cristalito e tamanho das partículas para a amostras sintetizada.

Tabela 7: Mostra o tempo de calcinação, temperatura de calcinação, estrutura cristalina, tamanho do cristalito e tamanho das partículas para a amostra B1.

AMOSTRA	TEMPO DE CALCINAÇÃO (h)	TEMPERATURA(°C)	ESTRUTURA CRISTALINA	GRUPO ESPACIAL	TAMANHO DO CRISTALITO (nm)	TAMANHO DAS PARTÍCULAS (μm)
			Sheelite			
B1	15	800	Monoclínica	I 112/b	106	2,2

Fonte: Autoria própria

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A caracterização do pó de Vanadato de Bismuto (BiVO_4) sintetizado por reação no estado sólido foi realizada por meio de espectroscopia combinada de difração de raios X (DRX), Raman e por transformada de Fourier (FT-IR). Os precursores utilizados na síntese foram óxido de bismuto (Bi_2O_3) e óxido de vanádio (V_2O_5), e o estudo teve como objetivo avaliar os efeitos da temperatura de calcinação na transição de fase e na caracterização estrutural e morfológica do material.

Os resultados indicam que a síntese pelo método de reação no estado sólido foi eficiente na obtenção da fase monoclinica pura de BiVO_4 na amostra sintetizada. A temperatura de calcinação revelou-se um parâmetro crucial, influenciando diretamente o tamanho dos cristalitos e a morfologia das partículas. A análise por EDS confirmou a presença dos elementos constituintes do material, enquanto as espectroscopias FT-IR e Raman demonstraram que todas as bandas de absorção identificadas correspondem às vibrações características do BiVO_4 - α , confirmando a pureza da fase cristalográfica (Tabela 6). Apesar das variações morfológicas observadas nas partículas, essas alterações não comprometeram a integridade estrutural do material sintetizado.

A caracterização detalhada da amostra evidenciou a presença da fase monoclinica pura, com partículas em escala micrométrica (Tabela 7), atingindo assim o objetivo principal do estudo. Os resultados ressaltam a influência determinante do material precursor e da temperatura de calcinação na estabilidade e na formação da fase cristalina desejada.

Diante dessas observações, conclui-se que o aprimoramento contínuo dos métodos de síntese pode contribuir para uma melhor compreensão dos parâmetros que regem a formação e a estabilidade do BiVO_4 - α . A busca por otimizações no processo de síntese, como ajustes na temperatura, tempos de reação e atmosfera de calcinação, pode levar a um controle mais refinado da morfologia e das propriedades estruturais do material. A inovação nesse campo é essencial para potencializar as aplicações do BiVO_4 , principalmente em áreas como fotocatalise e dispositivos optoeletrônicos. Assim, pesquisas futuras deverão focar na modificação das condições sintéticas, visando aprimorar a eficiência dos processos e expandir as possíveis aplicações tecnológicas do material.

REFERÊNCIAS

- AVANSI, Waldir. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE VANÁDIO OBTIDAS PELA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO. 2010. 151 p. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- Bhushan, B. (2017). Springer Handbook of Nanotechnology. Springer.
- BORGES, K.C.M. Síntese e Caracterização de Cerâmicas do Tipo BZYO e BCGO Para Uso em Células a Combustíveis. 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Física e Química, Regional Catalão - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2014.
- Cabrelon, M.D.; Zauberas, R.T.; Boschi, A.O. Influência da temperatura e do método de mistura na formação do ZrSiO_4 via reação em estado sólido. *Cerâmica* Vol. 53, nº 325, São Paulo Jan./Mar. 2007
- CALLISTER, W. D. and RETHWISCH, D. G. Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma abordagem Integrada. Vol. 4. Rio de Janeiro: LTC, 2014.
- Carmo, J.R. do. Síntese, caracterização microestrutural e elétrica de compostos cerâmicos à base de soluções sólidas de titanato de estrôncio, titanato de cálcio e óxido de ferro. Tese, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2011
- Chen, C., Zhang, H., & Li, Y. (2017). Effect of calcination temperature on the structure and photocatalytic performance of BiVO_4 . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(10), 7414–7422. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6352-9>
- Chen, X., *et al.* (2017). "Synthesis and structural characterization of BiVO_4 nanoparticles: The effect of calcination temperature on morphology and photocatalytic properties." *Journal of Materials Science*, 52(8), 4456–4468.
- CLAVIJO, J. Caracterización de materiales a través de medidas de microscopia electrónica de barrido (SEM). *Revista Elementos*, p. 1-14, 2013. DOI: 10.15765/e.v313.420.
- D. Ke, T. Peng, L. Ma, P. Cai, and P. Jiang, "Photocatalytic water splitting for O_2 production under visible-light irradiation on BiVO_4 nanoparticles in different sacrificial reagent solutions," *Appl. Catal. Gen.*, vol. 350, no. 1, pp. 111-117, Nov. 2008.
- D.Ke *et al.* 2008 e Venkatesan, R. *et al.* 2012
- Dedavid, B. A., Gomes, C. I., Machado, G. (2007). Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EDIPUCRS.
- Dong, F.; Wu, Q.; Ma, J.; Chen, Y.; *Phys. Status Solidi A* 2009, 206, 59. 21.
- Duarte, L. C., *et al.* (2003). Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, 30(2), 3-15.

