

Desenvolvimento de substratos vítreos e vitrocerâmicos à base de fosfatos de bismuto e vanádio para aplicações fotocatalíticas

Christiane Cunha

Daniel dos Santos Francisco

Prof. Dr. Danilo Manzani

Universidade de São Paulo

chrisapcunha@usp.br

Objetivos

A busca por materiais com propriedades fotocatalíticas está aumentando devido à crescente necessidade de processos sustentáveis e remediação ambiental como por exemplo, a remoção de poluentes emergentes de águas e efluentes. Em vista disso, o principal objetivo do projeto é estudar e sintetizar materiais vítreos e vitrocerâmicos contendo BiPO_4 e BiVO_4 para aplicações em fotocatalise heterogênea na degradação de moléculas orgânicas de interesse ambiental. O projeto envolve a fabricação de vidros à base de $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$ pelo método de fusão-choque térmico e a avaliação das suas atividades fotocatalíticas na degradação de moléculas orgânicas modelos e contaminantes emergentes, como fipronil e tiametoxam.

Materiais e Métodos

Todas as amostras foram sintetizadas pela metodologia melt-quenching. Os precursores da matriz vítrea Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, Bi_2O_3 , V_2O_5 foram pesados, homogeneizados no misturador planetário de alta velocidade e introduzidos em um cadinho de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A composição foi baseada em 80 mol% de $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$, 10 mol% de Bi_2O_3 e 10 mol% de Na_2O , variando a concentração molar de óxido de vanádio de acordo com a regra

composicional: $(100 - x) \cdot [(80\text{Bi}(\text{PO}_3)_3 - 10\text{Bi}_2\text{O}_3 - 10\text{Na}_2\text{O})] - x\text{V}_2\text{O}_5$, sendo $x = 0, 2,5, 5, 10, 15, 20$ mol%. Sua nomenclatura tem F indicando o principal formador de vidro, B significando óxido de bismuto, N indicando óxido de sódio e por fim V significando óxido de vanádio e sua respectiva concentração (% mol).

As vitrocerâmicas foram sintetizadas pelo método de tratamento térmico das amostras vítreas. Cada composição (FBNV 0%, FBNV 2,5%, FBNV 5%, FBNV 10%, FBNV 15% e FBNV 20%) foi cortada em 4 partes com dimensões semelhantes. As partes de cada composição foram tratados termicamente em forno tubular em 3 temperaturas diferentes: $T_g + 50^\circ\text{C}$, $T_g + 100^\circ\text{C}$ e $T_g + 150^\circ\text{C}$ por 2 horas.

Resultados

Todas as amostras vítreas foram caracterizadas por Calorimetria Diferencial de Varredura para obter suas temperaturas de transição de vidro e sua temperatura de cristalização. As amostras mostraram um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) com o aumento da concentração de óxido de vanádio. Isso pode ser explicado pela estabilização dos átomos de oxigênio não ligados pelos íons de vanádio na rede vítrea. Além disso, a presença de poliedros $[\text{VO}_n]$ na rede de fosfato de bismuto também contribui para essa mudança.[3] Os espectros Raman

analisados confirmam esse comportamento, indicando uma despolimerização gradual da rede de fosfato, que se transforma em uma rede baseada em pirofosfato e vanádio. Esse processo resulta em um encurtamento das cadeias mais longas e em uma reorganização da estrutura local devido à inserção dos poliedros de vanádio.[4]

As amostras com concentrações superiores a 2,5 mol% de V_2O_5 resultaram em vidros opacos e pretos, o que impossibilitou a análise por absorção UV-Vis. Atualmente, o estado de oxidação dessas amostras com alta concentração de vanádio está sendo investigado por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Apenas as amostras de FBNV 0% e FBNV 2,5% apresentaram transparência suficiente para serem analisadas por espectroscopia UV-Vis. A amostra FBNV 0% mostrou uma banda de absorção a 455 nm, atribuída à ressonância plasmônica de superfície de nanopartículas de Bi^0 . [5]

Por outro lado, a amostra FBNV 2,5% exibiu bandas sobrepostas centradas em 680 nm e 800 nm, que podem ser atribuídas à presença de espécies de vanádio reduzidas, na forma de unidades isoladas de VO^{2+} e íons V^{4+} em um ambiente octaédrico. Além disso, a presença de espécies V^{3+} foi identificada como uma banda a 420 nm, o que reduz a janela de absorção.[6]

De acordo com a Difractometria de Raios-X (DRX), as vitrocerâmicas mostraram a presença simultânea das fases monoclinica de $BiPO_4$ e das fases monoclinica e tetragonal de $BiVO_4$. À medida que a quantidade de $BiVO_4$ aumentou, a intensidade dos picos de difração referentes à fase tetragonal de $BiVO_4$ também aumentou. Isso indica um maior grau de cristalinidade e sugere que o óxido de vanádio tem um papel crucial na formação das fases de $BiPO_4$ e, principalmente, na cristalização da fase de $BiVO_4$.

Conclusão

Com base nos resultados obtidos, foi possível sintetizar vidros com boa estabilidade térmica, capazes de incorporar até 20 mol% de V_2O_5

sem cristalização. Além disso, foram produzidas vitrocerâmicas com fases cristalinas de $BiPO_4$ e $BiVO_4$. Isso indica que o óxido de vanádio pode atuar como formador de rede em altas concentrações. A presença das fases monoclinica de $BiPO_4$ e das fases monoclinica e tetragonal de $BiVO_4$ sugere que esses materiais têm características promissoras para aplicações fotocatalíticas.

Agradecimento

Este trabalho foi apoiado pelo processo n.º 2023/08783-6 da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Referências

- [1] Wu, S., Zheng, H., Lian, Y., & Wu, Y. (2013). Preparation, characterization and enhanced visible-light photocatalytic activities of $BiPO_4/BiVO_4$ composites. *Materials Research Bulletin*, 48(8), 2901-2907.
- [2] Zhao, Huiping, Fan Tian, Runming Wang, and Rong Chen. "A review on bismuth-related nanomaterials for photocatalysis." *Reviews in Advanced Sciences and Engineering* 3, no. 1 (2014): 3-27.
- [3] Rashmi, I., Ingle, A., Raghuvanshi, V., Shashikala, H. D., & Nagaraja, H. S. (2024). Influence of V_2O_5 addition as a dopant and dispersed content in barium borophosphate glass on structural and optical properties. *Ceramics International*.
- [4] Hejda, P., Holubová, J., Černošek, Z., & Černošková, E. (2017). The structure and properties of vanadium zinc phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 462, 65-71.
- [5] S. Khonthon, S. Morimoto, Y. Arai, Y. Ohishi, *Optical Materials* 31 (2009) 1262.
- [6] Subhadra, M., & Kistaiah, P. (2012). Infrared and Raman spectroscopic studies of alkali bismuth borate glasses: Evidence of mixed alkali effect. *Vibrational Spectroscopy*, 62, 23-27.