

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

Christiane Cunha

Daniel dos Santos Francisco

Prof. Dr. Danilo Manzani

Universidade de São Paulo

chrisapcunha@usp.br

Objetivos

A busca por materiais com propriedades photocatalíticas 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 BiPO₄ e BiVO₄ para aplicações em photocatálise heterogênea na degradação de moléculas orgânicas de interesse ambiental. O projeto envolve a fabricação de vidros à base de Bi(PO₃)₃-Bi₂O₃-V₂O₅-Na₂O pelo método de fusão-choque térmico e a avaliação das suas atividades photocatalíticas na degradação de moléculas orgânicas modelos e contaminantes emergentes, como fipronil e tiameksam.

Materiais e Métodos

Todas as amostras foram sintetizadas pela metodologia melt-quenching.

Os precursores da matriz vítreia Na₂CO₃, (NH₄)H₂PO₄, Bi₂O₃, V₂O₅ foram pesados, homogeneizados no misturador planetário de alta velocidade e introduzidos em um cadiño de α-Al₂O₃. A composição foi baseada em 80 mol% de Bi(PO₃)₃, 10 mol% de Bi₂O₃ e 10 mol% de Na₂O, variando a concentração molar de óxido de vanádio de acordo com a regra

composicional: (100 - x) · [(80Bi(PO₃)₃-10Bi₂O₃-10Na₂O)] - xV₂O₅, 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 significando 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 °C, T_g + 100 °C e T_g + 150 °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 vítreia (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 vítreia. Além disso, a presença de poliedros [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 V₂O₅ 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 Bi⁰.[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 VO²⁺ e íons V⁴⁺ em um ambiente octaédrico. Além disso, a presença de espécies V³⁺ foi identificada como uma banda a 420 nm, o que reduz a janela de absorção.[6]

De acordo com a Difratometria de Raios-X (DRX), as vitrocerâmicas mostraram a presença simultânea das fases monoclinica de BiPO₄ e das fases monoclinica e tetragonal de BiVO₄. À medida que a quantidade de BiVO₄ aumentou, a intensidade dos picos de difração referentes à fase tetragonal de BiVO₄ 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 BiPO₄ e, principalmente, na cristalização da fase de BiVO₄.

Conclusão

Com base nos resultados obtidos, foi possível sintetizar vidros com boa estabilidade térmica, capazes de incorporar até 20 mol% de V₂O₅

sem cristalização. Além disso, foram produzidas vitrocerâmicas com fases cristalinas de BiPO₄ e BiVO₄. Isso indica que o óxido de vanádio pode atuar como formador de rede em altas concentrações. A presença das fases monoclinica de BiPO₄ e das fases monoclinica e tetragonal de BiVO₄ sugere que esses materiais têm características promissoras para aplicações photocatalíticas.

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 BiPO₄/BiVO₄ composites. *Materials Research Bulletin*, 48(8), 2901-2907.
- [2] Zhao, Huiping, Fan Tian, Runming Wang, and Rong Chen. "A review on bismuthrelated 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 V₂O₅ 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