Ferrer-Eres, M. A. *et al.* (2010). Archaeopolymetallurgical study of materials from an Iberian culture site in Spain by scanning electron microscopy with X-ray microanalysis, chemometrics and image analysis. *Microchemical Journal*, 95, 298-305.

Gao, S., Chen, Y., Fan, Z., *et al.* (2014). Hydrothermal synthesis and enhanced visible-light photocatalytic activity of monoclinic BiVO_4 with controlled crystal facets. *Journal of Alloys and Compounds*, 582, 257–263.

Goldstein, J. I., *et al.* (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer.

GOMES, M. F. S.; CASTRO, S. S. L. Síntese e caracterização do Vanadato de Bismuto pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2023. Anais do Congresso Brasileiro de Química, 2023.

Gotic M, Music S, Ivanda M, Soufek M, Popovic S. Synthesis and characterisation of bismuth (III) vanadate. *Journal of Molecular Structure* 2005 Jun 3;744:535-40.

HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, v. 20, n. 6, p. 467-474, Dec 1987.

KIRUBANITHY, Kaviyapriya; JAYARAJ, Santhosh Kumar; BEURA, Rosalin; PARAMASIVAM, Thangadurai. Detailed structural and optical studies of the microwave synthesized $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanostructured photocatalysts: photocatalytic applications on anionic and cationic organic dyes. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, [S.L.], v. 17, p. 100629, maio 2022.

KUDO, A., & HIJII, H. (1999). Photocatalytic Properties of BiVO_4 for Water Splitting and CO_2 Reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 122(2-3), 107-113.

Kudo, A., & Ueda, K. (2006). Photocatalytic O_2 evolution under visible light irradiation on BiVO_4 in aqueous AgNO_3 solution. *Catalysis Letters*, 113(1-2), 9–13.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. GSAS- General Structure Analysis System. Los Alamos, USA: Los Alamos National Laboratory, 1994.

LEONTIE, L.; CARAMAN, M.; ALEXE, M.; HARNAGEA, C.. Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films. *Surface Science*, [S.L.], v. 507-510, p. 480-485, jun. 2002.

Li HB, Liu GC, Duan XC. Monoclinic BiVO_4 with regular morphologies: Hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic properties. *Materials Chemistry and Physics* 2009 May 15;115(1):9-13.

LIFSHIN, E. *X-Ray Characterization of Materials*. New York: Wiley-VCH, 1999.

Lima, A. M., Souza, F. L., & Andrade, A. A. (2020). Influência do tratamento térmico nas propriedades microestruturais de pós cerâmicos obtidos por síntese sol-gel. *Cerâmica*, 66(377), 13–19. <https://doi.org/10.1590/0366-69132020663772959>

MANHÃES, LEONARDO N.; SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO VANADATO DE ZINCO. Monografia (TCC) Graduação em Química Industrial, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ, p. 55. 2018.

Medeiros ME. Estudo de materiais à base de Bismuto (III): Sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ modificado pela incorporação de metais alcalinos ferrosos Campinas-SP: Universidade Estadual de Campinas; 1995.

MEDEIROS, A. R. B. Uso de ATR/FT-IR e FT-NIR associado a técnica quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva. 2009. Dissertação (em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

Medeiros, F. J. (1995). Nanotecnologia: O domínio do infinitamente pequeno. Editora Ciência Moderna.

NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part A: Theory and applications in inorganic chemistry. 5ed. Michigan: Wiley, 1997.

OLIVEIRA, T.R. Aplicação da difração de raios x associada ao método de Rietveld no beneficiamento mineral como ferramenta de caracterização mineralógica. 2019. 58f. Dissertação (Bacharel em Engenharia)- Engenharia de Minas da Universidade Federal de Goiás, 2019.

PARK, Y.; MC DONALD, K. J.; CHOI, K. S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. Chemical Society Reviews, v. 42, n. 6, p. 2321–2337, 2013.

PATTERSON, A. L. The scherrer formula for x-ray particle size determination. Phys. Rev., American Physical Society, v. 56, p. 978982, Nov 1939

RABELO, L. G. Development of sputtered $\text{BiVO}_4\text{-CuO}$ Tandem cells for bias-free solar water splitting. 2023. 112 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade São Paulo, São Carlos, 2023.

