

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO NA SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE Bi₂O₃ OBTIDO PELO MÉTODO HIDROTHERMAL
HELEN C. S. BARROS¹, ARMSTRONG G. JUNIOR², ÁNDRE L. J. PEREIRA³, ARGEMIRO S. S. SOBRINHO⁴

¹ Graduanda em Química Licenciatura, Bolsista PIBIC-CNPq, IFSP - Campus São José dos Campos, helen_csouza@outlook.com

² Doutorando em Física, Bolsista CAPES, Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA godoyajr@gmail.com

³ Professor orientador, Doutor em Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Federal da Grande Dourados – UFGD andreperreira@ufgd.edu.br

⁴ Professor orientador, Doutor em Genie Physique Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA argemirosss@gmail.com

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.06.03.05-0

RESUMO: Os óxidos metálicos da família A₂O₃ são materiais utilizados em uma grande variedade de aplicações devido à suas propriedades excepcionais, como alta estabilidade química, mecânica e térmica. Dentre estes óxidos, o óxido de bismuto (Bi₂O₃) têm atraído a atenção de diversos grupos de pesquisa devido ao seu alto potencial tecnológico por suas aplicações em Optoeletrônica e Fotônica. Apesar disso, a síntese de alguns polimorfos do Bi₂O₃ exige rotas bastante dispendiosas e de difícil reprodução. Desta forma, neste trabalho foi realizado um estudo da síntese de nanopartículas de Bi₂O₃ a partir do método hidrotermal convencional onde buscamos avaliar a influência da temperatura de calcinação sobre as propriedades das nanopartículas. Os precursores utilizados na síntese foram nitrato de bismuto, sulfato de sódio e hidróxido de sódio. Após o tratamento em um reator hidrotermal a 130°C por 12 h, foram separadas duas alíquotas que foram calcinadas a 300 °C e 500 °C por 2h. Caracterizações preliminares indicam que ambas as amostras apresentam majoritariamente a fase \square (monoclínica) do Bi₂O₃. Entretanto, a amostra calcinada a 300 °C apresenta traços de Bi₄CH₂O₉. Consequentemente, amostras calcinadas a 700 °C apresentam maior atividade fotocatalítica do azul de metileno.

PALAVRAS-CHAVE: Bi₂O₃; Hidrotermal; Fotocatálise.

STUDY OF THE INFLUENCE OF CALCINATION TEMPERATURE ON THE SYNTHESIS OF Bi₂O₃ NANOPARTICLES OBTAINED BY HYDROTHERMAL METHOD

ABSTRACT: A₂O₃ family metal oxides are materials used in a wide variety of applications due to their exceptional properties such as high chemical, mechanical and thermal stability. Among these oxides, bismuth oxide (Bi₂O₃) has attracted the attention of several research groups due to its high potential technological applications in Optoelectronics and Photonics. Nevertheless, the synthesis of some Bi₂O₃ polymorphs requires routes that are expensive and difficult to reproduce. Thus, in this work was performed a study of the synthesis of Bi₂O₃ nanoparticles from the conventional hydrothermal method. We evaluate the influence of calcination temperature on the properties of Bi₂O₃ nanoparticles. The precursors used in the synthesis were bismuth nitrate, sodium sulfate and sodium hydroxide. After treatment in a hydrothermal reactor at 130°C for 12 h, two aliquots were separated and calcined at 300 °C and 500 °C for 2h. Preliminary characterizations indicate that both samples present mostly the \square (monoclinic) phase of Bi₂O₃. However, the sample calcined at 300 °C shows traces of Bi₄CH₂O₉. Consequently, samples calcined at 700 °C show higher photocatalytic activity of methylene blue.

KEYWORDS: Bi₂O₃; Hydrothermal; Photocatalysis

INTRODUÇÃO

Os óxidos metálicos são materiais utilizados em uma ampla gama de aplicações devido às suas propriedades especiais, incluindo alta estabilidade química, térmica e mecânica. Do ponto de vista industrial, os sesquióxidos do grupo 15A são um dos mais importantes já que servem como ponto de partida para a síntese de outros compostos químicos. Isso inclui a síntese de bons condutores iônicos, materiais termoelétricos, supercondutores de alta temperatura e os recentemente descobertos Isolantes Topológicos e Supercondutores baseados na ciência do cone de Dirac (KHARKOVSKII *et al.*, 1996; LIN *et al.*, 2010; MAEDER, 2013). Estes compostos também podem ser industrialmente usados como sensores de gás, células combustíveis, células solares, fotocatalisadores sensíveis a luz visível,

Figura 1 – Medidas de FEG-SEM realizadas na nanopartículas de BiHidro30 (a) e BiHidro70 (b) preparadas pelo método Hidrotermal Convencional.

Visando obter informações das propriedades estruturais da amostra, foram realizadas medidas de Difração de Raios X (DRX) nas amostras de BiHidro30 e BiHidro70 (**Fig. 2**). Na tentativa de identificar as fases cristalinas presentes, foi realizado um refinamento Rietveld utilizando o programa HighScore Plus (DEGEN *et al.*, 2014). Primeiramente é possível observar na **Fig. 2 (a)**, que a amostra $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Hidro30}$ apresenta picos da fase α (monoclínica – 14) com parâmetros de rede $a = 5.8426(8) \text{ \AA}$, $b = 8.162(1) \text{ \AA}$, $c = 7.505(2) \text{ \AA}$ e $\beta = 112.97(2)^\circ$. Entretanto, esta amostra também apresenta outros picos não relacionados à fase α . Foram testadas outras fases do Bi_2O_3 e Bi metálico, mas nenhuma delas correspondia a estes picos. Acreditamos que estes picos são relacionados com o $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$, um resíduo do processo de síntese que não foi volatilizado no processo de calcinação (TAYLOR; SUNDER; LOPATA, 1984). Esta suposição é suportada pelo resultado apresentado pela amostra calcinada a 700°C (**Fig. 2b**). Nesta amostra, os principais picos são relacionados à fase α , resultado nos parâmetros de rede $a = 5.8514(2) \text{ \AA}$, $b = 8.1692(2) \text{ \AA}$, $c = 7.5131(2) \text{ \AA}$ e $\beta = 112.981(2)^\circ$. Entretanto, mesmo nesta amostra é possível identificar picos não relacionados à fase α , principalmente em $\sim 27.8^\circ$ (marcados com * na **Fig. 2**). Estes picos não estão presentes na amostra calcinada a 300°C , o que nos faz acreditar que pertence a alguma outra fase do Bi_2O_3 . Em futuros trabalhos, será feito esforço para identificar estas fases bem como calcinações em outras temperaturas.

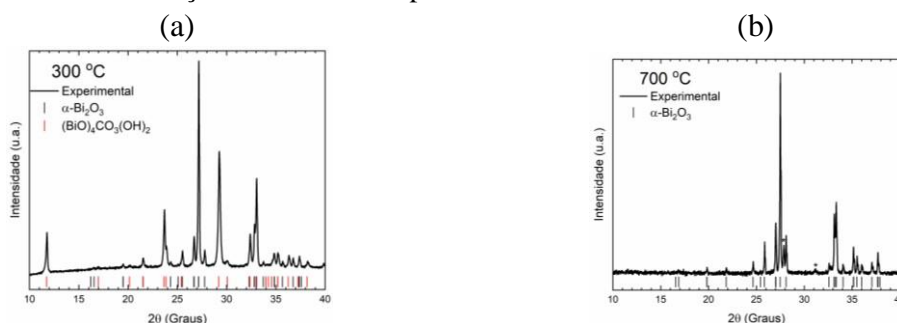


Figura 2 – Medidas de Difração de Raios X (DRX) das amostras $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Hidro30}$ (a) e $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Hidro70}$ (b) preparada pelo método Hidrotermal Convencional. Os símbolos verticais correspondem às posições esperadas para a fase α (traços pretos) e para o $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$ (traços vermelhos).

A **Fig. 3** apresenta os espectros Raman das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Hidro30}$ e $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Hidro70}$. É possível observar que a maioria dos picos correspondem aos modos A_g e B_g da fase α do Bi_2O_3 . Entretanto, na amostra calcinada a 300°C apresenta dois picos que não correspondem à fase α (indicado com “?” na **Fig. 3**) que podem estar relacionados ao $(\text{BiO})_4\text{CO}_3(\text{OH})_2$. Estes picos possivelmente estão relacionados à mesma fase presente nas medidas de DRX e que, até o momento, não foram identificadas.

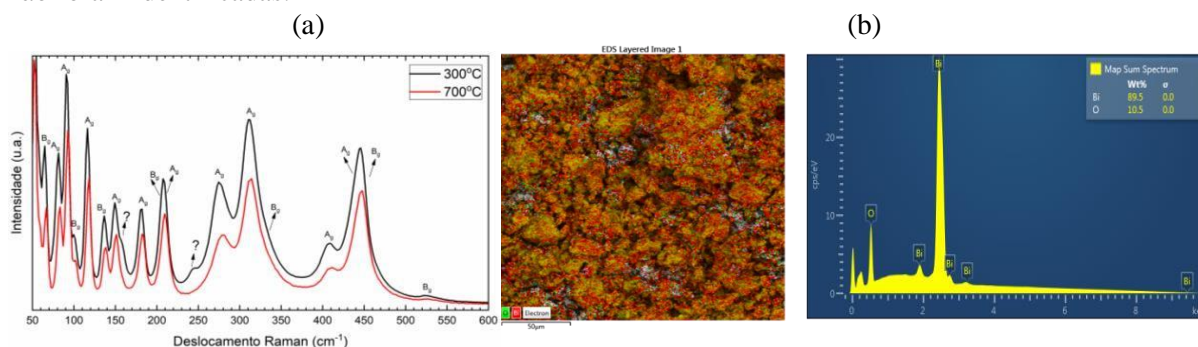


Figura 3 – Medidas de Espalhamento Raman das amostras de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Hidro30}$ (a) e $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Hidro70}$ (b) calcinadas a diferentes temperaturas e Espectro de EDS da amostra de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{Hidro70}$.