REGMI, C.; KSHETRI, Y. K.; PANDEY, R. P.; KIM, T. H.; GYAWALI, G.; LEE, S. W. Understanding the multifunctionality in Cu-doped BiVO_4 semiconductor photocatalyst. Journal of Environmental Sciences (China), v. 75, p. 84–97, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.005>.

RENAU-PIQUERAS, J., FAURA, M. Principípios básicos del microscópio electrónico de barrido. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/61904764.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2023.

Roco, M. C. (2003). Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine. Current Opinion in Biotechnology, 14(3), 337–346.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Physica B: Condensed Matter, v. 192, n. 1-2, p. 55 69, 1993

SANTANA, Rosemaire. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. 2015.

SANTOS, A. S. Desenvolvimento de heterojunções n-BiVO₄/p-FeMO_x (M =Ni, Co e Mn) por pulverização catódica: elucidação da estrutura eletrônica e alinhamento interfacial de bandas na fotoeletrolise da água. 2022. 177 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade São Paulo, São Carlos, 2022.

SANTOS, L. P. S.; LOPES, O. F.; NASCENTE, P. A. P.; LEITE, E. R.; MACHADO, S. A. S.; PEREIRA, E. C. Photoelectroactivity of bismuth vanadate prepared by solution combustion synthesis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 9, p. 1784-1792, 2014.

Scoutaris, N. *et al.* (2014). SEM/EDX and confocal Raman microscopy as complementary tools for the characterization of pharmaceutical tablets. *International Journal of Pharmaceutics*, 470, 88-98.

SMILYK, V. O.; FOMANYUK, S. S.; KOLBASOV, G. Y.; RUSETSKYI, I. A.; VOROBETS, V. S. Electrodeposition, optical and photoelectrochemical properties of BiVO₄ and BiVO₄/WO₃ films. *Research on Chemical Intermediates*, v. 45, n. 8, p. 4149–4161, 2019.

SOUZA, C.R. Degradação do Corante Tartrazina Utilizando o TiO₂:Ce em um Sistema Conjugado dos Processos Eletroquímico/Fotocatalítico. 2015. 66 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Física e Química, Regional Catalão - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2015.

Sun YF, Wu CZ, Long R, Cui Y, Zhang SD, Xie Y. Synthetic loosely packed monoclinic BiVO₄ nanoellipsoids with novel multiresponses to visible light, trace gas and temperature. *Chemical Communications* 30 :4542-4 2009.

THOMPSON, P. *et al.* Rietveld refinement of debye-scherrer synchrotron x-ray data from al₂o₃. *Journal of Applied Crystallography*, v. 20, n. 2, p. 7983, Apr 1987

Venkatesan, R.; Velumani, S.; Kassiba, A.; *Mater. Chem. Phys.* 2012, 135, 842.

Xiang, Q., *et al.* (2013). "Morphology-dependent photocatalytic activity of BiVO₄." *Journal of Physical Chemistry C*, 117(6), 2564–2570.

Y. K. Kho, W. Y. Teoh, A. Iwase, L. Maedler, A. Kudo, and R. Amarl, "Flame Preparation of Visible-Light-Responsive BiVO₄ Oxygen Evolution Photocatalysts with Subsequent Activation via Aqueous Route," *Acs Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 6, pp. 1997-2004, Jun. 2011.

YOUNG, R. The Rietveld Method. Dissertação (Mestrado) Oxford University Press, Oxford, UK, 2002. IUCr Monographs on crystallography, n.5

Yu, J., Low, J., Xiao, W., Zhou, P., & Jaroniec, M. (2010). Enhanced photocatalytic CO₂-reduction activity of BiVO₄ by surface modification with cocatalysts. *Advanced Materials*, 22(44), 4851–4856.

Zhang, A.; Zhang, J.; *Spectrochim. Acta, Part A* 2009, 73, 336

Zhang, L., Wang, W., Yang, J., Chen, Z., & Zhang, H. (2012). Sonochemical synthesis of BiVO_4 nanoparticles with high visible-light-induced photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 353–354, 58–63.

Zhou, M., Li, W., & Zhang, Z. (2015). Grain growth and microstructural evolution in ceramics during sintering: A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(3), 641–661. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.017>

Zhou, Y., *et al.* (2019). "Thermal stability and phase transitions of BiVO_4 under different calcination conditions." *Materials Research Bulletin*, 112, 186–192.

ANEXOS

Anexo 1: Certificado de apresentação no Autumn Meeting 2024 da Sociedade Brasileira de Física.



Anexo 2: Certificado de apresentação no XXXVII Encontro de Física do Norte e Nordeste 2024.