Com o objetivo de identificar os elementos presentes nas amostras, foram realizadas medidas de Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) na amostra calcinada a 700°C (**Fig. 3**). Estas medidas apresentam apenas picos relacionados ao Bi e ao O, reforçando a ideia de que esta amostra apresenta apenas fases relacionadas ao Bi_2O_3 . As medidas da amostra calcinada a 300°C já estão programadas e serão realizadas na próxima etapa do trabalho.

Foram realizados testes de fotodegradação do azul de metileno usando luz UV. Como pode ser observado na **Fig. 4**, a amostra calcinada a 700°C apresentou melhor atividade fotocatalítica do que a

amostra calcinada a 300 °C quando exposta a luz UV. Este resultado pode estar relacionado com às fases cristalinas presentes nas amostras. Um dos interesses no Bi₂O₃ é a alta atividade fotocatalítica apresentada pela fase α do Bi₂O₃ (LI; ZHANG; LIU, 2012; LI et al., 2011; EBERL; KISCH, 2008). Uma vez que a amostra calcinada a 300 °C apresenta uma mistura da fase alfa com um resíduo orgânico da síntese, este apresenta uma atividade fotocatalítica menor que a amostra calcinada a 700 °C. Este resultado poderá ser mais bem explorado quando todas as amostras forem preparadas e caracterizadas com diferentes fases.

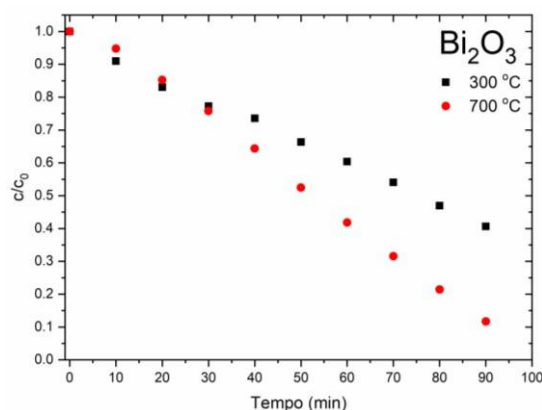


Figura 4– Decomposição do Azul de Metileno irradiado com luz UV devido à presença do Bi₂O₃, calcinados a 300 °C e 700°C.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram sintetizadas amostras de Bi₂O₃ pelo método hidrotermal convencional. Foram preparadas duas amostras que foram calcinadas a 300 °C e 700 °C. Resultados preliminares indicam que as amostras apresentam morfologia esférica, com partículas menores que 100 nm. As amostras apresentam majoritariamente a fase α (monoclínica) do Bi₂O₃. Entretanto, a amostra calcinada a 300 °C apresenta evidências da presença de (BiO)₄CO₃(OH)₂, que pode estar relacionado à produtos da síntese que não volatilizaram durante o tratamento térmico. Testes de fotocatalise da amostra calcinada a 700°C apresenta melhor eficiência na fotodegradação do azul de metileno quando iluminada com luz UV.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a bolsa de pesquisa de Iniciação Científica PIBIC-CNPq, ao Laboratório de Plasma e Processo do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (LPP-ITA) e ao Laboratório Biotecnovale Pesquisa de Desenvolvimento LTDA (EPP) da Incubadora UNIVAP. Também agradecemos ao CNPq (422250/2016-3, 159754/2018-6) e à FAPESP (2015/02641-5) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 53, n. 2, p. 117–166, 2007.
- DEGEN, Thomas *et al.* The HighScore suite. *Powder Diffraction*, v. 29, n. S2, p. S13–S18, 30 dez. 2014. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0885715614000840/type/journal_article>.
- KHARKOVSKII, A.I. *et al.* Magnetic Properties of the Bismuth Oxide α — Bi₂O₃. *Zeitschrift für Naturforschung A*, v. 51, n. 5–6, 1 jan. 1996. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/zna.1996.51.issue-5-6/zna-1996-5-649/zna-1996-5-649.xml>>.
- LIN, Hsin *et al.* Single-dirac-cone topological surface states in the TlBiSe₂ class of topological semiconductors. *Physical Review Letters*, v. 105, n. 3, p. 2–5, 2010.
- LIU, Yang *et al.* Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Application of Different ZnO Nanostructures in Array Configurations. *Crystal Growth & Design*, v. 9, n. 7, p. 3222–3227, jul. 2009. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cg801294x>>.
- MAEDER, T. Review of Bi₂O₃ based glasses for electronics and related applications. *International Materials Reviews*, v. 58, n. 1, p. 3–40, 2013.
- TAYLOR, Peter; SUNDER, S.; LOPATA, Vincent J. Structure, spectra, and stability of solid bismuth carbonates. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 62, n. 12, p. 2863–2873, 1984.
- WEI, A. *et al.* Enzymatic glucose biosensor based on ZnO nanorod array grown by hydrothermal decomposition. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 12, p. 1–4, 2006.

YANG, Qiu *et al.* Metal oxide and hydroxide nanoarrays: Hydrothermal synthesis and applications as supercapacitors and nanocatalysts. *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 23, n. 4, p. 351–366, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.06.015>>.